



Tudományos Diákköri Konferencia

2014



Többkomponensű elegyek lobbánáspontjának becslésére szolgáló módszer fejlesztése

Készítette:

Rieder Norbert

Témavezetők:

Dr. Dallos András, Kontos János

Fizikai Kémiai Intézeti Tanszék, Kémia Intézet

Mérnöki Kar

Pannon Egyetem

Veszprém

Tartalom

1.	Kivonat.....	1
2.	Bevezetés	2
3.	Irodalmi összefoglaló.....	3
3.1.	Elegyek lobbanáspontja	3
3.2.	Aktivitási modellek	13
3.2.1.	UNIFAC módszer.....	13
3.2.2.	NRTL modell.....	15
3.2.3.	COSMO-RS elmélet.....	16
4.	Az általam fejlesztett modell bemutatása	19
4.1.	A reális folyadékfázis leírása.....	20
4.2.	Lobbanáspont számítása	21
5.	Eredmények	25
5.1.	Előzetes számítások eredményei.....	25
5.2.	Szimulációs eredmények.....	28
6.	Összefoglalás	37
7.	Irodalomjegyzék	38
8.	Köszönetnyilvánítás.....	40

1. Kivonat

Az éghető folyadékok lobbanáspontjának pontos ismerete elengedhetetlen a biztonságtechnikai és a veszteség-megelőzési előírások betartásához. A többkomponensű folyadékelegyek leírása igen bonyolult feladat. Az egyes komponensek közötti intermolekuláris kölcsönhatások, olyan nagy mértékben módosíthatják az elegy tulajdonságait, hogy lobbanáspont extrémum tapasztalható az összetétel függvényében. Ezen kölcsönhatások leírására az aktivitási tényező szolgál.

Célom egy olyan modell kifejlesztése, mely alkalmas csak részben elegyedő illetve nem éghető komponenst tartalmazó többkomponensű folyadékelegyek lobbanáspontjának becslésére is, az adott rendszerre jellemző illesztendő paraméter nélkül.

A becslőmódszer létrehozása során a kvantumkémiai COSMO elméletre épülő COSMO-RS módszert használtam fel, mely a molekulák optimalizált szerkezetének felhasználásával képes az elegy komponenseinek aktivitási tényezőjének becslésére. Az így létrehozott modell csak a tiszta komponensekre vonatkozó lobbanáspont értékeket, a gőznyomás számításához szükséges paramétereket és a komponensek molekulaszervezetét igényli bemeneti adatként. A COSMO-RS módszer mellett, más aktivitási modellek (UNIFAC, NRTL) is implementálásra kerültek a becslőmódszerben, mely segítségével lehetőség van összehasonlítani a különböző aktivitási modellek által számított eredményeket.

Munkám első részeként áttekintettem a többkomponensű elegyek lobbanáspontjára vonatkozó szakirodalmat, valamint mérési adatokat gyűjtöttem a modell validálásához. Ezután szakirodalmi adatok felhasználásával összegyűjtöttem a különböző aktivitási modellek paramétereit, a tiszta komponensek lobbanáspontját és a gőznyomás számításához szükséges paramétereket tartalmazó adatbázisokat. Ezt követően kémiai rajzolóprogramok segítségével létrehoztam az egyes anyagok molekulaszervezetét, majd kvantumkémiai COSMO számítást végeztem. A különböző összetételek esetén a lobbanáspontot iterációs módszerrel határoztam meg. Továbbiakban összehasonlítottam az egyes aktivitási modellekkel számított eredményeket.

A létrehozott modellt a szakirodalomban talált kísérleti eredmények felhasználásával validáltam. A tesztelés során megállapítottam, hogy a modell alkalmas többkomponensű elegyek lobbanáspontjának becslésére.

A munka a Magyar Állam és az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg a TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0071 projekt keretében.

Kulcsszavak: lobbanáspont, COSMO-RS, UNIFAC, NRTL

2. Bevezetés

Napjainkban a mérnöki gyakorlat fontos és sokat használt eszköze a modellezés. A modellezés lényegében törekvés a valóság hű leképezésére, mely során kiválasztjuk a számunkra fontos részeket és egyszerűsítjük vagy elhanyagoljuk a számunkra kevésbé fontos jelenségeket. A modellezés segítségével megismerhetjük a körülöttünk lejátszódó különböző folyamatok működését. A megismerni kívánt folyamat leképezéséhez a gyakorlatban igen bonyolult számítások szükségesek, melyhez megfelelő számítási kapacitást kell biztosítani. A számítástechnika gyors fejlődésének köszönhetően a modellezés is egy dinamikusan fejlődő tudományterületté vált.

A gőz-folyadék rendszerek leírása igen összetett feladat, ugyanis az elegy komponenseinek molekulái között létrejövő intermolekuláris kölcsönhatások meghatározása legtöbbször csak kísérleti mérések segítségével lehetséges. Ezen kölcsönhatások figyelembe vételére az elmúlt évtizedekben számos modellt dolgoztak ki, melyek megfelelő bementi adatok birtokában, képesek megfelelő pontossággal meghatározni a komponensek közötti kapcsolatokat.

A folyadékelegyek lobbanáspontja rendkívül fontos biztonságtechnikai jellemző. A lobbanáspont lényege, hogy a folyadékfázisban lévő molekulák a gázfázisba jutva, az ott lévő oxigén molekulákkal éghető gázelegyet alkotnak, mely külső gyújtóforrás hatására belobban. Abban az esetben, ha az égéshez szükséges három tényező (éghető anyag, oxigén, kellően nagy hőmérséklet) fennáll akkor az éghető gázelegy teljes mértékben elég (ekkor már gyulladásról és nem lobbanásról beszélünk).

A gyógyszeriparban folyadék-folyadék extrakció során létrejövő elegyek gyakran tartalmaznak tűzveszélyes oldószereket. A gyúlékony szerves oldószereket tartalmazó szennyvizek tárolása és feldolgozása során biztonságtechnikai szempontból elengedhetetlen az elegyek lobbanáspontjának ismerete. Az olajiparban nagy számban fordulnak elő olyan elegyek, melyet valamilyen szerves oldószer és szénhidrogén alkotnak. Az ilyen elegyek lobbanáspontjának modellen keresztül történő meghatározása jelentősen csökkentheti a laboratóriumi munka költségét. Egy, a változatos összetételű folyadékelegyek lobbanáspontjának becslésére szolgáló modell kifejlesztése komoly érdeklődésre számíthat az ipar számos területén.

Munkám során egy olyan többkomponensű elegyek lobbanáspontjának becslésére alkalmas modellt fejlesztettem ki, mely képes figyelembe venni a folyadékelegy reális

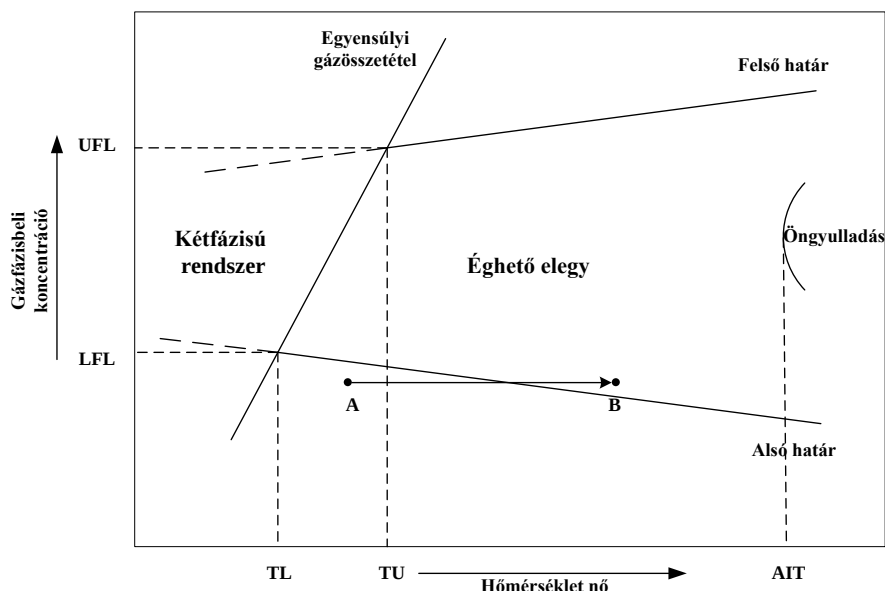
viselkedését és tetszőleges komponensek esetén is képes jó közelítést adni az elegy lobbanáspontjára. A kifejlesztett modell segítségével a tiszta komponensek lobbanáspontjának ismeretében kiszámítható az elegy lobbanáspontja a teljes összetétel tartományban, az adott elegyre jellemző illesztendő paraméter nélkül.

3. Irodalmi összefoglaló

Az irodalmi összefoglaló első részében a lobbanáspont becslésére szolgáló módszereket és a lobbanásponthoz kapcsolódó jelenségeket gyűjtöttem össze. A második rész az elegyek reális leírásához szükséges fontosabb aktivitási modelleket tartalmazza.

3.1. Elegyek lobbanáspontja

A lobbanáspont definíció szerint az a legkisebb hőmérséklet, melyen az adott anyag gőzei a levegő oxigénjével olyan elegyet képeznek, mely külső gyújtóforrás segítségével meggyújtható, de a gyújtóforrás eltávolítása után az égés megszűnik [1]. Azt a hőmérsékletet, amelyen az égés nem szűnik meg, gyulladáspontnak nevezzük (jellemzően néhány fokkal nagyobb érték, mint a lobbanáspont). Azokat a folyadékokat, melyek lobbanáspontja $37,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ -nál kisebb éghetőnek, ellenkező esetben pedig gyúlékonyak nevezzük [2]. Léteznek anyagok, melyeknek nincs, vagy extrém nagy lobbanáspontja van. A lobbanáspont definícióját *1. ábra* segítségével fogom bemutatni:



1. ábra: A hőmérséklet hatása az alsó és felső lobbanási határhőmérsékletre izobár körülmények között [1]

Az *1. ábra* megértéséhez el kell képelnünk egy éghető folyadékot és a vele egyensúlyt tartó gőzfázist (egyszerűsítésképpen tételezzük fel, hogy a folyadékfázis egy

komponenst tartalmaz, illetve a gázfázisbeli éghető anyag koncentrációja lineárisan változik a hőmérséklettel). Az alsó határ alatti gázfázisbeli koncentráció esetén nem áll rendelkezésre elegendő éghető komponens, ezért ebben az esetben nincs lobbanás. A felső határ fölött az égést tápláló oxigén koncentrációja olyan kicsi, hogy a gázelegy nem tud belobbanni. Azt a hőmérsékletet, ahol a folyadékfázishoz tartozó egyensúlyi gázösszetétel metszi az alsó határt, alsó lobbanási határhőmérsékletnek (TL), vagy lobbanáspontnak nevezzük. Ehhez a hőmérséklethez tartozó gázfázisbeli éghető anyag koncentráció az alsó lobbanási határkoncentráció (LFL). A felső határ és a folyadékfázishoz tartozó egyensúlyi gázösszetétel metszéspontja esetén felső lobbanási határhőmérsékletről (TU), illetve felső lobbanási határkoncentrációról (UFL) beszélhetünk. A adott koncentrációjú éghető anyagot tartalmazó gázfázis (az alsó határ alatti koncentráció) esetén, a hőmérséklet növekedésével képes átlépni az alsó határt és éghetővé válni. A lobbanáspont tiszta komponens esetén az a hőmérséklet, amelyen a komponens parciális nyomása megegyezik az alsó lobbanási határkoncentrációval. [3]

$$\frac{p^*}{LFL} = 1 \quad (1)$$

ahol p az éghető komponens adott hőmérsékletéhez tartozó parciális nyomása a gázfázisban, LFL az éghető komponens alsó lobbanási határkoncentrációja (célszerűen azonos nyomás mértékegységben kifejezve).

Az alsó lobbanási határkoncentráció függ a hőmérséklettől és a komponens égéshőjétől. Zabetakis és munkatársai a következő empirikus összefüggést javasolták az LFL számítására [1].

$$LFL(T) = LFL(25) - 0.182 \frac{(T - 25)}{\Delta H_r} \quad (2)$$

ahol az $LFL(25)$ a 25°C-hoz tartozó alsó lobbanási határ, T a hőmérséklet, ΔH_r az égéshő. Zabetakis és munkatársai több anyag esetén bemutatták, hogy a lobbanáspont hőmérsékletfüggése elhanyagolható. [1]

A lobbanásponthoz tartozó további jelenségek megértéséhez el kell távolítanunk a folyadékfázist és a vele egyensúlyt tartó gázfázist kell vizsgálnunk. Amennyiben a gázelegy hőmérsékletét növeljük, eljutunk egy ponthoz, amikor a gyulladás spontán történik (külső gyújtóforrás hatása nélkül) (*l. ábra*). Ezt a hőmérsékletet öngyulladásí

hőmérsékletnek (AIT) nevezzük. Fontos, hogy ebben az esetben az éghető komponens és oxigén arányának optimálisnak kell lennie az öngyulladás folyamat beindulásához.

Amennyiben az egyensúlyi gázelegy hőmérsékletét csökkentjük, túltelítetté válik a gázelegy és megindul a benne lévő gyúlékony anyag kondenzációja, vagyis gáz- és folyadékfázis is jelen lesz (amennyiben a kritikus hőmérséklet alatt vagyunk). Ennek jelentősége egy olyan rendszer esetén van, ahol a cseppek mérete 10 µm alatti (pl. spray-k). Ebben az esetben ugyanis, a csepp görbült geometriája miatt a folyadékfázis komponenseinek gőznyomása jelentősen megnő (Kelvin-effektus). A jelenség hatására az alsó és felső határ lefelé tolódik és az elegy gyúlékonyá válik (annak ellenére, hogy a kezdeti gáz-folyadék rendszer esetén sem a hőmérséklet, sem az éghető anyag gázfázisbeli koncentrációja nem biztosított megfelelő körülményeket az égésnek) [4-6].

Többkomponensű rendszerek esetén a lobbanáspontjának meghatározása igen összetett folyamat. Az egyes komponensek egyéni viselkedése mellett, figyelembe kell vennünk a komponensek közötti kölcsönhatásokat is. Le Chatelier és munkatársai [7] több komponensű elegyek lobbanáspontjának számítására 3. *egyenletet* használták.

$$\sum_i \frac{x_i P_i^*}{LFL_i} = 1 \quad (3)$$

ahol P_i^* az i -dik komponens egyensúlyi gőznyomása az aktuális hőmérsékleten. A 3. *egyenlet* nem veszi figyelembe komponensek molekulái között ható intermolekuláris kölcsönhatásokat, ezért ez az összefüggés csak ideális elegyek esetén ad megfelelő eredményt. Liaw és munkatársai [8] által leírt összefüggés (ún. Liaw modell) képes az előbb említett kölcsönhatásokat figyelembe venni az aktivitási tényező bevezetésével::

$$\sum_i \frac{x_i \gamma_i P_i^*}{P_{i,fp}^*} = 1 \quad (4)$$

ahol x_i az i -dik éghető komponens móltörtje a folyadékfázisban, γ_i az i -dik éghető komponens aktivitási koefficiense, P_i^* az i -dik éghető komponens egyensúlyi gőznyomása az adott hőmérsékleten, $P_{i,fp}^*$ az i -dik éghető komponens gőznyomása az adott anyag lobbanáspontján.

A matematikai modelleken kívül (pl.: Liaw modell), számos más módszer létezik. Ezek lehetnek csoportadalékos, empirikus és statisztikai modellek. A csoportadalékos módszerek esetén az elegy lobbanáspontját az egyes komponenseket alkotó csoportok

adalékaiból határozzuk meg. A csoportadalékos módszerek általában egyszerűbb összetételű elegyek lobbanáspontjának becslésekor adnak megbízható eredményt. Hátrányuk, hogy bonyolultabb molekulák esetén nem mindig áll rendelkezésünkre a molekulát alkotó csoportokhoz tartozó adalék. Az empirikus és statisztikai modelleket legtöbbször kísérleti adatokra történő illesztés segítségével állítják elő. Megbízható eredményt szolgáltatnak olyan elegyek esetén, amiket tartalmazott a kísérleti adatsor (interpolációs képességük jó), de ellenkező esetben nem adnak megfelelő eredményt (extrapolációs képesség rendkívül rossz). Ilyen a Garland és Malcolm által kidolgozott statisztikai modell [9], mely lineáris összefüggést feltételez a komponensek móltörtjeivel. Liaw és munkatársainak munkájából [8] kiderül, hogy a modell nagy hibával képes becsülni, és csak egy igen szűk összetétel tartományban alkalmazható.

Az Affens és munkatársai által javasolt becslőmódszer [10] egy csoportadalékos módszer, melynek segítségével jól leírhatók az ideális elegyek.

$$\sum x_i 10^a \frac{1642 - (T_{i,fp} + 230)}{1642 - (T + 230)} = 1 \quad (5)$$

ahol

$$a = - \frac{B_i (T_{i,fp} - T)}{(T_{i,fp} + 230)(T + 230)} \quad (6)$$

ahol $T_{i,fp}$ az i -dik komponens lobbanáspontjához tartozó hőmérséklet, T az adott hőmérséklet, B_i az i -dik komponensre jellemző paraméter.

Liaw és munkatársai összehasonlították az Affens és McLaren's módszert [11] a saját fejlesztésű modelljükkel, az eredmények jól tükrözik az Affens és McLaren's módszer hibáit. Ideális elegyek esetén jól használható, azonban reális elegyek lobbanáspontját csak jelentős hibával képes becsülni

A Crowl és munkatársai által létrehozott módszer [12] szerint csak egy éghető komponenst tartalmazó elegy esetén a lobbanásponthoz tartozó gőznyomás értéke számítható a Raoult törvény szerint. A szakirodalom szerint [13] a kidolgozott módszer csak akkor alkalmazható, ha az éghető komponens móltörtje közel egy.

Kim és munkatársai [14] a PLS (Partial Least Squares) regressziós módszert alkalmazták, ami egy többváltozós statisztikai modell. Ezt különböző fizikai-kémiai

alapokon nyugvó módszerekkel (pl.: Liaw modell) hasonlították össze. Munkájuk során a PLS módszerrel pontosabb eredményeket értek el, mint a fizikai kémiai módszerekkel.

Khalili és munkatársai [15] vizet és szerves oldószert, valamint csak szerves oldószereket tartalmazó elegyeket vizsgáltak. Munkájuk során a Wickey és a Catoire modelleket hasonlították össze a Liaw modellel. A Wickey modell [16] különböző kőolajok lobbanáspontjának becslésére szolgáló empirikus összefüggés, ami a tiszta anyagok lobbanáspontja és az elegy lobbanáspontja között teremt kapcsolatot.

$$T_{fp} = \frac{2414}{6,1188 + \log_{10}(I_{mix})} + 42,59 \quad (7)$$

ahol

$$I_{mix} = \sum_i \sum \Phi_i I_i \quad (8)$$

ahol a Φ_i az i -dik komponens térfogat törtje, I_i az i -dik komponens lobbanáspont indexe. A lobbanáspont index a 9. egyenlet alapján számolható.

$$\log_{10}(I) = -6,1188 + \frac{2414}{T_F + 503,71} \quad (9)$$

ahol T_F a tiszta komponens lobbanáspontja. Eredményeik alapján egyértelműen elmondható, hogy a Wickey modell nagy hibával képes becsülni a lobbanáspontot.

A Catoire modell [17] egy empirikus összefüggés, amely elsősorban üzemanyagok lobbanáspontjának számítására alkalmazható. A modell az elegy normális forráspontja, az elegy standard párolgási entalpiaváltozása és az elegy átlagos szén atomszáma alapján képes becsülni a lobbanáspontot relatíve kis hibával.

$$T_{fp} = 1,477 T_{eb}^{0,79686} \Delta H_{vap}^{0,16845} n^{-0,05948} \quad (10)$$

Az előbb említett empirikus összefüggéseket Zarringhalam és munkatársai [18] is vizsgálták. Munkájuk során hasonló következtetéseket vontak le, mint Khalili és munkatársai [15].

Az elegyek lobbanáspontjának vizsgálata során rendkívül fontos a lobbanáspont extrémum (maximum, minimum) jelensége, melynek magyarázata a folyadékfázisbeli aktivitási koefficiens extrémuma az összetétel függvényében. Minimális lobbanáspontú elegyről beszélünk, ha adott összetétel esetén a lobbanáspont kisebb a tiszta anyagok

lobbanáspontjánál. Minimális lobbanáspontú elegyek esetén pozitív eltérésű az elegy, vagyis az aktivitásnak maximuma van az összetétel függvényében. A minimális lobbanáspontú elegyek biztonságtechnikai szempontból különösen fontosak, számos baleset tudható be a minimális lobbanáspontú elegyek gondatlan kezelésének. A biztonságtechnikában minimális lobbanáspontú elegyek esetén két kulcsfontosságú paramétert szükséges megadni: a minimális lobbanáspontot és az ehhez tartozó összetételt.

Liaw és munkatársai munkájukban [19] meghatároztak két olyan szabályt melynek segítségével a végtelen hígítási aktivitási tényező és gőznyomás ismeretében az adott komponenspár esetén megmondható, hogy minimális lobbanáspontú-e az elegy. Ezen két szabályt a 11-12. *egyenletek* szemléltetik.

$$\frac{\gamma_1^\infty P_1^*|_{T_2,fp}}{P_{1,fp}^*} > 1 \quad (11)$$

$$\frac{\gamma_2^\infty P_2^*|_{T_1,fp}}{P_{2,fp}^*} \geq 1 \quad (12)$$

ahol γ_1^∞ és γ_2^∞ az első és második komponens végtelen hígítási aktivitási tényezője. Ha ez a két feltétel teljesül, az elegy minimális lobbanáspontú. A következő feltételek teljesülése esetén az elegy lobbanáspontjának nem lesz minimuma/maximuma az összetétel függvényében.

$$\frac{\gamma_1^\infty P_1^*|_{T_2,fp}}{P_{1,fp}^*} > 1 \quad (13)$$

$$\frac{\gamma_2^\infty P_2^*|_{T_1,fp}}{P_{2,fp}^*} < 1 \quad (14)$$

Vidal és munkatársai publikációjukban [20] minimális lobbanáspontú biner elegyek lobbanáspontjának becslésével foglalkoztak. Az aktivitási tényező becslésére a UNIFAC csoportadalékos módszert és a kvantumkémiai alapokon nyugvó COSMO-RS elméletet használták. A tiszta komponensek lobbanáspontjának becslésére két módszert alkalmaztak: a Satyanarayana és munkatársai által javasolt összefüggést [21] és a QSPR (Quantitative Structure-Property Relationship) módszert.

A lobbanáspont meghatározható ún. QSPR modellek lényege, hogy a molekulára vonatkozó jellemző (mikroszintű információ) felhasználásával becsülhetünk egy a tömbfázisra (makroszintű információ) vonatkozó tulajdonságot. A QSPR modellek létrehozásának legnagyobb nehézsége a molekuláris és a tömbfázisbeli tulajdonságok közötti kapcsolat leírása. A tiszta anyagok lobbanáspontjának becslésére szolgáló módszerek között nagy számban fordulnak elő QSPR modellek, ugyanakkor elegyek esetén számuk kicsi. Katritzky és munkatársai [22] által kidolgozott QSPR modell:

$$T_F = (44,50 \pm 0,99)^3 \sqrt[3]{G_b} + (16731 \pm 574,45)HDCA + (4,95 \pm 0,73)M_R - (117,7 \pm 9,14) \quad (15)$$

ahol a G_b a gravitációs index, $HDCA$ hidrogén donor szabad felülete, M_R a moláris tömeg. Vidal és munkatársai a COSMO-RS elméletet felhasználva meghatározták a végtelen hígítási aktivitási tényezőt, melynek segítségével az *11-12. egyenlőtlenségek* segítségével különböző minimális lobbanáspontú elegyeket vizsgáltak. Munkájuk során arra a következtetésre jutottak, hogy COSMO-RS elméletet felhasználva jó közelítéssel lehet becsülni a lobbanáspontot.

Liaw és munkatársai [23] olyan elegyeket vizsgáltak, melyek minimális lobbanásponttal rendelkeznek (pl.: metanol+2,2,4-trimetil-pentán, metanol+dekán, aceton+dekán). Az aktivitási tényező számítására a UNIFAC aktivitási modellt, míg a lobbanáspont számítására a Liaw modellt használták. Észrevehető becslési hibát olyan elegyek esetén észleltek, amiben nagy forráspontú komponens van.

Számos publikáció foglalkozik a minimális lobbanáspont jelenségének megszüntetésével. Ezen törekvések fő célja, hogy minimális lobbanáspontú biner elegyhez egy harmadik komponenst hozzáadva a lobbanáspont minimumot megszüntessék. Liaw és munkatársai [13] munkájuk során egy újabb komponenst adtak hozzá az elegyhez, aminek hatására a lobbanáspont minimum bizonyos esetekben megszűnt. Ezt a jelenséget egy konkrét példán keresztül is bemutatták: a tiszta metanol és metil-akrilát lobbanáspontja 10 és -2°C, de ha a metil-akrilát móltörtje 0,8, akkor a kísérleti lobbanáspont -3°C. Harmadik komponensként hozzáadva a metil-acetátot, ez a lobbanáspont minimum megszűnik. Ezt a jelenséget két okra vezették vissza: a metil-acetát lobbanáspontja sokkal kisebb, mint a másik két komponensé (-14°C), valamint a háromkomponensű rendszer negatív eltérésű elegyet alkot.

Harmadik komponensként elegyek lobbanáspontjának növelésére gyakran alkalmaznak különböző alkálifém sókat az iparban. Liaw és munkatársai vizsgálták [24] hogyan változtatja meg a víz és szerves oldószer elegy lobbanáspontját, ha az oldathoz sót adnak. A sókat tartalmazó elegyek esetén Tan által módosított Wilson [25], NRTL [26] és a Sander és munkatársai által bővített UNIQUAC [27] aktivitási modelleket használtak. Munkájuk során elmondható, hogy a hozzáadott só hatására a lobbanáspont nagyobb lett, melynek oka hogy az elegy komponenseinek viselkedése a folyadékfázisban elektrolitok (sók) hatására megváltozik.

Az elegyek aktivitás extrémuma az összetétel függvényében nem csak minimális lobbanáspontot, hanem maximális lobbanáspontot is előidézhethet. Maximális lobbanáspontú elegyről beszélünk, ha az elegy lobbanáspontja adott összetétel esetén nagyobb, mint a tiszta komponensek lobbanáspontja. Liaw és munkatársai munkájuk során olyan biner elegyeket vizsgáltak, melyek lobbanáspont maximummal [28] (pl.: ciklohexanol+fenol, ciklohexanon+fenol) rendelkeznek. Ezen jelenség magyarázata, hogy ezek negatív eltérésű elegyek, a lobbanáspont maximumhoz tartozó összetételnél az aktivitási koefficiensek értéke minimumot vesz fel az összetétel függvényében. A minimális lobbanáspontú elegyeknél már ismertett szabályokhoz hasonlóan maximális lobbanáspontú elegyekre is léteznek feltételek, melyek teljesülése esetén az elegy maximális lobbanáspontú.

$$\frac{\gamma_1^\infty P_1^*}{P_{1,fp}^*} \Big|_{T_2,fp} \leq 1 \quad (16)$$

$$\frac{\gamma_2^\infty P_2^*}{P_{2,fp}^*} \Big|_{T_1,fp} < 1 \quad (17)$$

Elegyek lobbanáspontjának vizsgálata során a szételegyedés jelenségét nem lehet figyelmen kívül hagyni. Liaw és munkatársai [29] olyan részben elegyedő elegyeket (víz+szerves oldószer) vizsgáltak, melyeknek fontos szerepe van folyadék-folyadék extrakció és heterogén desztillációs eljárásokban. Víz+oktán elegy vizsgálata során közel konstans lobbanáspontot tapasztaltak, ami szokatlan viselkedés a víz és szerves oldószer elegyek esetében. A jelenség magyarázata, hogy a víz az oktánnal csak nagyon kis mértékben elegyedik, a felső fázisban lévő komponens lesz a meghatározó a gőznyomás számítása során. A víz-alkohol elegyek esetén a szételegyedési tartományban a lobbanáspont közel konstans, amely azzal magyarázható, hogy a

szételegyedési tartományban a gőzfázis összetétele független a folyadékfázisbeli összetételtől.

Szételegyedő rendszerek esetén a lobbanáspontot az is befolyásolja, hogy a két fázis között beállt-e a termodinamikai egyensúly. Az elegyek kevertetése meggyorsítja a termodinamikai egyensúly beállítását a fázisok között. Liaw és munkatársai vizsgálták a keverés hatását a fázisokra szétváló elegyek esetén [30]. Két párhuzamos mérést végeztek, az első mérés során egy nem éghető és egy éghető komponensből (pl.: víz+1-butanol, víz+oktán), a második mérés során két éghető komponensből (pl.: metanol+oktán, metanol+dekán) álló elegyeket vizsgáltak. Az első mérés esetében az összes elegy esetén a szerves komponens sűrűsége kisebb, ezért a szerves fázis a felső fázis. Ha a szerves fázis kvázi szigetelőréteggént elzárja a vizes fázist a levegőtől, akkor a lobbanáspontot a szerves fázis határozza meg. A mérések során a keverés hatására lobbanáspont emelkedést tapasztaltak. Amikor az éghető komponens móltörtje olyan kicsi lett, hogy az elegy már nem vált szét fázisokra a lobbanáspont a kevert és nem kevert elegy esetén megegyezett. Az oktán+víz elegy esetében a keverés sem befolyásolta a lobbanáspontot, a teljes összetétel tartományban konstansnak mondható a lobbanáspont.

Vegyiparban a folyadék-folyadék extrakciós eljárásban szinte csak olyan elegyekkel találkozunk, melyek tartalmazznak éghető szerves oldószereket. Liaw és munkatársai munkájukban [31] olyan, részben szételegyedő, csak éghető komponenseket tartalmazó elegyeket vizsgáltak, melyek folyadék-folyadék extrakciós műveletek szempontjából fontosak (pl.: metanol+dekán, aceton+dekán). Vizsgálatuk fő tárgyát a keverés fázisokra szétváló elegyek lobbanáspontjára gyakorolt hatása képezte.

Liaw és munkatársai különböző UNIFAC aktivitási modelleket [32] hasonlítanak össze munkájukban, továbbá vizsgálták, hogy a fázisokra szétváló elegyek esetén hogyan befolyásolja az eredményeket, ha nem csak a gőz-folyadék egyensúlyt (VLE) veszik figyelembe, hanem a gőz-folyadék-folyadék egyensúlyt (VLLE) is.

Liaw és munkatársai munkájukban [33] ideális, pozitív és negatív eltérésű biner elegyeket (melyek egyaránt tartalmaztak éghető és nem éghető komponenseket), valamint háromkomponensű elegyeket is vizsgáltak. Céljuk egy olyan modell kifejlesztése volt, mely nem igényel illesztett paramétereket az aktivitási tényező számítására.

Noorollahy és munkatársai [34] a Liaw modellt alkalmazták alkoholokból és normál alkánokból álló elegyek lobbanáspontjának becslésére. Az aktivitási tényezőt Margules, Van Laar, Wilson, NRTL, UNIQUAC egyenletek segítségével határozták meg. Munkájuk során olyan elegyeket is vizsgáltak, melyek nem éghető komponenst is tartalmaznak (pl.: víz).

Carareto és munkatársai [35] különböző zsírsav etil észtereinek (etil-kaproát, etil-laurát, etil-mirisztát, etil-palmitát, etil-oleát, etil-linoleát) etanollal alkotott elegyeit vizsgálták a Liaw modell segítségével. A tiszta komponensek lobbanáspontját empirikus összefüggés segítségével becsülték, melynek bemenő paraméterei között szerepel a szén atomszám. Az aktivitási tényező számítására az NRTL összefüggést alkalmazták.

A három és több komponensű elegyek sokkal nagyobb mértékben fordulnak elő az ipari felhasználás során, mint a biner elegyek. Ugyanakkor a szakirodalomban igen kevés kísérleti eredmény található a minimális lobbanásponttal rendelkező több komponensű elegyekről. Chen és munkatársai [36] három komponensű minimális lobbanáspontú elegyeket (pl.: 2-butanol+etanol+oktán, ciklohexanol+etanol+oktán, stb.) vizsgáltak. Munkájuk során a Liaw és munkatársai által javasolt összefüggést alkalmazták a lobbanáspont becslésére.

Lobbanáspont mérése során két fajta módszert különböztetünk meg: a nyílt-téri és a zárt-téri lobbanáspontot. Nyílt-téri lobbanáspont esetén a folyadék felszíne a környezet felé nyitottnak tekinthető. Ezen jelenség hatására a nyílt-téri lobbanáspont általában magasabb, mint a zárt téri lobbanáspont. A zárt-téri lobbanáspont mérése során megkülönböztetünk egyensúlyi és nem egyensúlyi mérést. Egyensúlyi mérés esetén a folyadék és a vele egyensúlyt tartó gázfázis hőmérséklete megegyezik. Ellenkező esetben nem egyensúlyi mérésről beszélhetünk. A lobbanáspontra vonatkozó mérési szabványok száma igen nagy (API, ASTM, ISO stb.). A leggyakrabban alkalmazott szabvány az ASTM D56. [37]

A lobbanáspont kísérleti meghatározása költséges és időigényes feladat. Ugyanakkor biztonságtechnikai szempontból elengedhetetlen az éghető komponenseket tartalmazó elegyek lobbanáspontjának ismerete. Ezért a vegyipar részéről komoly érdeklődésre tarthat számot egy olyan modell, mely képes a lobbanáspont pontos becslésére az adott rendszerre jellemző illesztendő paraméter nélkül.

Az irodalmi összefoglaló első felében ismertettem a lobbanáspont becslésére alkalmas statisztikai, csoportadalékos és matematikai módszereket, az elegyek lobbanáspontjával kapcsolatos jelenségeket (minimális/maximális lobbanáspont) és a lobbanáspont kísérleti meghatározására szolgáló szabványt.

3.2. Aktivitási modellek

A különböző komponensek között létrejövő intermolekuláris kölcsönhatások leírására a az aktivitási tényező szolgál. Az aktivitási tényező megmutatja, hogy milyen mértékben és hogyan tér el az elegy viselkedése az ideálistól. A lobbanáspont becslésének legfontosabb része az aktivitási tényező meghatározása. Az elmúlt hatvan évben számos modell született az aktivitási tényező becslésére. Ezek közül három aktivitási modellt választottam, melyet beépítettem az általam fejlesztett modellbe. Az NRTL módszer széles körben elterjedt aktivitási tényező modell, mely bemenetként kísérletileg meghatározott paramétereket igényel. A UNIFAC csoportadalékos módszer a molekulákat alkotó csoportok alapján képes meghatározni az egyes komponensek aktivitási tényezőjét. A COSMO-RS elmélet a molekulák felületi töltéssűrűség eloszlását felhasználva képes fázisegyensúlyi jellemzők (esetemben aktivitási tényező) becslésére.

3.2.1. UNIFAC módszer

A UNIFAC (UNIQUAC Functional-group Activity Coefficients) [38] egy csoportadalékos módszer, melynek alap felvetése, hogy bármely szerves molekulát fel lehet építeni kisebb funkciós csoportokból, ezek az elemek meghatározzák a molekula tulajdonságait. A UNIFAC használatához szükséges paraméterek a csoport térfogata (R_k), felszíne (Q_k) és a csoportok közötti kölcsönhatási paraméterek (a_{mn} és a_{nm}).

Elsőként Langmuir [39] javasolta egy olyan módszer kifejlesztését, mely csoportadalékok segítségével képes a folyadékelegyek termodinamikai tulajdonságainak becslésére. Az első csoportadalékos módszer Wilson és munkatársai nevéhez [40] fűződik. A kifejlesztett modell működésének lényege, hogy ismert fázisegyensúlyokat felhasználva képes ismeretlen rendszerek fázisegyensúlyának becslésére. A csoportok jellemző paramétereit fel lehet használni más rendszerek esetén is, ezáltal jelentősen csökken az aktivitási koefficiens meghatározásához szükséges kísérleti adat.

A UNIFAC módszer alapja, hogy az aktivitási tényező logaritmus a kombinatorikus és a reziduális részek összege. A kombinatorikus tag a molekulák méretbeli és alakbeli

különbözőségéből, a reziduális tag a molekulák között létrejövő intermolekuláris kölcsönhatásokból adódik:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (18)$$

ahol γ_i az i -dik komponens aktivitási koefficiense, a γ_i^C az i -dik komponens esetén a kombinatorikus tag, a γ_i^R az i -dik komponens esetén a reziduális tag. A UNIFAC módszer a UNIQUAC egyenletben szereplő összefüggéssel számolja a kombinatorikus részt.

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\Theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (19)$$

ahol a z a koordinációs szám, melynek értéke tíz. A molekulák felület (Θ_i) és szegmens frakciói (Φ_i) a tiszta komponensekre jellemző térfogati (r_i) és felületi (q_i) van der Waals paraméterekből számolhatók.

$$\Theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (20)$$

$$\Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (21)$$

Az r_i és q_i paraméterek az atomcsoportok térfogatából és felszínéből számolhatók ki.

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \quad (22)$$

$$q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k \quad (23)$$

Az aktivitási tényező reziduális tagja a következő összefüggés alapján számítható:

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k v_k^{(i)} \left[\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)} \right] \quad (24)$$

ahol Γ_k a reziduális csoport aktivitás, melyet a 25. egyenlet alapján kell számolni.

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln (\Theta_m \Psi_{mk}) - \sum_n \left(\frac{\Theta_m \Psi_{mk}}{\sum_n \Theta_n \Psi_{nm}} \right) \right] \quad (25)$$

Θ_m az m -dik csoport felületi frakciója 26. egyenlet szerint adható meg:

$$\Theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (26)$$

ahol az X_m a csoportra jellemző móltört az elegyben.

Ψ_{mk} az m -dik csoport kölcsönhatási paramétere és a 27. *egyenlet* alapján számolható:

$$\Psi_{mn} = \exp\left(-\frac{a_{mn}}{T}\right) \quad (27)$$

ahol az a_{mn} a kísérletileg meghatározott atomcsoportok közötti kölcsönhatási paraméter, T a hőmérséklet.

A modell hátránya, hogy nem használható elektrolit- és polimer elegyek esetén, továbbá alkalmazhatósága viszonylag szűk hőmérséklet tartományra terjed ki (300-425 K). Előnye, hogy könnyen használható, és széles körben elérhetők a funkciós csoportok adatait tartalmazó adatbázisok.

3.2.2. NRTL modell

Az NRTL (Non-Random Two Liquids) [38] egy aktivitási koefficiens modell, mely az úgynevezett lokális összetétel-modellek közé sorolható. Az NRTL Wilson hipotézisén alapul, mely szerint a molekula lokális összetétele különbözik a fázis egészétől. Az energiakülönbség molekuláris szinten nem véletlenszerű. Bináris elegyek esetén a módszer 28-30. *egyenletekben* szereplő összefüggéseket alkalmazza.

$$\begin{cases} \ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right] \\ \ln \gamma_2 = x_1^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right] \end{cases} \quad (28)$$

$$\begin{cases} \ln G_{12} = -\alpha_{12} \tau_{12} \\ \ln G_{21} = -\alpha_{21} \tau_{21} \end{cases} \quad (29)$$

ahol τ_{12} és τ_{21} az egység dimenziójú iterációs paraméterek, melyek a kölcsönhatási energia paraméterektől függenek, az α_{12} és α_{21} az úgynevezett nem véletlenszerű paraméterek, melyek értéke legtöbbször megegyezik. Folyadék elegyek esetén a lokális eloszlás véletlenszerű a központi molekula körül, ott $\alpha_{12} = 0$.

A páros kölcsönhatásokra jellemző paraméterek a kicserélési energiák függvényei:

$$\left\{ \begin{array}{l} \tau_{12} = \frac{\Delta g_{12}}{RT} = \frac{U_{12} - U_{11}}{RT} \\ \tau_{21} = \frac{\Delta g_{21}}{RT} = \frac{U_{21} - U_{22}}{RT} \end{array} \right\} \quad (30)$$

ahol U_{ij} az i és j komponensek molekulái közötti kölcsönhatási energia, U_{ii} az azonos molekulák közötti összetartó erő. Bináris elegy esetén U_{ij} és U_{ji} értéke megegyezik, de a Δg_{12} és Δg_{21} értékek nem feltétlenül egyeznek meg egymással.

Az i -dik elegykomponens aktivitási tényezőjét n komponensű elegy esetén a következő összefüggés adja.

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^n x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_{k=1}^n x_k G_{ki}} + \sum_{j=1}^n \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^n x_k G_{kj}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{m=1}^n x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_{k=1}^n x_k G_{kj}} \right) \quad (31)$$

Az összefüggésben szereplő tagok a következő egyenletek alapján számolhatók.

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (32)$$

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ij0} + \alpha_{ij0} T \quad (33)$$

$$\tau_{ij} = A_{ij} + \frac{B_{ij}}{T} + \frac{C_{ij}}{T} + D_{ij} \ln T + E_{ij} T^{F_{ij}} \quad (34)$$

A τ_{ij} iterációs paraméterek hőmérsékletfüggését leíró egyenletben szereplő paramétereket különböző fázisegyensúlyok mérési eredményeire történő illesztéssel határozták meg. A kölcsönhatási paramétereket különböző adatbázisok tartalmazzák, mint például a Dortmund Data Bank. Az NRTL a mérnöki gyakorlatban elterjedt módszer, melyet főleg fázisegyensúlyok becslésére használnak. Hátránya, hogy számos elegyre nincsenek kísérletileg meghatározott paraméterek, ilyen esetekben a modell interpolációt, illetve extrapolációt alkalmaz. Az így kapott aktivitási koefficiensek pontossága megkérdőjelezhető.

3.2.3. COSMO-RS elmélet

A CSMs vagy dielektromos oldhatósági modellek egy folytonos tömbfázis és a molekula között fellépő elektrosztatikus kölcsönhatásokat veszik figyelembe. Az egyik legtöbbet használt CSMs modell a kvantumkémiai alapokra épülő COSMO (Conductor-like Screening Model) elmélet, melynek kifejlesztése Klamt és Schürmann nevéhez fűződik [41]. A COSMO elmélet szerint a molekulát egy, az alakját követő szigetelő

tömbfázissal (dielektrikummal) határolt üregbe helyezzük. A molekula töltéssűrűségének meghatározására klasszikus elektrosztatikai összefüggések (pl.: pontszerű töltés) szolgálnak. A molekula és az őt határoló dielektrikum között egy erősen nem-lineáris kapcsolat alakul ki. A módszer alkalmatlan elegyek és oldatok tulajdonságainak számítására, ugyanakkor egyszerűbb molekulák (pl.: alkánok, víz) tulajdonságainak becslésére jól használható.

1995-ben Klamt kidolgozta a COSMO-RS elméletet (Conductor-like Screening Model for Real Solvents) [42], melynek segítségével megoldódott a probléma. A COSMO-RS egy fizikai modell, mely a molekulák közötti különböző felületi töltéssűrűség (σ -felület) hatására kialakuló kölcsönhatásokat használja fel termodinamikai tulajdonságok becslésére.

A COSMO-RS elmélet alapja, hogy ismert a molekula σ -felülete. COSMO-RS elmélet csak páros kölcsönhatások figyelembe vételére képes, mivel minden molekula felületéhez tökéletesen illeszkedik egy másik molekula felülete. A teljes érintkezési energia (E_{total}) három fő részből tevődik össze: a töltéskülönbségből, a H-híd kötésből és az ideális kapcsolódásból.

Az érintkező felületelemeken elektrosztatikus kölcsönhatás (E_{misfit}) jön létre, ha az érintkező felületek töltésének (σ, σ') eredője nem zérus.

$$E_{misfit}(\sigma, \sigma') = a_{eff} \frac{\alpha'}{2} (\sigma + \sigma')^2 \quad (35)$$

ahol a_{eff} az érintkezési tényező a két felületegység között, α' illesztendő paraméter. Az érintkező felületelemek töltéssűrűsége között szélsőségesen nagy különbség esetén a létrejövő H-híd kötés a 36. *egyenlet* alapján számolható.

$$E_{HB} = a_{eff} C_{HB} \min \left[0; \min(0; \sigma_{donor} + \sigma_{HB}) \max(0; \sigma_{akceptor} + \sigma_{HB}) \right] \quad (36)$$

ahol C_{HB} és σ_{HB} illesztendő paraméterek. Ebben az esetben a $\sigma \gg 0$ felületelem lesz a H-híd akceptor, míg a $\sigma \ll 0$ felületelem a H-híd donor. A teljes érintkezési energia értékét a molekulák között kialakuló van der Waals erők befolyásolják.

$$E_{vdW} = a_{eff} (\tau_{vdW} + \tau'_{vdW}) \quad (37)$$

ahol τ_{vdW} és τ'_{vdW} az elemekre jellemző illesztendő paraméterek. Az E_{total} értékét 38. *egyenlet* adja meg.

$$E_{\text{total}}(\sigma, \sigma') = E_{\text{misfit}}(\sigma, \sigma') + E_{\text{HB}} + E_{\text{vdW}} \quad (38)$$

Az eddigi egyenletek csupán mikroszkopikus rendszerek esetén értelmezhetők. Statisztikus termodinamikai összefüggések alkalmazásával makroszkopikus információkat kapunk. Ehhez be kell vezetni a σ -profil fogalmát. A σ -profil az adott töltéssel rendelkező egységnyi felületelemek számának és a COSMO számítás segítségével meghatározott egységnyi felületre jutó töltés mennyisége (E_{total}) összefüggése.

Elegyek esetén a termodinamikai tulajdonságok közül az egyik legfontosabb a komponensek kémiai potenciálja (μ_s). Az érintkező molekulák kémiai potenciálja a 39. *egyenlet* alapján számítható.

$$\mu_s(\sigma) = -kT \ln \int p_s(\sigma') \exp\left(-\frac{E_{\text{total}}(\sigma, \sigma') - \mu_s(\sigma')}{kT}\right) d\sigma' \quad (39)$$

ahol k a Boltzmann-állandó, T a hőmérséklet, $\mu_s(\sigma')$ a σ -profil. A 39. *egyenlet* csak iterációs ciklussal oldható meg mivel az egyenlet mindkét oldalán szerepel a komponensek kémiai potenciálja. A 40. *egyenlet* segítségével számolható az X komponens kémiai potenciálja az S rendszerben.

$$\mu_s^X = \int p^X(\sigma) \mu_s(\sigma) d\sigma + \mu_{c,s}^X \quad (40)$$

ahol a $p^X(\sigma)$ az elegy σ -profilja, $\mu_{c,s}^X$ az adott rendszerre jellemző kombinációs tag, mely figyelembe veszi a molekulák méretének és alakjának eltérését. A komponensek aktivitási tényezője a kémiai potenciálok ismeretében a 41. *egyenlet* alapján számolható.

$$\gamma_s^X = \exp \frac{\mu_s^X - \mu_X^X}{kT} \quad (41)$$

A COSMO-RS elméletre épülő COSMOtherm programcsomag segítségével számos termodinamikai tulajdonság (aktivitási koefficiens, gőznyomás, sűrűség, fázisegyensúlyok, stb.) becsülhető. Manapság a COSMO-RS elmélet a mérnöki gyakorlatban nagyon elterjedt széles körű alkalmazhatóságának köszönhetően. Alkalmas oldhatóság, forráspont, viszkozitás, sűrűség, fázisegyensúlyok számítására akár 50 komponensű elegy esetén is. A program számára szükséges adatok a molekuláról (optimalizált molekulaszervezet és a kvantumkémiai COSMO számítás eredménye) egy úgynevezett COSMO-fájlba kerülnek. További nagy előnye, hogy nem szükséges hozzá semmilyen bemenő paraméter (ellentétben a UNIFAC és NRTL

modellekkel), csupán az optimalizált molekulaszervezetet tartalmazó fájlra van szükség, mely kvantumkémiai számítások végzésére alkalmas programokkal (pl. GAUSSIAN, TURBOMOLE) elkészíthető.

4. Az általam fejlesztett modell bemutatása

Célom egy olyan modell kifejlesztése volt, mely az adott rendszerre jellemző illesztendő paraméter nélkül képes biner elegyek lobbanáspontjának becslésére. Fontos, hogy az elegy tartalmazhat éghető és nem-éghető komponenseket is. A feladat megoldásához MATLAB programnyelvet használtam, mely a mérnöki gyakorlatban széleskörűen elterjedt magas szintű programozási nyelv. Előnye, hogy felhasználónak nem kell foglalkoznia az egyes programok memóriaigényével és memória lokalizációjával. További előnye, hogy a beépített eljárásoknak (un. scripteknek) köszönhetően bizonyos feladatok (pl. mátrix műveletek) rendkívül gyorsan és kis erőforrásigénnyel megoldhatók.

A folyadékfázis reális leírására a COSMO-RS elméletre épülő COSMOtherm programcsomagot használtam. Továbbá saját fejlesztésű NRTL és UNIFAC aktivitási modellek számítására szolgáló programokat is létrehoztam, melyeket beépítettem a keretprogramba. A tiszta komponensek gőznyomásának számításához az Antoine egyenletet használtam fel. Az Antoine egyenlet paramétereinek illesztését saját fejlesztésű program segítségével végeztem. Az adatok előkészítéshez Microsoft Excel 2010-es verzióját használtam.

A különböző folyamatok modellezése során az egyik legfontosabb lépés a modellegyszerűsítések definiálása. A modell felépítése során a következő egyszerűsítéseket alkalmaztam:

- a folyadék- és gázfázis minden időpillanatban egyensúlyban vannak egymással
- nincs kémiai reakció a komponensek között
- az elegyet tökéletesen kevertnek tekintem a vizsgálat során (koncentrált paraméterű modell)
- a gázfázis leírható az ideális gáztörvény segítségével
- a külső légnyomás a vizsgálat teljes időtartama alatt 1 bar (izobár rendszer)
- a levegő oldódása a folyadék fázisban elhanyagolható

- nem éghető komponens esetén a lobbanásponthoz tartozó gőznyomás „végtelen nagynak” tekinthető (a gyakorlati számításoknál 10^{20} Pa már elegendő nagy értéknek bizonyult)

4.1. A reális folyadékfázis leírása

Reális rendszerek esetén a komponensek parciális nyomása nem követi a Raoult törvényt. A jelenség a komponensek molekulái között kialakuló intermolekuláris kölcsönhatásokkal magyarázható. Ezen kölcsönhatások figyelembe vételére alkalmas az aktivitási koefficiens. Több komponensű elegyek esetén az i -dik komponens gázfázisbeli móltörtje a módosított Raoult-Dalton törvény alapján számítható:

$$y_i = \frac{x_i \gamma_i P_i^*}{P} \quad (42)$$

ahol x_i az i -dik komponens móltörtje a folyadékfázisban, γ_i az i -dik komponens aktivitási tényezője, P_i^* az i -dik komponens adott hőmérséklethez tartozó gőznyomása, P a rendszer teljes nyomása. A tiszta anyagok gőznyomását az Antoine egyenlet alapján határoztam meg.

$$\ln(P^* / \text{kPa}) = A - \frac{B}{(T / \text{K}) + C} \quad (43)$$

ahol A , B és C az adott anyagra jellemző illesztendő paraméterek, T az adott hőmérséklet. Az Antoine egyenlet illesztéséhez szükséges különböző hőmérsékleteken kísérletileg meghatározott gőznyomás értékeket a NIST TRC adatbázisát [43] felhasználva gyűjtöttem össze. Az Antoine egyenlet paramétereinek illesztéséhez saját fejlesztésű programot hoztam létre. A kísérleti adatok beolvasása ASCII fájlformátumból történik. Ezt követően az algoritmus a következő szélsőérték problémát oldotta meg:

$$\min_{A,B,C} (P_{\text{kísérleti},i}^* - P_{\text{illesztett},i}^*)^2 \quad (44)$$

Mivel az illesztendő paraméterek értékének nagyságrendi korlátja van, ezért korlátos részecske-raj optimalizációs algoritmust [44] alkalmaztam. Ezen minimumkeresési eljárás előnye, hogy idő és erőforrás takarékosan képes bejárni a teljes keresési teret. A paraméterek optimális értékét, illetve a kísérletileg meghatározott és illesztett gőznyomás értékeket Microsoft Excelbe menti ki a program.

A folyadék aktivitási tényezőjének becslésére a COSMOtherm programcsomagot [45] alkalmaztam, mely kvantumkémiai alapokon képes számítani a komponensek aktivitási tényezőit. A számítások során a C30_1401 verziójú programot használtam a BP_TZVP_C30_1401 jelű parametrizálással [46]. A COSMO-fájlok létrehozásának első lépéseként elkészítettem a molekulák Z-mátrixát, mely a molekulát alkotó atom X, Y és Z koordinátáit tartalmazza. A molekulaszerkezet az Avogadro 1.1.0 kémiai molekularajzoló programmal hoztam létre. Az elkészített Z-mátrixokat saját fejlesztésű kémiai konvertáló program segítségével a megfelelő fájlformátumba alakítottam. A konvertáló program lényege, hogy a molekula Z-mátrixát szabványos SYBYL MOL2 fájlformátummá konvertálja a MOL2 fájlok felhasználásával. A molekulaszerkezet optimalizálását és a kvantumkémiai COSMO számítást a TURBOMOLE 6.6 [47] kvantumkémiai szoftvercsomaggal végeztem. Az optimális molekula szerkezet meghatározása nagy pontosságú kvantum kémiai *ab initio* elektronikus struktúra optimalizációval történt.

Az aktivitási tényező számítására további két módszert építettem be a modellbe, az NRTL és UNIFAC aktivitási modelleket. Mindkét módszer esetén az adatok beolvasása Microsoft Excelből történik. A UNIFAC módszer esetén saját adatbázis beolvasó modult hoztam létre, mely képes a molekulákat alkotó csoportok méret paramétereinek összegyűjtésére. Ezt követően az egyes csoportok közti kölcsönhatási paramétereket tartalmazó mátrixot is elkészíti a program.

4.2. Lobbanáspont számítása

A lobbanáspont számítására a Liaw modellt [8] alkalmaztam, mely képes figyelembe venni reális elegyek esetén az intermolekuláris kölcsönhatásokat a folyadékelegy komponensei között:

$$\sum_i \frac{x_i \gamma_i P_i^*}{P_{i,fp}^*} = 1 \quad (45)$$

ahol x_i az i -dik éghető komponens móltörtje a folyadékfázisban, γ_i az i -dik éghető komponens aktivitási koefficiense, P_i^* az i -dik éghető komponens egyensúlyi gőznyomása az adott hőmérsékleten, $P_{i,fp}^*$ az i -dik éghető komponens lobbanáspontjához tartozó gőznyomás, melyet szakirodalmi források segítségével határoztam meg.

Biner elegyek lobbanáspontjának meghatározásának első lépéseként a Liaw-modellt nullára rendeztem:

$$\frac{x_1 \gamma_1 P_1^*}{P_{1,fp}^*} + \frac{x_2 \gamma_2 P_2^*}{P_{2,fp}^*} - 1 = 0 \quad (46)$$

Látható, hogy nem-lineáris szélsőérték problémával állunk szemben, ugyanis a komponensek gőznyomása a hőmérséklet, míg az aktivitási tényező a hőmérséklet és az elegy összetételének függvénye. Tehát a következő nem-lineáris gyökkeresési feladatot kell megoldanunk:

$$\frac{x_1 \gamma_1(T, x_1) P_1^*(T)}{P_{1,fp}^*} + \frac{(1-x_1) \gamma_2(T, x_1) P_2^*(T)}{P_{2,fp}^*} - 1 = 0 \quad (47)$$

Az egyenlet alapján ismert összetételeknél meg kell találnunk azt a hőmérséklet, mely esetén a fenti egyenlet zérust ad. Gyökkereső algoritmusként a Newton-Raphson-módszert alkalmaztam. A módszer előnye, hogy csak egyetlen bemeneti kezdőpontot igényel az iteráció elvégzéséhez, illetve néhány lépésen belül képes megtalálni az adott összetételhez tartozó lobbanáspont értékét. A Newton-Raphson-módszer azon a feltevésen alapszik, hogy ha a függvény folytonosan differenciálható és létezik a függvény deriváltja, akkor egy x_0 pontot választva az x_n sorozat konvergálni fog a megoldáshoz. A módszer általános alakban felírva:

$$x_{n+1} = x_n - \frac{f(x_n)}{f'(x_n)} \quad (48)$$

A gyökkereső algoritmus alkalmazásához a 46. egyenletben szereplő P_i^* helyére behelyettesítettem átrendezés után az Antoine egyenletet:

$$\frac{x_1 \gamma_1 \exp\left(A_1 - \frac{B_1}{T + C_1}\right)}{P_{1,fp}^*} + \frac{(1-x_1) \gamma_2 \exp\left(A_2 - \frac{B_2}{T + C_2}\right)}{P_{2,fp}^*} - 1 = 0 \quad (49)$$

ahol A , B és C az adott komponensek Antoine paraméterei. A 49. egyenletet a hőmérséklet szerint deriválva kaptam meg a Newton-Rapson-módszerhez szükséges derivált függvényt:

$$\frac{x_1 \gamma_1 B_1 \exp\left(A_1 - \frac{B_1}{T + C_1}\right)}{P_{1,fp}^* (C_1 + T)^2} + \frac{(1-x) \gamma_2 B_2 \exp\left(A_2 - \frac{B_2}{T + C_2}\right)}{P_{2,fp}^* (C_2 + T)^2} = 0 \quad (50)$$

A gyökkeresési algoritmus két féle megállási kritériummal rendelkezik. Amennyiben az egymást követő iterációs lépések száma eléri a 100-at, az algoritmus kilép. A másik megállási kritérium két egymást követő x_{n+1} és x_n különbségének abszolút értékére vonatkozik. Amennyiben ez az érték kisebb, mint a megengedett hibahatár ($\varepsilon=10^{-6}$), akkor az algoritmus az x_n értékét adja vissza a keretprogramnak eredményként.

A kifejlesztett program kétkomponensű elegy lobbanáspontjának meghatározására használható a teljes összetétel tartományban. A létrehozott algoritmus a START parancs kiadásával indul. Ezt követően a felhasználónak ki kell választania az előre definiált komponens listából az elegy komponenseit. A program beolvassa az előre elkészített adatbázisból az Antoine-paramétereket, a kísérletileg meghatározott tiszta komponensek lobbanáspontját, illetve az aktivitási tényező számításához szükséges adatokat. Következő lépésben definiálnunk kell az adott összetételhez tartozó kezdeti iterációs lobbanáspont értéket (T^*). A T^* értékére skalár és vektor is egyaránt megadható (abban az esetben, ha azt szeretnénk, hogy a program minden összetételnél más kezdeti lobbanáspont értékkel számoljon). Ezután a program az Antoine egyenlet segítségével kiszámítja a tiszta komponensek lobbanáspontjához tartozó gőznyomásértékeket az adott hőmérsékleten. Következő lépésben az előre kiválasztott aktivitási modell segítségével meghatározzuk az egyes komponensek aktivitási tényezőit az elegyben. Ezt követően megoldjuk a Newton-Raphson módszerhez szükséges derivált függvényt, majd kiszámítjuk a következő iterációs lépésbeli lobbanáspont értéket. A program abban az esetben lép ki az iterációs ciklusból, ha az iterációs szám eléri a 100-at, vagy két egymást követő iterációs ciklusbeli lobbanáspont érték eltérése kisebb, mint ε . Eredményként az adott összetételhez tartozó lobbanáspont értéket kapjuk. Következő lépésben kiszámítjuk az új összetételt. Ha az első komponens móltörtje eléri az egyet (vagyis már csak egy komponenst tartalmaz a rendszer, azaz az egész összetétel tartományra van lobbanáspont értékünk), megtörténik az adatok kimentése, és a program leáll.



2. ábra: Az általam fejlesztett modell folyamatábrája

Az elkészült programot egy HP ProLiant ML350 G6 típusú nagyteljesítményű szerver számítógépen futattam. A konfiguráció tartalmaz két darab 4 magos Intel Xeon E5620 processzort, 65 GB RAM-ot és 1 TB háttértárat. Operációs rendszerként a Microsoft Windows 7 64 bites verzióját használtam. Az eredmények ábrázolásához SigmaPlot szoftvert használtam.

5. Eredmények

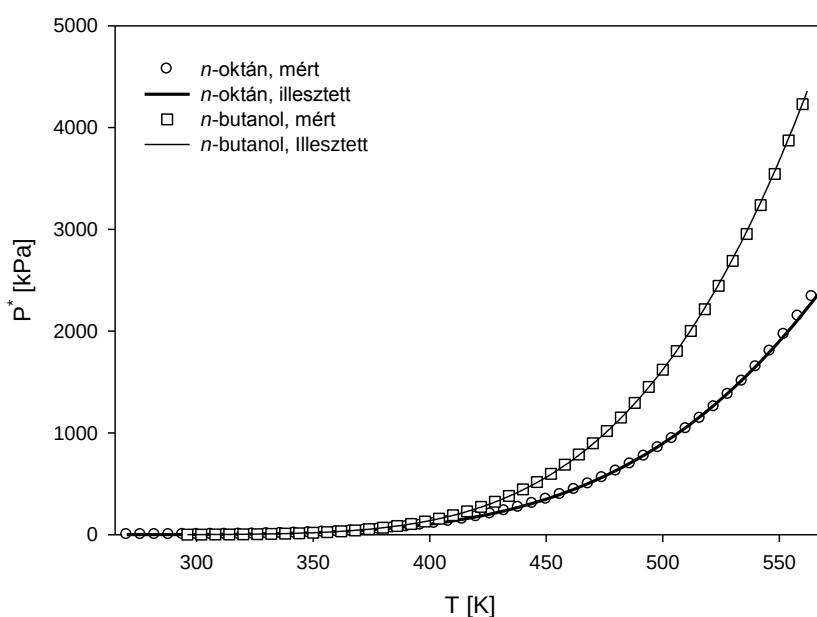
5.1. Előzetes számítások eredményei

A modell fejlesztésének első lépéseként szakirodalmi források felhasználásával biner elegyek teljes összetétel tartományban meghatározott lobbanáspont értékeit gyűjtöttem ki. A gyűjtött elegyek közül kiválasztottam négy elegyet, melynek szimulációs eredményeit TDK dolgozatomban bemutatom. A választott elegyeket, amelyek a fontosabb tipikus lobbanáspont-profilokat és jellemzőket (monoton, minimális, maximális, nem-éghető komponenst is tartalmazó) példázzák, az 1. táblázat tartalmazza:

1. táblázat: A szimuláció során vizsgált elegyek

Elegy	1. komponens	2. komponens	Forrás
1.	<i>n</i> -oktán	<i>n</i> -butanol	[11]
2.	<i>n</i> -oktán	etanol	[11]
3.	fenol	acetofenon	[28]
4.	víz	<i>n</i> -butanol	[30]

A szimulációhoz szükséges paraméterek előállítását az 1. elegy (*n*-oktán+*n*-butanol) komponensein keresztül fogom bemutatni. A gőznyomás számításához szükséges Antoine paramétereket a kísérleti gőznyomásértékeket tartalmazó NIST TRC [43] adatbázist felhasználva állítottam elő. Az illesztett és kísérletileg meghatározott gőznyomásértékek jó egyezését az 1. elegy komponensei esetén a 2. ábra szemlélteti.



3. ábra: A kísérletileg meghatározott és az illesztett (Antoine egyenlet) gőznyomás értékek összehasonlítása az 1. elegy komponensei esetén

A szimulációk során használt modell-komponensek kísérleti gőznyomás adataira illesztett Antoine paramétereket a 2. táblázatban foglaltam össze.

2. táblázat: A szimuláció során felhasznált komponensek Antoine paraméterei (T/[K], p/[Pa])

CAS szám	Név	A	B	C
111-65-9	<i>n</i> -oktán	14,25	3320	-54,44
71-36-3	<i>n</i> -butanol	14,71	2909	-102,72
64-17-5	etanol	16,90	3836	-39,59
108-95-2	fenol	14,29	3410	-102,76
98-86-2	acetofenon	14,46	3968	-72,15
7732-18-5	víz	16,47	3944	-40,60

A tiszta komponensek lobbanáspontját szintén szakirodalmi cikkek segítségével határoztam meg. A tiszta komponensek lobbanáspontját és felhasznált irodalom hivatkozását a 3. táblázat tartalmazza.

3. táblázat: A szimuláció során használt komponensek lobbanáspontjainak kísérleti értékei

CAS	név	Hivatkozás	T _{fp} [°C]
111-65-9	<i>n</i> -oktán	[11]	15,0
71-36-3	<i>n</i> -butanol	[11]	36,5
64-17-5	etanol	[11]	12,9
108-95-2	fenol	[28]	81,0
98-86-2	acetofenon	[28]	83,5
7732-18-5	víz	[32]	-

A UNIFAC módszerhez szükséges atomcsoport-méret és -kölsönhatási paramétereket tartalmazó adatbázist szakirodalmi [38] adatok segítségével állítottam elő. A UNIFAC módszerhez szükséges paramétereket az 1. elegy esetén a 4. táblázat tartalmazza:

4. táblázat: A UNIFAC aktivitási modellhez szükséges bemeneti paraméterek az 1. elegy esetén

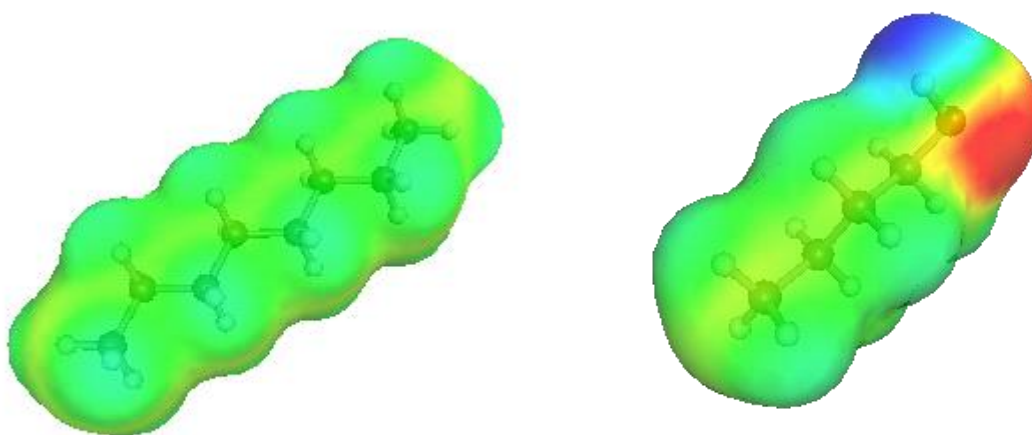
csoport	Kölcsönhatási paraméterek			Méret paraméterek			
	CH ₃	CH ₂	OH	R _k	Q _k	v _k (<i>n</i> -oktán)	v _k (<i>n</i> -butanol)
CH ₃	0	0	986,5	0,9011	0,848	2	1
CH ₂	0	0	986,5	0,6744	0,54	6	2
OH	156,4	156,4	0	1	1,2	0	1

Az NRTL modellhez szükséges kölcsönhatási paramétereket tartalmazó adatbázis az AspenPlus szoftvercsomag kísérleti adatokat tartalmazó adatbázisát [48] felhasználva határoztam meg. Az NRTL kölcsönhatási paramétereket az 1. elegy esetén az 5. táblázat tartalmazza:

5. táblázat: Az NRTL aktivitási modell megoldásához szükséges kölcsönhatási paraméterek az 1. elegy esetén

	α_{12}	α_{21}	Δg_{12}	Δg_{21}
<i>n</i> -oktán	0	0	370,9187	293,3058
<i>n</i> -butanol	0	0	370,9187	293,3058

A kvantumkémiai COSMO számítást a TURBOMOLE szoftver segítségével végeztem. Az 1. elegy komponensei esetén a molekulák 3D-s felületi töltéssűrűség eloszlását a 4. ábra tartalmazza:

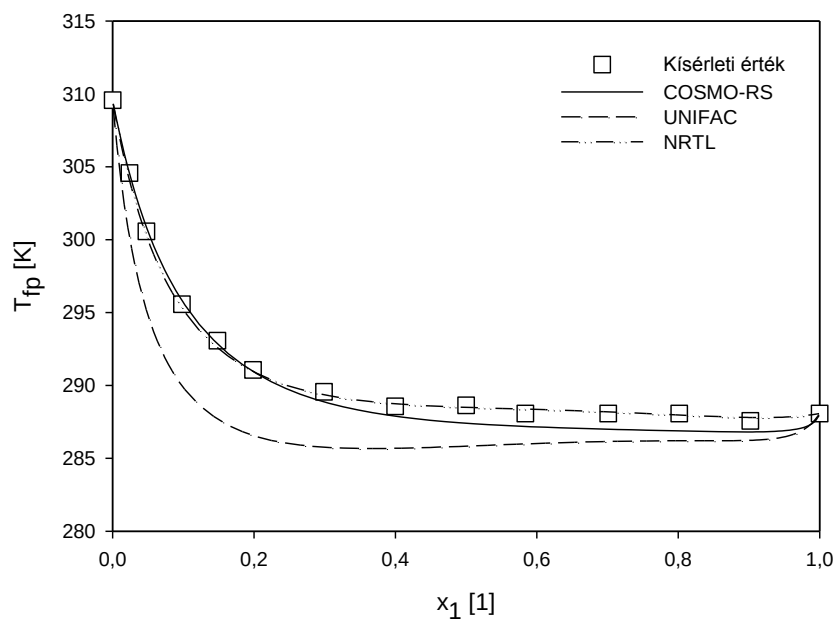


4. ábra: Az *n*-oktán és *n*-butanol 3D-s felületi töltéssűrűség eloszlása (kvantumkémiai COSMO számítás eredménye)

5.2. Szimulációs eredmények

A mért és számított eredmények összehasonlítása során a lobbanáspontot ábrázoltam az összetétel függvényében (x_1 az első komponens móltörtje a folyadékfázisban). Mivel a kísérleti méréseket csak bizonyos diszkrét összetételek esetén végezték el, ezért a mérési eredmények ábrázolásakor minden esetben diszkrét jelölést használtam ($\square$). Az általam fejlesztett modellel számított értékek során az összetétel tartomány felbontása igen nagy volt (0,05 móltört-egység) vagyis a számított lobbanáspont értékek kvázi folytonosnak tekinthetők, ezért ezeket folytonos vonallal jelöltem ($—$).

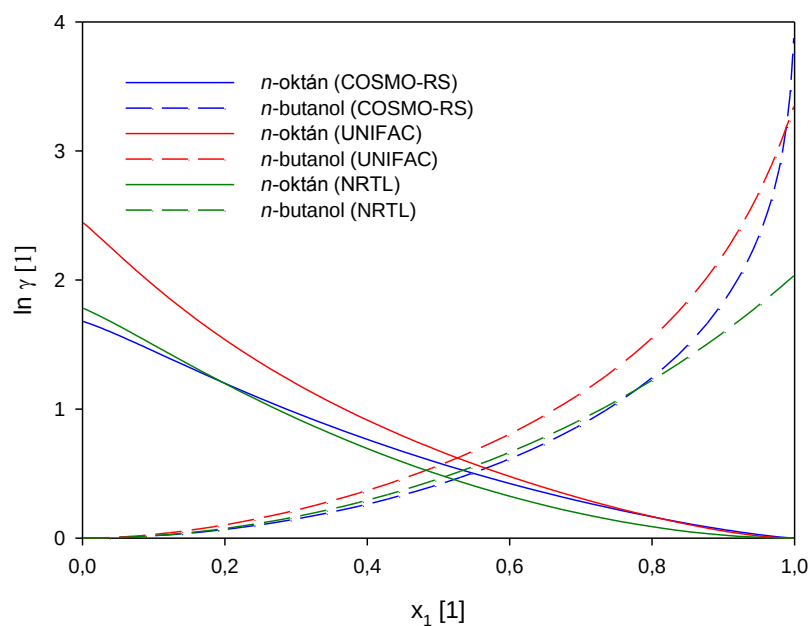
Az 1. ábrán oktánból és *n*-butanolból álló elegy lobbanáspontjának becsült és mért értékeinek összehasonlítása látható.



5. ábra: A lobbanáspont változása az összetétel függvényében az 1. elegy (*n*-oktán+*n*-butanol) esetén (NRTL, UNIFAC és COSMO-RS aktivitási modellek esetén)

Az 5. ábrán látható, hogy a modellel számított értékek jól követik a kísérleti adatokat. A modell a teljes összetétel tartományban képes a pontos predikcióra. Az aktivitási modellek közül a legjobb illeszkedést az NRTL modellel értem el, melynek magyarázata, hogy az NRTL modell az adott elegyre illesztett kölcsönhatási paramétereket tartalmaz. Ugyanakkor fontos megjegyezni, hogy COSMO-RS módszer segítségével is hasonlóan jó becslést kaptam.

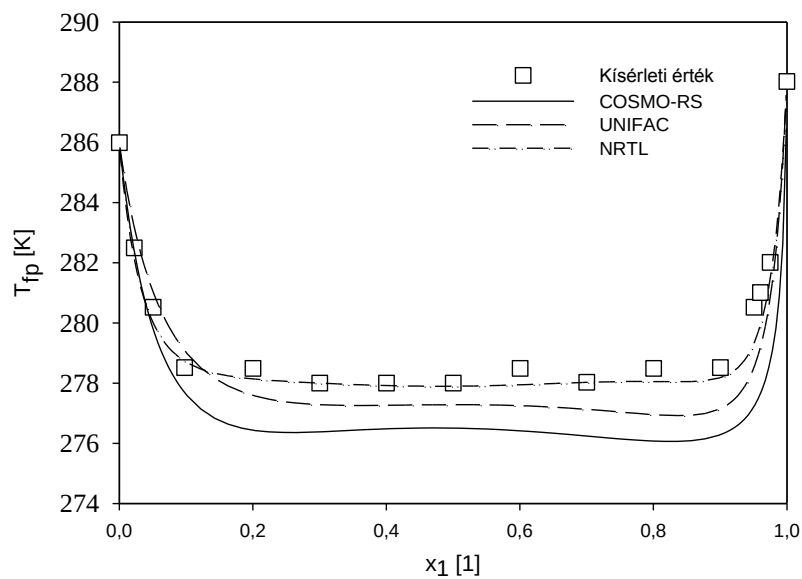
A 6. ábra az 1. elegy esetén tartalmazza a komponensek különböző aktivitási tényező modellekkel számolt aktivitási koefficienseinek értékét:



6. ábra: Aktivitási profil az 1. elegy (n -oktán+ n -butanol) esetén (NRTL, UNIFAC és COSMO-RS aktivitási modellek esetén)

A 6. ábrán látható, hogy a UNIFAC módszer a teljes összetétel tartományban jelentősen túlbecsüli az n -oktán aktivitási koefficiensét a többi modellhez képest. Ennek köszönhető, hogy a UNIFAC módszerrel számított lobbanáspont értékek a kísérleti adatok alatt helyezkednek el.

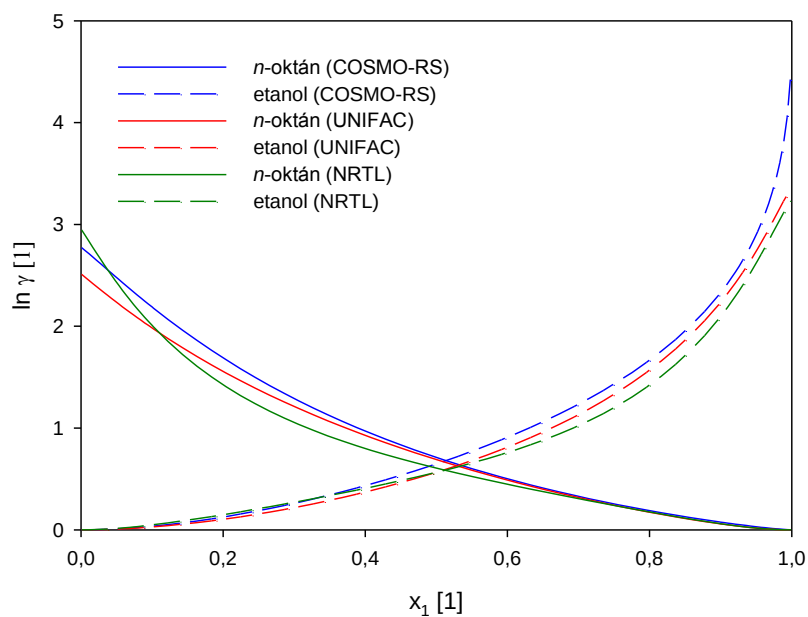
A 7. ábrán a különböző aktivitási modellek segítségével számított lobbanáspont értékek láthatók a 2. elegy (n -oktán+etanol) esetén:



7. ábra: A lobbanáspont változása az összetétel függvényében a 2. elegy (*n*-oktán+etanol) esetén (NRTL, UNIFAC és COSMO-RS aktivitási modellek esetén)

A 7. ábrán megfigyelhető, hogy a két komponens minimális lobbanáspontú elegyet alkot. Mindhárom aktivitási modell elfogadható becslést ad az elegy lobbanáspontjára a teljes összetétel tartományban. A COSMO-RS módszer kis mértékben ($2\text{ }^{\circ}\text{C}$) alul becsüli a lobbanáspont értékét, de ennek mértéke nem jelentős.

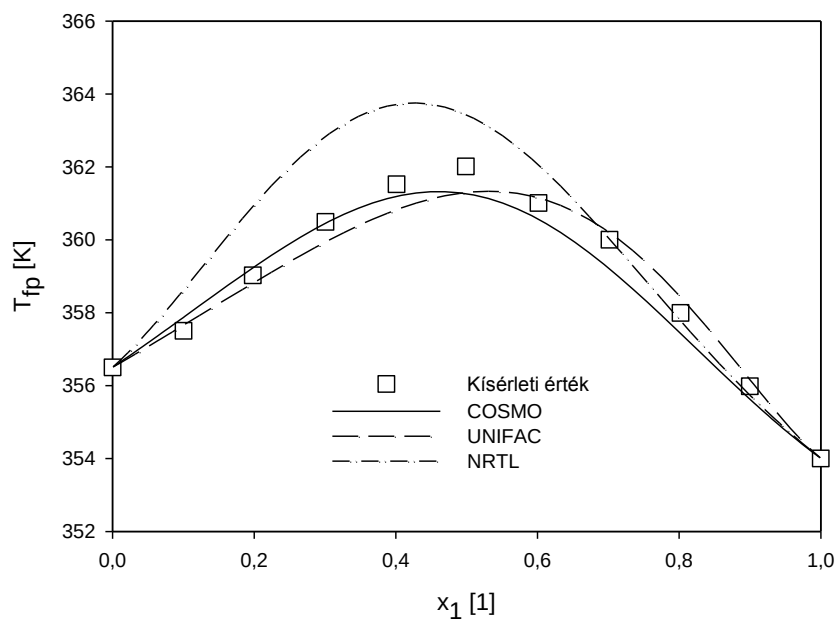
A 2. elegy komponenseinek aktivitási koefficiensének összetétel-függését a 8. ábra szemlélteti.



8. ábra: Aktivitási profil az 2. elegy (*n*-oktán+etanol) esetén (NRTL, UNIFAC és COSMO-RS aktivitási modellek esetén)

A 8. ábrán látható, hogy a COSMO-RS módszer kis mértékben túlbecsüli a többi aktivitási modellhez képest az aktivitási tényező értékét. Ez az oka annak, hogy a COSMO-RS elmélet felhasználásával számolt lobbanáspont értékek a kísérletek során meghatározott adatok alatt helyezkednek el.

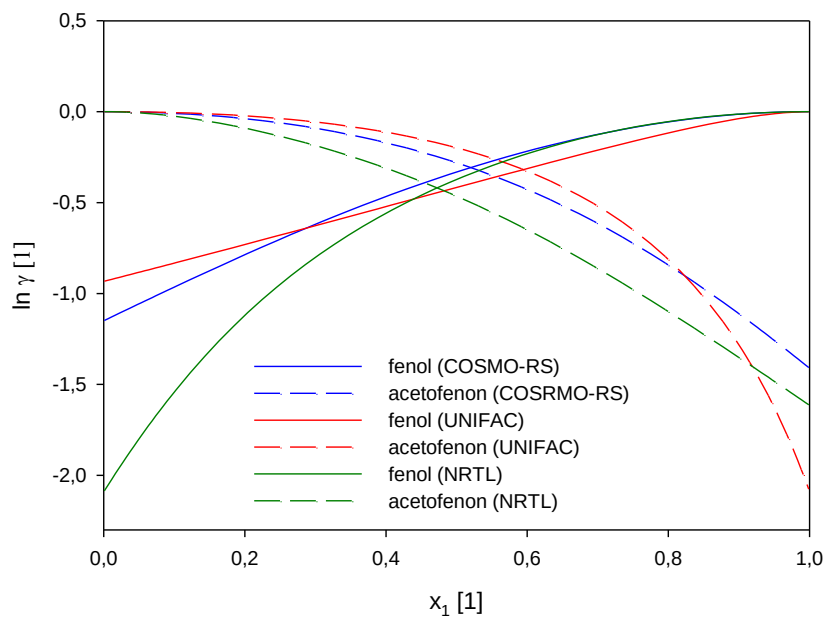
A 9. ábrán a 3. elegy (fenol+acetofenon) lobbanáspont értékei láthatók különböző aktivitási modellek felhasználása esetén.



9. ábra: A lobbanáspont változása az összetétel függvényében a 3. elegy (fenol+acetofenon) esetén (NRTL, UNIFAC és COSMO-RS aktivitási modellek esetén)

A 9. ábrán látható, hogy a 3. elegy maximális lobbanáspontú. Az NRTL módszer az összetétel tartomány túlnyomó részében túlbecsüli a lobbanáspontot. Továbbá megfigyelhető, hogy a COSMO-RS elmélet segítségével számolt lobbanáspont értékek egyeznek meg legjobban a kísérleti értékekkel a $x_1=0,0-0,4$ összetétel tartományban. A UNIFAC-kel hasonló jó illeszkedést kapunk. A fenol mennyiségének növekedésével az NRTL módszer adja a legpontosabb eredményeket.

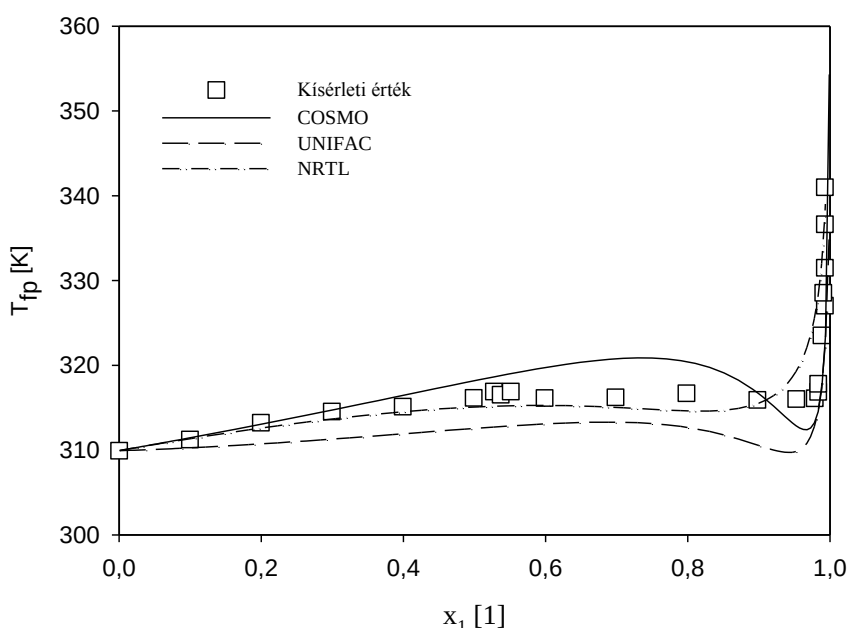
A 10. ábrán a 3. elegy aktivitási profilja látható különböző módszerek felhasználása esetén.



10. ábra: Aktivitási profil a 3. elegy (fenol+acetofenon) esetén (NRTL, UNIFAC és COSMO-RS aktivitási modellek esetén)

A 10. ábrán látható, hogy az NRTL módszer esetén tapasztalható a legnagyobb eltérés, amely többi modellhez képest jelentősen alulbecsüli aktivitási tényező értékét, ez az oka a tapasztalt eltérésnek a lobbanáspont számítása során. Továbbá látható az is, hogy az $\ln \gamma$ értéke negatív ($\gamma < 1$), tehát az elegy negatív eltérésű (ez okozza a lobbanáspont maximumot).

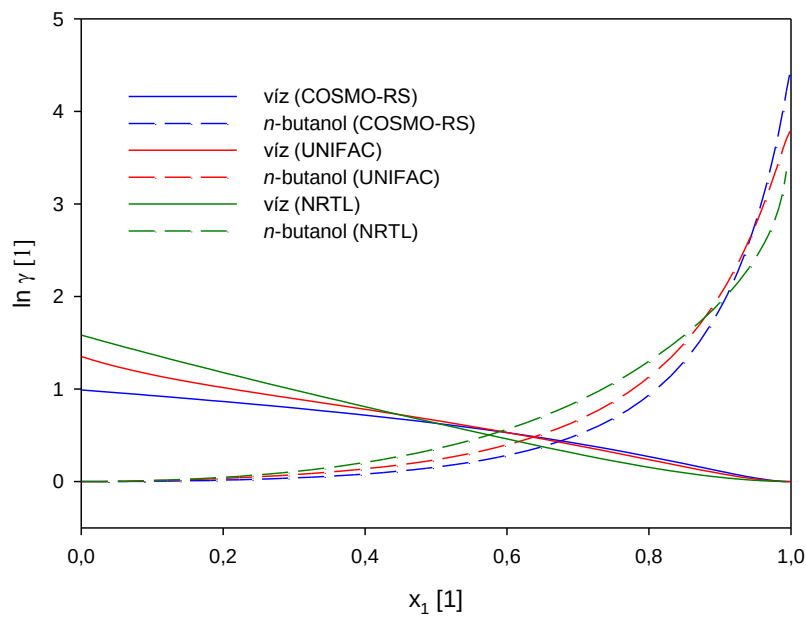
A 11. ábrán a 4. elegy (víz+n-butanol) becsült lobbanáspont értékei láthatók a különböző aktivitási modellek esetén.



11. ábra: A lobbanáspont változása az összetétel függvényében a 4. elegy (víz+n-butanol) esetén (NRTL, UNIFAC és COSMO-RS aktivitási modellek esetén)

A 11. ábrán megfigyelhető, hogy a $x_1=1$ esetén a lobbanáspont a végtelenbe tart, mivel az elegy nem éghető komponenst (vizet) tartalmaz. A COSMO-RS módszer kis mértékben túlbecsüli a lobbanáspontot. A legjobb egyezést az NRTL módszer felhasználása esetén kaptam. Továbbá látható az is, hogy $x_1=0,5-0,95$ összetétel tartományban közel konstans a kísérletileg meghatározott lobbanáspont értéke, melynek valószínűleg az az oka, hogy ezen összetétel tartományban az elegy szételegyedik. A két fázis esetén nem áll be a termodinamikai egyensúly és a felső fázis szigetelő réteggént zárja el az alsó fázist a környezettől. Abban az esetben, ha ezt a nem-egyensúlyi viselkedést szeretnék modellezni, akkor figyelembe kell vennünk a két fázis között végbemenő transzportfolyamatokat is (pl.: CFD szoftverek).

A 12. ábrán a 4. elegy becsült aktivitási profilja látható különböző aktivitási módszerek esetén.



12. ábra: Aktivitási profil a 4. elegy (víz+n-butanol) esetén (NRTL, UNIFAC és COSMO-RS aktivitási modellek esetén)

A 12. ábrán látható, hogy COSMO-RS elmélet a többi aktivitási modellhez képest kis mértékben alulbecsüli az aktivitási tényező értékét, mely megmagyarázza a lobbanáspont becslése során tapasztalt eltérést a kísérleti és becsült adatok között.

A bemutatott elegyek alapján megállapítható, hogy az általam fejlesztett modell képes a fontosabb tipikus lobbanáspont-profilú (monoton, minimális, maximális) és nem-éghető komponens is tartalmazó kétkomponensű elegyek lobbanáspontjának meghatározására. Fontos kiemelni, hogy a COSMO-RS elméletet felhasználva is jó egyezést értem el a kísérleti és a számított értékek között.

6. Összefoglalás

Munkám során egy olyan modellt hoztam létre, mely alkalmas a fontosabb tipikus lobbanáspont-profilú (monoton, minimális, maximális) és nem-éghető komponenst is tartalmazó kétkomponensű elegyek lobbanáspontjának becslésére az adott komponensekre jellemző illesztendő paraméter nélkül. A modell képes figyelembe venni a komponensek között ható intermolekuláris kölcsönhatásokat, ezáltal reális folyadékelegyek leírására is alkalmas. Munkám első lépéseként áttekintettem az elegyek lobbanáspontjának becslésére vonatkozó szakirodalmat. Ezt követően megvizsgáltam az aktivitási tényező becslésére szolgáló modelleket. Az elegyek lobbanáspontját a Liaw egyenlet segítségével kaptam meg. Az egyenlet megoldására a Newton-Rapson nem-lineáris gyökkereső módszert használtam. Az aktivitási tényező becslésére három különböző aktivitási modellt (UNIFAC, NRTL, COSMO-RS) építettem be a modellbe. Az eredmények részben bemutatásra kerültek eredmények alapján kijelenthető, hogy a COSMO-RS módszer alkalmas olyan elegyek lobbanáspontjának számítására, ahol nem rendelkezünk az adott elegyre jellemző kísérleti paraméterrel. A kifejlesztett modell segítségével a COSMO-RS elmélet használata esetén kísérleti mérések nélkül pontos becslést tudunk adni reális kétkomponensű elegyek lobbanáspontjára széles összetétel tartományban. Az általam kifejlesztett modell segítségével a kísérleti munka idő- és erőforrás igénye csökkenhető.

7. Irodalomjegyzék

1. Zabetakis, M.G., *Flammability characteristics of combustible gases and vapors. [249 refs]*. 1964. p. Medium: ED; Size: Pages: 128.
2. Labor, U.S.D.o., *Occupational Safety and Health Standards*, in *Hazardous Materials*. 1974.
3. Jürgen Gmehling, P.R., *Flash Points of Flammable Liquid Mixtures Using UNIFAC*. Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, 1982. **21**: p. 186-188.
4. Chelliah, H.K., *Flame inhibition/suppression by water mist: Droplet size/surface area, flame structure, and flow residence time effects*. Proceedings of the Combustion Institute, 2007. **31**(2): p. 2711-2719.
5. Browning, J.A., and W. G. Krall., *Effect of Fuel Droplets on Flame Stability, Flame Velocity*. Reinhold Pub. Corp, 1955.
6. Browning, J.A., T. L. Tyler, W. G. Kral, *Effect of Particle Size on Combustion of Uniform Suspensions*. Ind. and Eng. Chem., 1957.
7. Le Chatelier, H.A., Mines, 1891. **8**: p. 388.
8. Liaw, H.-J. and Y.-Y. Chiu, *A general model for predicting the flash point of miscible mixtures*. Journal of Hazardous Materials, 2006. **137**(1): p. 38-46.
9. Garland, R.W. and M.O. Malcolm, *Evaluating vent manifold inerting requirements: Flash point modeling for organic acid-water mixtures*. Process Safety Progress, 2002. **21**(3): p. 254-260.
10. W.A. Affens, G.W.M., *Flammability properties of hydrocarbon solutions in air*. Journal of Chemical & Engineering Data, 1972. **17**(4): p. 482-488.
11. Liaw, H.-J., et al., *A mathematical model for predicting the flash point of binary solutions*. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2002. **15**(6): p. 429-438.
12. D. A. Crowl, J.F.L., *Chemical Process Safety: Fundamentals with Applications*. Chemical Engineering Science, 1991. **46**(4): p. 1201.
13. Liaw, H.-J., C.-L. Tang, and J.-S. Lai, *A model for predicting the flash point of ternary flammable solutions of liquid*. Combustion and Flame, 2004. **138**(4): p. 308-319.
14. Kim, S.Y. and B. Lee, *A prediction model for the flash point of binary liquid mixtures*. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2010. **23**(1): p. 166-169.
15. Khalili, T. and A. Zarringhalam Moghaddam, *Measurement and calculation of flash point of binary aqueous–organic and organic–organic solutions*. Fluid Phase Equilibria, 2011. **312**(0): p. 101-105.
16. R. O. Wickey, D.H.C., Hydrocarbon Processing, 1963: p. 157-158.
17. L. Caoire, S.P., Journal of Physical and CHemical Reference Data, 2006: p. 9-14.
18. Zarringhalam Moghaddam, A., A. Rafiei, and T. Khalili, *Assessing prediction models on calculating the flash point of organic acid, ketone and alcohol mixtures*. Fluid Phase Equilibria, 2012. **316**(0): p. 117-121.
19. Liaw, H.J., et al., *Binary liquid solutions exhibiting minimum flash-point behavior*. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2003. **16**(3): p. 173-186.
20. Vidal, M., W.J. Rogers, and M.S. Mannan, *Prediction of Minimum Flash Point Behaviour for Binary Mixtures*. Process Safety and Environmental Protection, 2006. **84**(1): p. 1-9.

21. Satyanarayana, K. and P.G. Rao, *Improved equation to estimate flash points of organic compounds*. Journal of Hazardous Materials, 1992. **32**(1): p. 81-85.
22. Katritzky, A.R., Petrukhin, R., Jain, R. and Karelson, M., *QSPR analysis of flash points*. J Chem Inf Comp Sci, 2001: p. 1521-1530.
23. Liaw, H.-J. and T.-P. Tsai, *Flash-point estimation for binary partially miscible mixtures of flammable solvents by UNIFAC group contribution methods*. Fluid Phase Equilibria, 2014. **375**(0): p. 275-285.
24. Liaw, H.-J. and T.-A. Wang, *A non-ideal model for predicting the effect of dissolved salt on the flash point of solvent mixtures*. Journal of Hazardous Materials, 2007. **141**(1): p. 193-201.
25. Tan, T.C., *Vapor-liquid equilibria isopropanol-water system saturated potassium and calcium nitrate*. AIChE J., 1985.
26. Tan, T.C., *A modified NRTL model for predicting the effect of dissolved solute on the vapour-liquid equilibrium of solvent mixtures*. Trans. Ind. Eng. Chem., 1990.
27. Sander, B., A. Fredenslund, and P. Rasmussen, *Calculation of vapour-liquid equilibria in mixed solvent/salt systems using an extended UNIQUAC equation*. Chemical Engineering Science, 1986. **41**(5): p. 1171-1183.
28. Liaw, H.-J. and S.-C. Lin, *Binary mixtures exhibiting maximum flash-point behavior*. Journal of Hazardous Materials, 2007. **140**(1-2): p. 155-164.
29. Liaw, H.-J., C.-T. Chen, and V. Gerbaud, *Flash-point prediction for binary partially miscible aqueous-organic mixtures*. Chemical Engineering Science, 2008. **63**(18): p. 4543-4554.
30. Liaw, H.-J., et al., *Effect of stirring on the safety of flammable liquid mixtures*. Journal of Hazardous Materials, 2010. **177**(1-3): p. 1093-1101.
31. Liaw, H.-J., et al., *Flash-point prediction for binary partially miscible mixtures of flammable solvents*. Journal of Hazardous Materials, 2008. **153**(3): p. 1165-1175.
32. Liaw, H.-J. and T.-P. Tsai, *Flash points of partially miscible aqueous-organic mixtures predicted by UNIFAC group contribution methods*. Fluid Phase Equilibria, 2013. **345**(0): p. 45-59.
33. Liaw, H.-J., V. Gerbaud, and Y.-H. Li, *Prediction of miscible mixtures flash-point from UNIFAC group contribution methods*. Fluid Phase Equilibria, 2011. **300**(1-2): p. 70-82.
34. Noorollahy, M., A.Z. Moghadam, and A.A. Ghasrodashti, *Calculation of mixture equilibrium binary interaction parameters using closed cup flash point measurements*. Chemical Engineering Research and Design, 2010. **88**(1): p. 81-86.
35. Carareto, N.D.D., et al., *Flash points of mixtures containing ethyl esters or ethylic biodiesel and ethanol*. Fuel, 2012. **96**(0): p. 319-326.
36. Chen, H.-Y. and H.-J. Liaw, *Study of Minimum Flash-point Behavior for Ternary Mixtures of Flammable Solvents*. Procedia Engineering, 2012. **45**(0): p. 507-511.
37. ASTM, *Standard test Method for Flash Point by Tag Closed Tester*. 1999: West Conshohocken.
38. Warren J. Lyman, W.F.R., David H. Rosenblatt, *Handbook of Chemical Property Estimation Methods*. 1990, Washington, DC: American Chemical Society.

39. Reardon, E.J. and D. Langmuir, *Activity coefficients of MgCO₃ and CaSO₄ ion pairs as a function of ionic strength*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1976. **40**(5): p. 549-554.
40. Wilson, J.M., et al., *EXPERIMENT 60 - Activity Coefficient by an e.m.f. Method*, in *Experiments in Physical Chemistry (Second Revised and Enlarged Edition)*, Editor. 1968, Pergamon. p. 160-163.
41. Andreas Klamt, G.S., *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.
42. 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.
43. Kroenlein, K., *NIST TRC*. 2014.
44. Goldberg, D.E., *Genetic Algorithms in Search Optimatization and Machine Learning* Addison-Wesley Longman Publishing Co., 1989.
45. F. Eckert, A.K., *COSMOtherm*. 2014: 51379 Leverkusen, Germany.
46. *BP_TZVP_C30_1401*, C.G.C. KG, Editor. 2014: Leverkusen, 25 Germany.
47. R. Ahlrichs, M.B., M. Haser, H. Horn, C. Kolmel, *Electronic structure calculations on workstation computers: The program system TURBOMOLE*. *Chemical Physics Letter*, 1989: p. 165-169.
48. H. Renon, J.M.P., *Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures*. *AIChE J.*, 1968. **14**: p. 15-144.

8. Köszönetnyilvánítás

Köszönetet szeretnék mondani témavezetőimnek, dr. Dallos Andrásnak és Kontos Jánosnak a munkám során nyújtott sok segítségért.

A munka a Magyar Állam és az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg a TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0071 projekt keretében.