

Pannon Egyetem

Kémia Intézet/Fizikai Kémia Intézeti Tanszék

Vegyésszmérnöki mesterszak

DIPLOMADOLGOZAT

Bioetanolt tartalmazó üzemanyagcsepp
párolgásának modellezése

Evaporation of multicomponent mixtures

Kontos János

Vegyésszmérnök MSc hallgató

Témavezetők:

Dr. Dallos András

Dr. Járvás Gábor

Veszprém

2014

Diplomamunka feladat vegyészmérnöki mesterszak	
Szakirány:	Folyamatmérnöki
Diplomamunka címe:	Bioetanolt tartalmazó üzemanyagcsepp párolgásának modellezése
Diplomamunka kidolgozásának helye:	Fizikai Kémia Intézeti Tanszék
Témavezető neve, beosztása:	Dr. Dallos András, egyetemi docens Dr. Járvás Gábor, tudományos munkatárs
Feladat részletezése (speciális követelmények, határidők): A bioetanol fontos alternatív energiaforrás, ezért a bioetanolt tartalmazó elegyek termodinamikai tulajdonságainak megismerése igen nagy jelentőséggel bír. Az EU 2009/28/EK irányelvnek megfelelően az üzemanyagoknak 2020-ig legalább 10% bioeredetű komponenst kell tartalmazniuk. A motorbenzin-bioetanol rendszer fizikai-kémiai szempontból változó összetételű reális többkomponensű elegynek tekinthető, amely modellezésével és párolgási jellemzőinek előreszámításával az idő- és költségigényes kísérleti munka mennyisége csökkenthető. A hallgató feladata egy olyan többkomponensű folyadékelegy párolgását leíró modell létrehozása, amely képes nem izoterm körülmények között is figyelembe venni a folyadékfázis reális viselkedését, és az egyes komponensek egymásra gyakorolt hatását a párolgás folyamata során. A cseppből távozó anyag mennyiségének, illetve a csepp hőmérsékletének számításához a COMSOL Multiphysics program, míg a folyadékfázis reális leírására a COSMOtherm programcsomag áll rendelkezésre. A diplomamunka kidolgozása során az alábbi feladatokat kell elvégezni: • A témához kapcsolódó szakirodalom részletes áttekintése • Az alkalmazandó kereskedelmi programok megismerése • Biomassza eredetű komponenseket is tartalmazó üzemanyag-csepp párolgási modelljének kidolgozása • Bioetanolt tartalmazó üzemanyag-csepp párolgását szimuláló, külső eljárásokkal is kommunikálni képes számítógépes program forráskódjának elkészítése MATLAB programozási nyelven, • Az elkészült modell és szimulációs szoftver validálása mérési eredmények felhasználásával	
Dátum: 2014. május 16.	
Témavezető aláírása	Intézeti tanszékvezető aláírása

Thesis Work for Chemical Engineer MSc	
Specialization:	Process Design
Title of the thesis:	Evaporation of multicomponent mixtures
Department:	Department of Physical Chemistry
Supervisor name, position:	Dr. András Dallos, associate professor Dr. Gábor Járvas, research fellow
Project description (special requirements, deadline): Currently, bio-ethanol is one of the most important alternative energy sources; therefore, the investigation of such systems is very important. According to the EU 2009/28/EK directive, fuels must contain at least 10% compounds from renewable source until 2020. From the viewpoint of physical chemistry, bioethanol blended gasoline systems are strongly non-ideal multicomponent mixtures. Due to the difference in the relative volatility of compounds, these systems are quite complex but can be investigated by modelling and simulation. The purpose of this diploma work is to develop a model, which can be used to simulate the non-isothermal evaporation of multicomponent real mixtures assuming non-ideal liquid phase. For the calculation of the mass lost by evaporation COMSOL Multiphysics suite can be used while COSMOtherm can be applied to describe the interactions between molecules in the liquid phase (non-ideal behaviour). During the two semesters, student should focuses on the following main topics: • Review the related literature background • Learning the usage of the commercial available software packages • Development of the evaporation model suitable for simulation of the evaporation of bioethanol blended gasoline • Configure the interface between different applications in MATLAB environment • Validation of the resulted model and simulation software using experimental data	
Date: 16/05/2014	
Signature of supervisor	Signature of head of department

Alulírott Kontos János diplomázó hallgató, kijelentem, hogy a diplomadolgozatot a Pannon Egyetem Mérnöki Karán/a Kémia Intézetében/ Fizikai Kémia Intézeti Tanszékén készítettem a vegyészmérnöki mesterszak (M. Sc. in Chemical Engineering) diploma megszerzése érdekében.

Kijelentem, hogy a diplomadolgozatban foglaltak saját munkám eredményei, és csak a megadott forrásokat (szakirodalom, eszközök, stb.) használtam fel.

Tudomásul veszem, hogy a diplomadolgozatban foglalt eredményeket a Pannon Egyetem, valamint a feladatot kiíró szervezeti egység saját céljaira szabadon felhasználhatja.

Veszprém, 2014. május 16.

hallgató aláírása

Alulírott dr. Dallos András témavezető kijelentem, hogy a diplomadolgozatot Kontos János a Pannon Egyetem Mérnöki Karán/a Kémia Intézetében/ Fizikai Kémia Intézeti Tanszékén készítette a vegyészmérnöki mesterszak (M. Sc. in Chemical Engineering) diploma megszerzése érdekében.

Kijelentem, hogy a diplomadolgozat védésre bocsátását engedélyezem.

Veszprém, 2014. május 16.

témavezető aláírása

Tartalmi összefoglaló

A bioetanol napjaink egyik legnagyobb mennyiségben előállított megújítható energiaforrása. Az EU 2009/28/EK irányelv 2020-ig 10% bio-komponens bekeverését írja elő az üzemanyagokba 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, mely 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 paramétereinek (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 végelemek módszerén alapszik.

A 0,1 μm -nél kisebb átmérőjű cseppek párolgása esetén - a csepp görbült geometriája miatt - a párolgó anyagok gőznyomását a Kelvin-egyenlet szerint kell számítani. A Kelvin-összefüggés a csepp átmérője mellett a komponensek folyadék-gáz határfelületi feszültség értékeit is figyelembe veszi. Mivel a csepp párolgása nem izoterm folyamat, ezért figyelembe kell vennünk a felületi feszültség hőmérsékletfüggését is. Ezért a csepp párolgási modellhez kapcsolódóan kifejlesztettem egy olyan módszert, mely csupán a molekulaszerkezet felhasználásával képes - az adott molekulára jellemző illesztendő paraméterek nélkül - a felületi feszültség becslésére különböző hőmérsékleten. A létrehozott becslőmódszer a molekulák felületi töltés-sűrűség eloszlását jellemző paraméterek (COSMO-RS σ -momentumok mint molekuláris jellemzők) és a hőmérséklet felhasználásával képes a felületi feszültség értékének pontos becslésére.

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.

A kutatás a TÁMOP 4.2.4.A/2-11-1-2012-0001 azonosító számú „Nemzet Kiválóság Program - Hazai hallgatói, illetve kutatói személyi támogatást biztosító rendszer kidolgozása és működtetése konvergencia program” című kiemelt projekt keretében zajlott. A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg.

Kulcsszavak: motorbenzin, CFD, COSMO-RS, felületi feszültség, mesterséges neurális hálózat,

Absctract

Currently, bio-ethanol is one of the most important alternative energy sources; therefore, the investigation of such systems is very important. According to the EU 2009/28/EK directive, fuels must contain at least 10% compounds from renewable source until 2020. From the viewpoint of physical chemistry, bioethanol blended gasoline systems are strongly non-ideal multicomponent mixtures. Due to the difference in the relative volatility of compounds, these systems are quite complex but can be investigated by modelling and simulation. The purpose of this diploma work is to develop a model, which can be used to simulate the non-isothermal evaporation of multicomponent real mixtures assuming non-ideal liquid phase. For the calculation of the mass lost by evaporation COMSOL Multiphysics suite can be used while COSMOtherm can be applied to describe the interactions between molecules in the liquid phase (non-ideal behavior).

In case of evaporation of droplets with a diameter of less than 0.1 μm (because of the curved geometry) the vapor pressure of the components can be calculated by the Kelvin equation. One of the most important input parameter of the Kelvin equation is the temperature-dependent surface tension. A thermodynamic method was developed for the estimation of surface tension at different temperature by using only molecular structure. Inputs of the developed method are only the COSMO-RS moments as molecular descriptor and the temperature.

The model of droplet evaporation was validated by experimentally determined data. As a result of validation process it was stated that the model is able to calculate the evaporation of multicomponent droplets. The model was used for calculation of bioethanol-fuel systems. The results of these calculations were in good agreement with the experimental findings.

This research was realized in the frame of TÁMOP 4.2.4. A/2-11-1-2012-0001 „National Excellence Program – Elaborating and operating an inland student and researcher personal support system” The project was subsidized by the European Union and co-financed by the European Social Fund.

Keywords: *fuel, CFD, COSMO-RS, surface tension, artificial neural network*

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	1
2. Irodalmi összefoglaló	2
2.1 A csepp-párolgás	2
2.2 A gáz-folyadék határfelületi feszültség	7
2.2 COSMO-RS elmélet és a σ -momentumok	9
3. A kidolgozott modellek bemutatása	16
3.1 Felületi feszültség becslésére szolgáló módszer	16
3.1.1 A bemeneti adatbázis létrehozása	16
3.1.2 Többváltozós lineáris regresszió	18
3.1.3 Mesterséges neurális hálózatok	20
3.2 Csepp párolgási modell	26
3.2.1 Folyadékfázis reális leírása	27
3.2.2 A csepp párolgási tömeg-fluxusának számítása	28
3.2.3 A csepp hőmérsékletének kiszámítása	31
3.2.4 Modell validálás	36
4. Eredmények	37
4.1 Felületi feszültség becslésére szolgáló módszer eredményei	37
4.1.1 Többváltozós lineáris regresszió	37
4.1.2 Mesterséges neurális hálózatok	40
4.2 Csepp-párolgási eredmények	45
4.2.1 Validálási eredmények	47
4.2.2 Az etanollal kevert benzincseppek vizsgálata	55
5. Összefoglalás	63
Irodalomjegyzék	65
Köszönetnyilvánítás	73

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 írására alkalmas egyszerű összefüggések már a XIX. század közepe óta ismertek, viszont a folyamatok hátterének 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 kisméretű ($0,1 \mu\text{m}$ kisebb átmérőjű) cseppek esetén az anyagok gőznyomása megnő a csepp görbült geometriája miatt. Ennek a változásának a leírására a Kelvin-egyenlet használható. A Kelvin-egyenletben szereplő gáz-folyadék határfelületi feszültség így jelentősen befolyásolja az anyagok gőznyomás értékeit kisméretű cseppek esetén, ezáltal meghatározza a párolgás teljes folyamatát. Ezért a csepp párolgási modellhez kapcsolódó hőmérsékletfüggő gáz-folyadék határfelületi feszültség becslésére szolgáló módszert is dolgoztam ki.

A kifejlesztett hőmérsékletfüggő gáz-folyadék határfelületi feszültség becslésére szolgáló módszer más területeken is jól alkalmazható. A különböző folyadékok heterogén katalizátorként történő használata során a szilárd hordozó és a folyadék közötti kapcsolat kialakításának tervezésekor elengedhetetlen a felületi feszültségek pontos ismerete. A vegyipari berendezések (rektifikáló kolonnák, extrakciós oszlopok)

tervezésekor és méretezésekor nagy szükség van a különféle folyadékok gáz-folyadék határfelületi értékeinek meghatározására

A csepp-párolgás jelenségének 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

Az irodalmi összefoglaló első részében a csepp-párolgáshoz kapcsolódó szakirodalom kerül bemutatásra. Ezt követően a kifejlesztett csepp-párolgási folyamat leírásához kapcsolódó gáz-folyadék határfelületi feszültség becslésére létrehozott módszer elméleti alapjait mutatom be. Az irodalmi összefoglaló utolsó részében a folyadék fázis reális leírására, illetve a gáz-folyadék határfelületi feszültség becslésének alapjául szolgáló COSMO-RS elméletet foglalom össze.

2.1 A csepp-párolgás

A csepp-párolgás folyamatának fontosságát mutatja a témához kapcsolódó nagyszámú folyóiratcikk és publikáció. A különböző megközelítéseket több szempont szerint csoportosíthatjuk. A vizsgált csepp geometriája és az áramlási viszonyok alapján megkülönböztethetünk lebegtetett [1-3] és nyugvó cseppeket [4-6]. A folyadékfázis összetétele szerint beszélhetünk egykomponensű [1, 2, 7] és többkomponensű [8-10] 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 benzin 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.

A 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 felületén indukálódó tömeg-fluxus) 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 felületén indukálódó tömeg-fluxus 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. egyenlet) felhasználva a diffúziós áramsűrűséget 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. egyenletbe, 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. egyenlet) 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 fontos [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 kereszthatásokat 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 folyadék-csepp párolgásának leírására, nagy érdeklődésre tarthat számot a gyógyszeriparban, olajiparban, természetvédelemben és a motortervezés folyamatában is.

2.2 A gáz-folyadék határfelületi feszültség

A gáz-folyadék határfelületi feszültség (γ) a folyadékok jellemző tulajdonsága, mely hatására a folyadék minden esetben igyekszik a minimális felszín biztosító formát felvenni. Ennek oka, hogy a folyadék felszínén elhelyezkedő molekulákra ható erők eredője a folyadékfázis belseje felé mutat. A felületi feszültség definíció szerint az az energia mely ahhoz szükséges, hogy a folyadék felületét egységnyivel megváltoztassuk [33]. A folyadékok felületi feszültsége a hőmérséklet növekedésével csökken. A változás leírására az Eötvös Lóránдрól elnevezett Eötvös-szabály használható. A gáz-folyadék határfelülethez kapcsolódó jelenségek száma igen nagy. Többek között ide tartozik a lótosz-effektus és a különféle kapilláris jelenségek is. A felületi feszültség jelentőségét jól mutatja, hogy 2012-ben sikerült elsőként egy vízcseppet kettévágni [34] hidrofób késsel.

A gőz-folyadék határfelületi feszültség kísérleti meghatározására számos módszer alkalmazható. A mérési eljárások egy része a felületi feszültséggel kapcsolatban álló jelenségekre (kapilláris emelkedésre és süllyedésre, a folyadék-csepp alakjának változása) van visszavezetve, míg más módszerek közvetlenül képesek mérni a felületi feszültséget (kiszakításos módszer). A gáz-folyadék határfelületi feszültség fontosságát mutatja, hogy jelenleg is folynak fejlesztések az újabb mérési eljárás kidolgozására [35]. A mérési módszerek nagy számával ellentétben, a gáz-folyadék határfelületi feszültség becslésére csupán korlátozott számú eljárás áll rendelkezésünkre [36]. Ping Le és munkatársai [37] által közölt csoportadalekos becslőmódszer a megfelelő állapotok

tételén alapszik. A módszer telített, telítetlen, gyűrűs és aromás illetve oxigént tartalmazó szénhidrogének esetén alkalmazható. Hátránya, hogy a becslésre szolgáló összefüggések bemenő paraméterei között szerepel a kísérletileg meghatározott normális forráspont. Abbas és Nordholm [38] munkájukban egy általánosított van der Waals elméleten alapuló becslőmódszert mutatnak be. Sajnos csak egy vegyületcsalád (hidrogén halogenidek) esetén alkalmazható az eljárás. Romero-Martinez és munkatársai [39] által létrehozott modell egyenes láncú és elágazásos láncú szénhidrogének hőmérsékletfüggő gáz-folyadék határfelületi feszültségének becslésére használható. A módszer bemenő paraméterei között szerepel az adott szénatom számhoz tartozó alkán felületi feszültségének értéke, mely csökkenti a modell széleskörű alkalmazhatóságát.

A mérnöki gyakorlatban legelterjedtebb gáz-folyadék határfelületi feszültség becslésére szolgáló eljárás a MacLeod-Sugden módszer és a Grain módszer. Az eredetileg MacLeod [40] által kifejlesztett empirikus becslőmódszer a gáz-folyadék határfelületi feszültség és a folyadékfázis sűrűsége között teremt kapcsolatot. Később Sugden [41] rámutatott arra, hogy az a MacLeod által felállított empirikus egyenletben szereplő konstansokat összevonva megkaphatjuk az ún. parachort értéket. A parachor egy adott anyagra jellemző paraméter, kapcsolatot teremt a folyadék felületi feszültsége, sűrűsége és molekulatömege között. A Grain módszer [36] hasonló a Ping Le és munkatársai által közölt módszerhez, ugyanis ebben az esetben is szükség van kísérletileg meghatározott bemeneti paraméterre (normális forráspont). Látható, hogy a gáz-folyadék határfelületi feszültség becslésére szolgáló becslőmódszerek kis száma mellett sokszor problémát jelent az adott anyagra jellemző, kísérletileg meghatározandó paraméterek hiánya.

Az általam létrehozott becslőmódszer az adott molekulákra jellemző σ -momentumok felhasználásával képes a hőmérsékletfüggő gőz-folyadék határfelületi feszültség becslésére. Azokat a regressziós modelleket, melyek egy molekuláris és egy makroszkópikus tulajdonság között teremtenek kapcsolatot ún. QSPR (Quantitative structure–property relationship) modelleknek nevezzük. Gardas és munkatársai [42] szobahőmérsékletű ionos folyadékok gáz-folyadék határfelületi feszültségének becslésére hoztak létre lineáris QSPR modellt. A módszer bemenő paraméterei az adott anyagra jellemző parachor értékek. A módszer széleskörű alkalmazhatóságának határt szab, hogy a parachor számítása során szükségünk van az ionos-folyadék adott

hőmérsékleten kísérletileg meghatározott sűrűségére. A Kajeh és munkatársai [43] által létrehozott nem-lineáris QSPR modell, a szerzők által definiált molekuláris tulajdonságok és különböző szerves hűtőközegek gáz-folyadék határfelületi feszültsége között teremt kapcsolatot fuzzy modellek felhasználásával.

Látható, hogy egy olyan becslőmódszer, mely pusztán molekuláris jellemzőket felhasználva képes hőmérsékletfüggő gőz-folyadék határfelületi feszültség becslésére nagy érdeklődésére tarthat számot.

2.2 COSMO-RS elmélet és a σ -momentumok

A különböző makroszkópikus jellemzők (ide tartozik a gáz-folyadék határfelületi feszültség is) becslése mikroszkópikus, vagyis molekuláris tulajdonságok felhasználásával igen összetett. Az elemek (molekulák) egyéni tulajdonságai mellett szükségünk van a közöttük kialakuló kapcsolatok modelljére is. Ezen információk birtokában vagyunk képesek a molekuláris jellemzőket egy mérhető, szabad szemmel is jól látható jelenség leírására felhasználni. Többféle megközelítés lehetséges, melyek közül a legfontosabbak a következőkben bemutatásra kerülnek.

A molekulák tisztán kvantumkémiai leírása szerint 0 K hőmérsékleten a részecske teljesen izolált a környezetétől [44]. A módszer hátránya, hogy a molekulák közötti kapcsolatokat nem tudja figyelembe venni. Jól használható ideális gázfázisbeli viselkedés meghatározására.

Az empirikus vagy félempirikus módszerek közé tartoznak az ún. csoportadalékos módszerek. Ekkor a molekulát felbontjuk kisebb csoportokra és az egyes csoportokhoz tartozó értékeket egy előzőleg meghatározott összefüggésbe helyettesítjük be, mely segítségével megkapjuk a kívánt jellemző becsült értékét. Egyszerűbb molekulák esetén (pl. alkánok, alkének) igen könnyen és gyorsan használható módszerek, melyeknek becslési pontossága szűkebb vegyületcsoportok esetén igen nagy lehet. Hátránya, hogy a bonyolultabb atomcsoportok esetén nem mindig áll rendelkezésünkre az adalék értéke, így ezekben az esetekben ezt a módszert sajnos nem tudjuk a csoportok közötti kölcsönhatásokat figyelembe vételére alkalmazni.

A mérnöki gyakorlatban sokszor előforduló folyadékelegyek, illetve oldatok fizikai-kémiai tulajdonságainak számítása még összetettebb feladat. Az ún. explicit modellezési technikák közül legszélesebb körben a Monte Carlo szimuláció és a Molekula Dinamika

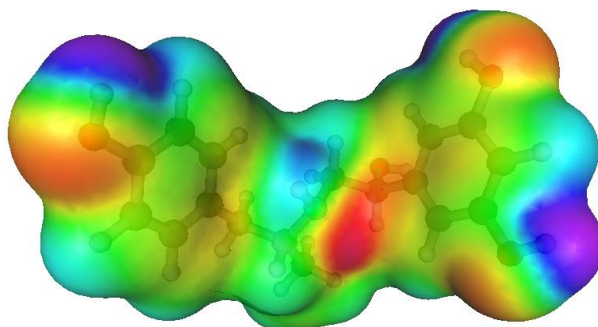
(MD) alkalmazható. Ezen folyamatok során adott számú részecske mozgását és az elemek között kialakuló kölcsönhatásokat követjük figyelemmel. Az eredményt valamilyen termodinamikai átlagolás segítségével kaphatjuk meg. Mivel az egyes molekulák mozgását külön-külön számítjuk, így a módszer számításigénye igen nagy. Az eredményt jelentősen befolyásolja a molekulák leírásának módja (pl. merev töltött gömb).

A Molekula Dinamika és a Monte Carlo szimulációval ellentétben léteznek implicit megközelítések melyek nem a molekulák közötti kölcsönhatásokat, hanem a molekula és egy folytonos tömbfázis között fellépő elektrosztatikus hatásokat veszik figyelembe. Legegyszerűbben úgy lehet elképzelni, hogy a molekulát egy - a folytonos közegben kialakított - üregbe helyezzük. Ez az eset a valóságban nem fordulhat elő, viszont nagyon jól képes visszaadni azt az állapotot, amikor a molekulát számos más molekula veszi körül. Ezeket a megközelítéseket dielektromos oldhatósági modelleknek (CSMs) nevezzük.

Az egyik legelterjedtebb CSMs modell az 1993-ben Klamt és Schüürmann [45] által kifejlesztett kvantumkémiái COSMO (Conductor-like Screening Model) elmélet. A COSMO elmélet szerint a molekulát egy - az alakját követő - szigetelő tömbfázissal (dielektrikum) határolt üregbe helyezzük. A legtöbb CSMs modell esetén csak a molekula töltéeloszlását (dipólus momentumait) tudjuk számítani. Sajnos a COSMO-nak is - mint az összes többi CSMs modellnek - vannak hátrányai, melyek korlátot szabnak alkalmazhatóságának. A módszer nem alkalmas elegyek és oldatok tulajdonságainak számítására. A molekula felületi töltéssűrűségnek meghatározásának alapjául klasszikus elektrosztatikus összefüggések (pontoszerű töltés) szolgáltak, ugyanakkor a molekula és az őt körülvevő dielektrikum között egy erősen nem-lineáris kapcsolat alakul ki. A CSMs modellek kizárólag egyszerűbb molekulák (pl. alkánok, víz) tulajdonságainak becslésére használhatók jól [46].

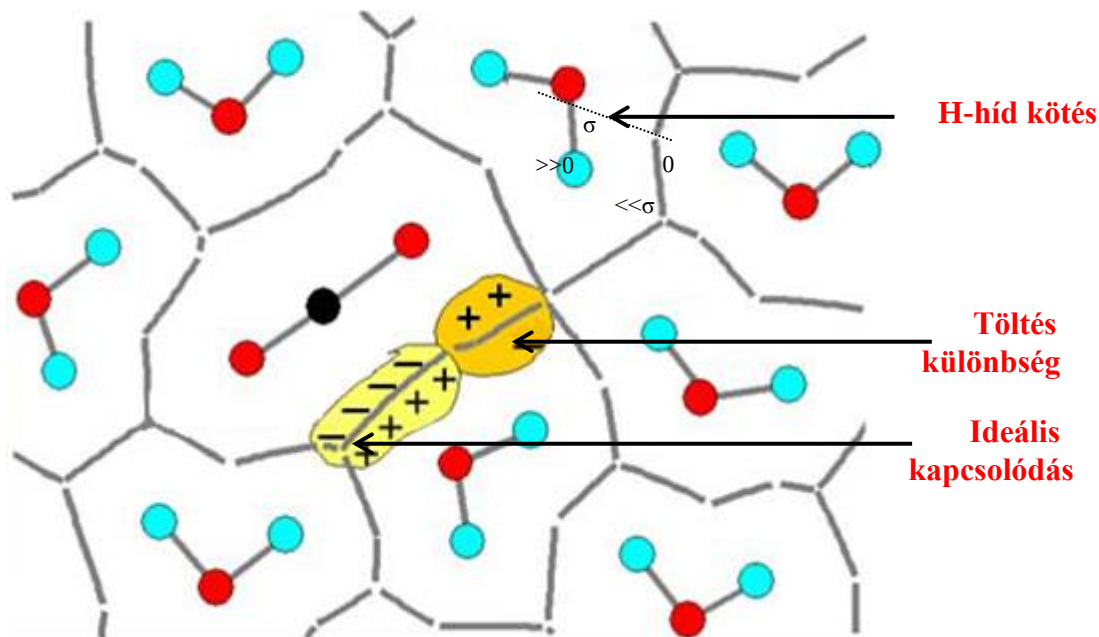
Szükség volt egy olyan megközelítésre, mely komplex molekulák és többkomponensű elegyek tulajdonságainak becslésére is használható. A probléma megoldására 1995-ben Klamt [47] kidolgozta a COSMO-RS elméletet (Conductor-like Screening Model for Real Solvents). A COSMO-RS egy fizikai modell, mely a különböző felületi töltéssűrűségű (σ -felület) molekulák kölcsönhatásait használja fel termodinamikai tulajdonságok meghatározására. Az *1. ábrán* egy molekula σ -felület

látható. A σ -felület alkalmas a molekulák egyes részeinek kvalitatív elemzésére. Többféle dolog leolvasható: megfigyelhetők a molekula pozitív és negatív részei (piros és kék színek), a hidrogénhíd kötésre hajlamos részek (H-híd akceptorok a molekula erősen negatív részei, H-híd donorok erősen pozitív részei), illetve a molekula hidrofób és hidrofil részei.



1. ábra: Egy molekula (Stavudine) σ -felülete

A COSMO-RS elmélet alapja, hogy a vizsgálat tárgyát képező molekulák felületi töltéssűrűség eloszlása ismert. Mindegyik molekula felülete tökéletesen illeszkedik egy másik molekula felületéhez, ennek következtében a COSMO-RS elmélet csak páros kölcsönhatásokat tud figyelembe venni. A teljes COSMO-RS érintkezési energia (E_{total}) három fő részből tevődik össze [46]. A különböző jelenségek bemutatása a 2. ábrán látható.



2. ábra: A teljes COSMO-RS érintkezési energiát (E_{total}) befolyásoló jelenségek bemutatása [46] (A van der Waals kölcsönhatások nincsenek ábrázolva)

Abban az esetben, ha az érintkező felületek töltésének (σ , σ') eredője nem nulla, akkor a lokális töltéskülönbség az 6. *egyenlet* segítségével írható le:

$$E_{\text{misfit}}(\sigma, \sigma') = a_{\text{eff}} \frac{\alpha'}{2} (\sigma + \sigma')^2 \quad (6)$$

ahol α_{eff} az érintkezési tényező a két felületegység között, illetve α' egy illesztendő paraméter. Az E_{misfit} lényegében az érintkező felületelemek közötti eltérő töltésmennyiség miatt kialakuló elektrosztatikus kölcsönhatás miatt jön létre. Abban az esetben, ha az érintkező felületelemek felületi töltéssűrűsége között szélsőségesen nagy különbség van ($0 \ll \sigma$ felületelem lesz a H-híd akceptor, míg a $0 \gg \sigma$ felületelem a H-híd donor szerepet fogja felvenni), akkor a létrejövő H-híd kötés a 7. *egyenlet* szerint számolható:

$$E_{\text{HB}} = a_{\text{eff}} C_{\text{HB}} \min \left[0; \min(0; \sigma_{\text{donor}} + \sigma_{\text{HB}}) \max(0; \sigma_{\text{akceptor}} + \sigma_{\text{HB}}) \right] \quad (7)$$

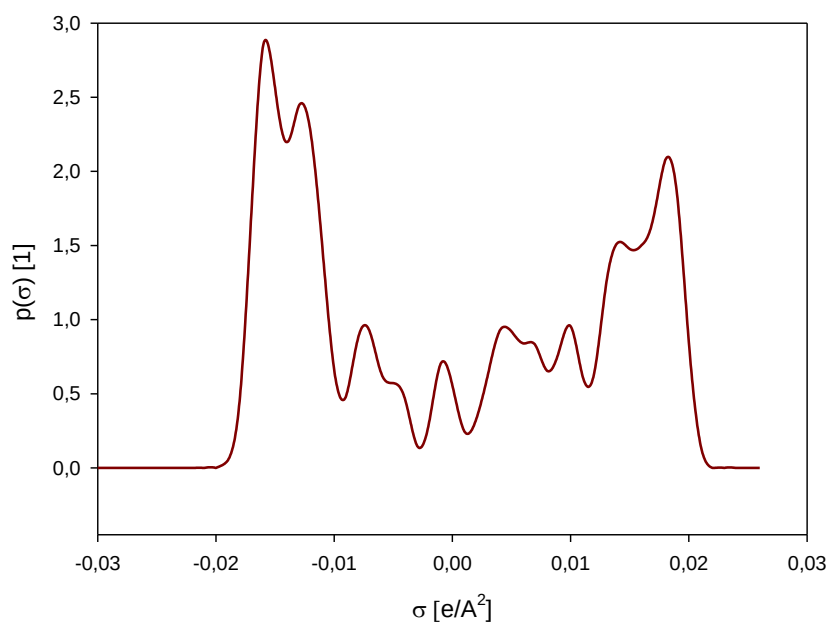
ahol C_{HB} és σ_{HB} illesztendő paraméterek. Az E_{total} értékét befolyásoló tényezők közül az utolsó, a molekulák között kialakuló van der Waals erő (8. *egyenlet*):

$$E_{\text{vdW}} = a_{\text{eff}} (\tau_{\text{vdW}} + \tau_{\text{vdW}}') \quad (8)$$

ahol τ_{vdW} és τ_{vdW}' elemekre jellemző illesztendő paraméterek. Ezek alapján E_{total} értéke a 9. *egyenlet* felhasználásával számítható:

$$E_{\text{total}}(\sigma, \sigma') = E_{\text{misfit}}(\sigma, \sigma') + E_{\text{HB}} + E_{\text{vdW}} \quad (9)$$

Az eddig bemutatott egyenletek, mind a mikroszkópikus rendszerre (molekulák) voltak felírva. Ahhoz, hogy ez az információ a makroszkópikus szintre jusson, Klamt és munkatársai [48] a statisztikus termodinamikát hívták segítségül. Ehhez szükséges az ún. σ -profil fogalmának bevezetése. A σ -profil nem más, mint a kvantumkémiai COSMO számítás során meghatározott egységnyi felületre jutó töltés mennyiségének (E_{total}) és az adott töltéssel rendelkező egységnyi felületelemek számának összefüggése. A 3. ábrán a víz σ -profilja látható.



3. ábra: A víz σ -profilja

Megfigyelhető, hogy a görbe nagyon hasonló egy sűrűségfüggvényhez, azzal a kivétellel, hogy a görbe alatti terület nincs normálva. Ennek következménye, hogy kisebb molekulák esetén a σ -profil alatti terület kisebb, mint nagyobb molekulák esetén. A σ -profil matematikai jellemzésére az ún. σ -momentumok szolgálnak. Összesen 15 darab σ -momentumot definiáltak, melyek együttesen megfelelő módon írják le egy adott anyag σ -profilját [46]. A σ -momentumok három fő csoportba sorolhatóak: az első hét darab, a vegyület általános tulajdonságairól ad felvilágosítást (M_0 , M_1 , M_2 , M_3 , M_4 , M_5 , M_6), a következő 4 momentum, a H-híd kötés befogadására való hajlandóságot mutatja (HB_{acc1} , HB_{acc2} , HB_{acc3} , HB_{acc4}), az utolsó 4, pedig a H-híd kötés kezdeményezésére való hajlandóságról ad felvilágosítást (HB_{don1} , HB_{don2} , HB_{don3} , HB_{don4}). A momentumok között vannak, melyek valós fizikai jelentéssel bírnak, míg a többi momentumnak csupán matematikai jelentősége van [46]. Az M_0 momentum a molekula teljes felületének nagysága, az M_1 a molekula teljes COSMO polarizációs töltése, M_2 a molekula teljes COSMO elektrosztatikus kölcsönhatási energiája, M_3 a σ -profil forma mutatószáma, a HB_{acc3} , illetve HB_{don3} a molekula H-híd kötésre való hajlandóságát mutatja.

A σ -momentumok egyik lehetséges alkalmazása szerint feltételezzük azt, hogy a σ -momentumok és a becsülni kívánt fizikai-kémiai tulajdonság között lineáris kapcsolat

van. Az 10. egyenlet egy általánosan felírható összefüggés, mellyel képesek vagyunk egy tetszőleges tulajdonság (P) becslésére σ -momentumok felhasználásával:

$$P = C_0 + C_1 \cdot M_0 + C_2 \cdot M_1 + C_3 \cdot M_2 + C_4 \cdot M_3 + C_5 \cdot M_4 + C_6 \cdot M_5 + C_7 \cdot M_6 + C_8 \cdot M_{Hbacc1} + C_9 \cdot M_{Hbacc2} + C_{10} \cdot M_{Hbacc3} + C_{11} \cdot M_{Hbacc4} + C_{12} \cdot M_{Hbdon1} + C_{13} \cdot M_{Hbdon2} + C_{14} \cdot M_{Hbdon3} + C_{15} \cdot M_{Hbdon4} \quad (10)$$

ahol $C_0, C_1, C_2 \dots C_{15}$ egy adott fizikai-kémiai tulajdonságra jellemző illesztendő paraméterek. A σ -momentumok korrelációs egyenletekben történő felhasználására számos szakirodalmi példa található. Mehler és munkatársai [49] a σ -momentumok lineáris kombinációját felhasználva becsülték meg különböző komponensek atkív szénen történő adszorpciós tulajdonságait. Winget és munkatársai [50] szintén adszorpciós tulajdonságok becslésére használták σ -momentumokat, ugyanakkor ebben az esetben adszorbensként különböző összetételű talajmintákat használtak.

A COSMO-RS számítás további lépéseiben feltételezzük, hogy az elegy minden egyes komponensének ismert a σ -profilja, vagyis kvantumkémiai COSMO számítást végeztünk az adott molekulára.

Többkomponensű elegyek esetén az egyik legfontosabb termodinamikai tulajdonság a komponensek kémiai potenciálja (μ_s). A COSMO-RS elmélet szerint az érintkező molekulák kémiai potenciálja egy adott felületegységen a 11. egyenlet szerint számítható:

$$\mu_s(\sigma) = -kT \ln \int p_s(\sigma') \exp \left[-\frac{E_{total}(\sigma, \sigma') - \mu_s(\sigma')}{kT} \right] d\sigma' \quad (6)$$

ahol k a Boltzmann-állandó, T a hőmérséklet, $p_s(\sigma')$ a σ -profil. Látható, hogy μ_s mind a két oldalon szerepel, ezért az egyenlet megoldása csak egy iterációs ciklus segítségével lehetséges. A 12. egyenlet felhasználásával számítani tudjuk X komponens kémiai potenciálját az S rendszerben:

$$\mu_s^X = \int p^X(\sigma) \mu_s(\sigma) d\sigma + \mu_{C,S}^X \quad (12)$$

ahol $p^X(\sigma)$ az elegy σ -profilja, $\mu_{C,S}^X$ az adott rendszerre jellemző kombinációs tag, mely figyelembe veszi a molekulák méretének és alakjának eltérését. A kémiai potenciál ismeretében már számos termodinamikai tulajdonság számítható (fázisegyensúlyi jellemzők, sűrűség, gőznyomás stb.). Az egyik legfontosabb

elegytulajdonság, a komponensek aktivitási tényezője a 13. egyenlet segítségével számítható az egyes komponensek kémiai potenciáljának ismeretében:

$$\gamma_s^x = \exp \frac{\mu_s^x - \mu_x^x}{kT} \quad (13)$$

Látható, hogy a kvantumkémiai COSMO számítására épülő COSMO-RS elmélet segítségével számos termodinamikai tulajdonság becsülhető [51].

A COSMO-RS elmélethez kapcsolódó szakirodalmak nagy száma ellenére, az elmélet pontos alapjai nincsenek megfelelően közölve [52]. Ennek oka, hogy a kereskedelmi forgalomban megvásárolható szoftver (COSMOtherm) épül rá, melynek fejlesztői között Klamt és munkatársai is szerepelnek.

3. A kidolgozott modellek bemutatása

A kifejlesztett modellek bemutatása során elsőként a hőmérsékletfüggő gáz-folyadék határfelületi feszültség becslésére szolgáló modellt, majd a csepp-párolgási modellt mutatom be.

3.1 Felületi feszültség becslésére szolgáló módszer

Célom egy olyan hőmérsékletfüggő gáz-folyadék határfelületi feszültség becslésére szolgáló becslőmódszer (QSPR modell) kidolgozása volt, melynek bemenő paraméterei csupán az adott molekula szerkezetére jellemző paraméterek (σ -momentumok), és a hőmérséklet. Első lépésben a szakirodalom kritikus áttekintésével létrehoztam egy adatbázist, mely 178 vegyület gáz-folyadék határfelületi feszültség értékeit tartalmazza különböző hőmérsékleteken. A becslőmódszer kidolgozásának következő lépésében kémiai rajzolóprogramok felhasználásával létrehoztam az adatbázisban szereplő molekulák szerkezetét. Ezt követően kvantumkémiai COSMO számítást végeztem, melynek eredményeként megkaptam a molekulák σ -momentumjait.

Első megközelítésként lineáris kapcsolatot tételeztem fel a σ -momentumok, illetve a hőmérséklet és a gáz-folyadék határfelületi feszültség között. Mivel igen sokváltozós szélsőérték keresési feladat jött létre, ezért többfajta minimukeresési eljárást is megvizsgáltam. A fejlesztendő becslőmódszer pontosságát tovább növeltem egy nem-lineáris modellezési technika, a mesterséges neurális hálózat (ANN) alkalmazásával. A neurális hálózat optimálása során megvizsgáltam a neuronok átviteli függvényének, a neuronok és a rejtett rétegek számának hatását a kialakított becslőmódszer pontosságára. Emelett kiválasztottam a neurális hálózat tanítására alkalmas algoritmust.

3.1.1 A bemeneti adatbázis létrehozása

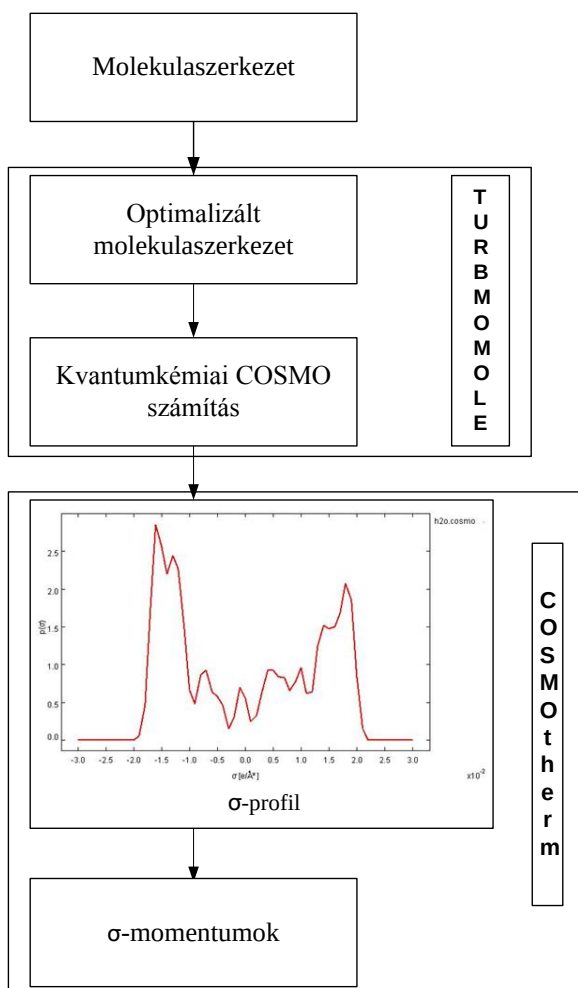
Számos szakirodalmi cikk tartalmaz kísérletileg meghatározott gőz-folyadék határfelületi feszültség értékeket. Ugyanakkor legtöbbször csak egyetlen vegyületre vagy kisebb vegyületcsaládra jellemző értékek kerülnek közlésre. Célom egy olyan irodalmi forrás kiválasztása volt, mely több vegyületcsaládra (akár elemekre is) tartalmaz kísérletileg meghatározott felületi feszültség értékeket. Jasper és munkatársai [53] által létrehozott adatbázis 1500 darab mérési pontot tartalmaz 178 vegyületre. Az adastor diverzitását jól mutatja, hogy alkánokat, alkéneket, étereket, észtereket, alkoholokat, cikloalkánokat, aromásokat, aldehideket, ketonokat, aminokat,

karbonsavakat, tiolokat, szerves halogénvegyületeket, egyéb szerves és ásványi savakat, illetve elemeket is egyaránt tartalmaz. Az adatsorban 0,07 és 45,08 [mNm⁻¹] gőzfolyadék határfelületi feszültség értékek között tartalmaz kísérletileg meghatározott adatpontokat. A szerző a mérési adatok pontosságáról nem ad egyértelmű felvilágosítást, viszont a becsült eltérés 0,1 és 0,2 [mNm⁻¹] értékek között van [53]. Ezen tulajdonságok alapján kijelenthető, hogy az adatsor jól reprezentálja a különböző szerves és szervetlen vegyületeket, így alkalmas egy QSPR alapú becslőmódszer bemeneti adatbázisának szerepére.

Az adatbázis digitális formában csak képként található meg. Ezért elsőként az adatokat át kellett konvertálnom olyan formátumban, amit már a Microsoft Excel segítségével is tudtam kezelni. A feladat megoldásához az OmniPage ingyenes felhőszolgáltatást alkalmaztam, mely alkalmas képeken karakterek felismerésére (OCR szoftver). Az így létrehozott adatbázist rendszereztem, majd elmentettem. Mivel igen sok mérési adatpontról van szó, ezért elengedhetetlen volt a folyamat automatizálása. A MATLAB egy teljesen felhasználóbarát magas szintű programozási nyelv, mely a mérnöki feladatok megoldása során rendkívül jól alkalmazható. Az adatbázis kialakítását, illetve az egyes feladatrészek megoldását MATLAB környezetben végeztem.

Mivel a fejlesztett becslőmódszer bemeneti adatai az egyes vegyületek σ -momentumai, ezért ezeket a megfelelő eljárás segítségével elő kellett állítanom. A vegyületek 2D-s szerkezetét irodalmi források felhasználásával állapítottam meg. Ezt követően az egyes molekulák ún. Z-mátrixát az Avogadro 1.0.1-es verziójú kémiai molekulaépítő program segítségével hoztam létre. A kvantumkémiai jól ismert Z-mátrix lényegében a molekulát alkotó atomok 3D-s Descartes-féle koordináta-rendszerbeli koordinátáit tartalmazza. Az így létrejött fájlokat a megfelelő fájlformátummá konvertáltam az OpenBabel 2.3.1-es verzióját használva. Az OpenBabel egy nyílt forráskódú konvertáló program, mely több mint 110 féle kémiai fájlformátumot ismer. Ezután a molekulák szerkezetének optimalizálásához és a kvantumkémiai COSMO számításhoz a 2013-ban megjelent TURBOMOLE 6.5 [54] szoftvert használtam. A folyamat eredményeként az ún. cosmo-fájlokat kaptam, melyekből az egyes vegyületek σ -momentumait a COSMO-RS elméletre épülő COSMOtherm programcsomag segítségével számítottam ki. A számítások során a

C21_0110 verziójú programot használtam a BP_TZVP_C21_1010 jelű parametrizálással [55]. A számítás menete a 4. ábrán látható:



4. ábra: A σ -momentumok előállításának menete

3.1.2 Többváltozós lineáris regresszió

A többváltozós lineáris regressziót, mint QSPR modellt a szakirodalomban több szerző is javasol [56-59]. Ezért a becslőmódszer kidolgozásának következő lépéseként egy olyan összefüggést kellett találnom, mely pontosan képes leírni σ -momentumok és a hőmérsékletfüggő felületi feszültség közötti kapcsolatot. A többváltozós lineáris regresszió létrehozása során célt az volt, hogy megvizsgáljam, a σ -momentumok és a hőmérsékletfüggő gáz-folyadék határfelület közötti kapcsolat leírható-e egy többváltozós lineáris regresszió segítségével. Elsőként a többváltozós lineáris (multilineáris) regressziót alkalmaztam. A felállított modell egyenlet (14. egyenlet) a következő:

$$\gamma = C_0 + C_1 \cdot M_0 + C_2 \cdot M_1 + C_3 \cdot M_2 + C_4 \cdot M_3 + C_5 \cdot M_4 + C_6 \cdot M_5 + C_7 \cdot M_6 + C_8 \cdot M_{Hbacc1} + C_9 \cdot M_{Hbacc2} + C_{10} \cdot M_{Hbacc3} + C_{11} \cdot M_{Hbacc4} + C_{12} \cdot M_{Hbdon1} + C_{13} \cdot M_{Hbdon2} + C_{14} \cdot M_{Hbdon3} + C_{15} \cdot M_{Hbdon4} + C_{16} \cdot T \quad (14)$$

ahol $C_0, C_1, C_2 \dots C_{16}$ a hőmérséklet függő gáz-folyadék határfelületi feszültség és a σ -momentumok kapcsolatának leírására szolgáló illesztendő paraméterek. Látható, hogy a fenti egyenlet nagyon hasonló az 10. egyenlethez, viszont ebben az esetben a σ -momentumok mellett a hőmérséklet is szerepel, mint bemeneti változó. Ebben az esetben mind a 15 σ -momentumot felhasználtuk a gáz-folyadék határfelületi feszültség leírására. Járvas és munkatársai [60] bemutatták, hogy 5 meghatározott σ -momentum közel ugyanannyi információt hordoz, mint a 15 σ -momentum. Ezt az 5 momentumot ($M_0, M_2, M_3, M_{Hbacc3}, M_{Hbdon3}$) ún. Klamt szettnek nevezzük (a COSMO-RS elmélet kidolgozója után). Ebben az esetben a 15. egyenlet segítségével lehet leírni a hőmérsékletfüggő gáz-folyadék határfelületi feszültség és a σ -momentumok közötti kapcsolatot :

$$\gamma = C_0 + C_1 \cdot M_0 + C_2 \cdot M_2 + C_3 \cdot M_3 + C_4 \cdot M_{Hbacc3} + C_5 \cdot M_{Hbdon3} + C_6 \cdot T \quad (15)$$

Látható, hogy a 15. egyenlet használatával az illesztendő paraméterek száma a harmadára csökkent. A minimumkeresési eljárást MATLAB környezetben hajtottam végre. A minimalizálandó célfüggvényként a kísérletileg meghatározott és számított gáz-folyadék határfelületi feszültség négyzetes eltérését vettem. A négyzetes eltérés előnye, hogy a kis eltéréseket kevésbé veszi figyelembe, ugyanis 1-nél kisebb szám négyzete még kisebb lesz. Nagyobb eltérések esetén viszont felnagyítja a hibát, gyakorlatilag egy büntető függvényként funkcionál. Mivel sokváltozós minimumkeresési eljárásról van szó, ezért fontos az optimálisan kiválasztott minimumkeresési eljárás. Elsőként Nelder-Mead-féle módosított szimplex módszerrel [61] alapuló determinisztikus minimumkeresést alkalmaztam. A determinisztikus keresési eljárások problémája, hogy az esetleges lokális minimumok jelentősen megzavarhatják a globális minimum megtalálását. Gyakorlatilag ez azt jelenti, hogy a minimumkeresési eljárást különböző kezdőpontokból indítva, eltérő végeredményt kapunk. Léteznek ún. sztochasztikus minimumkeresési eljárások, melyek célja, hogy véletlen kiindulási ponttól kezdve feltérképezzék az egész keresési teret. Jellemzőjük, hogy nem igényelnek kezdőpontot, és eredményként - optimális működés esetén - a globális minimumot szolgáltatják. A sztochasztikus minimumkeresési eljárások

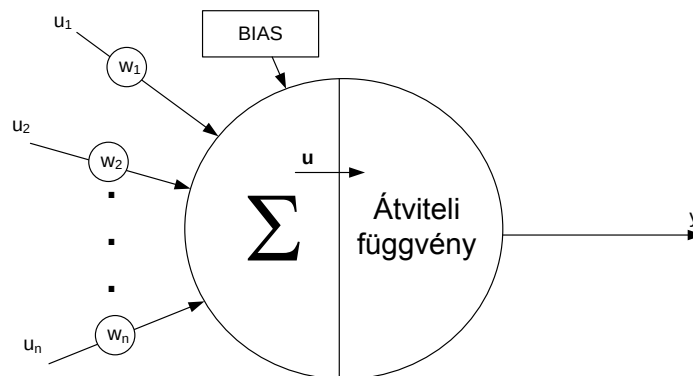
csoportjába tartoznak az ún. evolúciós keresési stratégiák, melyek közül a CMA-ES-t (Covariance Matrix Adaptation Evolution Strategy) [62] alkalmaztam. Az evolúciós stratégiák jellemzője, hogy minden egyes keresési lépésben közre játszanak „öröklődési”, illetve „mutálódási” folyamatok a következő lépésbeli kiindulási pontok meghatározásakor. Mivel az eddig bemutatott két minimumkeresési eljárás esetén nem sikerült megfelelő pontosságú összefüggést létrehoznom, ezért egy újabb sztochasztikus minimumkeresési eljárást is bevontam a vizsgálatban. Az ún. részecske-raj optimalizáció (PSO - Particle Swarm Optimization) természeti megfigyeléseken alapul [63]. A keresési térben elindított „egyedek” célja a teljes tér végigtapogatása a lehető leghatékonyabb módon. Az egyes egyedek mozgása egy megadott mozgásegyenlet segítségével írható le. A mozgásegyenletben szerepelnek az egyedek közti kölcsönhatások (a más részecskék által érintett minimumtól való távolság), az adott egyed tehetetlensége, illetve az egyed egyéni hatása is (saját maga által érintett minimumtól való távolság).

Sajnos a felhasznált minimumkeresési eljárásokkal nem sikerült megfelelő illeszkedését elérnem, vagyis feltételezhetően nem-lineáris összefüggés van a σ -momentumok és a hőmérsékletfüggő gáz-folyadék felületi feszültség között. Katritzky és munkatársai [64] kimutatták, hogy a QSPR modellek nagyon ritkán lineáris viselkedésűek, a tapasztalt jelenségek megfelelő pontosságú leírására valamilyen nem-lineáris leírási technikát kell választanunk. Ugyanakkor a későbbi felhasználás szempontjából, egy lineáris összefüggés használata igen egyszerű és jól algoritmizálható.

3.1.3 Mesterséges neurális hálózatok

A mesterséges neurális hálózat (ANN), mint nem-lineáris modellezési módszer, a QSPR modellekhez kapcsolódó szakirodalomban igen sokszor előfordul [65-70]. A mesterséges neurális hálózatok a fekete-doboz modellezési technikák (a modellben alkalmazott paramétereknek nincs valós fizikai jelentése) közé tartoznak, melyek olyan esetekben alkalmazhatók jól, amikor nem ismerjük a leírandó összefüggés pontos felépítését. A neurális hálózat fejlődése az 1950-es években indult meg. Kezdetben pusztán biológiai szempontból vizsgálták az agyban lévő neuronok működését. Megállapították, hogy a neuron működésének központi egysége a neuron sejtmagja, melyhez a szinapszisokon keresztül az axonok jutattják el az elektromos impulzust.

Rájöttek arra is, hogy az agyban található neuronok két állapotúak (vagy adnak jelet vagy nem). A mesterséges neurális hálózatok jelentősen hasonlítanak a biológiai neurális hálózatokhoz, viszont összetettségük sokkal kisebb. Még egy biológiai neurális hálózat több milliárd neuronból áll, addig mesterséges társa csupán néhány neuront tartalmaz [71]. A mesterséges neurális hálózat működésének megértéséhez elsőként meg kell vizsgálnunk egy neuron működését (5. ábra).

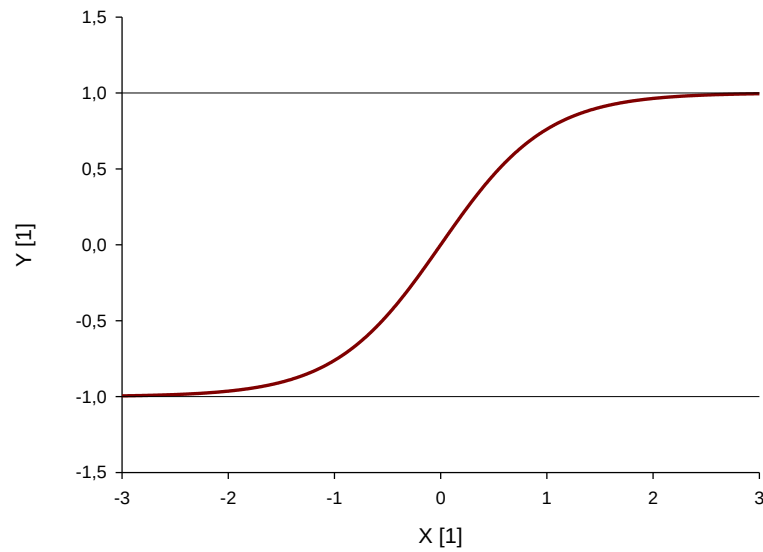


5. ábra: Egy mesterséges neuron működése (n db bemenet, 1 db kimenet)

Az 5. ábrán látható, hogy a neuron két fő részből áll. A bemeneti oldalon helyezkedik el a bemenetek összegzésére szolgáló rész, míg a kimeneti oldalon egy átviteli függvény található (a szakirodalomban előfordul aktivációs függvény néven is). A neuron összesített bemenetét (u) a különböző bemeneti változók (u_i) és a hozzájuk tartozó súlyok (w_i) szorzata alapján kaphatjuk meg (16. egyenlet):

$$u = \sum_{i=1}^n u_i w_i \quad (16)$$

Legtöbbször a neuron bemenetei között szerepel egy konstans tag (BIAS - „zavarás”), melyhez külön súly nem tartozik. Az így kapott összegzett bemenet az átviteli függvénybe kerül. Az átviteli függvények legtöbbször korlátos függvények, de használhatunk lineáris átviteli függvényt is. Legtöbbször valamilyen korlátos hiperbolikus függvényt alkalmazunk átviteli függvényként. Az egyik legjobban alkalmazható átviteli függvény a tangens hiperbolikus alakja a 6. ábrán látható.

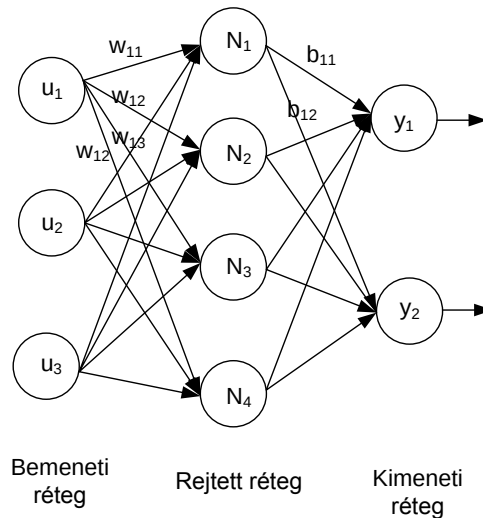


6. ábra: Tangens hiperbólikusz alakú átviteli függvény

Ezen kívül használhatunk lépcsőfüggvényt, telítési lineáris függvényt vagy logisztikus (logaritmus hiperólikus függvénye) függvényt is. A neuron kimenet a 17. egyenlet segítségével számítható:

$$y = f(u + BIAS) \quad (17)$$

ahol f a felhasznált átviteli függvény. Mint látható, önmagában egy darab neuron nem képes a bemeneti, illetve kimeneti változók közötti kapcsolat megfelelő pontosságú leírására, ezért a neuronokat össze kell kapcsolnunk. A neuronok összekapcsolódásából származó rendszert nevezzük mesterséges neurális hálózatnak. Egy 3 bemenetű, illetve 2 kimenetű mesterséges hálózat felépítése a 7. ábrán látható:



7. ábra: Mesterséges neurális hálózat felépítése (példa). Egyszerűsítés képpen csak az első neuronhoz tartozó súlyok lettek feltüntetve

A 7. ábrán megfigyelhető egy tipikus neurális hálózat topológiája. Munkám során az előrecsatolt mesterséges hálózatokkal foglalkoztam. Az előrecsatolás ebben az esetben azt jelenti, hogy adott rétegekből jövő információ mindig az azt követő rétegbe kerül, vagyis az azt megelőző rétegbe információ nem juthat vissza. A bemeneti rétegben elhelyezkedő neuronok lényegében csak a bemeneti változót szolgáltatják a hálózat számára, átviteli függvényt, összegző modult, illetve BIAS-t ezek a neuronok nem tartalmaznak. A rejtett rétegben, illetve a kimeneti rétegben elhelyezkedő neuronok felépítése, gyakorlatilag megegyezik az 5. ábrán láthatóéval. Mindkét rétegben lévő neuronok tartalmaznak átviteli függvényt, összegző modult és BIAS-t is. Ugyanakkor, míg a rejtett rétegben lévő neuronok tetszőleges átviteli függvényt tartalmazhatnak, addig a kimeneti rétegbeli neuronokba csak lineáris átviteli függvényt építhetünk. Látható, hogy a neuronok közötti kapcsolat kizárólag vertikális, vagyis az egy rétegben elhelyezkedő neuronok között nincsen kapcsolat. Egy általános mesterséges neurális hálózat egy-egy darab bemeneti, illetve kimeneti réteget és tetszőleges számú rejtett réteget tartalmazhat. A bemeneti rétegben lévő neuronok számát a hálózat bemeneteinek száma, még a kimeneti rétegben elhelyezkedő neuron számot a kimenetek száma határozza meg. A Cybenko-tétel [72] értelmében, minden nem-lineáris probléma leírható maximum három rejtett réteg használatával. A neurális hálózatok legnagyobb előnye a neuronok különböző jellemzőinek (neuronok és rejtett rétegek száma, neuronok átviteli függvénye, tanítási algoritmus stb.) variálhatóságában rejlik.

A mesterséges neurális hálózat struktúrájának létrehozása után, a hálózat tanítási folyamata következik. A tanítás során az előzőleg létrehozott, bemeneti, illetve a kísérletileg meghatározott kimeneti adatokat tartalmazó adatbázis egy részének felhasználásával történik. A tanítási folyamat lényege az egyes kapcsolatokhoz tartozó súlyok (w_{ij}, b_{ij}) meghatározása. Lényegében egy rendszer identifikációról beszélhetünk, aminek célja a kísérletileg meghatározott és a mesterséges neurális hálózat által számított kimeneti értékek négyzetes eltérésének összegének minimalizálása, a súlyok változtatása mellett. A BIAS értéke a tanítás folyamata során véletlenszerűen változik, ezért egy ilyen típusú hálózat tanítása ciklikus folyamat. Fontos, hogy a tanítási adatbázis hasonlóan heterogén összetételű legyen, mint a teljes adatbázis. A minimumkeresési eljárás bonyolultságát jól mutatja, hogy a 7. ábrán látható hálózat esetén a keresési változók száma 20 (12 darab súly a bemeneti oldal és a rejtett réteg, míg 8 darab súly a rejtett réteg és a kimeneti réteg között). A mesterséges neurális hálózat tanítását a kimeneti rétegtől kell kezdenünk (backpropagation), majd így haladunk a bemeneti réteg irányában. Többféle minimumkeresési eljárást megvizsgáltam. Módosított gradiens módszerek közül a Polak-Ribière (traincgp) [73], a Fletcher-Reevesv (traincgf) [74], illetve a Powell-Beale (traincgb) [75] algoritmusokat. Ezek a módszerek csupán kis mértékben térnek el egymástól. A részletes bemutatástól eltekintve elmondható, hogy mindhárom módszer kis mértékben különböző képen határozza meg a következő keresési pont helyét a legnagyobb meredekség (gradiens) irányában. Ezen kívül megvizsgáltam a legkisebb négyzetek módszerére épülő Levenberg-Marquardt (trainlm) tanítási algoritmust [76]. A vizsgálatok célja az optimális tanítási algoritmus kiválasztása volt. A tanítás végén egy olyan mesterséges neurális hálózattal rendelkezünk, mely tartalmaz minden - a leíráshoz szükséges – súlyt (w_{ij}, b_{ij}), illetve BIAS értéket.

A mesterséges neurális hálózat tanítása után validálnunk kell az hálózatot. Ez azt jelenti, hogy a bemeneti, illetve kísérletileg meghatározott adatbázis egy kis részét felhasználva megvizsgáljuk a hálózat által számított és kísérletileg meghatározott kimeneti változók eltérését. A validálási lépés gyakorlatilag a neurális hálózat tanításához tartozik. Célja, hogy elkerüljük az ún. túltanítás jelenségét, mely akkor lép fel, ha neurális hálózat túlságosan „jól” leírja azt az adatsort, amivel tanítottunk, ugyanakkor más adatsorok esetén nem ad jó eredményt. A validálást sok esetben ki

lehet hagyni a neurális hálózat létrehozásának lépései közül, viszont ahol viszonylag nagy adatbázis áll rendelkezésünkre, ott szükséges a belső validálási lépés beiktatása.

A neurális hálózat létrehozásának utolsó művelete a hálózat tesztelése, mely során egy - a tanítási és validálási csoporttól - független adatbázis esetén hasonlítjuk össze a kísérletileg meghatározott kimenetek és a hálózat által becsült kimenetek eltérését. A tesztelés eredménye alapján kapunk felvilágosítást arról, hogy a hálózat hogyan működik olyan adatsorok esetén, melyekkel a tanítás és a validálás során nem találkozott.

A rendelkezésemre álló 1500 adatpontot tartalmazó adatbázis 70%-át (1050 db adatpont) tanításra, illetve 15-15% át (225 db adatpont) belső validálásra, illetve tesztelésre használtam. Fontos, hogy a különböző csoportokban lévő adatsorok hasonló heterogenitással bírjanak, ezért az adatbázisban szereplő vegyületeket kémiai jelleg szerint szétosztottam a különböző csoportok között. Céлом az volt, hogy lehetőleg mindegyik vegyületcsaládból kerüljön valamennyi csoportba, különös figyelemmel a tanítási és teszt csoportokra. Az első 1050 adatpontot a tanítási csoportba, a következő 225-225 darabot pedig a validálási, illetve tesztelés csoportokba helyeztem. A mesterséges neurális hálózatot az egyes csoportokhoz tartozó négyzetes korrelációs koefficiens (R^2) segítségével minősítettem. Abban az esetben, ha mindhárom csoporthoz tartozó R^2 értéke megfelelően nagy, akkor a hálózat rendelkezik a hőmérsékletfüggő gáz-folyadék határfelület becsléséhez szükséges predikciós képességgel.

A hőmérsékletfüggő gáz-folyadék határfelület becslésére szolgáló módszer létrehozása mellett, munkám célja volt annak a molekuláris jellemzőnek a kiválasztása, amely legnagyobb mértékben határozza meg a gáz-folyadék határfelületet feszültséget. Lineáris rendszerek esetén a főkomponens analízis (PCA) használható annak a bemeneti változónak a kiválasztására, mely legnagyobb hatással van a kimenetek értékére. Nem-lineáris rendszerek esetén a NLPCA (nem-lineáris főkomponens analízis) alkalmazható, viszont ebben az esetben ismernünk kell az összefüggést, a bemeneti, illetve a kimeneti változók között. Vagyis rendelkezünk kell egy egyenlettel, mely összekapcsolja a bemeneti és kimeneti változókat. Sajnos ebben az esetben nem rendelkeztem ilyen, egyértelmű összefüggéssel, ugyanakkor rendelkezésemre állt az optimalizált mesterséges neurális hálózat, melynek segítségével meg tudtam határozni az egyes

bemeneti változók „fontosságát”. Az ún. súlyok módszerének [77] segítségével megtudtam állapítani, mely bemeneti változó bír a legnagyobb „súllyal” a gáz-folyadék határfelületi feszültség meghatározásában. Ehhez a rejtett rétegbeli neuronokhoz tartozó súlyokat összeadtam bemenetenként, majd megszoroztam a kimeneti réteghez tartozó súlyokkal. Így megkaptam az egyes bemenetekhez tartozó teljes súlyt a hálózatban. Az ún. perturbációs módszer [78] lényege, hogy az optimalizált hálózat bemenetét egyenként százalékosan megnöveltem. A különböző bemenetek változtatása mellett figyeltem a neurális hálózat kimenetét (gáz-folyadék felületi feszültség). Amelyik bemenet változtatása esetén legnagyobb az eltérés az optimalizált hálózat által számított kimenethez képest, az a bemeneti változó befolyásolja legnagyobb mértékben a hálózat kimenetét. Az ún. COM módszer [79] alapján is elvégeztem a bemenetek fontosságának rangsorolását. A módszer alapja, hogy egy adott bemeneti változó kihagyása mellett végezzük el a mesterséges neurális hálózat létrehozását. Tehát ebben az esetben 5 bemeneti változó (4 momentum és a hőmérséklet) áll rendelkezésre. Amelyik változó esetén legnagyobb mértékben tér el az új hálózat R^2 értéke az eredeti optimalizált hálózatétól, az a változó befolyásolja legnagyobb mértékben a hőmérsékletfüggő gáz-folyadék felületi feszültséget. Az R^2 értékek mellett a vizsgálatok során az ún. MAE értékét is figyeltem, mivel sok esetben az R^2 értéke nem ad kellő felvilágosítást. A MAE-t a következő képlet szerint számítottam (18. egyenlet):

$$MAE = \frac{\sum_{i=1}^N (\gamma_{becsült}^i - \gamma_{kísérleti}^i)^2}{N} \quad (18)$$

ahol N a mérési pontok száma.

A mesterséges neurális hálózatok létrehozását MATLAB 2010b szoftverkörnyezetben végeztem saját fejlesztésű algoritmus segítségével. A számításokat egy HP Proliant G6 szerveren végeztem. Az adatok kimentéséhez a Microsoft Office programcsomagot vettem igénybe.

3.2 Csepp párolgási modell

Céлом 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 végeselemek-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 hőszigeteléssel 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.

3.2.1 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 figyelembevételével (19. egyenlet):

$$y_i = \frac{x_i \gamma_i p_i^*}{p_T} \quad (19)$$

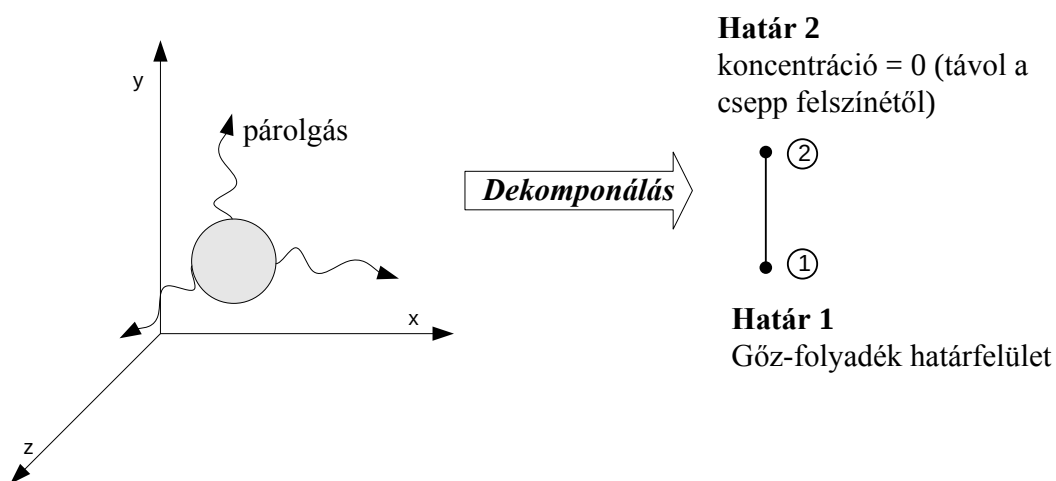
ahol x_i az i -edik komponens móltörtje a folyadékfázisban, γ_i az i -edik komponens aktivitási tényezője, p_i^* az i -edik komponens gőznyomása az adott hőmérsékletre, p_T a rendszer teljes nyomása, jelen esetben 1 bar. Mivel a folyadék-komponensek gőznyomása jelentős mértékben függ a hőmérséklettől, 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 [80]. 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 [81]. 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 (a molekulát alkotó atomok x , y és z koordinátáit tartalmazza) 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 [82] 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.

3.2.2 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. *egyenlet*) használják a fluxus meghatározásához, mely csak az oldott anyag és oldószer közötti hatásokat tudja kezelni. Relatív nagy gőznyomású komponensek esetén a kereszthatások 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 az egyes változók értékei a csepp belsejében csak az időtől függenek. Az így létrehozott 1 dimenziós geometria (8. ábra) végpontjai kitüntetett helyet foglalnak el. Az 1-es pont közvetlenül a csepp felületén helyezkedik el, ahol a komponensek gázfázisbeli koncentrációját a gőz-folyadék 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.



8. 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 [83]. Az 1-es pontban a folyadékfázisbeli koncentrációkat (móltörteket) a következő képlet segítségével számíthatjuk:

$$x_{i,t} = \frac{m_i/M_i}{\sum_{i=1}^n m_i/M_i} \quad (20)$$

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. $10 \mu\text{m}$ [84]. Más forrás szerint a film vastagsága kb. $100 \mu\text{m}$ [85]. Bogdanic és munkatársai mérési eredményei alapján a határréteg vastagsága $8 \pm 2 \mu\text{m}$ [86]. A modell felállítása során a határréteg vastagságát az irodalomban talált értékek átlagának, vagyis $28 \mu\text{m}$ -nek választottam.

A tömeg-fluxus értékét a Maxwell-Stefan diffúziós koeficiensek, valamint a folyadék- és gázfázis közötti koncentráció-gradiens határozza meg. A Maxwell-Stefan diffúziós koeficiensek standard állapotú gázok esetén a Fick első törvényében (3. egyenlet) szereplő diffúziós koeficienssel közelíthetők. Ehhez Wilke és Lee módszerét [87] 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 [88] megközelítését alkalmaztam. Mivel a diffúziós koeficiensek értéke függ a hőmérséklettől, ezért a Maxwell-Stefan diffúziós mátrixot is minden numerikus lépésben újra kell számolni. A kontinuitási egyenlet, mely megadja a Maxwell-Stefan tömeg transzportot, a következő

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\omega_i) + \nabla(j_i + \rho\omega_i u) = 0 \quad (21)$$

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:

$$m_{i,t+\Delta t} = m_{i,t} - \Delta m_{i,t} \quad (22)$$

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

$$\Delta m_{i,t} = j_{i,t} \cdot A_t \cdot \Delta t \quad (23)$$

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

3.2.3 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, 3, 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:

$$\Delta H_{vap} = \sum_{i=1}^n (\Delta m_{i,t} / M_i) \cdot \Delta H_{v,i} \quad (24)$$

ahol $\Delta H_{v,i}$ az i -edik komponens moláris párolgáshője. A modellhez kísérleti moláris párolgáshő értékeket használtam [89]. A párolgáshő hőmérséklet függését a széles körben alkalmazott Watson egyenlet írja le, melyet beépítettem a párolgási modellbe [88]. A csepp hőtartalma (entalpiája) a következő egyenlet szerint számítható (25. egyenlet):

$$H_t = \sum_{i=1}^n \left(c_{p,i} \cdot \frac{m_{i,t}}{M_i} \right) \cdot T_t \quad (25)$$

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 [88]. A környezet felől vezetéssel érkező hőáramsűrűség (Q_{kond}) a következő képlettel számítható:

$$Q_{kond} = -k \nabla T_t \quad (26)$$

ahol k a levegő hővezetési tényezője. A 26. 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:

$$T_t = T_{t-\Delta t} - \frac{Q_{kond} - \Delta H_{vap}}{\sum_{i=1}^n c_{p,i} / M_i (m_{i,t-\Delta t} - \Delta m_{i,t})} \quad (27)$$

Abban az esetben, ha a csepp hőmérséklete az előző időegység alatt relatív 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 alacsonyabb 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:

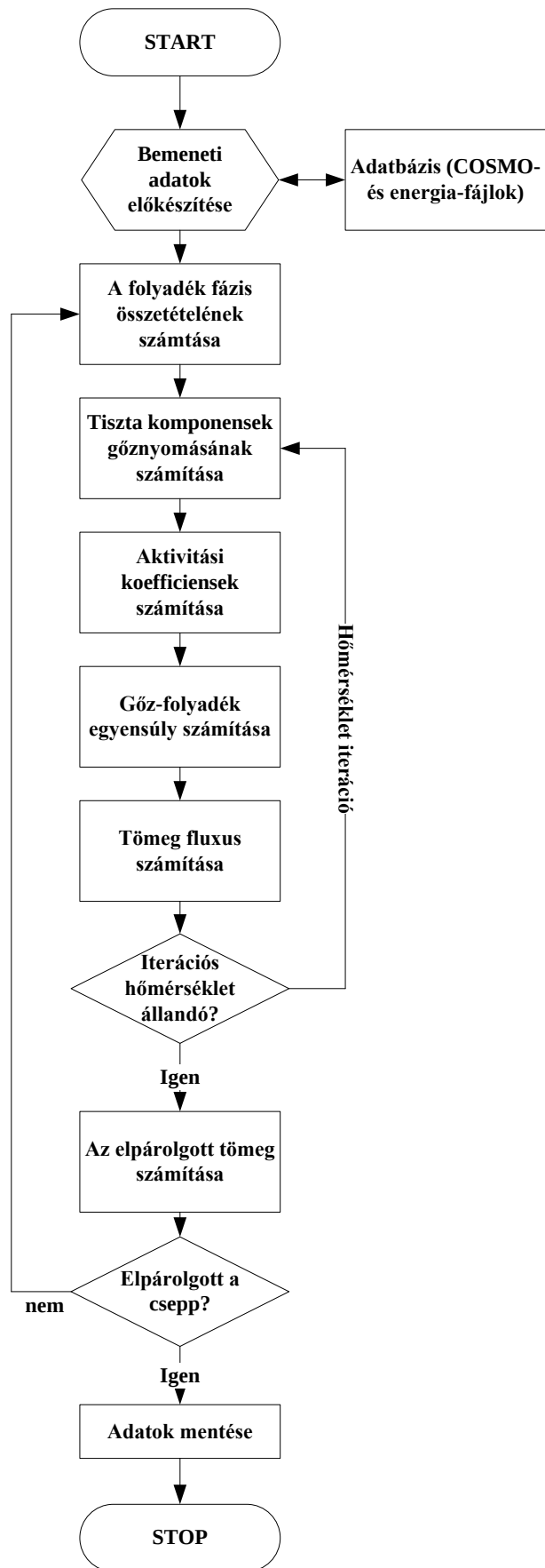
$$p_d = p^* \cdot \exp\left(\frac{4\sigma_{FG}M}{\rho RT d_p}\right) \quad (28)$$

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 $0,1 \mu\text{m}$ alatti csepp átmérő esetén válik jelentőssé. A σ_{FG} felületi feszültséget a modell létrehozása során a Mcleod-Sudgen módszer segítségével számítottam, mely többkomponensű folyadékok felületi feszültségének meghatározására használható [88]. A későbbi vizsgálatok során a kifejlesztett gáz-folyadék határfelületi feszültség becslésére szolgáló modellt alkalmaztam. Ekkor az elegy felületi feszültség értékét a tiszta anyagokhoz tartozó felületi feszültség értékek móltört szerinti súlyozásából számítottam.

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 (9. 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 az algoritmus 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 tesztelő ciklus segítségével történik. Abban az esetben, ha a minden komponens tömege nulla, megtörténik az adatok kiírása 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 ProLiant G6 szerverszámítógépen futtattam. A konfiguráció tartalmaz egy négymagos Intel Xenon processzort, 72 GB RAM-ot. Operációs rendszerként a Windows 7 64 bites verzióját használtam. A kiértékeléshez SigmaPlot és Microsoft Office Excel programokat alkalmaztam.



9. ábra: A kifejlesztett folyadék csepp-párolgási megoldási algoritmus

3.2.4 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 eredmények bemutatása során elsőként a hőmérsékletfüggő gáz-folyadék határfelületi feszültség becslésére szolgáló módszerhez, majd a csepp párolgási modellhez kapcsolódó eredmények kerülnek bemutatására.

4.1 Felületi feszültség becslésére szolgáló módszer eredményei

Az eredmények bemutatása során ismertetésre kerülnek a többváltozós lineáris regresszió eredményei. Ezt követően a mesterséges neurális hálózat optimalizálásának lépései következnek, majd bemutatom az optimalizált mesterséges neurális hálózattal végzett becslés eredményét. Végül az optimalizált neurális hálózat segítségével bemutatok egy lehetséges molekuláris szintű magyarázatot a gáz-folyadék határfelületi feszültség jelenségére.

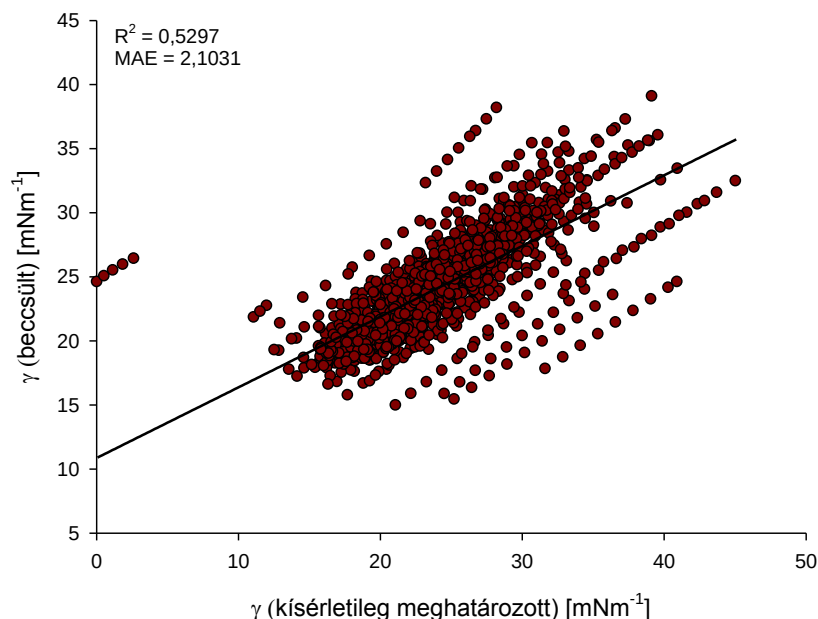
4.1.1 Többváltozós lineáris regresszió

A többváltozós lineáris regresszió során lineáris összefüggést tételeztem fel a σ -momentum és a hőmérsékletfüggő gáz-folyadék határfelületi feszültség között. Elsőként a teljes σ -momentum szettet (15 darab) használtam az összefüggés létrehozásához (14. egyenlet). A különböző minimumkeresési eljárások alkalmazásával elért eredményeket, 15 momentum felhasználása mellett, a 1. táblázat tartalmazza:

1. táblázat: Többváltozós lineáris regresszió eredménye 15 momentum esetén

	MAE	R ²
Módosított szimplex módszer	2,1791	0,5083
CMA-ES	2,1168	0,529
PSO	2,1031	0,5297

Az 1. táblázatban látható, hogy a legkisebb MAE, illetve legnagyobb R² értékét a részecske-raj optimalizációs eljárás esetén tapasztaltam. Ez azt mutatja, hogy igen jól használható eljárásról van szó, mely sok esetben a mérnöki feladatmegoldás szerves részét képezi. Fontos kiemelni, hogy a PSO esetén kaptuk a legkisebb MAE értéket, mely nem arányosan csökkent az R²-ek értékének növekedésével. Ez azt mutatja, hogy az R² és MAE együttesen adnak felvilágosítást a korreláció erősségére vonatkozóan. A 10. ábra a legjobbnak talált korreláció eredményét mutatja 15 momentum esetén:



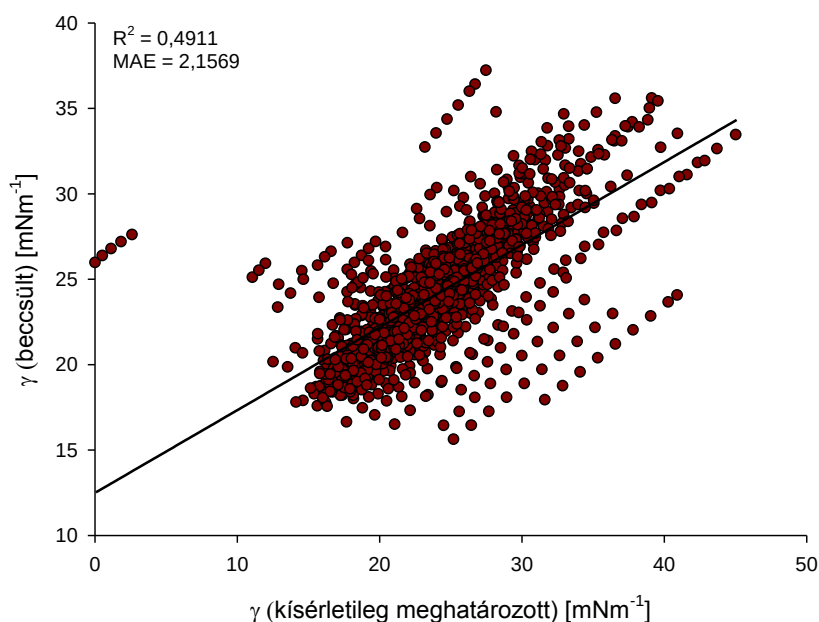
10. ábra: A többváltozós lineáris regresszió eredménye 15 momentum esetén (PSO)

A 10. ábrán látható, hogy a többváltozós lineáris regresszió 15 momentum felhasználásával nem képes jól leírni a hőmérsékletfüggő gáz-folyadék határfelületi feszültséget. A vegyületek egy részénél ugyan jó közelítést adhat ez a módszer, ugyanakkor legtöbbször nem alkalmas a gáz-folyadék felületi feszültség becslésére. Az ábrán megfigyelhető trendek, az adott vegyület különböző hőmérsékleten mért gáz-folyadék határfelületi feszültségéből adódnak. Következő lépésben megvizsgáltam, hogy az ún. Klamt szettet felhasználva, milyen eredményt kapok. Ebben az esetben a 15. egyenlet felhasználásával végeztem el a többváltozós lineáris regressziót. A 2. táblázat a különböző minimumkeresési eljárások alkalmazásával kapott eredményeket mutatja a Klamt szett esetén:

2. táblázat: Többváltozós lineáris regresszió eredménye a Klamt szett (5 darab momentum) esetén

	MAE	R ²
Módosított szimplex módszer	2,5523	0,4662
CMA-ES	2,1522	0,4091
PSO	2,1569	0,4911

A 2. táblázatban látható, hogy ebben az esetben is a PSO eljárás produkálta a legmagasabb R² értékét, viszont a legalacsonyabb MAE értéket a CMA-ES eljárásnál tapasztaltam. Fontos kiemelni, hogy a R² és MAE értékek az 1. táblázathoz képest csak kis mértékben csökkentek. Ez alapján kijelentő, hogy a Klamt szett a gáz-folyadék határfelületi feszültség becslése során közel azonos kémiai információt kódol, mint a 15 momentum. A 11. ábrán a regresszió eredménye látható a Klamt szett esetében:



11. ábra: A többváltozós lineáris regresszió eredménye a Klamt szett esetén (PSO)

A 11. ábrán látható, hogy ebben az esetben sem rendelkezik a modell megfelelő predikciós képességgel. Következtetésként levonható, hogy a hőmérsékletfüggő gáz-folyadék határfelület becslésére szolgáló modell létrehozásához nem kell mind a 15 momentumot bevonni, ugyanis a Klamt szett (M_0 , M_2 , M_3 , M_{Hbacc3} , M_{Hbdon3}) hordozza a szükséges információkat.

A többváltozós lineáris regresszió eredményei alapján kijelentő, hogy a gáz-folyadék határfelületi feszültség és a σ -momentumok között nem lineáris az összefüggés, ezért a továbbiakban valamilyen nem-lineáris regressziós technikát kell alkalmazni. A feladat elvégzésére a mesterséges neurális hálózatok bizonyultak a legkézenfekvőbb megoldásnak.

4.1.2 Mesterséges neurális hálózatok

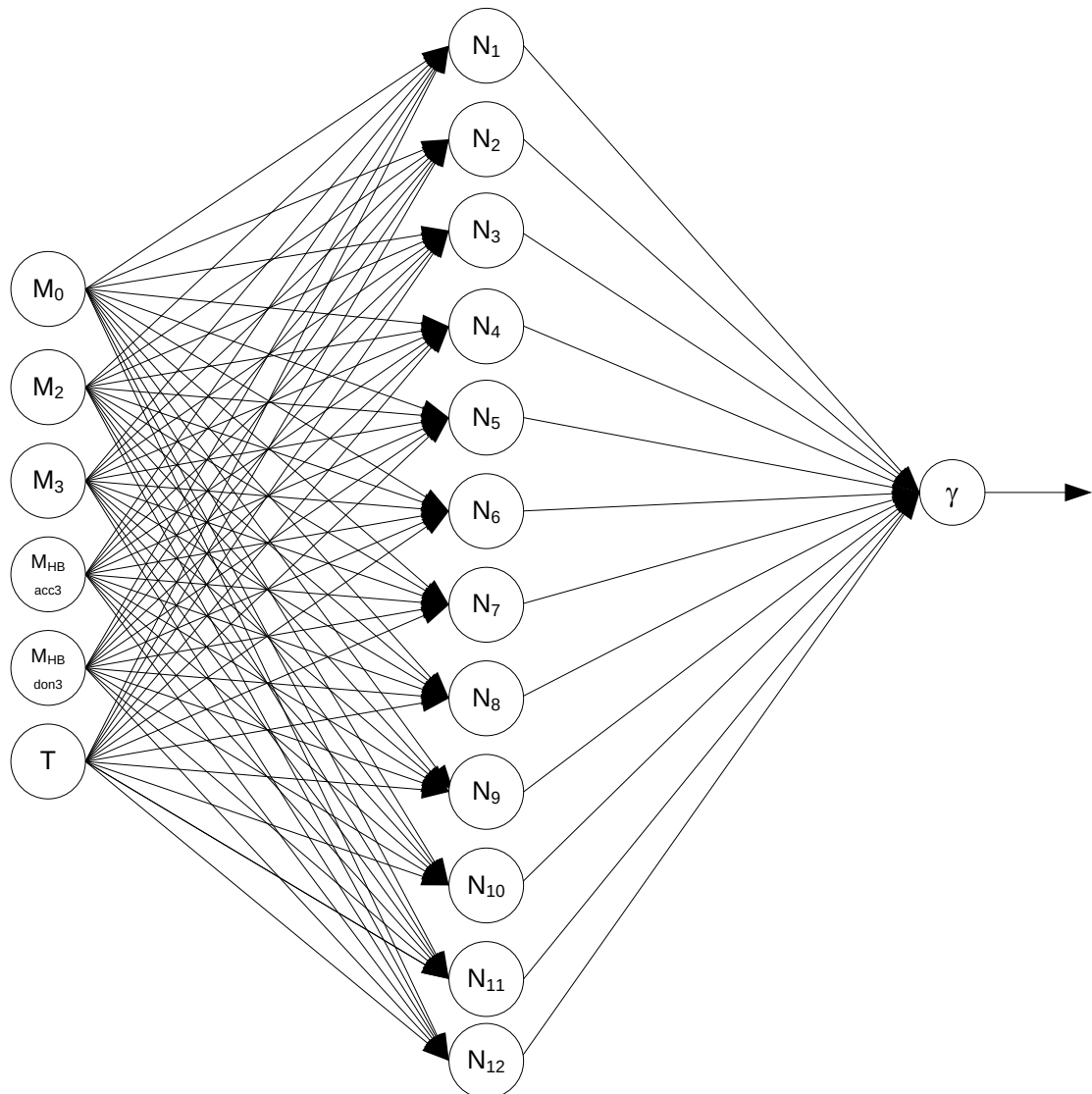
A mesterséges neurális hálózat létrehozásakor célom volt, hogy a lehető legjobb predikciós képességgel rendelkező gáz-folyadék határfelületi feszültség becslésére szolgáló nem-lineáris modellt hozzam létre. A többváltozós lineáris regresszió során kimutattam, hogy elegendő a Klamt szettet és a hőmérsékletet figyelembe vennem, mint bemeneteket, a becslőmódszer kidolgozása során. Egy mesterséges neurális hálózat számos különböző tulajdonsággal jellemezhető: topológia, átviteli függvény, illetve a tanításhoz használt algoritmus. Elsőként az egy rejtett rétegben elhelyezkedő neuronok optimális számát határoztam meg. A vizsgálat eredményét a következő táblázat tartalmazza:

3. táblázat: Egy rejtett rétegben szereplő neuronok számának optimalizálása

	R^2 (tanítás)	R^2 (validálás)	R^2 (teszt)
14 neuron	0,9738	0,9559	0,9679
12 neuron	0,9665	0,9326	0,9607
10 neuron	0,9429	0,9294	0,9431
8 neuron	0,9292	0,9035	0,9384
5 neuron	0,8695	0,8326	0,8717
3 neuron	0,7795	0,7754	0,7658

A 3. táblázatban látható, hogy a neuronok számának növekedésével a mesterséges neurális hálózathoz tartozó R^2 értékek is növekednek. Fontos megállapítani, hogy már 3 neuron esetén jobb eredményt érünk el, mint többváltozós lineáris regresszió segítségével. A neuronok száma nem lehet túlságosan nagy, ugyanis ebben az esetben a hálózat létrehozása (tanítás, validálás és tesztelés) lényegesen tovább tart. Ezen okok miatt, egy rejtett rétegben 12 darab neuront helyeztem el. Mivel a számítások eredménye már egy rejtett réteg esetén is megfelelően nagy, ezért a rejtett rétegek

számát egynek választottam. Több rejtett réteg esetén a hálózat létrehozásához szükséges idő nagyságrendileg nagyobb. A kialakított neurális hálózat végleges topológiáját a következő ábra mutatja:



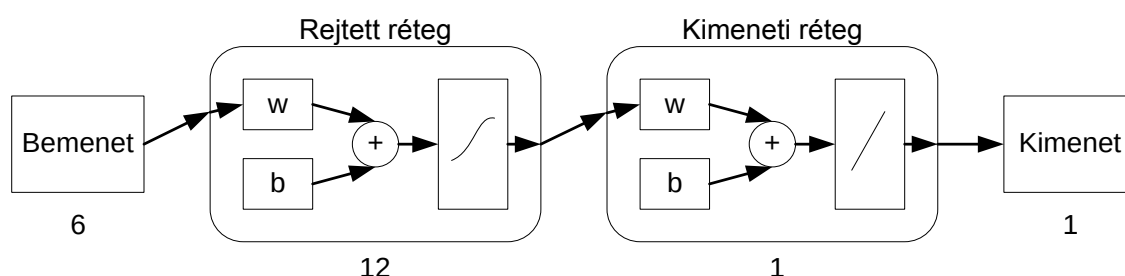
12. ábra: A hőmérsékletfüggő gáz-folyadék határfelületi feszültség becslésére szolgáló neurális hálózat topológiája

Következő lépésben a neuronok átviteli függvényét határoztam meg. A vizsgálat eredményét a következő táblázat (4. táblázat) tartalmazza:

4. táblázat: A rejtett rétegbeli neuronokban lévő átviteli függvény kiválasztása

	R^2 (tanítás)	R^2 (validálás)	R^2 (teszt)
Tangens hiperbólikusz	0,9649	0,9471	0,9628
Lineáris	0,5048	0,4977	0,4815
Logisztikus	0,9635	0,9361	0,9584

A 4. táblázatban látható, hogy legjobb eredményt tangens hiperbolikus átviteli függvény esetén kaptam. Érdekes megjegyezni, hogy lineáris átviteli függvény esetén hasonló eredményt kaptam, mint a többváltozós lineáris regresszió során. Ennek oka, hogy a neurális hálózatban lévő súlyokat összevonva, megkaphatjuk a többváltozós lineáris egyenletben szereplő konstans tagokat. A 13. ábrán látható az optimált neurális hálózat egyszerűsített ábrája:



13. ábra: A gáz-folyadék határfelületi feszültség becslésére szolgáló mesterséges neurális hálózat egyszerűsített ábrája (MATLAB ábra)

Következőként kiválasztottam a megfelelő tanítási algoritmust. A vizsgálat eredményét a következő táblázat (5. táblázat) tartalmazza:

5. táblázat: A mesterséges neurális hálózat tanítására használt algoritmusok összehasonlítása

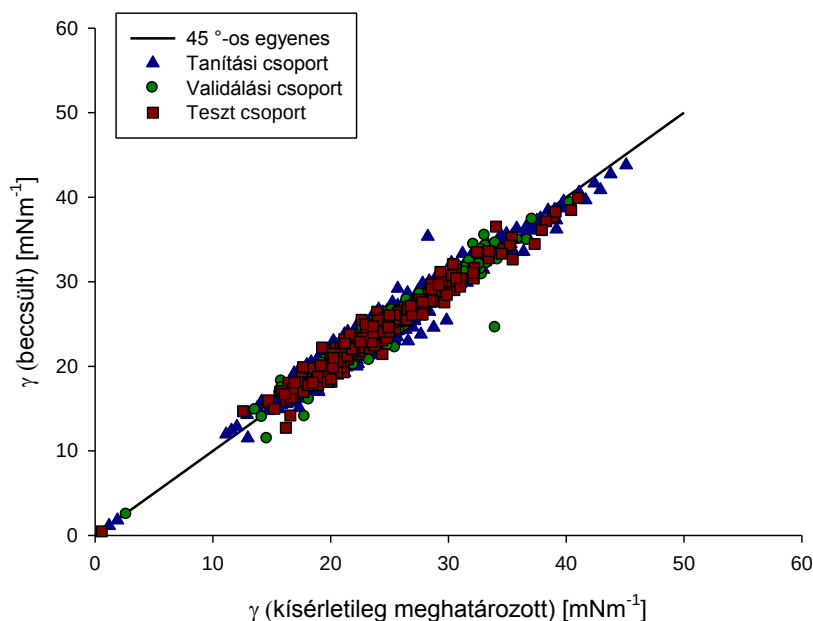
	R^2 (tanítás)	R^2 (validálás)	R^2 (teszt)
traincgp	0,8173	0,8173	0,7991
traincgf	0,8074	0,8282	0,7947
traincgb	0,8349	0,8436	0,8318
trainlm	0,9831	0,9657	0,9802

Az 5. táblázatban látható, hogy legnagyobb R^2 értéket a Levenberg-Marquardt legkisebb négyzetek módszerén alapuló tanítási algoritmus esetén tapasztaltam. A 6. táblázat az optimalizált hálózat R^2 és MAE értékeit láthatóak:

6. táblázat: Az optimalizált mesterséges neurális hálózat R^2 és MAE értékei

	R^2	MAE
Tanítás	0,9650	0,6616
Validálás	0,9470	0,7240
Tesztelés	0,9628	0,8089

A 6. táblázatban megfigyelhetők a különböző csoportok R^2 és MAE értékei. Megfigyelhető, hogy a legnagyobb R^2 értékek a tanítási, illetve tesztelési csoporthoz tartoznak. Érdeemes megjegyezni, hogy a R^2 és MAE értékek a többváltozós lineáris regresszióhoz (2. táblázat) képest sokkal kedvezőbbek, ami bizonyítja azt, hogy σ -momentumok és a hőmérsékletfüggő gáz-folyadék határfelületi feszültség között nem-lineáris összefüggés van. A következő ábrán (14. ábra) az optimalizált neurális hálózat segítségével becsült és a kísérletileg meghatározott gáz-folyadék határfelületi értékek összehasonlítása látható:



14. ábra: Az optimalizált neurális hálózat predikciós képességének bemutatása

A 14. ábrán az optimalizált hálózat számítási eredményei láthatóak. Az ábrán a folytonos fekete vonal a 45°-os egyenes, melynek pontjai az $R^2 = 1$ értékeket jelölik. Megfigyelhető, hogy ebben az esetben a 9. ábrához képest sokkal jobb becslést kaptunk a hőmérsékletfüggő gáz-folyadék határfelületi feszültségre. A 6. táblázat és a 14. ábra

alapján kijelenthető, hogy az optimalizált neurális hálózat képes megfelelő pontosságú becslést adni a hőmérsékletfüggő gáz-folyadék határfelületi feszültségre. Ezt követően kiválasztottam a felhasznált molekuláris jellemzők (Klamt szett) közül azon elemeket, melyek legnagyobb mértékben határozzák meg a gáz-folyadék határfelületi feszültség értékét. Ehhez a súlyok, perturbációs és COM eljárásokat alkalmaztam. Az egyes módszerek eredményeit a 7. táblázat tartalmazza:

7 táblázat: Az optimalizált meterséges neurális hálózat bemeneteinek érzékenységvizsgálata

Helyezés/Módszer	Súlyok	Perturbációs	COM
1	M_3	M_{HBacc3}	M_3
2	M_0	M_2	M_{HBacc3}
3	M_{HBacc3}	M_3	M_2
4	M_{HBdon3}	M_0	M_{HBdon3}
5	M_2	M_{HBdon3}	M_0

A 7. táblázat tárgyalásához elsőként be kell vezetnem az átlagos helyezés fogalmát. Az átlagos helyezés számításához az egyes momentumok különböző módszerek esetén elért helyezéseit átlagoltam. Az egyes momentumok átlagos helyezését a 8. táblázat tartalmazza:

8 táblázat: A különböző momentumok átlagos helyezése

Momentum	Átlagos helyezés
M_3	1,67
M_{HBacc3}	2
M_2	3,33
M_0	3,67
M_{HBdon3}	4,33

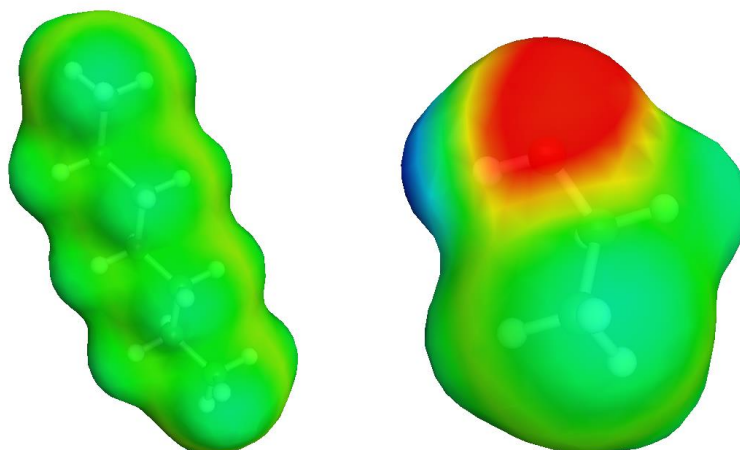
A 8. táblázatban látható a Klamt szett momentumainak átlagos helyezése. A különböző módszerekkel végzett vizsgálatok alapján kijelenthető, hogy az M_3 momentum által jelölt molekuláris tulajdonság befolyásolja legnagyobb mértékben a gáz-folyadék határfelületi feszültség értékét. Az M_3 momentum lényegében a σ -profil torzultsága, mely a molekula méretének hatását módosítja. Mivel a COSMO-RS elmélet

a molekulák felületi töltéssűrűségének eloszlását veszi alapul, ezért az érintkező egységnyi felületelemekre jutó töltés mennyisége határozza meg a molekulák között kialakuló kölcsönhatás minőségét. Az M_3 momentum az érintkező felületegységek közötti elektrosztatikus kölcsönhatásokkal hozható kapcsolatba a molekula méretének módosításán keresztül, így nem meglepő, hogy ez a momentum befolyásolja legnagyobb mértékben a felületi feszültség értékét. Ezt követi az M_{Hbacc3} momentum, mely a molekulák H-híd kötésre való hajlamát mutatja. Ebben az esetben nem lehet egyértelműen megállapítani ezen momentum fontosságát, ugyanis a bemeneti adatbázisnak csak egy része képes H-híd kötések létesítésére. A későbbi vizsgálatok során olyan szeparált bemeneti adatbázisokat fogok készíteni, melyek csak H-híd kötésre hajlamos vegyületeket fognak tartalmazni. Ezek alapján a fent említett jelenséget ki tudom szűrni. Az M_2 momentum a molekula elektrosztatikus árnyékoló hatása, mely gyakorlatilag az atomi szintű polarizációval van összefüggésben [90]. A dipol-dipol intermolekuláris kölcsönhatás mértéke arányos a polarizálhatósággal, ezért az M_2 momentum ezen kapcsolat kialakulásában játszik fontos szerepet. Az M_0 a molekula teljes felületét adja meg. Meglepő, hogy ez a momentum a vizsgálatok alapján nem játszik fontosabb szerepet, ugyanis a molekulák között kialakuló van der Waals-erők a molekulák felületének nagyságával arányosak. A H-híd donor tulajdonságokat leíró M_{Hbdon3} szintén nehezen értelmezhető a bemeneti adatbázis inhomogenitása miatt.

A vizsgálat eredménye alapján megállapítható, hogy a gáz-folyadék határfelületi feszültség molekuláris szintű értelmezése során az ún. Klamt-szett elemeit figyelembe véve az M_3 és M_{Hbacc3} momentumok játsszák a legfontosabb szerepet.

4.2 Csepp-párolgási eredmények

Az első lépésben az aktivitási koefficiensek értékének becslésére szolgáló COSMO-fájlokat készítettem el a TURBOMOLE programot használva. A 15. ábrán az optimalizált szerkezet és a felületi töltéssűrűség eloszlás látható két validálásban használt folyadék-komponens esetében.



15. ábra: Az optimalizált molekulaszervezet 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 [91]. A validáláshoz használt elegyek komponenseinek gőznyomás értékei 298 K-en a következő táblázatban láthatók (9. táblázat):

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

Név	p^* [kPa]
metanol	16,809
etanol	7,8082
<i>n</i> -heptán	6,0523
1-butanol	0,84843
<i>n</i> -dekán	0,18201

A tömeg-fluxus számításához használt Maxwell-Stefan diffúziós mátrixokat a 10. táblázat tartalmazza. A kinetikus gázelmélet alapján [92] a Maxwell-Stefan diffúziós mátrix a főátlóra szimmetrikus, mivel *A* anyag *B* anyagbeli diffúziós állandója megegyezik *B* anyag *A* anyagbeli diffúziós állandójával. Ezért csak a főátló fölötti rész számértékeit adom meg, mivel a számításokhoz is ezeket használtam.

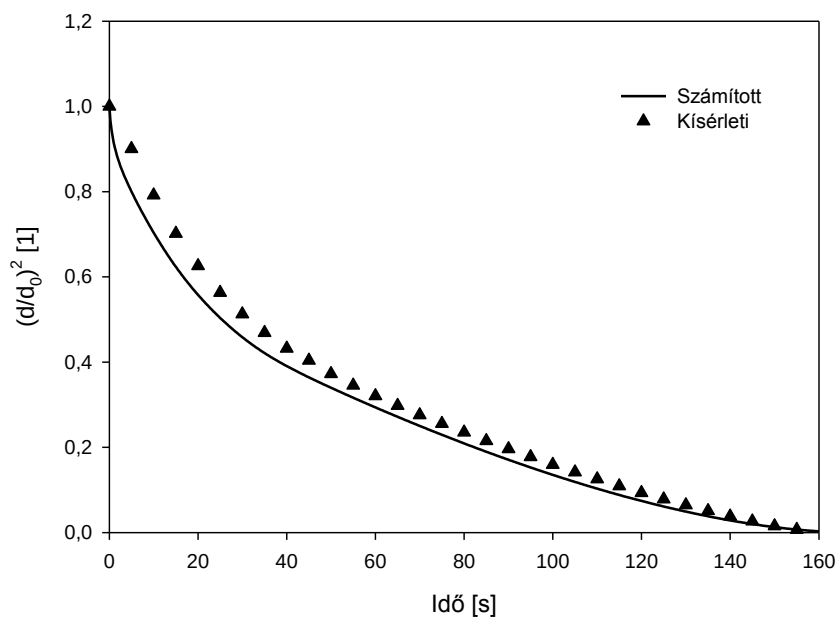
10. táblázat: Maxwell-Stefan diffúziós mátrix a validálásban használt komponensek (metanol, etanol, 1-butanol, *n*-heptán és *n*-dekán) esetén 298 K hőmérsékleten és 1 bar légköri nyomáson

Diffúziós koefficiensek (D_{AB}) [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]						
Komponens	levegő	metanol	etanol	1-butanol	<i>n</i> -heptán	<i>n</i> -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
<i>n</i> -heptán					-	1,73E-06
<i>n</i> -dekán						-

4.2.1 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 tekinthetők, ezért az ábrákon ezt folytonos vonallal jelöltem (—). A validálást megelőző lépéseként a kifejlesztett hőmérsékletfüggő gáz-folyadék határfelületi feszültség becslésére szolgáló módszert integráltam az elkészült csepp-párolgási modellbe.

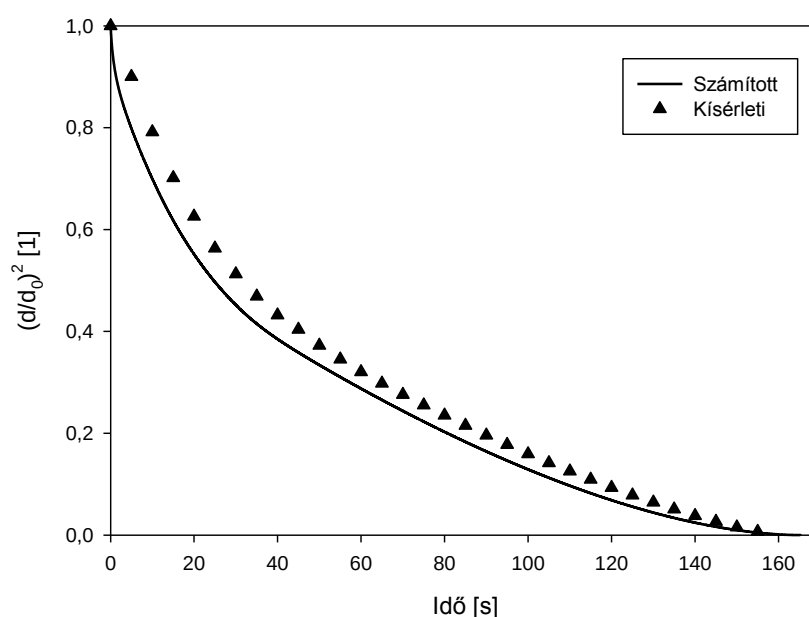
A 16. ábrán a kezdetben 20% (V/V) metanolt, 30% (V/V) etanolt, 30% (V/V) 1-butanolt és 20% (V/V) heptánt tartalmazó párolgó folyadékcsepp szimulált és kísérleti adatainak összehasonlítása látható. Ebben az esetben a gáz-folyadék határfelületi feszültséget a Mcleod-Sudgen összefüggés szerint számítottam.



16. ábra: A csepp-párolgási modellel számított 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 ($T_k = 301\text{ K}$, $p = 1\text{ bar}$). A felületi feszültséget a Mcleod-Sudgen módszer szerint számítottam.

A 16. 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-elemzésés 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.

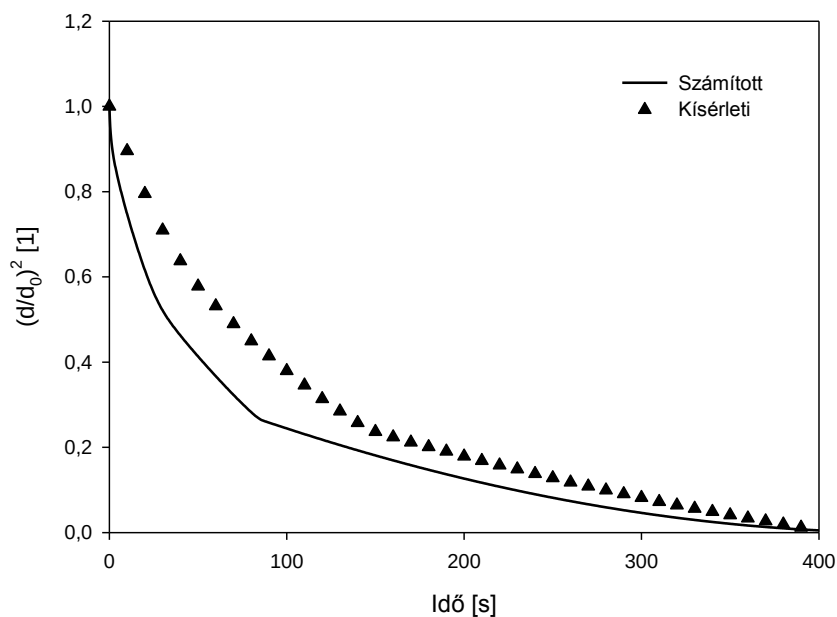
A 17. ábrán szintén a kezdetben 20% (V/V) metanolt, 30% (V/V) etanolt, 30% (V/V) 1-butanolt és 20% (V/V) heptánt tartalmazó párolgó folyadékcsepp szimulált és kísérleti adatainak összehasonlítása látható. Ugyanakkor ebben az esetben a gáz-folyadék határfelületi feszültséget az általam kifejlesztett becslőmódszer segítségével határoztam meg:



17. ábra: A csepp-párolgási modellel számított 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 ($T_k = 301\text{ K}$, $p = 1\text{ bar}$). A felületi feszültséget az általam fejlesztett becslő módszer segítségével számítottam.

A 17. ábrán látható, hogy a számított eredmények ebben az esetben is igen jó egyezést mutatnak a kísérletileg meghatározott értékekkel. Megfigyelhető, hogy a 16. és 17. ábra között igen kis eltérés tapasztalható. Ennek oka, hogy a viszonylag nagy kezdeti cseppátmérő ($d_0 = 1,57\text{ mm}$) és nagy numerikus lépésköz ($\Delta t = 0,25\text{ s}$) miatt a Kelvin-effektus hatása nem jelentős. Ugyanakkor kisebb méretű cseppek esetén ($\sim 0,1\text{ }\mu\text{m}$) ez a hatás rendkívül fontos. Mivel munkám célja egy olyan csepp-párolgási modell fejlesztése, mely tetszőleges összetételű és méretű cseppek esetén alkalmazható, ezért a további vizsgálatok során az általam fejlesztett gáz-folyadék határfelületi feszültség becslő módszer felhasználásával számított eredmények kerülnek bemutatásra. Ennek előnye, hogy a bemeneti adatbázis létrehozásakor a McLeod-Sudgen módszerhez szükséges paramétereket (parachor, moláris térfogat számításához szükséges állandók) nem kell megadnunk.

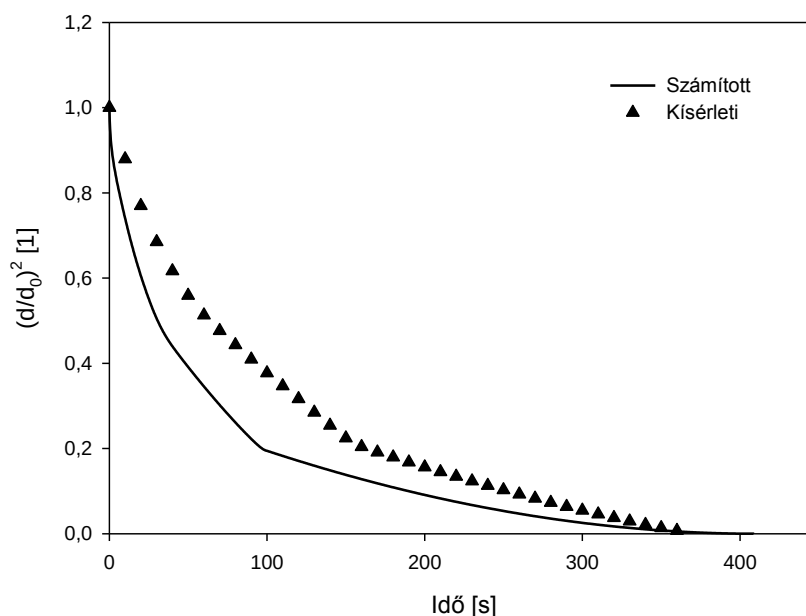
Az 18. ábrán a kezdetben minden komponensből (metanol, etanol, 1-butanol, n-heptán és dekán) 20 térfogatszázalékot tartalmazó párolgó folyadékcsepp szimulációs és kísérleti eredményeinek összevetése látható.



18. 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 18. 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 illékonyságú komponenseket tartalmazó elegyek esetén is leírható a csepp-párolgás kvázi-egyensúlyi lépésekkel.

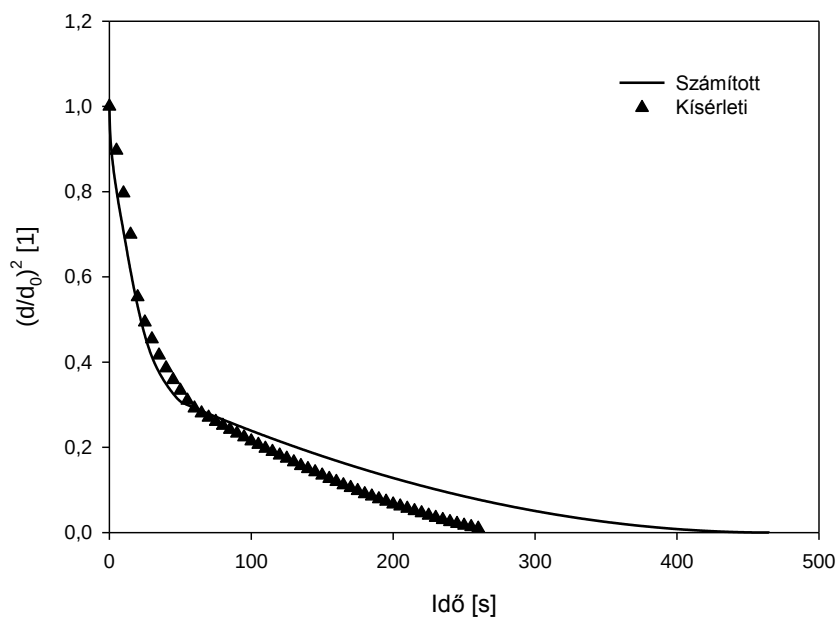
A 19. ábrán a kezdetben 30% (V/V) metanolt, 20% (V/V) etanolt, 20% (V/V) butanolt, 15% (V/V) *n*-heptánt és 15% (V/V) dekánt tartalmazó párolgó csepp szimulációs és kísérleti értékei láthatók.



19. 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 ($T_k = 304\text{ K}$, $p = 1\text{ bar}$)

A 19. 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 18. 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 20. ábrán láthatók.

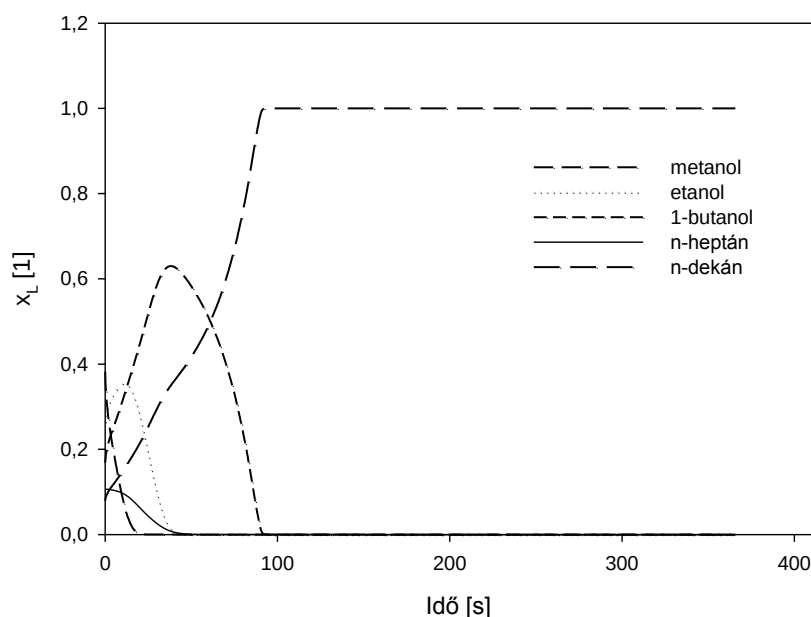


20. ábra: A csepp-párolgási modell által számított és a kísérleti [8] normalizált cseppátmérők összehasonlítása az idő függvényében, kezdetben 20% (V/V) metanolt, 10% (V/V) etanolt, 10% (V/V) 1-butanolt, 40% (V/V) n-heptánt és 20% (V/V) dekánt tartalmazó párolgó folyadékcsepp esetén ($T_k = 301\text{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

A 20. ábrán két elérő 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 21. ábra a választott összetételű csepp komponenseinek folyadékfázisbeli móltörtjét mutatja az idő függvényében.

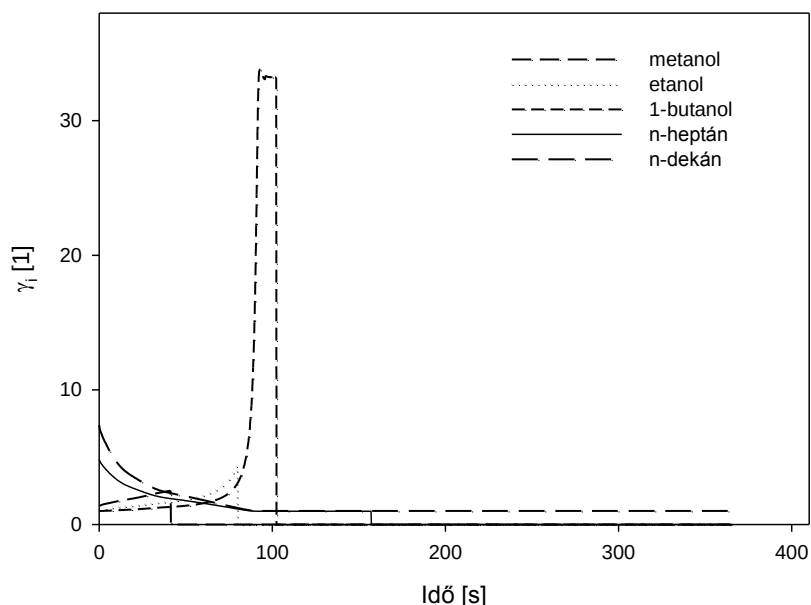


21. ábra: A komponensek folyadékfázisbeli móltörtjének változása az idő függvényében, a kezdetben 20% (V/V) metanolt, 20% (V/V) etanolt, 20% (V/V) 1-butanolt, 20% (V/V) *n*-heptánt és 20% (V/V) dekánt tartalmazó párolgó csepp esetén ($T_k = 304\text{ K}$, $p = 1\text{ bar}$)

A fenti ábrán 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 (18. ábra) tapasztaltak összhangban vannak a komponensek móltörtjeinek változásával. A feltételezés, mely szerint a nagyobb gőznyomású komponens előbb párolog el, mint a kis gőznyomású komponens, a 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

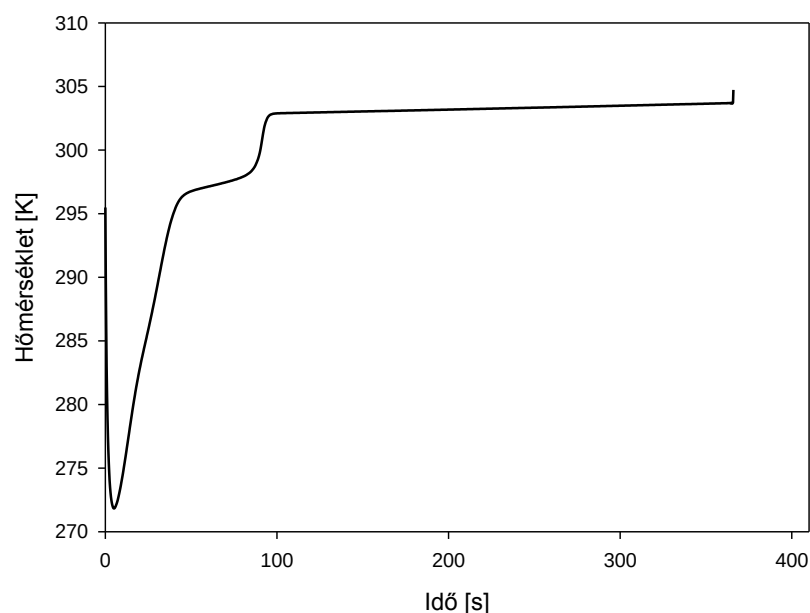
csepp-párolgási modell a gőz-folyadék egyensúly alapján számítja az egyes komponensek gázfázisbeli koncentrációt (19. egyenlet), így az aktivitási koefficiensek értékének pontos ismerte elengedhetetlen. A 22. ábra a komponensek aktivitási koefficienseinek értékét mutatja a párolgás során, az idő függvényében.



22. 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 ($T_k = 304 \text{ K}$, $p = 1 \text{ bar}$)

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 poláris 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 23. ábrán átható.



23. 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 dekan - kis gőznyomása miatt - nem tudja jelentősen csökkenteni a csepp hőmérsékletét.

4.2.2 Az etanollal kevert benzincseppek vizsgálata

A validálás eredményei alapján kijelenthető, hogy a csepp-párolgási modell rendelkezik a megfelelő becslő 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 (11. táblázat) [93].

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

Komponens	Összetétel [m/m%]	p ¹ [kPa]	C _p ² [J/molK]	ΔH _{vap} ² [kJ/mol]	T _{vap} ³ [K]
<i>n</i> -bután	1,5	258,47	132,42	22,39	272,05
<i>n</i> -heptán	1,71	6,68	225,5	31,77	371,6
hexán	1,63	21,86	197,66	28,85	341,9
<i>n</i> -pentán	1,56	70,57	167,8	25,79	309,2
<i>n</i> -oktán	1,75	2,07	254,7	34,41	398,8
izo-bután	9,14	366,31	129,7	21,3	261,44
izo-pentán	10,28	98,02	164,5	24,69	301
2,2,4-trimetilpentán	11,47	7,19	242,49	30,79	372,4
ciklohexán	9,71	14,14	156,6	29,97	353,9
2-etoxi-2-metil-propán	9,09	17,9	218	29,76	345,6
toluol	32,43	4,15	157,09	33,18	383,8
etilbenzol	9,73	1,41	184,8	35,57	409,3
etanol	változó	8,76	112,4	42,31	298,15

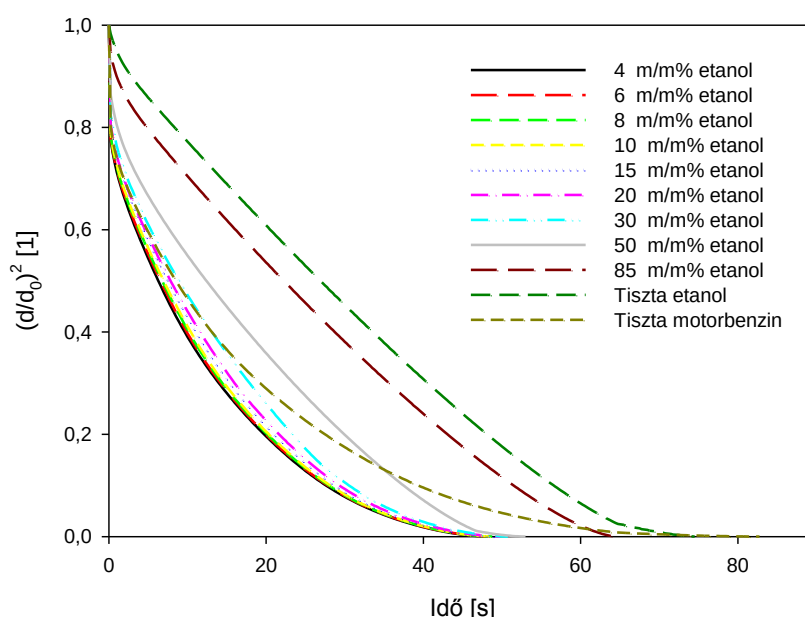
¹Kísérleti gőznyomás értékek 300 K hőmérsékleten [91]

² NIST Standard Reference Database [94]

³a ΔH_{vap}-hoz tartozó referencia hőmérséklet

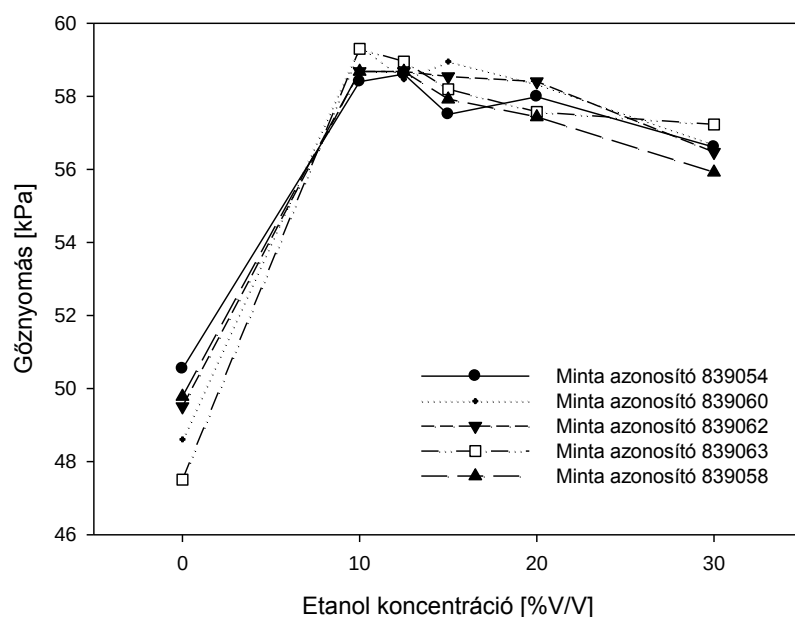
Célom a motorbenzin-etanol elegy párolgásának modellezés útján történő megismerése volt. Ehhez több benzin-etanol összetétel mellett végeztem csepp-párolgási számításokat állandó (1 bar) nyomáson. Az etanol mennyiségét 0-100% (m/m)

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 ~1,5 mm-nek választottam. A levegő nedvességtartalmát a számítások során nem vettem figyelembe. A 14. ábrán különböző etanol tartalmú modellbenzin-etanol keverékek csepp-párolgási modellel számolt normált cseppátmérője látható a párolgási idő függvényében.



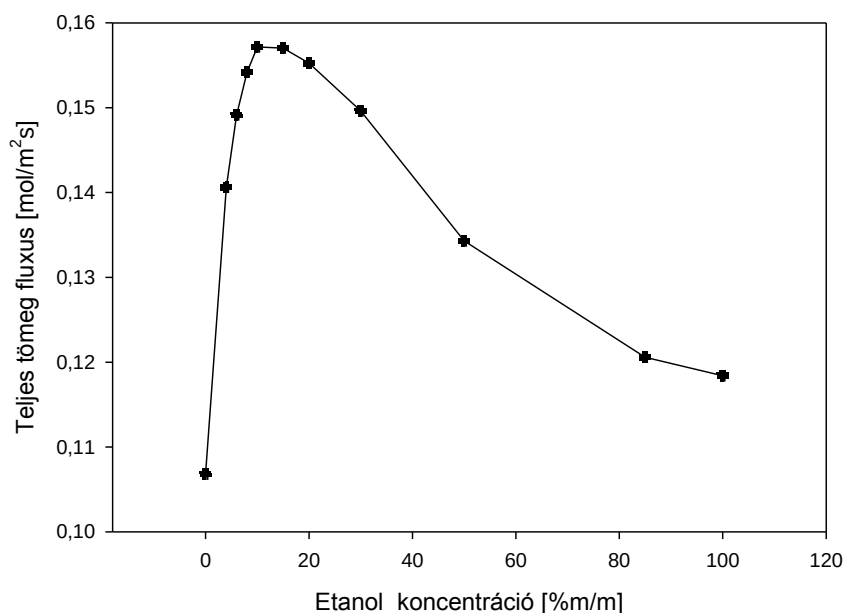
24. ábra: A csepp-párolgási modellel számított normált cseppátmérő változása a párolgási idő függvényében növekvő etanol tartalom mellett (0-100%(m/m)) (Tk =301 K, p = 1 bar)

Az 24. 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 [95]. Méréseket 10% (V/V) fölötti etanol tartalmú motorbenzin keverékekre végeztek. Az API által mért eredmények a 25. ábrán láthatók.



25. ábra: Etanol tartalmú motorbenzinek gőznyomása az összetétel függvényében

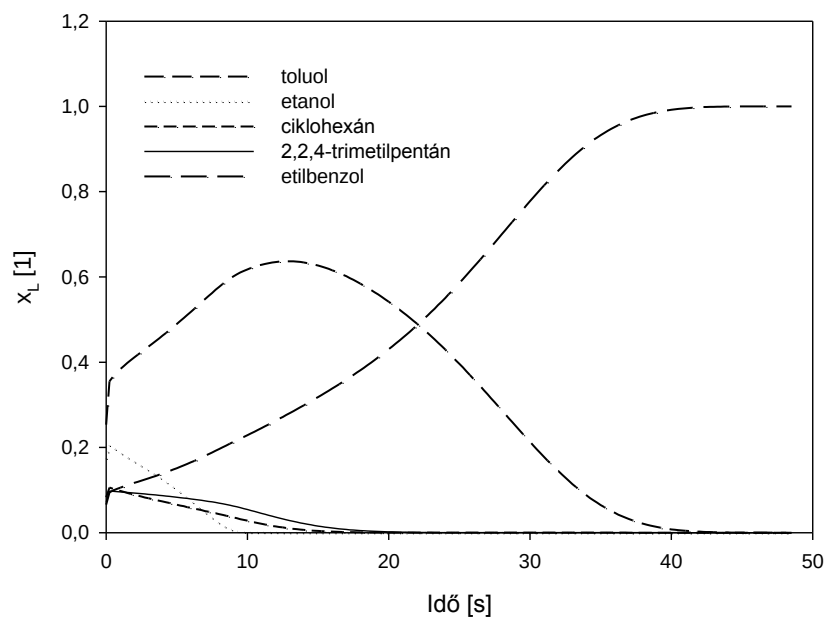
A 25. ábrán különböző összetételű motorbenzin-ethanol elegyek illékonysága látható az etanol tartalom függvényében. Megállapítható, a 10% (V/V) etanolt tartalmazó motorbenzin esetén a legnagyobb az elegy gőznyomása. Az API által közölt eredmények nem tartalmaznak adatokat a 0-10% (V/V) etanol tartalmú motorbenzinek, vagyis a görbe alakját nem ismerjük pontosan. A csepp-párolgási modellel számított párolgási tömegáram-sűrűség eredmények a 25. 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 26. ábrán láthatók.



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

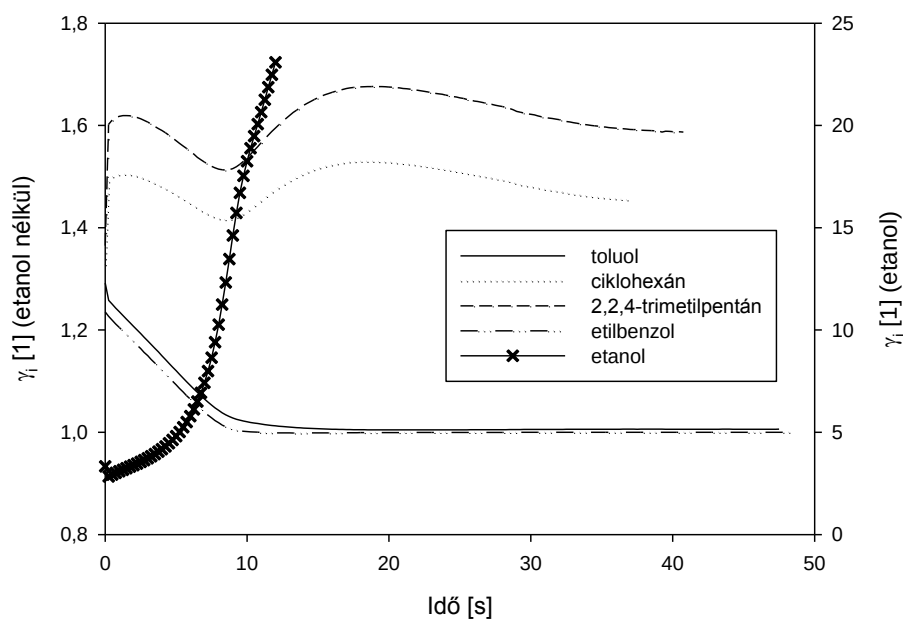
Látható, hogy a 25. ábrán és a 26. ábrán lévő görbék maximum helye megegyezik. A számított eredmények maximum értéke kb. 10% (m/m) etanol tartalom mellett tapasztalható. Megállapítható, hogy a modell által számított értékek összhangban állnak a kísérleti eredményekkel. A kialakult nem-lineáris trend 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 27. ábrán látható.



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

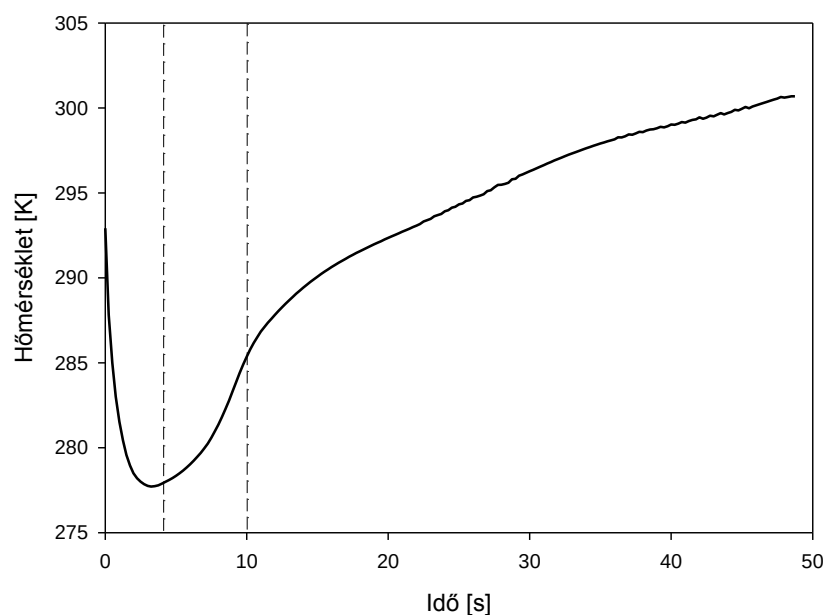
A 27. ábrán az elegy legjellemzőbb komponenseinek - kulcskomponenseinek - koncentrációváltozása látható az idő függvényében. Mivel a legillékonyabb komponensek az első öt numerikustéplemen belül távoztak a folyadékfázisból, így ezek nem kerültek fel az ábrára. A kulcskomponensek kiválasztásának másik 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 együtthatók értékében keresendő. A kulcskomponensek aktivitási együtthatóinak időbeli változását a 28. ábra szemlélteti.



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

A 28. 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 taszítóhatások 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 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 29. ábrán átható.



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

A 29. 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 gyakorolt 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 csepp-párolgáshoz kapcsolódóan saját fejlesztésű gáz-folyadék határfelületi feszültség becslésére szolgáló módszert fejlesztettem, melynek bemenő paraméterei a COSMO-RS elmélet alapján számítható σ -momentumok, illetve a hőmérséklet. Elsőként áttekintettem a felületi feszültség jelenségéhez és becsléséhez kapcsolódó szakirodalmi forrásokat, melyek alapján megállapítottam, hogy egy olyan modell, mely pusztán molekuláris jellemzők felhasználásával képes a gőz-folyadék határfelületi feszültség becslésére, igen fontos lehet a mérnöki gyakorlatban. A molekuláris jellemzőknek a kvantumkémiai COSMO számításra épülő COSMO-RS elméletből számítható σ -momentumokat választottam, melyek szakirodalma rövid bemutatásra került a dolgozban. A módszer bemeneti adatbázisának előállítása utána többváltozós lineáris regressziót végeztem, mely során megállapítottam, hogy a σ -momentumok és a hőmérsékletfüggő felületi feszültség között nem-lineáris kapcsolat tételezhető fel. Ezért egy nem-lineáris modellezési technikával, a mesterséges neurális hálózatok segítségével hoztam létre a kapcsolat modelljét. Ehhez szükség volt a hálózat topológiájának optimalizálására, mely során kiválasztottam a rejtett rétegek számát, a rejtett rétegbeli neuronok számát, a neuronok átviteli függvényét és a mesterséges neurális hálózat tanítási algoritmusát. Eredményként egy olyan modellt kaptam, mely megfelelően képes becsülni a hőmérsékletfüggő gáz-folyadék határfelületi feszültséget pusztán molekuláris tulajdonságok felhasználásával. Végül, a létrehozott modell segítségével megpróbáltam molekuláris szinten magyarázatot adni a gáz-folyadék felületi feszültség kialakulására.

A csepp-párolgási modell validálási 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 tapasztalatokkal. 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 rendszerre 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. Yarin, A.L., M. Pfaffenlehner, and C. Tropea, *On the acoustic levitation of droplets*. Journal of Fluid Mechanics, 1998: p. 65-91.
2. Yarin, A.L., et al., *Flowfield characteristics of an aerodynamic acoustic levitator*. Physics of Fluids, 1997: p. 3000-3314.
3. Yarin, A.L., G. Brenn, and R. D., *Evaporation of acoustically levitated droplets of binary liquid mixtures*. International Journal of Heat and Fluid Flow, 2002: p. 471-486.
4. Starov, V. and K. Sefiane, *On evaporation rate and interfacial temperature of volatile sessile drops*. Colloids and Surfaces A, 2009: p. 170-174.
5. Nikolopoulos, N., A. Theodorakakos, and 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, 2007: p. 303-319.
6. Navaz, H.K., E. Chan, and B. Markicevic, *Convective evaporation model of sessile droplets in a turbulent flow-comparison with wind tunnel data*. International Journal of Thermal Sciences, 2008: p. 963-971.
7. Yarin, A.L., et al., *Evaporation of acoustically levitated droplets*. The Journal of Fluid Mechanics, 1999: p. 151-204.
8. Brenn, G., et al., *Evaporation of acoustically levitated multi-component liquid droplets*. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2007: p. 5073-5086.
9. O'Hare, K.D. and P.L. Spedding, *Evaporation of a binary liquid mixture*. Chemical Engineering Journal, 1992: p. 1-9.
10. Tamim, J. and W.L.H. Hallett, *A continuous thermodynamics model for multicomponent droplet vaporization*. Chemical Engineering Science, 1995: p. 2933-2942.
11. Kulmala, M. and T. Vesala, *Condensation in the continuum regime*. Journal of Aerosol Science, 1991: p. 337-346.
12. Okamoto, K., et al., *Evaporation characteristics of multi-component liquid*. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2010: p. 89-97.
13. Dushin, V.R., et al., *Mathematical simulation for non-equilibrium droplet evaporation*. Acta Astronautica, 2008: p. 1360-1371.

14. Miller, R.S., 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, 1998: p. 1025–1055.
15. Librovich, B.V., et al., *Non-equilibrium gas-liquid transition model*. Proceedings in Applied Mathematics and Mechanics 2007: p. 29-30.
16. Marchese, A.J. and F.L. Dryer, *The effect of liquid mass transport on the combustion and extinction of bicomponent droplets of methanol and water*. Combust Flame, 1996: p. 104-122.
17. Kryukov, A.P., V.Y. Levashov, and S.S. Sazhin, *Evaporation of diesel fuel droplets: kinetic versus hydrodynamic models*. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2004: p. 2541-2549.
18. Teixeira, M.A., et al., *The diffusion of perfume mixtures and the odor performance*. Chemical Engineering Science, 2009: p. 2570-2589.
19. Zudkevitch, D., A.K.S. Murthy, and J. Gmehling, *Thermodynamics of reformulated automotive fuels*. Hydrocarbon Process, 1995: p. 93-99.
20. Hatzioannidis, I., et al., *Measurement and prediction of Reid vapour pressure of gasoline in the presence of additives*. Journal of Chemical & Engineering Data, 1998: p. 386-392.
21. Hallett, W.L.H. and S. Beauchamp-Kiss, *Evaporation of single droplets of ethanol–fuel oil mixtures*. Fuel, 2010: p. 2496-2504.
22. Eckert, F. and A. Klamnt, *Fast solvent screening via quantum chemistry: COSMO-RS approach*. AIChE Journal, 2002: p. 369-385.
23. Abramzon, B. and 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, 1987: p. 11-18.
24. Godsave, G.A.E., *Studies of the combustion of drops in a fuel spray—the burning of single drops of fuel*. Fourth Symposium (International) on Combustion, 1953: p. 818–830.
25. Spalding, D.B., *The combustion of liquid fuels*. Symposium (International) on Combustion, 1953: p. 847–864.

26. Chauveau, C., M. Birouk, and I. Gökalp, *An analysis of the d2-law departure during droplet evaporation in microgravity*. International Journal of Multiphase Flow, 2011: p. 734–74.
27. Faeth, G.M., *Current status of droplet and liquid combustion*. Progress in Energy and Combustion Science, 1977: p. 191–224.
28. Bird, R.B., W.E. Stewart, and E.N. Lightfoot, *Transport phenomena*. 2002, New York: John Wiley & Sons.
29. Fuchs, N.A., *The mechanics of aerosols*. 1964, New York: Pergamon Press.
30. Rehfeldt, S. and J. Stichlmair, *Measurement and prediction of multicomponent diffusion coefficients in four ternary liquid systems*. Fluid Phase Equilibria 2010: p. 1-14.
31. Kalkkinen, J., T. Vesala, and 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, 1991: p. 117–126.
32. Newbold, F.R. and N.R. Amundson, *A model for evaporation of a multicomponent droplet*. AIChE Journal, 1973: p. 22-30.
33. Rideal, E.K., *Physical Chemistry of Surfaces, 2nd ed., Arthur W. Adamson (Ed.)*. Interscience Publishers, New York (1967). Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1968. **18**(4): p. 474.
34. Yanashima, R., et al., *Cutting a Drop of Water Pinned by Wire Loops Using a Superhydrophobic Surface and Knife*. PLOS One, 2012. **7**: p. 1-6.
35. Lee, B.-B., P. Ravindra, and E.-S. Chan, *New drop weight analysis for surface tension determination of liquids*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2009. **332**(2–3): p. 112-120.
36. Lyman, W.J., D.H. Rosenblatt, and W.J. Reehl, *Handbook of Chemical Property Estimation Methods*. 1990, Washington DC: American Chemical Society.
37. Li, P., et al., *Estimations of surface tensions at different temperatures by a corresponding-states group-contribution method*. Fluid Phase Equilibria, 1996. **118**(1): p. 13-26.
38. Abbas, S. and S. Nordholm, *Simple Estimation of Bulk Thermodynamic Properties and Surface Tension of Polar Fluids*. Journal of Colloid and Interface Science, 1995. **174**(1): p. 264-267.

39. Romero-Martínez, A., A. Trejo, and F. Murrieta-Guevara, *Surface tension of isomers of pure hydrocarbons: a method for estimation and prediction*. Fluid Phase Equilibria, 2000. **171**(1–2): p. 1-10.
40. Macleod, D.B., *On a relation between surface tension and density*. Transactions of the Faraday Society, 1923. **19**(July): p. 38-41.
41. Sugden, S., *CXLI.-The influence of the orientation of surface molecules on the surface tension of pure liquids*. Journal of the Chemical Society, Transactions, 1924. **125**(0): p. 1167-1177.
42. Gardas, R.L. and J.A.P. Coutinho, *Applying a QSPR correlation to the prediction of surface tensions of ionic liquids*. Fluid Phase Equilibria, 2008. **265**(1–2): p. 57-65.
43. Khajeh, A. and H. Modarress, *QSPR prediction of surface tension of refrigerants from their molecular structures*. International Journal of Refrigeration, 2012. **35**(1): p. 150-159.
44. Veszprémi, T. and M. Fehér, *A kvantumkémia alapjai és alkalmazása*. 2002: Műszaki Könyvkiadó.
45. Klamt, A. and G. Schuurmann, *COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient*. Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2, 1993(5): p. 799-805.
46. Klamt, A., *COSMO-RS: From Quantum Chemistry to Fluid Phase Thermodynamics and Drug Design*. 2005, Amsterdam: Elsevier Science.
47. Klamt, A., *Conductor-like Screening Model for Real Solvents: A New Approach to the Quantitative Calculation of Solvation Phenomena*. The Journal of Physical Chemistry, 1995. **99**(7): p. 2224-2235.
48. Eckert, F. and A. Klamt, *Fast solvent screening via quantum chemistry: COSMO-RS approach*. AIChE Journal, 2002. **48**(2): p. 369-385.
49. Mehler, C., A. Klamt, and W. Peukert, *Use of COSMO-RS for the prediction of adsorption equilibria*. AIChE Journal, 2002. **48**(5): p. 1093-1099.
50. Winget, P., C.J. Cramer, and D.G. Truhlar, *Prediction of Soil Sorption Coefficients Using a Universal Solvation Model*. Environmental Science & Technology, 2000. **34**(22): p. 4733-4740.

51. Klamt, A., F. Eckert, and W. Arlt, *COSMO-RS: An Alternative to Simulation for Calculating Thermodynamic Properties of Liquid Mixtures*. Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering, 2010. **1**(1): p. 101-122.
52. Rarey, J., *Differences between COSMO-RS, COSMO-RS(OI) and COSMO-SAC*. 2006, DDBST GmbH.
53. Jasper, J.J., *The Surface Tension of Pure Liquid Compounds*. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1972. **1**(4): p. 841-1010.
54. Ahlrichs, R., et al., *Electronic structure calculations on workstation computers: The program system turbomole*. Chemical Physics Letters, 1989. **162**(3): p. 165-169.
55. Eckert, F. and A. Klamt *COSMOtherm, Version C2.1, Release 01.10*. 2009.
56. Xu, J., et al., *QSPR analysis of infinite dilution activity coefficients of chlorinated organic compounds in water*. Fluid Phase Equilibria, 2010. **291**(2): p. 111-116.
57. Katritzky, A.R., et al., *QSPR modeling of flash points: An update*. Journal of Molecular Graphics and Modelling, 2007. **26**(2): p. 529-536.
58. Guendouzi, A. and S.M. Mekelleche, *Prediction of the melting points of fatty acids from computed molecular descriptors: A quantitative structure–property relationship study*. Chemistry and Physics of Lipids, 2012. **165**(1): p. 1-6.
59. D'Archivio, A.A., et al., *Adsorption of s-triazines onto polybenzimidazole: A quantitative structure–property relationship investigation*. Analytica Chimica Acta, 2009. **650**(2): p. 175-182.
60. Járvas, G., C. Quellet, and A. Dallos, *Estimation of Hansen solubility parameters using multivariate nonlinear QSPR modeling with COSMO screening charge density moments*. Fluid Phase Equilibria, 2011. **309**(1): p. 8-14.
61. Lagarias, J.C., et al., *Convergence Properties of the Nelder--Mead Simplex Method in Low Dimensions*. SIAM J. on Optimization, 1998. **9**(1): p. 112-147.
62. Hansen, N., *The CMA Evolution Strategy: A Comparing Review*, in *Towards a New Evolutionary Computation*, J. Lozano, et al., Editors. 2006, Springer Berlin Heidelberg, p. 75-102.

63. Sun, S. and H. Liu, 6 - *Particle Swarm Algorithm: Convergence and Applications*, in *Swarm Intelligence and Bio-inspired Computation*, X.-S. Yang, et al., Editors. 2013, Elsevier: Oxford. p. 137-168.
64. Katritzky, A.R., et al., *Quantitative Correlation of Physical and Chemical Properties with Chemical Structure: Utility for Prediction*. Chemical Reviews, 2010. **110**(10): p. 5714-5789.
65. Baskin, I., V. Palyulin, and N. Zefirov, *Neural Networks in Building QSAR Models*, in *Artificial Neural Networks*, D. Livingstone, Editor. 2009, Humana Press. p. 133-154.
66. Guha, R. and P.C. Jurs, *Interpreting Computational Neural Network QSAR Models: A Measure of Descriptor Importance*. Journal of Chemical Information and Modeling, 2005. **45**(3): p. 800-806.
67. Guha, R., D.T. Stanton, and P.C. Jurs, *Interpreting Computational Neural Network Quantitative Structure–Activity Relationship Models: A Detailed Interpretation of the Weights and Biases*. Journal of Chemical Information and Modeling, 2005. **45**(4): p. 1109-1121.
68. Héberger, K., *Quantitative structure–(chromatographic) retention relationships*. Journal of Chromatography A, 2007. **1158**(1–2): p. 273-305.
69. Molnár, L., et al., *A neural network based prediction of octanol–water partition coefficients using atomic5 fragmental descriptors*. Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 2004. **14**(4): p. 851-853.
70. Tompos, A., et al., *Predictive performance of “highly complex” artificial neural networks*. Applied Catalysis A: General, 2007. **324**(0): p. 90-93.
71. Gábor Horváth, M. Altrichter, and B. Pataki, *Neurális hálózatok*. 2006, Budapest: Hungarian Edition Panem Könyvkiadó Kft.
72. Chen, T., H. Chen, and R.-w. Liu, *A Constructive Proof and An Extension of Cybenko’s Approximation Theorem*, in *Computing Science and Statistics*, C. Page and R. LePage, Editors. 1992, Springer New York. p. 163-168.
73. Grippo, L. and S. Lucidi, *A globally convergent version of the Polak-Ribière conjugate gradient method*. Mathematical Programming, 1997. **78**(3): p. 375-391.
74. Fletcher, R. and C.M. Reeves, *Function minimization by conjugate gradients*. The Computer Journal, 1964. **7**(2): p. 149-154.

75. Powell, M.J.D., *Restart procedures for the conjugate gradient method*. Mathematical Programming, 1977. **12**(1): p. 241-254.
76. Marquardt, D., *An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters*. SIAM Journal on Applied Mathematics, 1963. **11**(2): p. 431-441.
77. Garson, G.D., *Interpreting neural-network connection weights*. AI Expert, 1991. **6**(4): p. 46-51.
78. Dedecker, A., et al., *Application Of Artificial Neural Network Models To Analyse The Relationships Between Gammarus pulex L. (Crustacea, Amphipoda) And River Characteristics*. Environmental Monitoring and Assessment, 2005. **111**(1-3): p. 223-241.
79. Sung, A.H., *Ranking importance of input parameters of neural networks*. Expert Systems with Applications, 1998. **15**(3-4): p. 405-411.
80. Eckert, F. and A. Klamt, *COSMOtherm, Version C2.1, Release 01.10*. 2009, Leverkusen, Germany: COSMOlogic GmbH & Co. .
81. Case, F.H., et al., *The sixth industrial fluid properties simulation challenge* Fluid Phase Equilibria, 2011: p. 1-3.
82. Ahlrichs, R., et al., *Electronic structure calculations on workstation computers: The program system TURBOMOLE*. Chemical Physics Letters, 1989: p. 165-169.
83. Argyelán, J., *Transzportfolyamatok*. 2009, Veszprém: Pannon Egyetemi Kiadó.
84. Biance, A.L., C. Clanet, and D. Quere, *Leidenfrost drops*. Physics of Fluids, 2003: p. 1632-1637.
85. Wesselingh, J.A. and R. Krishna, *Mass transfer in multicomponent mixtures*. 2006, Delft: University Press.
86. Bogdanic, L., H. Auracher, and F. Ziegler, *Two-phase structure above hot surfaces in jet impingement boiling*. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2009: p. 1019-1028.
87. Lyman, W.J., W.F. Reehl, and D.H. Rosenblatt, *Handbook of chemical property estimation methods*. 1990, Washington DC: American Chemical Society.
88. Reid, R.C., J.M. Prausnitz, and B.C. Poling, *The properties of gases and liquids*. 1987, New York: McGraw-Hill.
89. Riddick, J.A. and W.B. Bunger, *Organic solvents physical properties and methods of purification*. 1970, New York: Wiley-Interscience.

90. Klamt, A. and F. Eckert, *COSMO-RS: a novel and efficient method for the a priori prediction of thermophysical data of liquids*. Fluid Phase Equilibria, 2000. **172**(1): p. 43-72.
91. Center, T.R. *TRCVP Vapour Pressure Database Version 1998-1P*. 1998.
92. Bothe, D., *On the Maxwell-Stefan Approach to Multicomponent Diffusion*. Progress in Nonlinear Differential Equations and Their Applications, 2011: p. 81-93.
93. *IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Occupational exposures in petroleum refining; crude oil and major petroleum fuels*. 1989, Lyon: World Health Organization.
94. *National Institute of Standards and Technology*.
95. *Determination of the potential property ranges of mid-level ethanol blends*. 2010, American Petroleum Institute: Washington DC.

Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozom témavezetőimnek, 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 kutatás a TÁMOP 4.2.4.A/2-11-1-2012-0001 azonosító számú „Nemzet Kiválóság Program - Hazai hallgatói, illetve kutatói személyi támogatást biztosító rendszer kidolgozása és működtetése konvergencia program” című kiemelt projekt keretében zajlott. A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg.