



Pannon Egyetem
Országos Tudományos Diákköri
Konferencia
2013



Többkomponensű rendszerek párolgásának modellezése

Készítette: Kontos János, vegyészmérnök BSc, 4.évf.

Készítés éve: 2012

Témavezető: dr. Dallos András, egyetemi docens

Járvás Gábor, okl. vegyészmérnök

Mérnöki Kar, Kémia Intézet, Fizikai Kémiai Intézeti Tanszék

Kivonat

A bioetanol napjaink egyik legnagyobb mennyiségben előállított megújítható energiaforrása. Az EU 2009/28/EK irányelv 2020-ig 10% bio-komponens bekeverését írja elő az üzemanyagokban a tagállamok számára. Ennek következtében az etanol-benzin üzemanyag-keverékek vizsgálata rendkívüli jelentőséggel bír.

A motorbenzin és etanol keverék fizikai-kémiai szempontból változó összetételű reális többkomponensű elegy, amely modellezésével és párolgási jellemzőinek előreszámításával az idő- és költségigényes kísérleti munka mennyisége csökkenthető. Munkám célja egy olyan folyadék csepp-párolgásra vonatkozó modell létrehozása volt, amely többkomponensű, reális rendszerek esetén is megbízhatóan alkalmazható, és nem tartalmaz az adott elegyre jellemző illesztendő paramétereket.

A kifejlesztett párolgási modell kvázi-egyensúlyi lépéseken keresztül képes a párolgó csepp fizikai-kémiai paraméterei (méret, összetétel, hőmérséklet) időbeli változásainak és a csepp élettartamának számítására. Az intermolekuláris kölcsönhatások modellezésére és a folyadékfázis reális viselkedésének leírására a COSMO-RS elméletre épülő COSMOtherm kvantumkémiai programot használtam. A molekulák gázfázisbeli transzportjának szimulációjához a Maxwell-Stefan féle diffúziós és konvekciós elméletet alkalmaztam. A párolgási tömeg-fluxus számításához szükséges parciális differenciálegyenletek megoldására, illetve a környezet felől a cseppbe vezetéssel közölt hő mennyiségének meghatározásához a COMSOL Multiphysics programcsomagot alkalmaztam, mely a végeselemek módszerén alapszik. A számítások elvégzéséhez és a különböző szoftverplatformok közötti kapcsolat kialakításához saját fejlesztésű Matlab keretprogramot készítettem.

A létrehozott csepp-párolgási modellt kísérleti adatok felhasználásával validáltam. A tesztelés során megállapítottam, hogy a modell alkalmas többkomponensű folyadék-elegyek cseppjei párolgásának becslésére annak ellenére, hogy a szimulációkba bevont rendszerek igen változatos összetételűek voltak. A validált modell segítségével különböző összetételű (0-100 m/m%) benzin és bioetanol elegyét tartalmazó cseppek párolgását szimuláltam. A számítások során kapott eredmények összhangban voltak a kísérleti tapasztalatokkal.

Tartalom

1. Bevezetés	1
2. Irodalmi összefoglaló.....	2
3. Az általam fejlesztett modell bemutatása	7
3.1 Folyadékfázis reális leírása	7
3.2 A csepp párolgási tömeg-fluxusának számítása.....	9
3.3 A csepp hőmérsékletének meghatározása	12
3.4 Modell validálás	16
4. Eredmények	17
4.1 Validálási eredmények	18
4.2 Az etanollal kevert modellbenzin csepp-párolgásának szimulációja.....	25
5. Összefoglalás	33
Irodalomjegyzék	34
Köszönetnyilvánítás.....	37

1. Bevezetés

Napjainkban a modellezés szerves részét képezi a mérnöki gyakorlatnak. A rendelkezésére álló nagy számítási kapacitás és a modell elkészítésére alkalmas szoftverek széles választéka lehetővé teszik a valóság hű visszatükrözésére alkalmas modellek létrehozását. A bonyolult, több fázis érintkezésekor bekövetkező jelenségek modellezésére a megfelelő számítógépes apparátus nélkül csak jelentős elhanyagolások mellett vagy csak speciális esetekben van lehetőség.

A gőz-folyadék rendszerek lírása alkalmas egyszerű összefüggések már a XIX. század közepe óta ismertek, viszont a folyamatok pontos feltárása csak néhány évtizeddel ezelőtt vált lehetővé. A gőz-folyadék átalakulások közé tartozik többek között a forrás, párolgás és kondenzáció is. A párolgás során a folyadékfázis molekulái gázfázisba kerülnek.

A párolgás összetett jelenség, melyben a folyadékfázis összetételének változása, a hőmérséklet és a rendszerben uralkodó áramlási viszonyok egyaránt nagy szerepet kapnak. A folyadék-gőz fázishatár geometriája szerint megkülönböztetünk síkfelületű és csepp-párolgást.

A csepp-párolgás esetén általában kisméretű ($\sim 1.5 \mu\text{m}$) gömb alakú folyadékcseppek párolgásáról beszélhetünk. A síkfelületű párolgáshoz képest jelentős eltérésnek számít a csepp geometriájának a felületi feszültségből eredő hozzájárulása a párolgás folyamatához.

A jelenség megértése nagy jelentőséggel bír a tudomány számos területén. Az óceánok párolgása és a légkörben lejátszódó párolgási és kondenzációs jelenségek fontos szerepet kapnak az éghajlat kialakításában. A különböző műveleti egységekben végbemenő folyadék-gőz fázisátalakulások jelentős részét képezik a vegyipari technológiának. Az Otto- és dízelmotorokban bekövetkező nagyhőmérsékletű párolgás megismerése esszenciális az optimalizált fogyasztás kialakításához.

Munkám során egy olyan, a többkomponensű folyadék-cseppek párolgását leíró modellt fejlesztettem, mely képes figyelembe venni a folyadékelegy reális viselkedését, illetve az egyes komponensek egymásra hatását a párolgás folyamata során. Segítségével kiszámíthatók a párolgó csepp fizikai-kémiai paramétereinek (méret, összetétel, hőmérséklet) időbeli változásai és a csepp élettartama.

2. Irodalmi összefoglaló

A csepp-párolgás folyamatának fontosságát mutatja a témához kapcsolódó nagyszámú folyóiratszöveg és publikáció. A különböző megközelítéseket több szempont szerint csoportosíthatjuk. A vizsgált csepp geometriája és az áramlási viszonyok alapján megkülönböztethetünk lebegtetett [1] [2] [3] és nyugvó cseppeket [4] [5] [6]. A folyadékfázis összetétele szerint beszélhetünk egykomponensű [2] [3] [7] és többkomponensű [8] [9] [10] cseppekről. Végül, a párolgás során az egyes komponensek közötti kölcsönhatások szerint megkülönböztethetünk egyszerű, illetve összetett modelleket. Egyszerű modellek esetén az adott komponensből egységnyi idő alatt elpárolgó anyagmennyiség csak az adott komponens koncentráció-gradiensétől függ [11]. Összetett modelleknél az adott komponensből elpárolgó anyagmennyiség a többi komponens koncentráció-gradiensétől is függ.

A párolgással foglalkozó szakirodalom nagy része feltételezi, hogy a gázfázisbeli koncentráció a gőz-folyadék egyensúly alapján számítható [4] [8] [12]. Ugyanakkor más megközelítések szerint a párolgás nem-egyensúlyi lépéseken keresztül történik. A Dushin és munkatársai által javasolt dimenziómentes szám segítségével az egyensúlyi állapottól való eltérést vehetjük figyelembe párolgási folyamatok modellezése során [13]. Miller szerint a nem-egyensúlyi hatások csak bizonyos cseppátmérő ($50\text{ }\mu\text{m}$) alatt jelentősek [14]. A nem-egyensúlyi viszonyok leképezése elengedhetetlen a megfelelő pontosságú modellekhez, ugyanakkor a párolgás folyamata során a rendszert legtöbbször kvázi-egyensúlyi állapotokkal lehet leírni [15]. Kettő vagy több komponensű elegyek esetén felmerül a kérdés, hogy ideális vagy reális rendszerként kezeljük a folyadékelegyet. Reális biner elegyeknél legtöbbször a van Laar [12] összefüggést vagy a Wilson [16] egyenletet használják az aktivitási koefficiensek értéknek becsléséhez. A reális elegyek komponenseinek aktivitási tényezőit becslő módszerek bemeneti adatai között sokszor szerepel olyan, az adott rendszerre jellemző illesztendő paraméter, melynek értékét csak kísérleti adatok segítségével tudjuk meghatározni. Három vagy több komponensű elegy esetén a komponensek számának csökkentése érdekében az adott rendszert számos szerző egy olyan hipotetikus komponenssel helyettesíti, mely képes jól leírni az adott elegyet. Okamoto és munkatársai szerint a hasonló szerkezetű komponensek azonos tulajdonságokat mutatnak a folyadékfázisban, így az egyes komponensek egyedi koncentrációi helyett

egy összegzett koncentrációt lehet használni [12]. Kryukov és munkatársai az igen komplex összetételű dízelgázolajat helyettesítették egyetlen komponenssel [17].

Teixeira és munkatársai egy olyan diffúzió-vezérelt modellt fejlesztettek ki, melyben a gázfázist ideálisnak, míg a folyadékfázist reálisnak feltételezik és az aktivitási koefficiensek értékét a UNIFAC modell segítségével számítják [18]. A reális elegyek leírása széles körben alkalmazzák a UNIFAC módszert mint aktivitási tényező modellt [8] [19] [20]. Mivel ebben az esetben az aktivitási koefficiensek értékét a molekulát alkotó csoportok járulékaiból tudjuk számolni, ezért figyelembe kell venni, hogy összetett, komplex molekulánál ez a módszer nehezen alkalmazható. Ennek oka, hogy sokszor a rendelkezésre álló adatbázisok nem tartalmazzak minden - a molekulát alkotó - funkciós csoportra vonatkozó adalékot. Összetett, sokkomponensű elegyek esetében is többféle aktivitási modellt használnak a számítások során. Etanollal kevert benzín esetén Halett és Beauchamp-Kiss a reális folyadékfázis leírására a Wilson módszert alkalmazták, és a folytonos-termodinamikai modell paramétereinek meghatározásához ASTM desztillációs görbéket használtak [21]. Az említett aktivitási modellek egyszerűbb rendszereknél elfogadhatóan képesek megbecsülni az aktivitási koefficiens értékét. Használhatóságukat jól mutatja, hogy a vegyészmérnöki gyakorlatban széles körben elterjedt ún. flowsheet szimulátorokba is beépítésre kerültek. A legújabb tulajdonságbecslő eljárások már kvantumkémiai alapon számítják a kívánt fizikai-kémiai jellemzőt. Ezek közül az egyik legszélesebb körben alkalmazott megközelítés a COSMO-RS elmélet, amely a molekulák felületi kölcsönhatásait kvantumkémiai módszerekkel (QM) számítja. Meghatározza a molekulák felületi töltéssűrűség eloszlását (σ -felület) és a helyi elektrosztatikus kölcsönhatásokat kombinálja a statisztikus termodinamikai megközelítéssel [22].

A csepp-párolgásra vonatkozó modellek az XX. század közepétől kezdtek széles körben elterjedni. Fejlesztésüket a belsőégésű motorok porlasztóinak megismerése motiválta. A gyakorlatban is használt modellek közül dolgozatomban megemlítem a d^2 modellt, illetve az Abramzon és Sirignano [23] által kidolgozott eljárást. Előbbi a párolgási modellek korai szakaszában született, míg utóbbi a 2000-es évek után vált ismertté.

Az d^2 modell az egyik legkorábbi megközelítés egykomponensű rendszer párolgásának leírására, mely szerint a csepp átmérőjének (d_p) négyzete lineárisan változik az idővel [24] [25]:

$$\frac{d(d_p^2)}{dt} = konstans \quad (1)$$

A d^2 modell alapfeltevése, hogy a csepp hőmérséklete a párolgás kezdeti gyors szakaszától eltekintve állandó értéket vesz fel. Az energia- és tömegtranszport a csepp körül kialakuló határrétegben történik. Ezen határréteg belső fele a csepp felületével érintkezik, míg a külső fele a csepptől olyan távolságban helyezkedik el, ahol már az elpárolgott komponens koncentrációja nulla. Az így kialakult hőmérséklet- és koncentráció-gradiens a határréteg két szélső pontja között a párolgás időtartama alatt állandónak tekinthető, vagyis a határrétegben felhalmozódás nincs [26]. A d^2 modell, mint minden, a valóság leképezésre szolgáló objektum, egyszerűsítéseket tartalmaz. A modell csak gömb alakú és egy komponenst tartalmazó cseppre alkalmazható. A párolgás során izobár, illetve izoterm körülményeket feltételez. Az érintkező fázisok minden időpillanatban egyensúlyban vannak. A gáz- és folyadékfázis fizikai-kémiai tulajdonságai a párolgás teljes ideje alatt változatlanok. A szabad- és kényszerkonvekciót a d^2 modell nem képes kezelni. A modell kiterjesztésére (pl. gáz- és folyadékfázis részletes modellezése) empirikus és félempirikus kiegészítések alkalmazhatók [27].

A Brenn és munkatársai által továbbfejlesztett, ún. Abramzon és Sirignano összetett modell [23] többkomponensű, gömb alakú cseppek egyensúlyi párolgásának leírására alkalmas [8]. A kétfilm elméleten alapuló modell képes figyelembe venni a gáz és folyadék fázis összetételének időbeli változását és az egyes komponensek egymásra hatását is. A csepp egységnyi felületéről, egységnyi idő alatt távozó anyag mennyiségét (a csepp tömeg-fluxusát) a Maxwell-Stefan diffúzió segítségével számolja. [28]. A hőmérséklet időbeli változását a Nusselt számmal és a Fourier egyenlettel határozza meg. Pontos, de nagy számításigényű modelltől van szó mely több, az adott összetételre vonatkozó illesztett paramétert tartalmaz, melyeknek meghatározásához mérési adatokat igényel.

A bemutatott két modell alapján látható, hogy a csepp-párolgás modellezésének egyik legnagyobb nehézségét a párolgó csepp tömeg-fluxusának meghatározása jelenti. Az irodalomban talált nagyszámú megközelítés közül érdemes kiemelni néhányat. Fuchs szerint a csepp felszíne és a gáz fázis közötti koncentráció-gradiens arányos a felületi koncentráció és a cseppátmérő hányadosával [29]:

$$\frac{dC_i}{dx} = -\frac{2C_i}{d_p} \quad (2)$$

ahol a C_i csepp felületén az i -edik komponens koncentrációja, d_p a csepp átmérője. A csepp szimmetrikus geometriáját felhasználva elég csak az egyik irányba terjedő anyag mennyiségét figyelembe vennünk a konduktív áram számítása során. Mivel a párolgási modellek többségében a komponensek tömeg-fluxusát kizárólag a diffúzió adja, így megérthetjük ennek az egyenletnek a fontosságát, ugyanis a diffúziós állandó ismeretében Fick első törvényét (3) felhasználva a diffúziós áramsűrűség számíthatjuk:

$$j_i = -D_i \frac{dC_i}{dx} \quad (3)$$

ahol D_i az i -edik komponens diffúziós állandója, j_i i -edik komponens diffúziós áramsűrűsége. A (2) egyenletet beírva a (3)-ba, majd megszorozva a csepp felületével, megkapjuk a cseppből időegység alatt távozott anyagmennyiséget, vagyis a diffúziós áramot:

$$J_i = -\pi d_p D_i 2C_i \quad (4)$$

ahol J_i az i -edik komponens diffúziós árama. A csepp-párolgási tömeg-fluxusát a diffúziós áramsűrűség moláris tömeggel történő szorzása után kapjuk.

Egy másik elterjedt modell az aeroszol kémia területéről származik. A légkörben lejátszódó aeroszol párolgás és kondenzáció folyamatának megismerése nagy jelentőséggel bír a környezetvédelemben. A Kulmala és Vesala [11] által javasolt összefüggés (5) a csepp tömeg áramának számítására a következő alakban írható:

$$\frac{dm_p}{dt} = -f \frac{4\pi r p_0 M D}{RT} \ln \frac{1 - p_d/p_0}{1 - p_\infty/p_0} \quad (5)$$

ahol m_p a csepp tömege, f a hőmérséklet korrekciós faktor, mely a diffúziós állandó hőmérsékletfüggését veszi figyelembe. Továbbá r a csepp sugara, M a moláris tömeg, R ideális gázállandó, p_d a csepp felületén a folyadék parciális nyomása, p_∞ a parciális nyomás távol a csepp felszínétől, p_0 a légköri nyomás. Az egyenlet alkalmazásának előnye, hogy dinamikusan, minden időpillanatban meg tudjuk határozni a csepp tömegét.

A csepp-párolgással foglalkozó irodalmakban a diffúzió jelenségét sok helyen alkalmazzák a csepp párolgási tömeg-fluxusának számítására. Más megközelítések szerint, a csepp párolgása összetettebb, több egymást követő lépésen keresztül történik,

viszont a diffúzió, mint sebesség meghatározó folyamat, továbbra is jelen van [30]. A diffúzió egy konduktív áram, oka a Brown mozgás, és nagysága arányos a koncentráció-gradienssel. Tisztán diffúziós folyamatot feltételezve nem vagyunk képesek a komponensek közti keresztthatásokat figyelembe venni. Az összetett párolgási modellek sokszor a Maxwell-Stefan diffúziós elméletet használják a tömeg-fluxus meghatározására [8] [31]. Newbold és Amundson szerint a Maxwell-Stefan diffúzió során jelentkező konvektív áram fontos szerepet játszik a tömeg-fluxus kialakításában a párolgási folyamatok során. [32].

Az irodalomban talált csepp-párolgási modellek szubjektív módon, két szempont szerint osztályozhatók. Léteznek megközelítések, melyeknek bemenő adatait könnyű előállítani, viszont a párolgás időbeli változását nem írják le megfelelő pontossággal. A másik csoportba kerülnek azok a modellek, melyek ugyan kellő pontossággal leírják a párolgás folyamatát, viszont bonyolult, mérési eredményeken alapuló bemeneti adatokat igényelnek. Egy olyan modell, mely illesztendő paraméterek nélkül képes összetett, többkomponensű reális folyadékcsepp párolgásának leírására, nagy érdeklődésre tarthat számot a gyógyszeriparban, olajiparban, természetvédelemben és a motortervezés folyamatában is.

3. Az általam fejlesztett modell bemutatása

Célom egy olyan, a folyadékcseppek párolgását szimuláló összetett kvázi-egyensúlyi modell létrehozása volt, mely képes figyelembe venni a többkomponensű folyadékfázis reális viselkedését. Ehhez a Matlab, COMSOL Multiphysics és COSMOtherm programcsomagokat használtam fel. A Matlab egy magas szintű programozási nyelv, mely a mérnöki és tudományos munka során széles körben alkalmazható. A COMSOL Multiphysics egy végelemek-módszert alkalmazó programcsomag, mely moduláris felépítésének köszönhetően több területen (pl. mechanikai, aerodinamikai, elektrotechnikai vizsgálatok, CFD stb.) is használható. A folyadék fázis fizikai-kémiai tulajdonságait a COSMOtherm programcsomag segítségével számítottam. A modell felépítése során alkalmazott egyszerűsítések a következők:

- kémiai reakció nincs a komponensek között
- a csepp (folyadék fázis) tökéletesen kevert
- a párolgás teljes ideje alatt a külső légnyomás állandó (1 bar)
- a gázfázis ideális
- a levegő oldódása a folyadék fázisban elhanyagolható
- a hőszugárzással közölt hő mennyiségét nullának tekintem.

Feltételeztem, hogy a csepp-párolgás kezdetén a folyamatok kinetika-vezéreltek, mivel ekkor történik a határréteg kialakulása, de ezt követően a csepp-párolgást végig a termodinamikai egyensúly határozza meg: a párolgási folyamat kvázi-egyensúlyi állapotokon keresztül megy végbe.

3.1 Folyadékfázis reális leírása

Reális rendszereknek tekintjük azokat a folyadék elegyeket, melyekben a komponensek parciális nyomásának koncentráció-függése nem követi a Raoult törvényt. Ebben az esetben a molekulák között kialakuló intermolekuláris kölcsönhatásokat figyelembe kell vennünk az aktivitási koefficiens segítségével. Többkomponensű rendszerek esetén, állandó nyomáson, egy adott komponens gázfázisbeli móltörtjét a gőz-folyadék egyensúly szerint, a módosított Raoult-Dalton törvény alapján számíthatjuk, a Poynting tényező figyelembevétele nélkül (6):

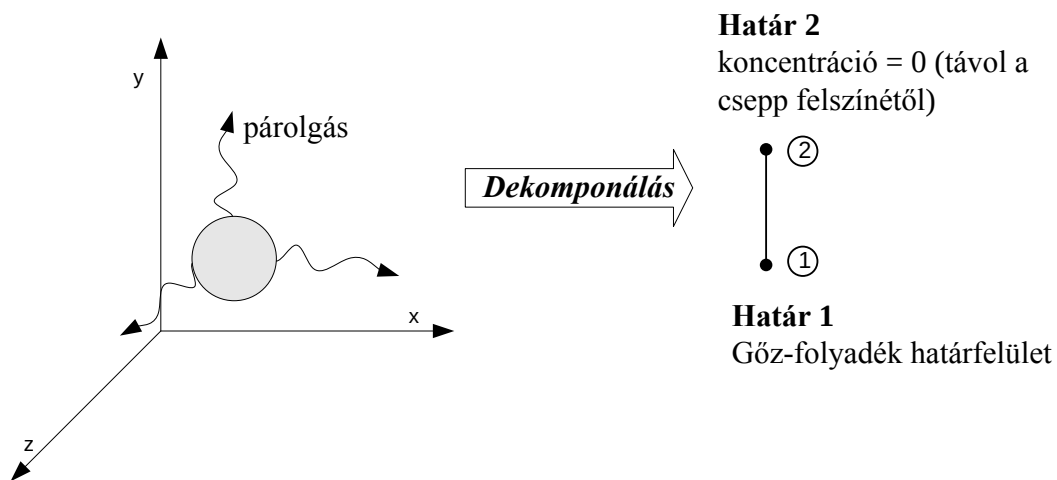
$$y_i = \frac{x_i \gamma_i P_i^*}{P_T} \quad (6)$$

ahol x_i az i -edik komponens móltörtje a folyadékfázisban, γ_i az i -edik komponens aktivitási tényezője, P_i^* az i -edik komponens gőznyomása az adott hőmérséklete, P_T a rendszer teljes nyomása, jelen esetben 1 bar. Mivel a folyadék-komponensek gőznyomása jelentős mértékben függ a hőmérséklettől, ezért hőmérsékletfüggésüket nem lehet elhanyagolni. A gőznyomások értékeit az Antoine egyenlet segítségével határoztam meg különböző hőmérsékleteken. A folyadékelegy reális viselkedését a COSMO-RS elméletre épülő COSMOtherm kvantumkémiai programcsomag segítségével vettem figyelembe, mely kvantumkémiai alapokon képes az adott összetételű elegyben a komponensek aktivitási tényezőinek becslésére. A vizsgálatok során a C21_0110 verziójú programot használtam a BP_TZVP_C21_1010 jelű parametrizálással [33]. A COSMOtherm programmal az aktivitási koefficiensek mellett számos más fizika-kémia tulajdonságot (pl. oldhatóság, forráspont, viszkozitás, sűrűség, Henry-állandó stb.) számítani tudunk, akár 50 komponensű elegy esetében is. Ezen tulajdonságok nem csak a vegyészmérnöki gyakorlatban fontosak, de nagy jelentőséggel bírnak a gyógyszeripari, orvosi és természetvédelmi kutatások során is. A COSMOtherm 2010-ben megnyerte a Sixth Industrial Fluid Properties Simulation Challenge-et [34]. A program számára szükséges molekuláris információk (pl. optimalizált molekulaszerkezet) az ún. COSMO-fájlba kerülnek. A COSMO-fájlok generálásának első lépéseként elkészítettem a molekulák Z-márixát Avogadro 1.0.1-es verziójú kémiai molekulaépítő program segítségével. Ezt követően a fájlokat a megfelelő fájlformátumúvá konvertáltam az OpenBabel 2.3.1-es verzióját használva. Az OpenBabel egy nyílt forráskódú konvertáló program, mely több mint 110 féle kémiai fájlformátumot ismer. A COSMO-fájlokat a TURBOMOLE 6.0 [35] kvantumkémia szoftvercsomaggal hoztam létre. Az optimális szerkezet meghatározását nagy pontosságú kvantum kémiai *ab initio* elektronikus struktúra optimalizációval végeztem, szintén a TURBOMOLE programban. A tiszta anyagok gőznyomásának meghatározására számos - kísérleti adatot tartalmazó - adatbázis áll rendelkezésünkre. Vizsgálataim során törekedtem a kísérleti adatok pontos kigyűjtésére, ezért egy adat helyességét legalább két másik független forrásból származó értékkel támasztottam alá. Bár megbízható kísérleti adat hiányában a COSMOtherm is képes a gőznyomások becslésére, munkám során minden esetben kísérleti gőznyomásértékeket használtam fel.

A molekulák gőznyomásának számításához szükség van a molekulák gázfázisbeli energiájára, amit az ún. energia-fájl tartalmaz.

3.2 A csepp párolgási tömeg-fluxusának számítása

A párolgó csepp tömeg-fluxusának számítására számos módszer áll rendelkezésre. A párolgási modellekben szinte kizárólag Fick első törvényét (3) használják a fluxus meghatározásához, mely csak az oldott anyag és oldószer közötti hatásokat tudja kezelni. Relatív nagy gőznyomású komponensek esetén a keresztthatások elhanyagolása komoly problémát jelenthet. A keresztthatások alatt az egyes komponensek egymásra gyakorolt hatását értem az együttes gázfázisbeli transzport során. A modellben a makroszkopikus - a rendszer egészére ható - áramlásokat nem vettem figyelembe (pl. a lebegtetés során keletkező konvektív áramokat), mivel ezek további parciális differenciálegyenlet rendszereket generálnának, melyeknek megoldása időigényes. Célom egy olyan, a tömeg-fluxus pontos számítására alkalmas összefüggés kiválasztása volt, mely képes a komponensek közti keresztthatások figyelembe vételére. Ezért a tömeg-fluxus számítását a Maxwell-Stefan diffúziós elmélet felhasználásával végeztem. Az elkészített párolgási modell bemutatásához elsőként a 3 dimenziós valóságot részekre kell bontanunk (dekomponálás). Mivel a cseppet tökéletesen gömb alakúnak és tökéletesen kevertnek tételezem fel, ezért koncentrált paraméterű modellnek tekinthetem, ahol az egyes változók értéke csak az időtől függenek. Az így létrehozott 1 dimenziós geometria (1. ábra) végpontjai kitüntetett helyet foglalnak el. Az 1-es pont közvetlenül a csepp felületén helyezkedik el, ahol a komponensek gázfázisbeli koncentrációját a gőzfolyadék egyensúly határozza meg. A 2-es pont a csepptől olyan távolságban helyezkedik el, ahol a párolgó elegy komponenseinek koncentrációja nulla, mivel az itt - az 1-2 szakaszra merőleges irányba - jelentkező konvektív áramlások elszállítják a folyadékfázis molekuláit, vagyis ebben a pontban gyakorlatilag tiszta levegő van.



1. ábra: A 3 dimenziós objektum és a dekomponálás eredménye

A Maxwell-Stefan diffúzió megértéséhez, az 1-es és 2-es pontok közötti szakaszt egy H magasságú csőnek kell tekintenünk, aminek az alján az egyszerűség kedvéért tiszta A , míg a tetején tiszta B komponens található. Könnyen belátható, hogy A és B komponens koncentráció-gradiense ellentétes. Míg A koncentrációja $1 \rightarrow 2$, addig a B komponensé $2 \rightarrow 1$ irányba csökken, ez az oka, hogy A a csőből kifelé, B pedig befelé fog diffundálni. A csőbe került B komponens megnöveli a rendszer nyomását. A létrejött nyomáskülönbség hatására egy konvektív áram keletkezik, mely eltávolítja a rendszerből a bediffundált B komponenst [36]. Az 1-es pontban a folyadékfázisbeli koncentrációkat (móltörteket) a következő képlet segítségével számíthatjuk:

$$x_{i,t} = \frac{m_i/M_i}{\sum_{i=1}^n m_i/M_i} \quad (7)$$

ahol n a komponensek száma. A 2-es pontban lévő koncentrációkat 0-nak tekintjük, itt csak tiszta levegő található. A koncentrációk ismeretében a Maxwell-Stefan diffúzió megoldásához már csak egyetlen ismeretlen meghatározása szükséges, a H magasság. A párolgási modell esetében a H magasság a csepp körüli határréteg vastagsága, melynek nagyságára megbízható, több független forrás szerint is megerősített, azonos értéket találni nagyon nehéz. Biance és munkatársai levezetése szerint a kialakult határréteg vastagsága nagyon vékony, kb. $10 \mu\text{m}$ [37]. Más forrás szerint a film vastagsága kb. $100 \mu\text{m}$ [38]. Bogdanic és munkatársai mérési eredményei alapján a határréteg vastagsága $8 \pm 2 \mu\text{m}$ [39]. A modell felállítása során a határréteg vastagságát az irodalomban talált értékek átlagának, vagyis $28 \mu\text{m}$ -nek vettem.

A tömeg-fluxus értékét a Maxwell-Stefan diffúziós koefficiensek, valamint a folyadék- és gázfázis közötti koncentráció-gradiens határozza meg. A Maxwell-Stefan

diffúziós koeficiensek standard állapotú gázok esetén a Fick első törvényében (3) szereplő diffúziós koeficienssel közelíthetők. Ehhez Wilke és Lee módszerét [40] használtam fel, amelynek a bemenő adatai a komponensek normális forráspontja, a normális forráspontra vonatkoztatott moláris térfogata, illetve a moláris tömegei. A normális forráspontra vonatkoztatott moláris térfogat becslésére LeBas [41] megközelítését alkalmaztam. Mivel a diffúziós koeficiensek értéke függ a hőmérséklettől, ezért a Maxwell-Stefan diffúziós mátrixot is minden numerikusslépésben újra kell számolni. A kontinuitási egyenlet, mely megadja a Maxwell-Stefan tömeg transzportot, a következő

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\omega_i) + \nabla(j_i + \rho\omega_i u) = 0 \quad (8)$$

ahol ρ a folyadékfázis sűrűsége, ω_i az i -edik komponens folyadékfázisbeli tömegtörtje, j_i i -edik komponens fluxusa, u a sebességi vektor. Az elegykomponensenként felírt (8) egyenlet parciális differenciálegyenlet rendszert alkot, amely megoldásához a COMSOL Multiphysics 3.5a verziójú programcsomagot használtam. A COMSOL Multiphysics-ben elkészített Maxwell-Stefan diffúziós modellt, Matlab fájlként elmentve és a megfelelő átalakításokat elvégezve adtam hozzá a Matlab-ban írt keretprogramhoz.

A párolgás során a csepp összetétele folyamatosan változik az egyes anyagok mennyiségének csökkenésével. A dinamikus és idő szerint folytonos valóságot egy diszkrét, minden numerikus lépésben (Δt) állandósult állapottal közelítem. A csepp komponens tömegmérlege differencia egyenletként felírva a következő:

$$m_{i,t+\Delta t} = m_{i,t} - \Delta m_{i,t} \quad (9)$$

ahol m_i az i -edik komponens tömege. A Δt idő alatti párolgási tömegveszteség $\Delta m_{i,t}$ kiszámítható, mint a csepp felülete (A) és a j_i párolgási tömeg-fluxus és a numerikus lépésköz szorzata:

$$\Delta m_{i,t} = j_{i,t} \cdot A_t \cdot \Delta t \quad (10)$$

Mivel a csepp felülete és összetétele az idő függvény, ezért ezeket is minden numerikusslépésben újra kell számítani.

3.3 A csepp hőmérsékletének kiszámítása

A folyadékok párolgásuk során lehűlnek. A jelenséget figyelembe kell vennünk a párolgási modell megalkotása során, mivel a párolgó folyadék számos tulajdonsága (pl. sűrűség, gőznyomás) függ a hőmérséklettől, így a számított tömeg-fluxus értéke is. A csepp hőmérsékletének számítása során a végtelen vezetés megközelítést alkalmaztam, mely szerint a hőmérséklet megváltozása a csepp egészére tekintve pillanatszerűen történik, vagyis a hőmérséklet szemszögéből is koncentrált paraméterűnek tekintem a rendszert [1] [2] [7] [8]. Kisméretű cseppek esetén ez az egyszerűsítés közel áll a valósághoz, ugyanis a csepp belső áramlásainak köszönhetően a hőmérséklet különbségek nagyon gyorsan kiegyenlítődnek [8]. Kvázi-egyensúlyi csepp-párolgási lépésekben a csepp hőmérsékletét a csepp hőtartalma (izobár körülmények között entalpiája), a cseppből párolgással távozott hő és a környezetből a csepp felé vezetéssel érkező hő ismeretében lehet számítani. A csepp hőmérsékletét iterációs módszerrel határoztam meg, melynek első lépéseként fel kell írunk a cseppből párolgás során távozó hőt, azaz a párolgási entalpia változást:

$$\Delta H_{vap} = \sum_{i=1}^n (\Delta m_{i,t} / M_i) \cdot \Delta H_{v,i} \quad (11)$$

ahol $\Delta H_{v,i}$ az i -edik komponens moláris párolgáshője. A modellhez kísérleti moláris párolgáshő értékeket használtam [42]. A párolgáshő hőmérséklet függését a széles körben alkalmazott Watson egyenlet írja le, melyet beépítettem a párolgási modellbe [41]. A csepp hőtartalma (entalpiája) a következő egyenlet szerint számítható (12):

$$H_t = \sum_{i=1}^n \left(c_{p,i} \cdot \frac{m_{i,t}}{M_i} \right) \cdot T_t \quad (12)$$

ahol $c_{p,i}$ az i -edik folyadék komponens izobár moláris hőkapacitása (mólhője), T_t a csepp aktuális időpillanatbeli hőmérséklete. A folyadék mólhő csak kis mértékben függ a hőmérséklettől, kivéve, ha a komponens redukált hőmérséklete (a redukált hőmérséklet a rendszer hőmérsékletének és a kritikus nyomásnak a hányadosa) 0,7 fölött van. Az általam modellezett folyadék-elegyek esetén a párolgás hőmérséklet-tartományában nem érjük el a $T_r = 0,7$ -es értéket egyik komponens esetén sem, ezért a mólhő értéke a vizsgált hőmérséklet-tartományban állandónak tekinthető [41]. A környezet felől vezetéssel érkező hőáramsűrűség (Q_{kond}) a következő képlettel számítható:

$$Q_{kond} = -k\nabla T_t \quad (13)$$

ahol k a levegő hővezetési tényezője. A (13)-as egyenletet szintén a COMSOL Multiphysics programcsomaggal oldottam meg. A párolgó csepp hőmérséklete időbeli változásának becslése során a Δt idő eltelte utáni folyadékhőmérsékletet az alábbi képlettel számítottam, mely az előző 3 egyenlet felhasználásával levezethető:

$$T_t = T_{t-\Delta t} - \frac{Q_{kond} - \Delta H_{vap}}{\sum_{i=1}^n c_{p,i} (m_{i,t-\Delta t}/M_i - \Delta m_{i,t}/M_i)} \quad (14)$$

Abban az esetben, ha a csepp hőmérséklete az előző időegység alatt nagy volt (~ 300 K), akkor a számolt tömeg-fluxus - a gőznyomások értékének köszönhetően - nagy mennyiségű anyagot szállít el a cseppből. Ekkor a csepp hőmérséklete lecsökken. A következő belső iterációs lépésben számolt tömeg-fluxus - az előző lépésben számolt kis hőmérséklet miatt - kisebb lesz, mint az előző iterációs lépésben. A csepp a nagy hőmérséklet-gradiens (csepp és a környezet) miatt felmelegszik, de már a kezdeti értékhez képest kisebb hőmérsékletre. Az iteráció megállási kritérium akkor teljesül, ha a két egymást követő iterációs hőmérséklet eltérése kisebb, mint $\varepsilon_T = 0,1$ K. A belső hőmérséklet iteráció eredménye az aktuális csepp hőmérséklet (T_t). A hőmérséklettől függő tulajdonságokat (pl. párolgáshő, sűrűség, gőznyomás) minden belső iterációs lépésben újra kell számolni. A többkomponensű csepp-párolgása - a komponensek eltérő illékonysága miatt - nem lineáris folyamat. A kezdetben nagy gőznyomású komponenseket tartalmazó csepp gyorsan, míg a párolgás végén visszamaradó legkisebb gőznyomású komponensek lassabban párolognak, ezért az iterációs időegység meghatározása problémás. Kis Δt esetén a szimuláció túl sokáig tart, nagy Δt értékénél, pedig a kapott eredmény nem megfelelő pontosságú. A belső iterációs ciklusban további problémát jelent az optimális, nem-lineáris egyenlet megoldására alkalmas algoritmus kiválasztása. Ehhez az intervallum-felezésen alapuló adaptív iterációs módszert fejlesztettem, mely képes figyelembe venni az iterációs lépések közötti eltérések nagyságát a következő iterációs hőmérséklet számítása során, így csökkentve a modell megoldásához szükséges időt.

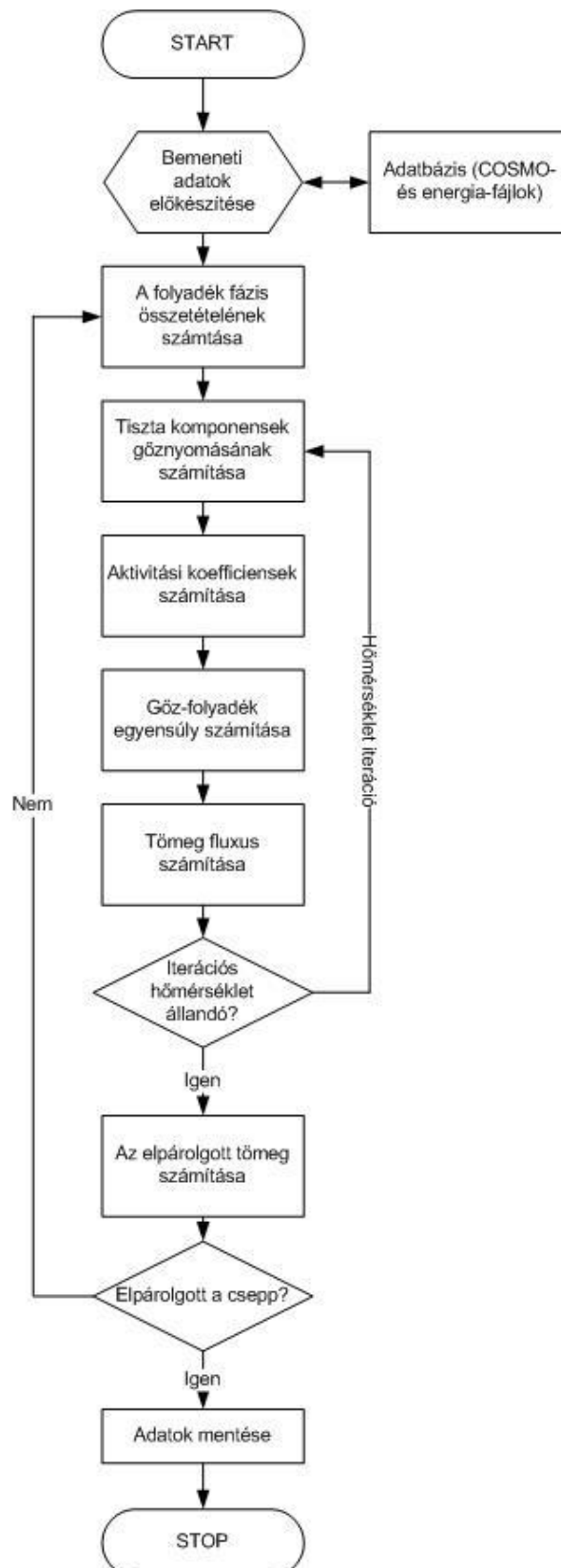
Mivel a csepp görbült felületű, ezért az elegykomponensek parciális nyomása a csepp felületén (p_d) a Kelvin-egyenlet segítségével számítható:

$$p_d = p^* \cdot \exp\left(\frac{4\sigma_{FG}M}{\rho RT d_p}\right) \quad (15)$$

ahol p^* az elegykomponens telített gőznyomása, σ_{FG} a felületi feszültség a gőz-folyadék határfelületen. Látható, hogy ha a csepp átmérője (d_p) csökken, akkor a folyadék elegykomponens parciális nyomása növekszik. Ugyanakkor a Kelvin-hatás csak 0,1 μm alatti csepp átmérő esetén válik jelentősé. A σ_{FG} felületi feszültséget a parachor segítségével számítottam [41]. A Kelvin-egyenletet is beépítettem a csepp-párolgási modellbe, ugyanis az így számolt parciális nyomások - kis csepp átmérő esetén - nagymértékben eltérhetnek az elegykomponens telített gőznyomásától.

A modell algoritmusának (2. ábra) első lépése a START parancs kiadása, vagyis az elkészít MATLAB keretprogram elindítása. Ezt követően a COSMOtherm programot felhasználva megtörténik a csepp kezdeti tulajdonságainak (összetétel, aktivitási tényezők, hőmérséklet, gőznyomások, gőz-folyadék egyensúly) becslése. A folyadékfázis összetételének számítása után a modell a belső hőmérséklet iterációs ciklusba lép, melyből a megfelelő feltétel teljesülése esetén kilép. A keretprogram megállási kritériuma akkor teljesül, ha a folyadékfázisbeli komponenstömegek nullává válnak. A feltételvizsgálat egy elől vizsgáló ciklus segítségével történik. Abban az esetben, ha a minden komponens tömege nulla, megtörténik az adatok kiíratása egy Microsoft Excel fájlba, majd a program leáll. Ellenkező esetben a program visszatér a folyadék fázis összetételének számításához és az algoritmus ismét belép a belső iterációs ciklusba.

Az elkészült programot HP xw6400 Workstation számítógépen futtattam. A konfiguráció tartalmaz egy kétmagos Intel Xenon 5130-as processzort, 4 GB RAM-ot és 150 GB háttértárat. Stabilitási okok miatt Windows 7 32 bites operációs rendszert használtam a számítások során. A kiértékeléshez SigmaPlot és Microsoft Office Excel programokat alkalmaztam.



2. ábra: A kifejlesztett folyadék csepp-párolgási modell algoritmus

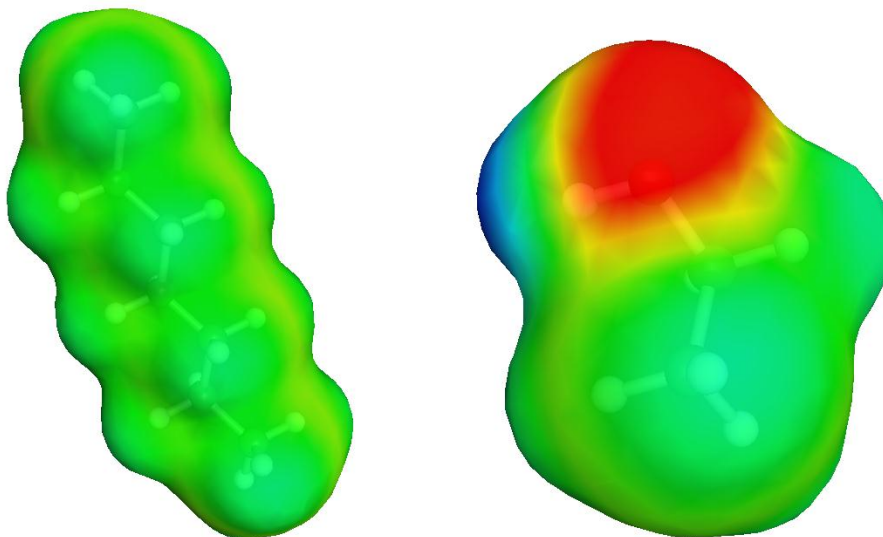
3.4 Modell validálás

A validálás az egyik legfontosabb lépés a modellalkotásban, mely során a modell által számolt eredményeket összehasonlítjuk kísérleti adatokkal és értékeljük a létrehozott modell prediktív képességét. Az összehasonlítás eredménye alapján megkülönböztetünk olyan modelleket, melyek képesek a valóság hű leképezésére, illetve olyanokat, melyek a modell építés valamelyik fázisában elkövetett hiba miatt nem tudják teljesíteni a kitűzött célokat (pl. csepp-párolgási folyamat időbeli leírása). Ha a modell nem képes a megfelelő pontossággal leképezni a valós objektumot, akkor további vizsgálatokat kell végeznünk a hiba okának feltárására. Elképzelhető, hogy programozás során technikai hibát vétettünk, ilyenkor a hiba helyének megtalálása a legfontosabb. Más részről, elfordulhat elvi hiba is, ekkor a modell mögött lévő egyenletek, elméletek átgondolására kell koncentrálnunk. Figyelembe kell vennünk a kísérleti adatok kiválasztásánál a fizikai mérésekben jelentkező mérési bizonytalanságokat is, mivel a modell nem képes a sztochasztikus mérési hiba visszatükrözésére.

A párolgási modell validáláshoz Brenn és munkatársai által mért adatokat használtam fel [8]. Publikációjukban négy különböző összetételű metanol, etanol, 1-butanol, n-heptán és n-dekán elegyre vonatkozó párolgási adatokat közöltek. A kísérleteket akusztikus lebegtető segítségével, több kiindulási cseppátmérővel és több környezeti hőmérsékleten végezték. A cseppek kezdeti összetételét az egyes komponensek térfogatszázalékaival adták meg, és a csepp-párolgási adatokat normált csepp átmérő vs. idő formában közölték.

4. Eredmények

Az első lépésben az aktivitási koefficiensek értékének becslésére szolgáló COSMO-fájlokat készítettem el a TURBOMOLE programot használva. A 3. ábrán az optimalizált szerkezet és a felületi töltéssűrűség eloszlás látható két validálásban használt folyadék-komponens esetében.



3. ábra: Az optimalizált molekulaszerkezet és a felületi töltéssűrűség eloszlása heptán és etanol esetén

A gőznyomás számításához szükséges kísérleti gőznyomás értékeket a Thermodynamics Research Center (TRC) adatbázisából vettem, mely több mint 4500 tiszta anyagra tartalmaz kísérleti gőznyomás értékeket több hőmérsékletre [43]. A validáláshoz használt elegyek komponenseinek gőznyomás értékei 298 K-en a következő táblázatban láthatók (1. táblázat):

Név	p^* [kPa]
metanol	16.809
etanol	7,8082
n-heptán	6,0523
1-butanol	0,84843
n-dekán	0,18201

1. táblázat: A validáláshoz használt komponensek kísérleti gőznyomása 298 K hőmérsékleten

A tömeg-fluxus számításához használt Maxwell-Stefan diffúziós mátrixokat a 2. táblázat tartalmazza. A kinetikus gázelmélet alapján [44] a Maxwell-Stefan diffúziós mátrix a főátlóra szimmetrikus, mivel A anyag B anyagbeli diffúziós állandója

meg egyezik B anyag A anyagbeli diffúziós állandójával. Ezért csak a főátló fölötti részt számértékeket adom meg, mivel a számításokhoz is ezeket használtam.

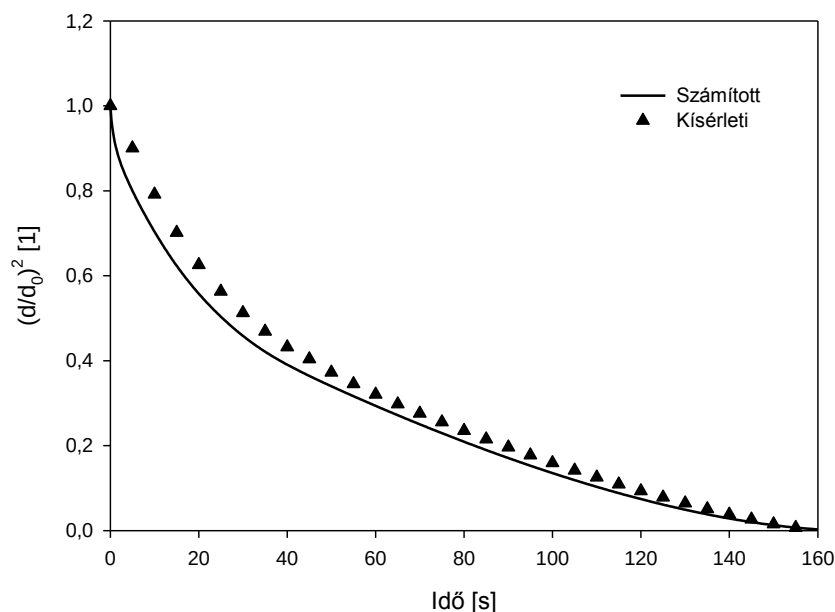
Diffúziós koeficiensek D_{AB} [$\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$]						
Komponens	levegő	metanol	etanol	1-butanol	n-heptán	n-dekán
levegő	-	1.85E-05	1.43E-05	1.03E-05	8.27E-06	6.59E-06
metanol		-	8.36E-06	6.08E-06	4.95E-06	3.93E-06
etanol			-	4.69E-06	3.81E-06	3.02E-06
1-butanol				-	2.72E-06	2.14E-06
n-heptán					-	1.73E-06
n-dekán						-

2. táblázat: Maxwell-Stefan diffúziós mátrix a validálásban használt komponensek (metanol, etanol, 1-butanol, n-heptán és n-dekán) esetén 298 K hőmérsékleten és 1 bar légköri nyomáson

4.1 Validálási eredmények

A mért és a számított eredmények összehasonlítása során a párolgó csepp normált átmérőjének változását ábrázoltam az idő függvényében. A normált cseppátmérő az adott időpillanatbeli cseppátmérő, illetve a kiindulási cseppátmérő hányadosának négyzete. Mivel a validáláshoz használt kísérleti adatsor csak bizonyos időpillanatokban tartalmazott mérési eredményeket, ezért minden esetben diszkrét jelölőt választottam az ábrázolásához ($\blacktriangle$). A modell segítségével számolt értékek a numerikus lépésköz viszonylag kis értéke miatt gyakorlatilag folytonos adatsornak tekinthetőek, ezért az ábrákon ezt folytonos vonallal jelöltem ($—$).

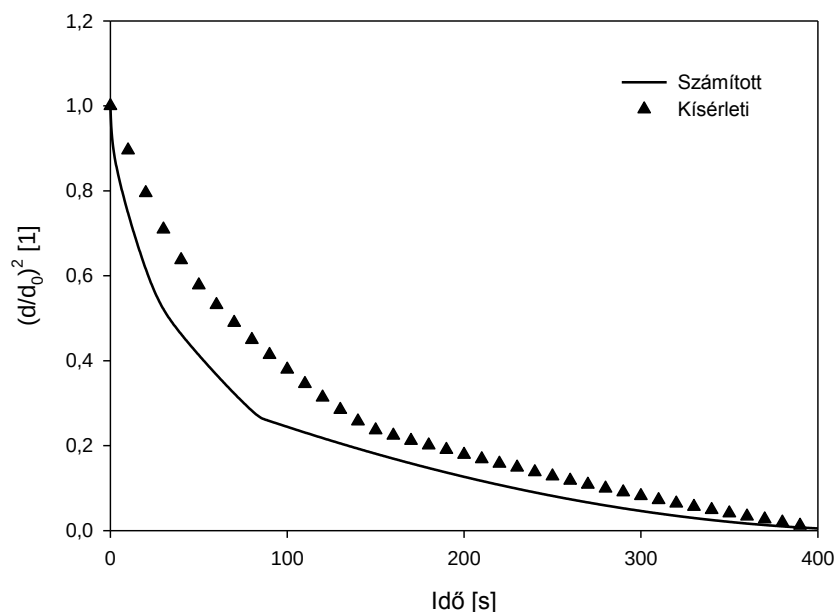
A 4. ábrán a kezdetben 20% (V/V) metanolt, 30% (V/V) etanolt, 30% (V/V) 1-butanolt és 20% (V/V) heptánt tartalmazó párolgó folyadékcsepp szimulált és kísérleti adatainak összehasonlítása látható.



4. ábra: A csepp-párolgási modellelszámított és a kísérleti [8] normált cseppátmérők összehasonlítása az idő függvényében, kezdetben 20% (V/V) metanolt, 30% (V/V) etanolt, 30% (V/V) 1-butanolt és 20% (V/V) n-heptánt tartalmazó párolgó folyadékcsepp esetén ($T_k = 301\text{ K}$, $p = 1\text{ bar}$)

Az ábrán látható, hogy a számított és kísérleti görbék lefutása közel azonos. A modell a párolgás teljes időtartományában képes jól leírni a cseppátmérő változását. Érdeemes megjegyezni, hogy a modell-egyszerűsítéseknél tárgyalt kinetikai vs. termodinamikai hatás-elemzés a kvázi-egyensúlyi helyzetre vonatkozó feltételezésünk is helyesnek bizonyult, ugyanis a modell a párolgás kezdetén is pontosan számítja a csepp tulajdonságait. A gömb geometria nagy felületének és a viszonylag kis csepptérfogatának köszönhetően az egyensúly gyorsan beáll, ezért a csepp jól leírható kvázi-egyensúlyi lépések sorozatával. A csepp élettartamát tekintve a kísérleti és számított értékek nagyon közel vannak egymáshoz, vagyis a modell képes jól szimulálni a párolgást a teljes időtartományban.

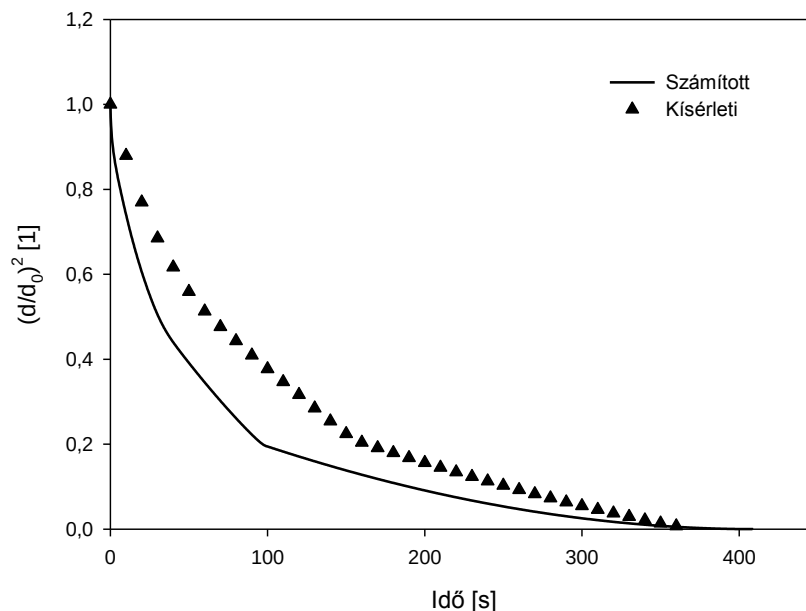
Az 5. ábrán a kezdetben minden komponensből (metanol, etanol, 1-butanol, n-heptán és dekán) 20 térfogatszázalékot tartalmazó párolgó folyadékcsepp szimulációs és kísérleti eredményeinek összevetése látható.



5. ábra: A csepp-párolgási modellel számított és a kísérleti [8] normalizált cseppátmérők összehasonlítása az idő függvényében, kezdetben 20% (V/V) metanolt, 20% (V/V) etanolt, 20% (V/V) 1-butanolt, 20% (V/V) n-heptánt és 20% (V/V) dekánt tartalmazó párolgó folyadékcsepp esetén ($T_k = 304\text{ K}$, $p = 1\text{ bar}$)

Az ábrán látható, hogy a modell által számolt és a kísérleti eredmények a párolgás első szakaszában közel vannak egymáshoz. Ezt követően a számított eredmények a kísérleti értékek alatt helyezkednek el, vagyis a modell ebben az esetben túl nagy párolgási sebességet számol, ami valószínűleg az aktivitásbecslő eljárás hibájának tudható be. A párolgás utolsó szakaszában a modell kis mértékben továbbra is túlbecsüli a párolgás sebességét, emiatt a párolgás teljes ideje is kisebb, mint a kísérleti mérések során. Az ábrán három különböző meredekségű szakasz figyelhető meg. A párolgás első 25 másodpercében a legillékonyabb komponensek (metanol és etanol) párolgása a meghatározó. Ezt követően a 80. másodpercig az 1-butanol párolgási sebessége a legnagyobb. A párolgás utolsó szakaszában a nehezebben illó komponensek (heptán és dekán) párolgása a meghatározó. Megállapítható, hogy az egyes szakaszok meredeksége a párolgó komponensek gőznyomásával arányos. A kiindulási elegy tartalmazott poláris és apoláris komponenseket is, és az egyes komponensek gőznyomásai között akár két nagyságrend különbség is volt. Az eredmény alapján megállapítható, hogy igen változatos összetételű, eltérő kémiai karakterű és relatív illékonyaságú komponenseket tartalmazó elegyek esetén is leírható a csepp-párolgás kvázi-egyensúlyi lépésekkel.

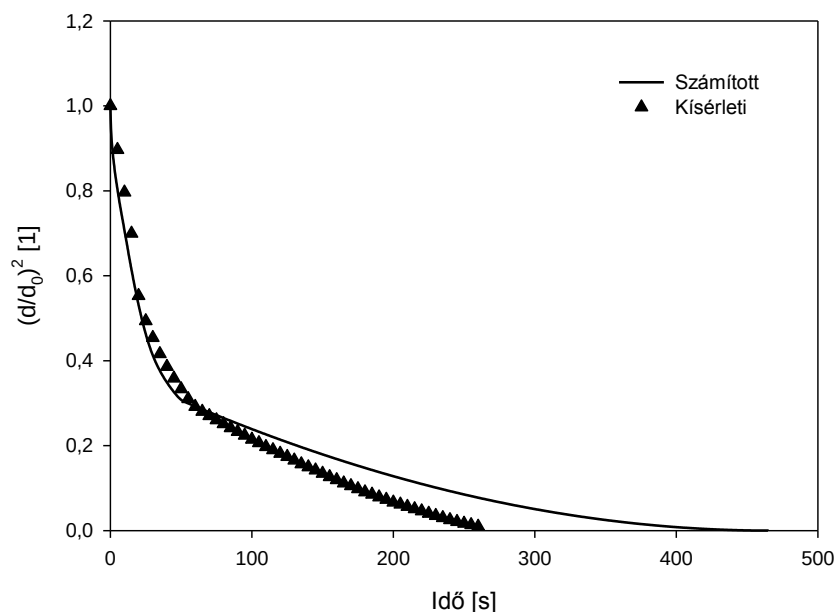
A 6. ábrán a kezdetben 30% (V/V) metanolt, 20% (V/V) etanolt, 20% (V/V) butanolt, 15% (V/V) n-heptánt és 15% (V/V) dekánt tartalmazó párolgó csepp szimulációs és kísérleti értékei láthatók.



6. ábra: A csepp-párolgási modell által számított és a kísérleti [8] normalizált cseppátmérők összehasonlítása az idő függvényében, kezdetben 30% (V/V) metanolt, 20% (V/V) etanolt, 20% (V/V) 1-butanolt, 15% (V/V) n-heptánt és 15% (V/V) dekánt tartalmazó párolgó folyadékcsepp esetén ($T_k = 304\text{ K}$, $p = 1\text{ bar}$)

Az ábrán látható, hogy ebben az esetben is három párolgási szakasz különböztethető meg. A párolgás teljes időtartamát kissé túlbecsüli a modell, ugyanakkor a párolgási folyamat nagy részében a számított párolgási sebesség kisebb, mint a mért érték. Ez a számított és mért görbék meredekségének eltéréséből látható. Az elegy kisebb mennyiségben tartalmaz nehezebb komponenseket, ezért a párolgás teljes időtartama csökken az 5. ábrához képest.

A kezdetben 20% (V/V) metanolt, 10% (V/V) etanolt, 10% (V/V) butanolt, 40% (V/V) n-heptánt és 20% (V/V) dekánt tartalmazó párolgó csepp szimulációs és kísérleti értékei a 7. ábrán láthatók.

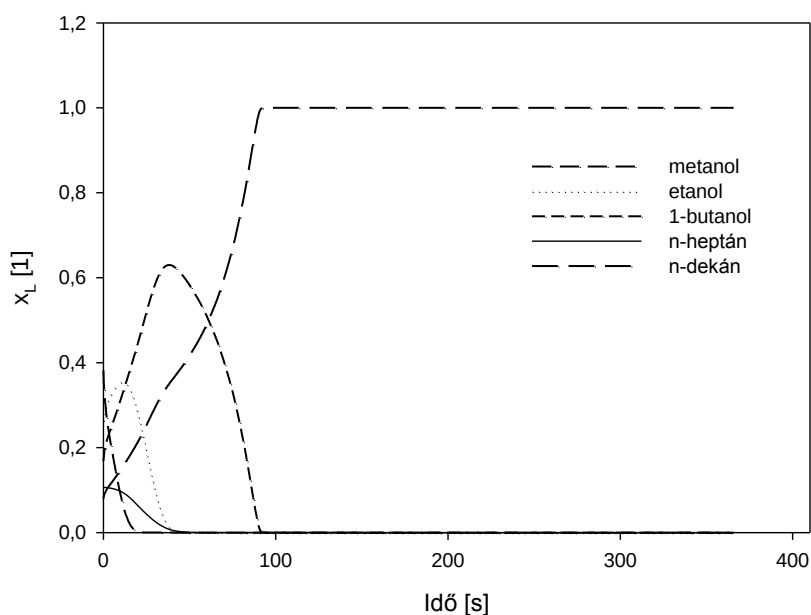


7. ábra: A csepp-párolgási modell által számított és a kísérleti [8] normalizált cseppátmérők összehasonlítása az idő függvényében, kezdetben 20% (V/V) metanolt, 10% (V/V) etanolt, 10% (V/V) 1-butanolt, 40% (V/V) n-heptánt és 20% (V/V) dekánt tartalmazó párolgó folyadékcsepp esetén ($T_k = 301\text{ K}$, $p = 1\text{ bar}$)

Az ábrán két előző meredekségű szakaszt tudunk megkülönböztetni. A párolgás első felében a modell jól közelítő a valóságot. A könnyebb komponensek elpárolgása után egy kisebb meredekségű szakasz következik. A párolgás teljes idejét a modell jelentősen túlbecsüli. Megállapítható, hogy a modell kevésbé illékony komponensek esetén (pl. dekán) nem képes megfelelően meghatározni a csepp párolgási sebességét. Ennek oka, hogy a nehezebben illó komponenseket tartalmazó elegyeknél a csepp körül kialakuló kényszeráramlások jelentősebben hozzájárulnak a párolgás folyamatához, mint könnyebben illó komponenseket tartalmazó cseppek esetén.

A csepp-párolgás során lejátszódó folyamatok megismeréséhez a folyadékfázis összetételének időbeli változását kell megvizsgálnunk. Ehhez a modell számára legnagyobb kihívást jelentő validálási cseppösszetétel esetén ki kell számolnunk az egyes komponensek koncentrációjának, aktivitási koefficiens értékeinek és a csepp hőmérsékletének időbeli változását. Ezek a tulajdonságok - a csepp teljes élettartamával szemben - sokkal nehezebben mérhetők vagy becsülhetők, ezért is érdemes nagy hangsúlyt fektetni a valóságban nehezen mérhető jellemzők szimulációval történő megismerésére.

Cseppmodellül a 20% (V/V) metanolt, 20% (V/V) etanolt, 20% (V/V) 1-butanolt, 20% (V/V) n-heptánt és 20% (V/V) dekánt tartalmazó párolgó cseppet választottam, mivel ebben az esetben, a cseppben nehezebb és könnyebb komponensek közel azonos mennyiségében találhatók. A 8. ábra a választott összetételű csepp komponenseinek folyadékfázisbeli móltörtjét mutatja az idő függvényében.

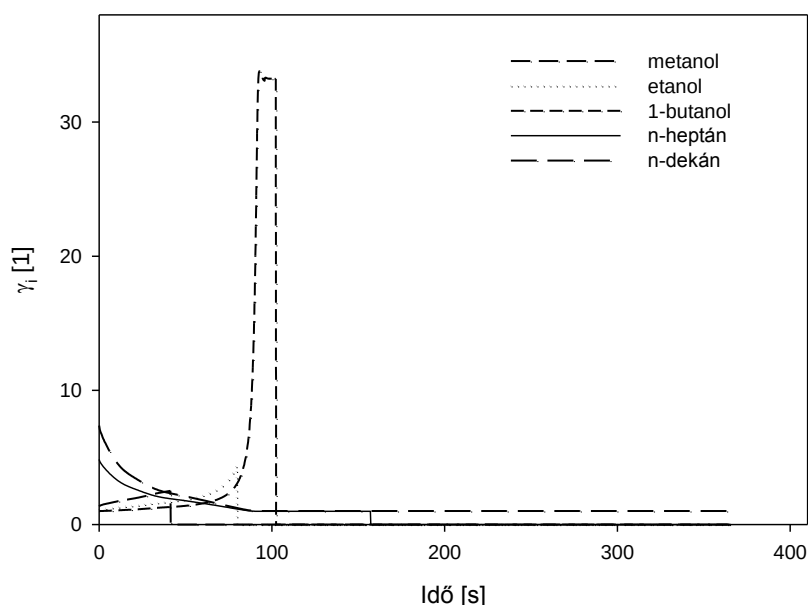


8. ábra: A komponensek folyadékfázisbeli móltörtjének változása az idő függvényében, a kezdetben 20% (V/V) metanolt, 20% (V/V) etanolt, 20% (V/V) 1-butanolt, 20% (V/V) n-heptánt és 20% (V/V) dekánt tartalmazó párolgó csepp esetén ($T_k = 304\text{ K}$, $p = 1\text{ bar}$)

Látható, hogy a párolgási folyamatot három részre oszthatjuk. Az első 50 másodperc alatt a legillékonyabb komponensek (metanol, etanol n-heptán) folyadékfázisbeli móltörtje nullára csökken, a kevésbé illékony komponensek móltörtje növekszik. A második fázisban (50-100 másodperc) a közepesen illékony komponens, az 1-butanol móltörtje is nullára csökken, míg a dekán móltörtje növekszik. A párolgás harmadik fázisában már csak a tiszta dekán alkotja a cseppet. Kijelenthető, hogy a normalizált cseppátmérő vs. idő összefüggésben (5. ábra) tapasztalt összhangban vannak a komponensek móltörtjeinek változásával. A feltételezés, mely szerint a nagyobb gőznyomású komponens előbb párolog el, mint a kis gőznyomású komponens, az 8. ábra alapján helyesnek bizonyult.

A reális elegy megközelítés igen fontos a csepp-párolgás modellezése során. A különböző kémiai karakterű komponenseket tartalmazó folyadékelegyek esetén elkerülhetetlen a molekulák közti kölcsönhatások figyelembe vétele. Mivel a létrehozott

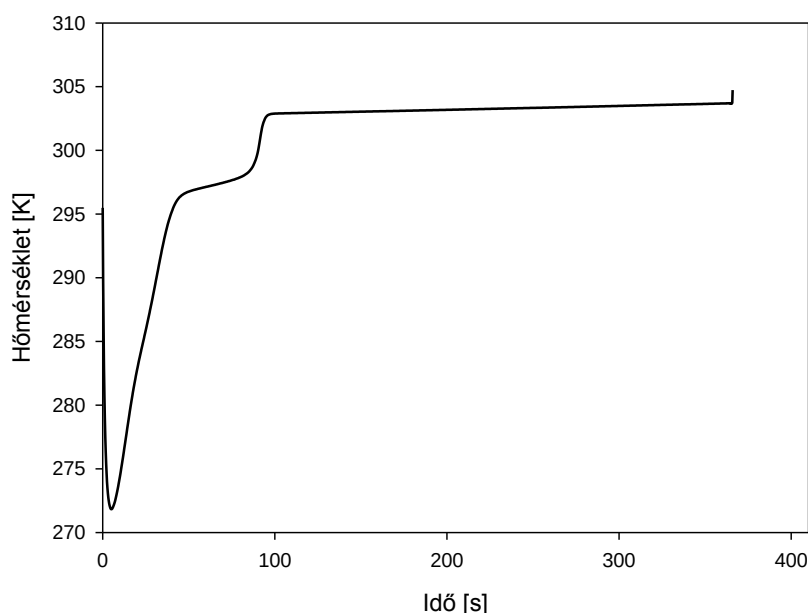
csepp-párolgási modell a gőz-folyadék egyensúly alapján számítja az egyes komponensek gázfázisbeli koncentrációt (6), így az aktivitási koefficiensek értékének pontos ismerete elengedhetetlen. A 9. ábra a komponensek aktivitási koefficienseinek értékét mutatja a párolgás során, az idő függvényében.



9. ábra: A komponensek aktivitási koefficienseinek változása az idő függvényében, a kezdetben 20% metanolt, 20% (V/V) etanolt, 20% (V/V) 1-butanolt, 20% (V/V) n-heptánt és 20% (V/V) dekánt tartalmazó párolgó folyadékcsepp esetén ($T_k = 304$ K, $p = 1$ bar)

Megállapítható, hogy a párolgás kezdeti szakaszában az apoláris komponensek aktivitási koefficiensek értéke jelentősen 1 felett van. Ennek oka a poláris és apoláris komponensek között fellépő taszító hatások, melyeket az aktivitási koefficiens számítására használt módszer figyelembe tud venni. Megfigyelhető, hogy az illékonyabb poláros komponensek (metanol, etanol, 1-butanol) aktivitási koefficiense egy maximumon keresztül kis értékre csökken és ezzel párhuzamosan az adott komponens is távozik a cseppből. A metanol és etanol elpárolgását követően apolárisra váló folyadékfázisban maradó 1-butanol aktivitási koefficiensének értéke - a várakozásoknak megfelelően - jelentősen megnő. Miután minden poláris komponens elfogyott, a cseppet alkotó apoláris komponensek aktivitási koefficiensei 1-hez közeli értéken kvázi-konstanssá válnak.

A párolgó csepp hőmérsékletének időbeli változása a 10. ábrán átható.



10. ábra: A párolgó folyadékcsepp hőmérsékletének változása az idő függvényében, a kezdetben 20% (V/V) metanolt, 20% (V/V) etanolt, 20% (V/V) 1-butanolt, 20% (V/V) n-heptánt és 20% (V/V) dekánt tartalmazó csepp esetén ($T_k = 304\text{ K}$, $p = 1\text{ bar}$)

A szimulációs eredmények azt mutatják, hogy a csepp hőmérséklete igen változatosan alakul a párolgás során. Az első szakaszban távozó metanol, etanol és n-heptán párolgása egészen az egyensúlyi hőmérsékletig (az angolszász terminológiában wet-bulb temperature) hűti le a cseppet. Ez a hőmérséklet az adott elegy párolgása során elérhető legkisebb hőmérséklet. Ezt követően egy nagy meredekségű szakasz következik, mely során a csepp hőmérséklete jelentősen megnő. Ennek oka, hogy a közepesen illékony 1-butanol lassabb párolgása nem képes tovább hűteni a cseppet, így a csepp és a környezet között kialakuló nagy hőmérséklet-gradiens hatására a környezetből érkező hő növeli a csepp hőmérsékletét. Az utolsó igen kis meredekségű szakasz során a párolgó dekán - kis gőznyomása miatt - nem tudja jelentősen csökkenteni a csepp hőmérsékletét.

4.2 Az etanollal kevert benzincseppek vizsgálata

A validálás eredményei alapján kijelenthető, hogy a csepp-párolgási modell rendelkezik a megfelelő becselő képességgel. A következő lépésként az etanollal kevert benzincseppek párolgási szimulációit végeztem el. A benzin igen sok komponensből álló folyadékelegy, melynek pontos összetétele többek között a földrajzi elhelyezkedéstől is függ, de általánosságban kijelenthető, hogy a motorbenzin

összetétele szerint C₆-C₇ szénhidrogének elegyének tekinthető. Magyarországon jelenleg forgalomba hozható motorbenzinek minőségi követelményeit az MSZ EN 228:2009 szabvány rögzíti. A motorbenzin kéntartalma maximálisan 10 ppm, benzoltartalma legfeljebb 1% (V/V). Az összes aromástartalom legnagyobb értéke 35% (V/V) lehet. A motorbenzinben lévő olefin mennyisége legfeljebb 18% (V/V). A kereskedelmi forgalomban kapható motorbenzinek a megfelelő tulajdonságok elérése érdekében többféle adalékot is tartalmaznak. Mennyiségük miatt érdemes kiemelni az oktánszámnövelő és kopásgátló adalékokat. Mivel a motorbenzin igen sok komponenst tartalmaz, melynek kezelése a nagy számítási igény miatt nehézkes, ezért az irodalomban talált a modell-motorbenzinre legjellemzőbb komponenseket használtam a szimulációhoz (3. táblázat) [45].

Komponens	Összetétel [m/m%]	p ¹ [kPa]	C _p ² [J/molK]	ΔH _{vap} ² [kJ/mol]	T _{vap} ³ [K]
n-bután	1,50	258,47	132,42	22,39	272,05
n-heptán	1,71	6,68	225,50	31,77	371,60
hexán	1,63	21,86	197,66	28,85	341,90
n-pentán	1,56	70,57	167,80	25,79	309,20
n-oktán	1,75	2,07	254,70	34,41	398,80
izo-bután	9,14	366,31	129,70	21,30	261,44
izo-pentán	10,28	98,02	164,50	24,69	301,00
2,2,4-trimetilpentán	11,47	7,19	242,49	30,79	372,40
ciklohexán	9,71	14,14	156,60	29,97	353,90
2-etoxi-2-metil-propán	9,09	17,90	218,00	29,76	345,60
toluol	32,43	4,15	157,09	33,18	383,80
etilbenzol	9,73	1,41	184,80	35,57	409,30
etanol	-	8,76	112,40	42,31	298,15

3. táblázat: A modell-motorbenzin legjellemzőbb komponensei és a hozzájuk tartozó fizikai-kémiai tulajdonságok

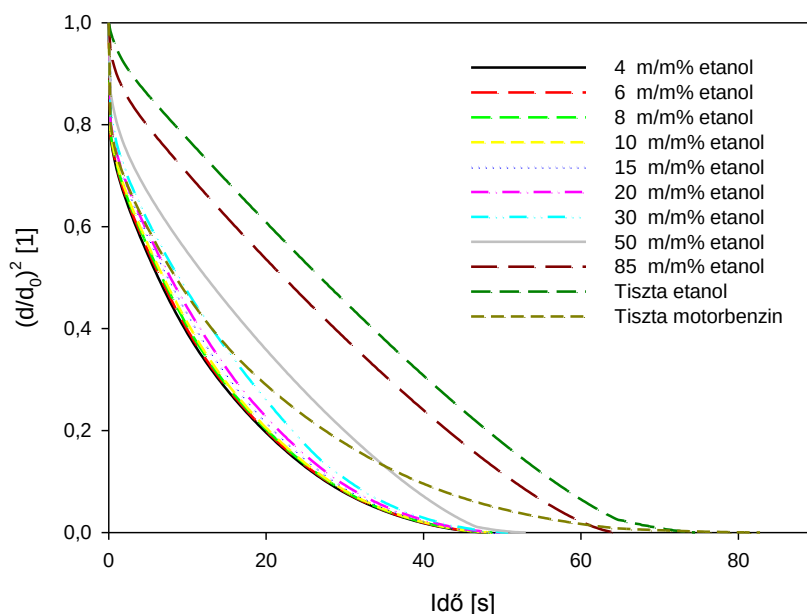
¹Kísérleti gőznyomás értékek 300 K hőmérsékleten [43]

²NIST Standard Reference Database [46]

³a ΔH_{vap}-hoz tartozó referencia hőmérséklet

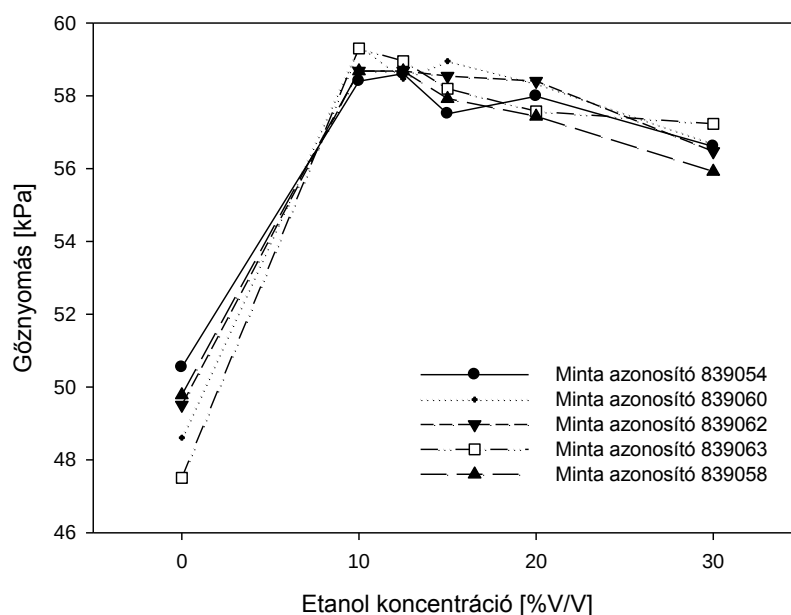
Célom a motorbenzin-etanol elegy párolgásának modellezés útján történő megismerése volt. Ehhez több benzin-etanol összetétel mellett végeztem csepp-párolgási számításokat állandó (1 bar) nyomáson. Az etanol mennyiségét 0-100% (m/m) között változtattam. A vízmentes etanol rendkívül higroszkópos anyag, vagyis nagymértékben

képes megkötni a levegő nedvességtartalmát, ezért a modell-egyszerűsítések közé került az etanol által megkötött víz mennyiségének elhanyagolása. A szimulációk kezdeti időpillanatában a párolgó csepp átmérőjét $\sim 1,5$ mm-nek választottam. A levegő nedvességtartalmát a számítások során nem vettem figyelembe. A 11. ábrán különböző etanol tartalmú modellbenzin-etanol keverékek csepp-párolgási modellel számolt normált cseppátmérője látható a párolgási idő függvényében.



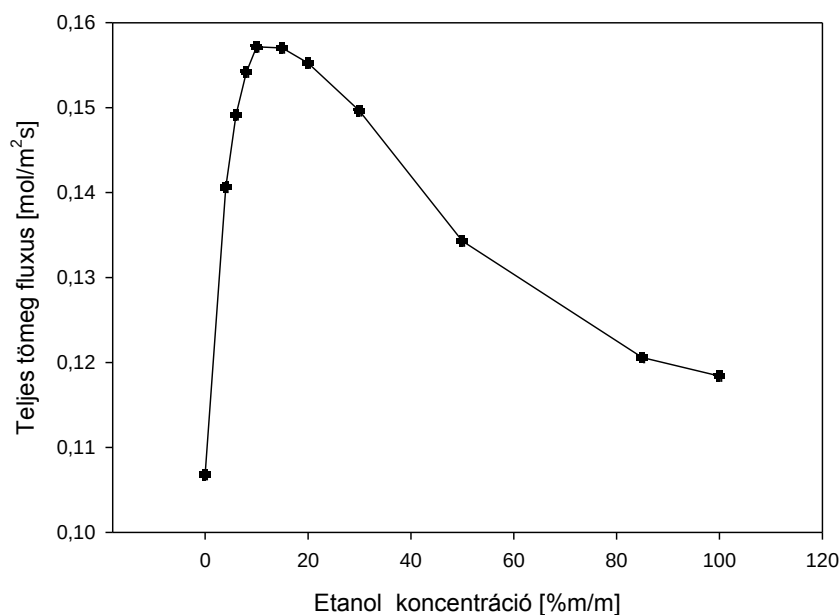
11. ábra: A csepp-párolgási modellel számított normált cseppátmérő változása a párolgási idő függvényében növekvő etanol tartalom mellett (0-100%(m/m)) ($T_k=301$ K, $p=1$ bar)

Az ábrán látható, hogy a leghosszabb párolgási idővel a tiszta motorbenzin, míg a legrövidebb párolgási idővel a legkevesebb etanolt tartalmazó elegy rendelkezik. Ezen határok között a párolgási idő arányosan növekszik a csepp etanol tartalmával. A kialakult sorrend oka a benzin-etanol rendszer komplex viselkedése. Az apoláris komponensekben dús motorbenzinhez hozzáadott poláris etanol jelentősen megváltoztatja a folyadékelegy tulajdonságait. A modellel számított csepp-párolgási jellemzők összhangban állnak az American Petroleum Institute (API) által kísérletileg meghatározott eredményekkel. Az API mérései a különböző etanol tartalmú motorbenzinek illékonyságának meghatározására irányultak [47]. Méréseket 10% (V/V) fölötti etanol tartalmú motorbenzin keverékekre végeztek. Az API által mért eredmények a 12. ábra láthatók.



12. ábra: Etanol tartalmú motorbenzinek gőznyomása az összetétel függvényében

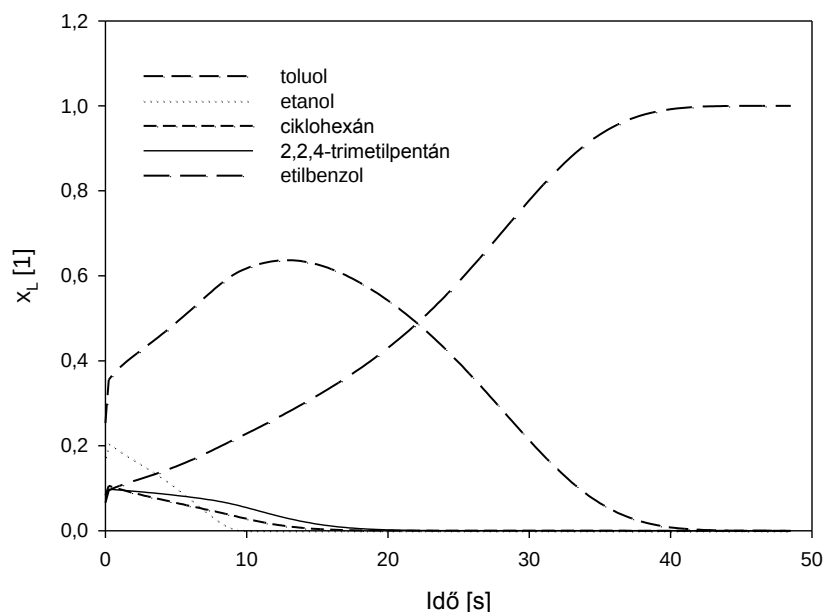
Az ábrán különböző összetételű motorbenzin-etanol elegyek illékonysága látható az etanol tartalom függvényében. Megállapítható, a 10% (V/V) etanolt tartalmazó motorbenzin esetén a legnagyobb az elegy gőznyomása. Az API által közölt eredmények nem tartalmazznak adatokat a 0-10% (V/V) etanol tartalmú motorbenzinekre, vagyis a görbe alakját nem ismerjük pontosan. A csepp-párolgási modellel számított párolgási tömegáram-sűrűség eredmények a 12. ábrán látható kísérleti gőznyomás adatokhoz hasonló görbét rajzolnak ki, ami a párolgási modell helyességét igazolja, mert a cseppből távozó teljes tömeg-fluxus arányos a gőznyomással. A modellel számolt párolgási tömegáram-sűrűség eredmények a 13. ábrán láthatók.



13. ábra: A csepp teljes tömeg-fluxusa az etanol koncentráció függvényében

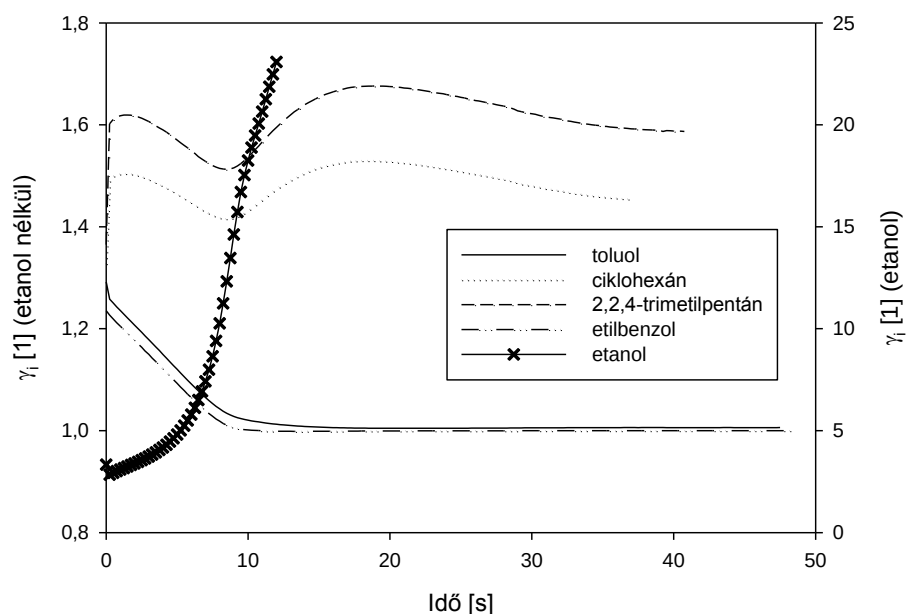
Látható, hogy a 12. ábrán és a 13. ábrán lévő görbék maximum helye megegyezik. A számított eredmények maximum értéke kb. 10% (m/m) etanol tartalom mellett tapasztalható. Megállapítható, hogy a modell által számított értékek összhangban állnak a kísérleti eredményekkel. A kialakult nem-lineáris trend oka az erősen apoláros etanol és a szénhidrogének kölcsönhatásával kialakuló azeotróp elegy. A motorbenzin-etanol keverékek reális elegyként történő kezelése ezért elengedhetetlen a mérnöki gyakorlatban. A mért és a számított párolgási adatok jó egyezése alapján megállapítható, hogy az alkalmazott aktivitási együttható becslő módszer képes jól leírni a molekulák közti kölcsönhatásokat.

A motorbenzin-etanol tulajdonságainak még pontosabb megértéséhez egy választott összetétel esetén meg kell vizsgálnunk az egyes komponensek koncentrációjának, aktivitási tényezőjének és a csepp hőmérsékletének változását a párolgási idő függvényében. Ehhez a 10% (m/m) etanolt tartalmazó cseppet választottam, mivel a gyakorlati és számítási tapasztalatok szerint ez a cseppösszetétel kitüntetett helyzetben van. A modellbenzin-etanol elegy néhány kulcskomponense folyadékfázisbeli móltörtjének időbeli változása a 14. ábrán látható.



14. ábra: A kulcs-komponensek számított móltörtje az idő függvényében 10% (m/m) etanolt tartalmazó modell-motorbenzin csepp párolgása esetén

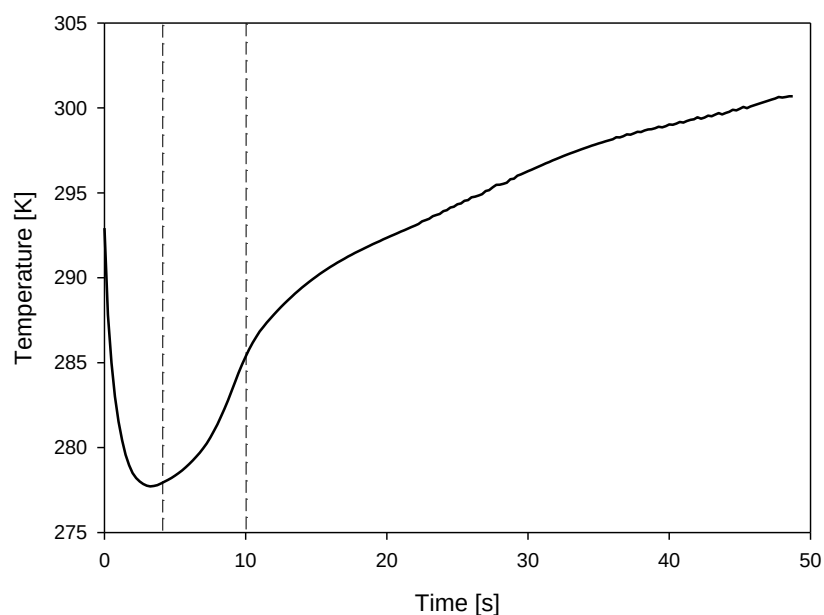
Az ábrán az elegy legjellemzőbb komponenseinek - kulcskomponenseinek - koncentrációváltozása látható az idő függvényében. Mivel a legillékonyabb komponensek az első öt numerikuslépésen belül távoztak a folyadékfázisból, így ezek nem kerültek fel az ábrára. A kulcskomponensek kiválasztásának másik oka az egyes komponensek kiindulási koncentrációjában lévő nagyságrendi különbségek. Látható, hogy a közepesen illó komponensek (toluol, 2,2,4-trimetilpentán, ciklohexán) móltörtje egy maximum érték után nullává válik. Az elegy legnehezebben illó komponense az etilbenzol (gőznyomása 1,41 kPa 300 K hőmérsékleten), mely a móltörtjének időbeli változásán is jól látható. Az etanol a csepp párolgási időtartamának negyede alatt teljes mértékben elpárolog. Ennek oka az etanol nagy gőznyomása mellett az aktivitási koefficiensek értékében keresendő. A kulcskomponensek aktivitási koefficienseinek időbeli változását a 15. ábra szemlélteti.



15. ábra: A kulcs-komponensek számított aktivitási koefficienseinek értéke az idő függvényében 10% (m/m) etanolt tartalmazó motorbenzin csepp esetén.

Az ábrán látható, hogy az etanol aktivitási koefficiense jelentősen nagyobb a többi komponensénél, ezért is került másodlagos függőleges tengelyre. Az etanol gyors párolgásának legfőbb oka a nagy aktivitási koefficiens, ugyanis az etanol igen poláris molekulái egy erősen apoláros közegben helyezkednek el. Az itt létrejövő tasztítóhatások jelentősen megnövelik az etanol aktivitási koefficiensét. Miután az etanol elpárolgott a cseppből, a legnagyobb mennyiségben jelenlévő apoláris komponensek (toluol és etilbenzol) aktivitási koefficiense lecsökken az 1-es értékre, majd állandóvá válik. Az illékonyabb komponensek (ciklohexán, 2,2,4-trimetilpentán) aktivitási koefficienseinek értéke kezdetben csökken, majd az etanol elpárolgása után egy maximumon keresztül közel állandóvá válik. Az aktivitási koefficiensek értékének hirtelen változásának az az oka, hogy az etanol apoláris molekulái gyorsan távoznak a folyadékfázisból. Kijelenthető, hogy az aktivitási koefficiensek nagymértékben befolyásolják a párolgás folyamatát, ezért a reális elegy megközelítés helyes volt.

A 10% (m/m) etanolt tartalmazó csepp hőmérsékletprofilja a 16. ábrán átható.



16. ábra: A párolgó csepp hőmérsékletének párolgási modellel számított időbeli változása 10% (m/m) etanolt tartalmazó motorbenzin összetétel esetén.

Az ábrán három különböző hőmérsékletű szakasz látható. A párolgás első részében a legillékonyabb komponensek távoznak, ezért a csepp hőmérséklete egészen az adott összetételhez tartozó egyensúlyi hőmérsékletig csökken. A középső szakaszban az etanol párolgása a meghatározó, illetve a környezet és a folyadékfázis közötti nagy hőmérséklet-gradiens miatt a csepp hőmérséklete növekszik. Az etanol gyors párolgásának oka az etanol aktivitási koefficiensének jelentős értéke. Az utolsó szakaszban a nehezebb komponensek párolognak. A csepp hőmérséklete egészen a környezet hőmérsékletéig növekszik a kis párolgási sebességnek köszönhetően.

5. Összefoglalás

Munkám során egy olyan többkomponensű cseppek nem izoterm párolgását leíró modellt hoztam létre, mely képes figyelembe venni az egyes komponensek egymásra hatását a párolgás folyamata során, illetve képes a folyadékfázis reális viselkedését leírni. A csepp hőmérsékletének időbeli változását iterációval határoztam meg, a csepp hőtartalma, a cseppből párolgással távozott hő és a környezetből a csepp felé vezetéssel érkező hő ismeretében. A Maxwell-Stefan diffúzió megoldásához és a környezet felől a cseppbe érkező hő számításához a végeselem-módszert alkalmazó COMSOL Multiphysics szoftvert használtam. A modellépítés végső lépése a modell validálása volt. A validálás során a csepp-párolgási modellel számított normált cseppátmérő változását hasonlítottam össze párolgó cseppek kísérleti normált cseppátmérő értékeivel több cseppösszetétel esetén. A validálás eredménye alapján megállapítottam, hogy a modell képes jól leírni a cseppek méretének időbeli változását és a cseppben lejátszódó folyamatokat. Ezt követően az etanol-motorbenzin rendszerek csepp-párolgásának modellezésével foglalkoztam. Különböző összetételű etanol-motorbenzin cseppekre végeztem szimulációt, majd a kapott eredményeket kísérletileg meghatározott adatokkal vettem össze. A szimuláció segítségével sikerült megállapítani, hogy az etanol-motorbenzin elegy illékonyságának maximuma van kb. 10% (m/m) etanol tartalomnál, mely összhangban van a kísérleti adatokkal. A kapott eredmények alapján kijelenthető, hogy a létrehozott modell alkalmas reális többkomponensű rendszerek csepp-párolgásának modellezésére. Változatos kémiai összetételű cseppek esetén is képes a párolgási jellemzők becslésére az adott rendszere jellemző illesztendő paraméter nélkül. A szimulációval olyan nem, vagy csak nehezen mérhető fizikai-kémia tulajdonságokat lehet meghatározni, melyek jelentősen segítik a csepp-párolgás folyamatának megértését. A kifejlesztett modell segítségével, elvégzett kísérleti mérések nélkül képesek lehetünk előre jelezni a párolgó cseppek jellemzőit olyan reális többkomponensű elegyek esetén, melyek a tudomány számos területén - gyógyszeripar, olajipar, természetvédelem - nagy érdeklődésre tarthatnak számot.

Irodalomjegyzék

- [1] A. L. Yarin, G. Brenn és Rensink D., „Evaporation of acoustically levitated droplets of binary liquid mixtures,” *International Journal of Heat and Fluid Flow*, p. 471–486, 2002.
- [2] A. L. Yarin, M. Pfaffenlehner és C. Tropea, „On the acoustic levitation of droplets,” *Journal of Fluid Mechanics*, pp. 65-91, 1998.
- [3] A. L. Yarin, G. Brenn, J. Keller, M. Pfaffenlehner, E. Ryssel és C. Tropea, „Flowfield characteristics of an aerodynamic acoustic levitator,” *Physics of Fluids*, pp. 3000-3314, 1997.
- [4] V. Starov és K. Sefiane, „On evaporation rate and interfacial temperature of volatile sessile drops,” *Colloids and Surfaces A*, pp. 170-174, 2009.
- [5] N. Nikolopoulos, A. Theodorakakos és G. Bergeles, „A numerical investigation of the evaporation process of a liquid droplet impinging onto a hot substrate,” *International Journal of Heat and Mass Transfer*, pp. 303-319, 2007.
- [6] H. K. Navaz, E. Chan és B. Markicevic, „Convective evaporation model of sessile droplets in a turbulent flow-comparison with wind tunnel data,” *International Journal of Thermal Sciences*, pp. 963-971, 2008.
- [7] A. L. Yarin, G. Brenn, O. Kastner, D. Rensink és C. Tropea, „Evaporation of acoustically levitated droplets,” *The Journal of Fluid Mechanics*, pp. 151-204, 1999.
- [8] G. Brenn, L.J. Deviprasath, F. Durst és C. Fink, „Evaporation of acoustically levitated multi-component liquid droplets,” *International Journal of Heat and Mass Transfer*, p. 5073–5086, 2007.
- [9] K. D. O'Hare és P. L. Spedding, „Evaporation of a binary liquid mixture,” *Chemical Engineering Journal*, pp. 1-9, 1992.
- [10] J. Tamim és W. L. H. Hallett, „A continuous thermodynamics model for multicomponent droplet vaporization,” *Chemical Engineering Science*, pp. 2933-2942, 1995.
- [11] M. Kulmala és T. Vesala, „Condensation in the continuum regime,” *Journal of Aerosol Science*, p. 337–346, 1991.

- [12] K. Okamoto, N. Watanabe, Y. Hagimoto, K. Miwa és H. Ohtani, „Evaporation characteristics of multi-component liquid,” *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, pp. 89-97, 2010.
- [13] V.R. Dushin, A.V. Kulchitskiy, V.A. Nerchenko, V.F. Nikitin, E.S. Osadchaya, Yu.G. Phylippov és N.N. Smirnov, „Mathematical simulation for non-equilibrium droplet evaporation,” *Acta Astronautica*, p. 1360–1371, 2008.
- [14] R. S. Miller, K. Harstad and J. Bellan, "Evaluation of equilibrium and non-equilibrium evaporation models for many-droplet gas-liquid flow simulations," *International Journal of Multiphase Flow*, p. 1025–1055, 1998.
- [15] B. V. Librovich, A. F. Nowakowski, I. Chaer és S. Tassou, „Non-equilibrium gas-liquid transition model,” *Proceedings in Applied Mathematics and Mechanics* , pp. 29-30, 2007.
- [16] A. J. Marchese és F. L. Dryer, „The effect of liquid mass transport on the combustion and extinction of bicomponent droplets of methanol and water,” *Combust Flame*, pp. 104-122, 1996.
- [17] A. P. Kryukov, V. Y. Levashov és S. S. Sazhin, „Evaporation of diesel fuel droplets: kinetic versus hydrodynamic models,” *International Journal of Heat and Mass Transfer*, pp. 2541-2549, 2004.
- [18] M. A. Teixeira, O. Rodriguez, V. G. Mata és A. E. Rodrigues, „The diffusion of perfume mixtures and the odor performance,” *Chemical Engineering Science*, pp. 2570-2589, 2009.
- [19] D. Zudkevitch, A. K. S. Murthy és J. Gmehling, „Thermodynamics of reformulated automotive fuels,” *Hydrocarbon Process*, pp. 93-99, 1995.
- [20] I. Hatzioannidis, E. C. Voutsas, E. Lois és D. P. Tassios, „Measurement and prediction of Reid vapour pressure of gasoline in the presence of additives,” *Journal of Chemical & Engineering Data*, pp. 386-392, 1998.
- [21] W. L. H. Hallett és S. Beauchamp-Kiss, „Evaporation of single droplets of ethanol–fuel oil mixtures,” *Fuel*, pp. 2496-2504, 2010.
- [22] F. Eckert és A. Klamnt, „Fast solvent screening via quantum chemistry: COSMO-RS approach,” *AIChE Journal*, pp. 369-385, 2002.
- [23] B. Abramzon és W.A. Sirignano, „Approximate theory of a single droplet vaporization in a convective field: effects of variable properties, Stefan flow and

- transient liquid heating,” *2nd ASME/JSME Thermal Engineering Joint Conference*, pp. 11-18, 1987.
- [24] G. Godsave, „Studies of the combustion of drops in a fuel spray—the burning of single drops of fuel,” *Fourth Symposium (International) on Combustion*, p. 818–830, 1953.
- [25] D. Spalding, „The combustion of liquid fuels,” *Symposium (International) on Combustion*, p. 847–864, 1953.
- [26] C. Chauveau, M. Birouk és I. Gökalp, „An analysis of the d2-law departure during droplet evaporation in microgravity,” *International Journal of Multiphase Flow*, p. 734–74, 2011.
- [27] G. Faeth, „Current status of droplet and liquid combustion,” *Progress in Energy and Combustion Science*, p. 191–224, 1977.
- [28] R. B. Bird, W. E. Stewart és E. N. Lightfoot, *Transport phenomena*, New York: John Wiley & Sons, 2002.
- [29] N. A. Fuchs, *The mechanics of aerosols*, New York: Pergamon Press, 1964.
- [30] S. Rehfeldt és J. Stichlmair, „Measurement and prediction of multicomponent diffusion coefficients in four ternary liquid systems,” *Fluid Phase Equilibria*, pp. 1-14, 2010.
- [31] J. Kalkkinen, T. Vesala és M. Kulmala, „Binary droplet evaporation in the presence of an inert gas: An exact solution of the Maxwell-Stefan equations,” *International Communications in Heat and Mass Transfer*, p. 117–126, 1991.
- [32] F. R. Newbold és N. R. Amundson, „A model for evaporation of a multicomponent droplet,” *AIChE Journal*, pp. 22-30, 1973.
- [33] F. Eckert és A. Klamt, *COSMOtherm*, Version C2.1, Release 01.10, Leverkusen, Germany: COSMOlogic GmbH & Co., 2009.
- [34] F. H. Case, A. Chaka, J. D. Moore, R. D. Mountain, R. B. Ross, V. K. Shen és E. A. Stahlberg, „The sixth industrial fluid properties simulation challenge,” *Fluid Phase Equilibria*, pp. 1-3, 2011.
- [35] R. Ahlrichs, M. Bar, M. Haser, H. Horn és C. Kolmel, „Electronic structure calculations on workstation computers: The program system TURBOMOLE,” *Chemical Physics Letters*, pp. 165-169, 1989.

- [36] J. Argyelán, Transzportfolyamatok, Veszprém: Pannon Egyetemi Kiadó, 2009.
- [37] A. L. Biance, C. Clanet és D. Quere, „Leidenfrost drops,” *Physics of Fluids*, pp. 1632-1637, 2003.
- [38] J. A. Wesselingh és R. Krishna, Mass transfer in multicomponent mixtures, Delft: University Press, 2006.
- [39] L. Bogdanic, H. Auracher és F. Ziegler, „Two-phase structure above hot surfaces in jet impingement boiling,” *International Journal of Heat and Mass Transfer*, pp. 1019-1028, 2009.
- [40] W. J. Lyman, W. F. Reehl és D. H. Rosenblatt, Handbook of chemical property estimation methods, Washington DC: American Chemical Society, 1990.
- [41] R.C. Reid, J. M. Prausnitz és B. C. Poling, The properties of gases and liquids, New York: McGraw-Hill, 1987.
- [42] J. A. Riddick és W. B. Bunger, Organic solvents physical properties and methods of purification, New York: Wiley-Interscience, 1970.
- [43] T. R. Center, „TRCVP Vapour Pressure Database Version 1998-1P,” Texas A&M University College Station TX, Texas, 1998.
- [44] D. Bothe, „On the Maxwell-Stefan Approach to Multicomponent Diffusion,” *Progress in Nonlinear Differential Equations and Their Applications*, pp. 81-93, 2011.
- [45] IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Occupational exposures in petroleum refining; crude oil and major petroleum fuels, Lyon: World Health Organization, 1989.
- [46] „National Institute of Standards and Technology,” Standard Reference Database 69 NIST Chemistry WebBook.
- [47] „Determination of the potential property ranges of mid-level ethanol blends,” American Petroleum Institute, Washington DC, 2010.

Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozom témavezetőimnek, dr. Dallos Andrásnak és Járvás Gábornak a munkám során nyújtott sok segítségért, valamint szeretném megköszönni a Pannon Egyetem Fizikai Kémia Intézeti Tanszékén kutatómunkát végző munkatársaimnak, barátaimnak az inspiráló légkört, melyben munkámat végezhettem.

A dolgozat a Magyar Állam és az Európai Unió, valamint az Ipar a Veszprémi Mérnökképzésért Alapítvány támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg a TÁMOP-4.2.1/B-09/1/KONV-2010-0003 és a TÁMOP-4.2.2/B-10/1-2010-0025 projektek keretében.