

A kémia újabb eredményei

1994

Benedek Pál

Energia, anyag, információ

Akadémiai Kiadó • Budapest

A KÉMIA ÚJABB EREDMÉNYEI

ÚJABB EREDMÉNYEI

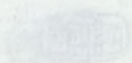
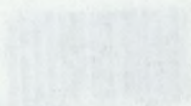
73

Összeállítás

ÖSSZEÁLLÍTÁSI RÉSZ

A szerkesztésért felelős

BECKÉSZ TIBOR, BURGESS KÁLMÁN, GÖRÖG SÁNDOR,
HARGITTAI ISTVÁN, HOLLO JÁNOS, MARKÓ LÁSZLÓ,
NAGY LÁJOS, GYÖRGY, PUNGÓZ ERNŐ, SZABATY CSABA,
TÓTH FERENC



ÁRANYKÖNYV ÉS KÖNYVTÁR

27786
A KÉMIA ÚJABB EREDMÉNYEI

78. kötet

Szerkeszti

CSÁKVÁRI BÉLA

A szerkesztőbizottság tagjai

BLICKLE TIBOR, BURGER KÁLMÁN, GÖRÖG SÁNDOR,
HARGITTAI ISTVÁN, HOLLÓ JÁNOS, MARKÓ LÁSZLÓ,
NAGY LAJOS GYÖRGY, PUNGOR ERNŐ, SZÁNTAY CSABA,
TÜDŐS FERENC



AKADÉMIAI KIADÓ • BUDAPEST 1994

87893

A KÉMIA ÚJABB EREDMÉNYEI

78

MTAK



0 00034 45200 4



AKADÉMIAI KIADÓ • BUDAPEST 1994

508629

MAGYAR
TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÖNYVTÁRA

ISBN 963 05 6814 4

Kiadja az Akadémiai Kiadó, Budapest
1117, Prielle Kornélia u. 19-35.

©Benedek Pál, 1994

Minden jog fenntartva, beleértve a sokszorítás, a nyilvános előadás,
a rádió- és televízióadás, valamint a fordítás jogát, az egyes
fejezeteket illetően is.

Printed in Hungary

M. TUD. AKADÉMIA KÖNYVTÁRA
Könyvteltár 1842 / 19 35. sz.

ENERGIA, ANYAG, INFORMÁCIÓ

HORVÁTH CSABA professornak (Yale University, New Haven, Conn.), BERTY M. JÓZSEF professornak (University of Akron, Akron, Ohio), vendégelőőimnek az 1984/85. tanévről.

BENEDEK PÁL

PALLAI IVÁN professornak, az 1984/85. tanévről és a könyv anyagának összeállításáról.

HOLDREITH JÓZSEF professornak, az 1984/85. tanévről és a könyv anyagának összeállításáról.

a metakomplexitás vizsgálatának témájáról és a könyv anyagának összeállításáról. NEMETHI ANITA professornak és VÁRDI PÁLNAK (X. és XII. fejezet).

DR. OLTI FRANK (XV. és XVI. fejezet), DR. VÁRDI SÁNDOR (X. fejezet) és DR. VÁRDI PÁLNAK (XII. fejezet) kollégáimnak, éveken át tartó együttműködésükért.

tanítványaimnak: SZABÓ ZOLTÁN (X. fejezet), ANGYAL ZSÓFI (VIII. fejezet), DR. SZABÓ ZOLTÁN (XI. fejezet), DR. BODROSSY ANDRÁS (XIX. fejezet), DR. JÓZSEF TIVY (XV. fejezet), DR. JÓZSEF LÁSZLÓ (XVII. és XIX. fejezet), KULCSÁR ERNŐ (X. és XII. fejezet), BODROSSY ANITA (XI. fejezet), DR. VÁRDI FERENC (XIV. és XV. fejezet), VÁRDI PÁLNAK (XII. XIV. XV. valamint XVIII. és XIX. fejezet), valamint tanítványaimnak.

KULCSÁR ERNŐ, a könyv anyagának összeállításáról és a camera ready gépezetéről és az előszóról.

És a munka az Országos Tudományos Kutatási Akadémia és a Magyar Tudományos Akadémia támogatásával készült.

Budapest, 1991 október

Benedek Pál

HÁLÁS KÖSZÖNETTEL TARTOZOM

HORVÁTH CSABA professzornak (Yale University, New Haven, Conn.), BERTY M. JÓZSEF professzornak (University of Akron, Akron, Ohio), vendéglátóimnak az 1984/86 tanévekben;

PALLAI IVÁN professzornak, aki lankadatlan figyelemmel kísérte a könyv anyagának gyarapodását;

HOLDERITH JÓZSEF docensnek, aki volt szíves a gépirat első fogalmazványát nagy szakértelemmel és gondossággal átolvasni, tanácsait megfogadtam;

a metánoxidáció vizsgálatában három évtizedes együttműködésért, NÉMETH ANDRÁS professzornak és VÁCZI PÁLNAK (X. és XII. fejezet);

DR. OLTÍ FERENC (XV. és XVII. fejezet), DR. VAJDA SÁNDOR (X. fejezet) és DR. VALKÓ PÉTER (XIII. fejezet) kollégáimnak, éveken át tartó együttműködésért;

tanítványaimnak: ALFÖLDI ISTVÁN (X. fejezet), ANGYAL ZSOLT (VIII. fejezet), DR. BÁLIZS GÁBOR (XI. fejezet), DR. BOROSSY ANDRÁS (XIX. fejezet), DR. JANKÓ TAMÁS (IX. fejezet), DR. JÓZSA LÁSZLÓ (XVIII. és XIX. fejezet), KULCSÁR ERNŐ (X. és XII. fejezet), RAYMOND PAUL (XV. fejezet), DR. TÁTRAI FERENC (XIV. és XV. fejezet), VARGA ERNŐ (XIII., XIV., XV. valamint XVIII. és XIX. fejezet), tartalmas munkájukért;

KULCSÁR ERNŐnek, a számítógéges tipográfiai munkáért és a camera ready gépirat elkészítéséért.

Ez a munka az Országos Tudományos Kutatási Alap 2159 sz. pályázatának keretében készült.

Budapest, 1994 október

BENEDEK PÁL

TARTALOM

	BEVEZETÉS	11
I.	A TERMODINAMIKA NULLADIK FŐTÉTELE	17
II.	RUDOLF JULIUS EMANUEL CLAUSIUS MAI OLVASATA	29
III.	A CARNOT-KASZKÁD	39
IV.	ENERGIAFÜGGVÉNYEK	50
V.	AZ ÁLLANDÓSULT ÁLLAPOT TERMODINAMIKÁJA	62
VI.	RECIRKULÁCIÓ	72
VII.	A VAN DER WAALS-ÁLLAPOTEGYENLET	88
VIII.	KÖBÖS ÁLLAPOTEGYENLET-CSALÁDOK	98
IX.	A HORVÁTH-LIN-ÁLLAPOTEGYENLET	119
X.	HOMOGÉN GÁZREAKCIÓK ÁLTALÁNOS MATEMATIKAI MODELLJE	128
XI.	KEVERT REAKTOROK ÉS KASZKÁDOK	154
XII.	A METÁN PARCIÁLIS OXIDÁCIÓJA	169
XIII.	A METANOL KATALITIKUS SZINTÉZISE	182
XIV.	METANOLSZINTÉZIS TÖKÉLETESEN KEVERT REAKTORBAN	196
XV.	METANOLSZINTÉZIS CSŐREAKTORBAN	218
XVI.	A MAXWELL-DÉMON	238
XVII.	KÉMIAI TECHNOLÓGIAI RENDSZEREK	246
XVIII.	DESZTILLÁCIÓS HÁLÓZAT OPTIMALIZÁLÁSA	264
XIX.	HEURISZTIKUS SZABÁLYOK DESZTILLÁCIÓS HÁLÓZAT TERVEZÉSÉRE	282

BEVEZETÉS

A tudomány fejlődése során két tendencia alakult ki. Először a differenciálódás jött létre, mert a tényanyag annyira felhalmozódott, hogy áttekinthetlenné vált. Alighanem az érdeklődési körök képezték ki a határokat az egyes tudományok körül, hogy azután ezek az érdeklődési körök további szűkülése folytán osztódás útján tovább differenciálódjanak. Ekkor jelent meg a Mendelejev-szindróma. Mendelejev működésének kezdetén még az volt a szokás, hogy a kémiát az anyag neve szerinti ABC sorrendben írták le a tankönyvekben. Mendelejev más csoportosítás keresett és talált. Az anyagokat, mégpedig az elemeket úgy tárgyalta, hogy hasonló tulajdonságú elemeket és ezek vegyületeit vette egy-egy csoportba. Ez vezetett aztán a periódusos rendszerhez. A Mendelejev-szindróma volt később, e század huszas éveit táján a kémiai technológiában annak felismerése, hogy az alapanyagtól a termékig vezető gyártás egyedi műveletek sorozatából áll. A példákat lehetne sorolni. LEIBNIZ óta talán nem is volt tudós, aki teljes mértékben uralta korának intellektuális gazdagságát. A differenciálódás folytán a tudomány művelése egyre inkább specialisták feladata lett és egyre szűkült a specialisták tudományterülete. És persze olyan specialistákról van szó, mint FARADAY, GAUSS és DARWIN; HELMHOLTZ és CLAUSIUS. Szóval a differenciálódás és a Mendelejev-szindróma áll az egyik oldalon, ahol az okokat és előnyöket vesszük számba.

A másik oldalon áll a differenciálódás traumája. A differenciálódás ugyanis csonkolással jár, élő, természetes ereket, idegszálakat elvágása: az, hogy adott jelenségek természetes magyarázata más tudományban található meg. ZEMPLÉN GÉZA azt tanította, hogy szerves vegyületek szerkezetét kizárólag szerves kémiai eszközökkel fel lehet deríteni, vagyis szerves kémiai re-

akciókkal végrehajtott lebontással és szerves kémiai reakciókkal végrehajtott totálszintézissel. VARGA JÓZSEF még azt gondolta, hogy a kémiai technológia integer tudomány, amelyet a maga egészében érteni és értelmezni lehet *saját törvényei alapján*. De aztán ezek az *integer* tudományok egyre többet vettek át más integer tudományok fegyvertárából és egyre több fegyvert adtak át más tudományoknak. Vagyis a korábban éles határok a határszéleken kezdtek elmosódni. És lett fizikai kémia és lett biokémia és ezeket a kettős állampolgárságú tudományokat *interdiszciplináris tudományoknak* nevezték el. Alkalmassint nem csak a határszéleken jön létre érintkezés. Most született meg szemünk előtt az utóbbi évtizedben az a tudomány-komplexum, amely a *környezetet* tekinti a kutatás tárgyának. Ezt a kutatást több tudomány egyidejű alkalmazásával lehet csak művelni. A kémia, fizika, biológia, állam- és jogtudomány, közlekedéstudomány apparátusát kell igénybe venni ilyen olyan arányban és mélységben egy-egy téma feldolgozásakor. Az ilyen kutatás *multidiszciplináris*.

E könyv mondandója szempontjából az a tudománytörténeti megfigyelés lényeges, hogy a modern tudományok között kölcsönhatás, egymásrahatás van és a korszerűség fennmaradása és fenntartása, vagyis a permanens megújulás éppen ennek köszönhető. Úgy látszik, hogy a kémiai tudományokat és közöttük a vegyészmérnöki tudományt az utóbbi négy-öt évtizedben négy figyelemreméltó hatás érte. Ezek közül a *rendszer szemlélet* a legkorábbi. A témát először LUDWIG VON BERTALANFY fogalmazta meg. Ő botanikus volt és nem volt nehéz észrevennie azt, hogy miként a növény szervekből áll, akként az entitás részekből. A szervek – részek – közötti összeköttetést erek – csatornák – biztosítják, amelyek egyszersmind a növény, más szóval a *rendszer* struktúráját is meghatározzák. A rendszert a részek és a struktúra együtt definiálják. A rendszer tulajdonságokkal rendelkezik, és természetes létjogosultságát éppen az adja meg, hogy legalább egy olyan tulajdonsága is van, amivel egyetlen rész sem rendelkezik. A rendszer *matematikai modelljében* minden egyes tulajdonsághoz egy-egy *függvényt* rendelünk és ezekből a

függvényekből építjük fel azt a szerkezetet is megfogalmazó matematikai konstrukciót (egyenletrendszert) amelynek megoldása szimulálja a valóságos rendszer viselkedését. Ebben a matematikai konstrukcióban a valóságos rendszer részeinek a modulok felelnek meg, és annyit kell róluk általánosságban tudni, hogy ugyanaz a matematikai modul akár több valóságos részrendszer leírására is alkalmas. Mondjuk például az

$$\dot{x} = -kx \quad x(0) = x_0$$

leírja az elsőrendű kémiai reakció időbeli lefolyását, és ugyanez a matematikai alakja a Korach-törvénynek: az önköltségsökkenés törvényének.

Éppen ezért aztán arra a következtetésre juthatunk, hogy vannak rendszertörvények, amelyek általános rendszerviselkedéseket írnak le. WIENER NORBERT olyan rendszereket vizsgált, amelyeknek viselkedését a rendszertörvények egyike, a visszacsatolás magyarázta meg. Nem a centrifugális regulátor volt a vizsgálat tárgya, hanem az élő emberi test, vagy olyan rendszerek, amelyeknek élő és nemélő részrendszerei voltak. Az előbbire példa az :

érzékszerv $\rightarrow$ ideg(rész)rendszer $\rightarrow$ agy
agy $\rightarrow$ ideg(rész)rendszer $\rightarrow$ izom

rendszer. Az utóbbira jó példa a WIENER által részletesen vizsgált léghárító rendszer, amelynek részrendszere a megsemmisítendő ellenséges repülőgép is és ennek a pilótája, aki önálló manőverezésre képes. Efféle interdiszciplináris vizsgálatokban alakult ki a *kibernetikai szemlélet*. Megint szemléletről beszélünk, mert WIENER nem tett kísérletet arra, hogy a kibernetikát formálisan meghatározza. Mindenesetre a kibernetika a tudományok történetében az első tudatos kísérlet az élő szervezetben fellelhető organizációs elveknek alkalmazására más – például műszaki – területeken. Meg is indult a kibernetika differenciálódása és lőn biológiai kibernetika, közgazdasági kibernetika és egyebek között kémiai kibernetika.

A részrendszerek egy-egy meghatározott funkció ellátására specializálódtak. Csak ennek a funkciónak gyakorlására képesek.

Hogy ezt a funkciót mikor, mekkora intenzitással végezzék, ezt valahogyan – antropomorf kifejezéssel élve – meg kell tudniok. Ha eltekintünk ennek konkrét élettani, műszaki, közgazdasági megoldásától, akkor az mondhatjuk, hogy a részrendszerek között *információ* áramlik. Mindenesetre egy kibernetikai rendszer adekvát információs láncot tartalmaz. Az információáramlás általános sémája a következő:

adó → kódoló → átviteli csatorna → dekódoló → vevő

Az adó tartalmi szempontból adott üzenetét a kódoló igen-nem jelsorozattá alakítja át, és ez a jelsorozat megy keresztül az átviteli csatornán, hogy megérkezzen a vevő dekódolójához, ami az igen-nem jelsorozatot visszaalakítja a tartalmi szempontból érthető üzenetté. Ezt a sémát nyilván a géptáviró inspirálta SHANNON-nak, aki WIENER kibernetikai kutatásaival egy időben dolgozta ki a telekommunikáció elméletének alapjait, eredetileg az információ mennyiségének mérésére. Ezekből az alapokból fejlődött ki az információelmélet, mint a matematikai statisztika egy ága. E könyv mondanivalója szempontjából az a felismerés lényeges, hogy – WIENER szavaival élve – “az információ az információ, nem anyag és nem energia.”

A rendszerszemlélet, a kibernetika és az információelmélet hozzájárultak a XX. sz. második felében a számítógép – és tulajdonképpen egy egész korszak megszületéséhez. Azért korszak, mert a computer a modern – ha úgy tetszik posztindusztriális – társadalom nélkülözhetetlen eszközévé vált. Nem azért, mert egy holdraszállási manőver lehetetlen a számítógépek garmadája nélkül, hanem azért, mert a vállalati számvitel, a bank- és adórendszer működésképtelenné válik nélküle. Ha ehhez hozzáveszünk a második világháború hadművelet-tervezési feladatainak támogatására született operációkutatás eredményeit, akkor előttünk állnak a nagy rendszerek (iparvállalat, város, földrajzi régiók, a világ) dinamikus viselkedésének és működésének modellezéséhez és szimulációjához szükséges eszközök.

A nagy rendszerek *dinamikájának* vizsgálatára FORRESTER dolgozott ki sajátos módszert. A rendszer modell nemállandó együtthatós lineáris differenciálegyenlet, amely a változók közötti

kapcsolatokkal adja meg a rendszer struktúráját. A differenciálegyenlet-rendszer együtthatói az esetenként eltérő számú faktor szorzataként állíthatók elő. Ezek a faktorok egyváltozós függvényei a nagy rendszer egy-egy változójának vagy azokból számított mutatónak. Ez azt jelenti, hogy a rendszer szerkezetét ezekkel az összefüggésekkel nagymértékben lehet finomítani. Ezeket a függvényeket a nagy rendszer múltbeli viselkedésének vizsgálatával lehet megállapítani. A Forrester-módszer nagy népszerűsége tett szert a világmodellek kidolgozásával. Nem vagyunk Forrester matematikai módszeréhez kötve, lényeges vizsgálataink szempontjából a dinamikus szemlélet, amelytől akkor sem kell visszariadnunk, ha sokváltozós összetett struktúrájú rendszerekről van szó. A numerikus módszerek és a számítástechnika igen gyors előrehaladásából származó eredmények az alkalmas dinamikus modellek megoldását támogatják, nem a probléma megoldás, hanem a probléma megfogalmazás az intellektuálisan nagyobb feladat.

Ebben a Forrester által is alkalmazott modul elv segít. Az a megfigyelés, hogy a *nagy* rendszerek, jól összekapcsolt *rész*-rendszerekből állanak. Mármint egyrészt külön vizsgálható szeparáltan az egyes részrendszerek – modulok – dinamikus viselkedése, dinamikus modellek segítségével, másrészt a részrendszerek összekapcsolódása. Ezek alapján aztán összeállítható adott nagy rendszer dinamikus vizsgálatára szolgáló modell.

I. A TERMODINAMIKA NULLADIK FŐTÉTELE

A termodinamika történetében két vonulatot lehet megkülönböztetni. Az egyik vonulat nagy tudománytörténeti alakjai: CARNOT, CLAUSIUS, THOMSON, PLANCK, CARATHEODORY, míg a másiké GIBBS, BORN, TISZA LÁSZLÓ. A két vonulat abban különbözik egymástól, hogy az első energetikai szempontból, a másik egyensúlyi szempontból tárgyal. Az első alapmodellje: két termosztát között elhelyezkedő folyamatos üzemű Carnot-gép, amely a hőáramot részben mechanikai teljesítménnyé alakítja. A kérdés az, hogy ez maximálisan mekkora "hatásfokkal" valósítható meg. A másik alapmodellje az izolált rendszer, és az a kérdés, hogy a konzervatív mennyiségeknek miféle egyensúlyi eloszlása alakul ki a fázisok között.

Az energetikai tárgyalás definícióra nem szoruló – primitív – fizikai mennyiségei: a hő, a (mechanikai vagy elektromos) munka, a hőtartály és a hőmérséklet. Éppen ez utóbbi a kritikus fogalom. Az egyensúlyi tárgyalás primitív mennyiségei: a belső energia, a térfogat és valamennyi jelen lévő kémiai komponens anyagmennyisége.

Az energetikai tárgyalásban az első főtétel a belső energia definíciója a hő és munka – vagyis két energia dimenziójú mennyiség – segítségével. A második főtétel az entrópia egzisztenciájának és tulajdonságainak definíciója, mégpedig a hő és a hőmérséklet segítségével. Itt az a probléma, hogy a hőmérséklet valóban definícióra nem szoruló primitív mennyiség-e? Észre kell venni ugyanis, hogy a hőmérséklet dimenziója nem állítható elő a hosszúság, tömeg és az idő alapidimenziók hatványszorzataként.

1. A BORN-KÍSÉRLET ÉS AZ EMPIRIKUS HŐMÉRSÉKLET

Ezt a kérdést MAX BORN vetette fel 1921-ben abban a cikkében [1], amelyikben összefoglalta a klasszikus termodinamikának az – energetikai vonulatban elért – akkori állapotát, mondván, hogy mindenekelőtt a hőmérséklet fogalmát kell tisztázni. A hőmérséklet fogalmának tisztázása a BORN szerinti tárgyalásban – ez az, ami később másoktól a nulladik főtétel nevet kapta. Azért főtétel, mert a hőmérséklet fogalmához más diszciplínában nem lehet eljutni, és azért nulladik, mert logikai sorrendben megelőzi az első főtételt, amelynek ez az elnevezése 1921-ben már foglalt volt. Ismételjük meg BORN gondolatmenetét, és tekintsünk evégre egy olyan izolált termodinamikai testet, amely fallal két részre van választva. Az izolált azt jelenti, hogy bármely változás, ami a testen kívül történik, nincs hatással arra, ami a testen belül van, ám fordítva az is áll, hogy a testen belüli változásoknak nincs foganatja a testen kívül. A test két része izoláló fallal van elválasztva. Ez lehetővé teszi, hogy a két részben egymástól függetlenül beállíthatjuk a térfogatot és nyomást, amely mint a mechanikából tudjuk, a helykoordinátákra invariáns. Ha mármost a két rész közötti izoláló falat merev, *impermeábilis*, *diaterm* falra cseréljük ki, akkor ez új kölcsönhatást tesz lehetővé és a kezdeti kényszer megszűntével változás indul meg a test mindkét részében. Ez végül is arra vezet, hogy állandó V_1 és V_2 térfogat mellett rendre p_1 és p_2 nyomás alakul ki a két részben, amely mellett megszűnik a további átalakulás: egyensúly áll be a test részein belül és a test részei között. A kialakuló egyensúlyi térfogat és egyensúlyi nyomás nem lehetnek a kölcsönhatás miatt függetlenek, amit a következő összefüggéssel fejezünk ki:

$$F_{12}(p_1, V_1, p_2, V_2) = 0. \quad (1)$$

Ha mármost a termodinamikai test diaterm falakkal három részre van választva, és a termikus kölcsönhatás a második és harmadik rész között is megengedett, akkor egyensúlyban még a következő feltételt is figyelembe kell venni:

$$F_{23}(p_2, V_2, p_3, V_3) = 0. \quad (2)$$

A nulladik főtétel BORN szerint az az állítás, hogy

$$F_{13}(p_1, V_1, p_3, V_3) = 0. \quad (3)$$

Ez azt jelenti, hogy az egymással közvetlenül nem érintkező első és harmadik rész is termikus egyensúlyban van.

A nulladik főtétel megfelel a szemléletnek és azért nem triviális, mert csak (1), (2) és (3) együttesen engedi meg, hogy a részekre nézve elvégezzük a következő szeparálást:

$$f_1(p_1, V_1) - f_2(p_2, V_2) = 0 \quad (4)$$

$$f_2(p_2, V_2) - f_3(p_3, V_3) = 0 \quad (5)$$

$$f_1(p_1, V_1) - f_3(p_3, V_3) = 0. \quad (6)$$

Most már kimondhatjuk, hogy termikus egyensúlyban az itt szereplő függvények egyenlő helyettesítési értéket vesznek fel. Tehát ha egy (p_1, V_1) test termikus egyensúlyban van egy (p_2, V_2) másodikkal és az előbbi test egy másik (p_3, V_3) állapotban továbbra is egyensúlyban marad a második testtel, akkor az első test (p_1, V_1) állapota és (p_3, V_3) állapota között termikus egyensúly van, ami annyit tesz, hogy létezik ennek a testnek egy – a mechanikában nem értelmezhető – új tulajdonsága, amely a $(p_1, V_1) \rightarrow (p_3, V_3)$ egyensúlyi átmenet során nem változik.

Ezt BORN úgy interpretálja, hogy

- *mindhárom részben a nyomáson és térfogaton kívül létezik egy harmadik tulajdonság is: a hőmérséklet,*
- *az egyensúlyban lévő testek hőmérséklete azonos.*

Ez a nulladik főtételből levonható két következtetés.

Mindehhez még a következőt kell hozzátenni. A Born-kísérletben a termodinamikai test részeinek állapotát két két tulajdonság határozza meg: a V térfogat és a p nyomás, ám nem deklarálva szerepel a rész állandó összetételű $N_j (j = 1, 2, \dots, k)$ anyag mennyisége is. Ezek a geometriából, a mechanikából és

a kémiából ismert tulajdonságok. Ismert mindegyik dimenziója is. Az újdonság egy új, mégpedig ismeretlen dimenziójú mennyiség bevezetése. Ez az empirikus hőmérséklet, amelynek az eddig számbavett három alapidimenziótól független dimenziója van: a HŐMÉRSEKLET, amely ilyenképpen a negyedik alapdimenzió. Érdemes megfigyelni, hogy az empirikus hőmérséklet egyensúlyban lévő testhez rendelt tulajdonság. Egyébként azért beszélünk empirikus hőmérsékletről, mert ez azonos azzal, amit tapintás útján fiziológiailag érzékelünk.

2. A TERMODINAMIKAI HŐMÉRSEKLET

Ha a Born-kísérletben szereplő termodinamikai test első és második része között az egyensúly beállta után a diaterm falat ismét az eredetire, vagyis adiabatikusan cseréljük ki, akkor a kiinduló állapot visszaállítására az egyik részt hűteni, a másikat pedig melegíteni kell. Vagyis adott térfogat és anyagmennyiség esetén az eredeti p_1 és p_2 nyomás beállítása mindkét részben hőforgalmat igényel, nevezetesen az első rész U_1 belső energiáját csökkenteni, a másik U_2 belső energiáját növelni kell:

$$p_i = f[U_i] \quad V_i = \text{konst.} \quad N_{ji} = \text{konst.} \quad (7)$$

$$i = 1, 2; \quad j = 1, \dots, k$$

(Megjegyzés: Az U belső energia nem igényel definíciót, legfeljebb azt a fenomenologikus tárgyalástól idegen megfontolást, hogy a belső energia az anyagmennyiséget alkotó molekulák egymáshoz viszonyított helyzetéből adódó potenciális energia, valamint a molekulák sebességéből származó kinetikus energia az összes jelenlévő molekulára összegezve.)

Bármelyik rész állapotát a fentiek szerint $(k + 2)$ független változó: U_i, V_i, N_{ji} ($i = 1, 2; j = 1, \dots, k$) határozza meg és csakis ezek. Általánosságban, lett legyen X_i az i résznek tetszés szerinti tulajdonsága:

$$X_i = f[U_i, V_i, N_{ji}]. \quad (8)$$

Speciálisan definiáljuk az említett független változók S_i homogén lineáris függvényét oly módon, hogy ennek valamennyi, vagyis $(k+2)$ parciális deriváltja pozitív legyen:

$$S_i = f_i[U_i, V_i, N_{ji}] \quad (i = 1, 2; \quad j = 1, \dots, k) \quad (9)$$

$$\left(\frac{\partial S_i}{\partial U_i} \right)_{V_i, N_{ji}} > 0 \quad (10)$$

$$\left(\frac{\partial S_i}{\partial V_i} \right)_{U_i, N_{ji}} > 0 \quad (11)$$

$$\left(\frac{\partial S_i}{\partial N_{ij}} \right)_{U_i, V_i, N_{ii}} > 0 \quad (12)$$

Ezek a parciálisok homogén zérusrendű függvényei a független változóknak.

Térjünk vissza az (1) egyenletre, amely az egyensúly feltétele az izolált test két része között. Ez (8) figyelembevételével a következőképpen alakul:

$$F_{12}(U_1, V_1, N_{j1}, U_2, V_2, N_{j2}) = 0. \quad (13)$$

Itt független változóként szerepel U_1 és U_2 , ám ezekre külön feltétel is érvényes:

$$U_1 + U_2 = U(\text{konstans}); \quad V_i = \text{konst.}, \quad N_{ji} = \text{konst.} \quad (14)$$

Másrészt bevezettük az S extenzív tulajdonságot:

$$S_1 + S_2 = S. \quad (15)$$

S_1 csakis U_1 függvénye, ha V_1 és N_{j1} is konstans, másrészt definíció szerint U_1 növekedtével S_1 növekszik. (14) miatt egyidejűleg U_2 csökken és ezért S_2 is csökken. Ezek szerint az S függvénynek U_1 valamilyen értékénél (mivel U konstans) *feltételes szélsőértéke* van.

Terjesszük ki a vizsgálatot a háromrészes egyensúlyi termodinamikai testre. A feltételes szélsőérték Lagrange-függvénye, ha a részek térfogata és a bennük foglalt anyagmennyiség állandó:

$$L = S_1(U_1) + S_2(U_2) + S_3(U_3) + \mu(U_1 + U_2 + U_3) \quad (16)$$

ahol μ egyelőre ismeretlen multiplikátor. Deriváljunk U_1, U_2, U_3 és μ változók szerint:

$$\frac{\partial L}{\partial U_1} = \frac{\partial S_1}{\partial U_1} + \mu = 0 \quad (17)$$

$$\frac{\partial L}{\partial U_2} = \frac{\partial S_2}{\partial U_2} + \mu = 0 \quad (18)$$

$$\frac{\partial L}{\partial U_3} = \frac{\partial S_3}{\partial U_3} + \mu = 0 \quad (19)$$

$$\frac{\partial L}{\partial \mu} = U_1 + U_2 + U_3 = U(\text{konstans}). \quad (20)$$

a) Az egyenletrendszerből az adódik, hogy

$$\frac{\partial S_1}{\partial U_1} - \frac{\partial S_2}{\partial U_2} = 0 \quad (21)$$

$$\frac{\partial S_3}{\partial U_3} - \frac{\partial S_1}{\partial U_1} = 0 \quad (22)$$

vagyis a parciális deriváltak, ezek a zérusrendű függvények egymás közt egyenlők.

b) A μ multiplikátor fizikai szerepe az, hogy dimenzionálisan homogénné tegye a (16) egyenletet:

$$[S] = [\mu][U]. \quad (23)$$

Ebben a dimenzió egyenletben csak $[U]$ dimenziója ismert. Akkor maradunk összhangban a Born-kísérlettel, ha nem az S entrópia, hanem a multiplikátor dimenzióját vesszük fel:

$$[\mu] = \frac{1}{[\text{HŐMÉRSÉKLET}]} \quad (24)$$

és ekkor az entrópia dimenziója:

$$[\text{ENTRÓPIA}] = \frac{[\text{ENERGIA}]}{[\text{HŐMÉRSÉKLET}]} \quad (25)$$

c) Ezek szerint a $\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N_j}$ parciális derivált reciproka: a *termodinamikai hőmérséklet*.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N_j}^{-1} = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N_j} \equiv T \quad (26)$$

Az empirikus hőmérséklet és a termodinamikai hőmérséklet azonoságát nem nehéz kimutatni [2].

3. AZ EGYENSÚLY ÁLTALÁNOS FELTÉTELE

A nulladik főtételnek BORN féle kifejtése és interpretációja – a hőmérséklet egzisztenciája és az egyensúly kritériuma – FÉNYES IMRE könyvében [3] már úgy jelenik meg, mint maga a nulladik főtétel: „...”az egyensúly *általános* főtételét a következőképpen fogalmazhatjuk: n számú kölcsönhatás lehetősége mellett az egyensúly létezésének szükséges és elegendő feltétele a kölcsönhatásokhoz tartozó megfelelő intenzív tulajdonságok nagyságának egyenlősége. Ezt az állítást nulladik főtételnek nevezzük.” FÉNYES egy lépéssel előbbre ment, mert nem a tranzitivitást tekintette főtételnek, mint BORN, hanem rögtön a két konzekvenciát:

- minden kölcsönhatáshoz tartozik egy-egy intenzív tulajdonság,
- az egyensúly kritériuma az intenzív tulajdonságok nagyságának egyenlősége.

Folytassuk tovább ezt a gondolatmenetet és alkalmazzuk *izolált* termodinamikai testre. Erről már elmondtuk, hogy bármely változás, ami a testen kívül történik, nincs hatással arra, ami a testen belül van, ám fordítva az is áll, hogy a testen belüli változásoknak nincs fogamatja a testen kívül. De miben áll a változás? Abban, hogy az izolált test részei között megváltozik a U belső energia, a V térfogat és minden egyes kémiai komponens N_j anyagmennyiségének eloszlása, anélkül azonban, hogy az

izolált test belső energiája, térfogata és kémiai komponenseinek anyagmennyisége megváltozna. Ezek szerint

$$dU_1 + dU_2 + \dots + dU_\phi = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, \phi); \quad (27)$$

$$dV_1 + dV_2 + \dots + dV_\phi = 0 \quad (28)$$

$$dV_{j1} + dN_{j2} + \dots + dN_{j\phi} = 0 \quad (j = 1, 2, \dots, k), \quad (29)$$

U , V és N_j konzervatív mennyiségek, az izolált rendszer definíciója tehát nem egyéb, mint megmaradási tétel kimondása $k+2$ extenzív fizikai mennyiségre. FÉNYES szerint ezek mindegyikéhez rendelhető egy-egy intenzív tulajdonság: rendre a T hőmérséklet, a p nyomás és a μ_j kémiai potenciál, és ezek rendre a részek között egyenlőek, ha a termodinamikai testben egyensúly honol. A hozzárendelés matematikailag megfogalmazva azt jelenti, hogy – ha X_i extenzív tulajdonsága egy i résznek, csakis e rész U_i belső energiájának, V_i térfogatának és N_{ji} anyagmennyiségének – és csakis ezeknek – homogén elsőrendű függvénye:

$$X_i = f(U_i, V_i, N_{ji}), \quad (30)$$

– másrészt bármely intenzív tulajdonság is csakis ezen tulajdonságoknak függvénye, mégpedig homogén zérusrendű függvénye. Nevezetesen:

$$\left(\frac{\partial X_i}{\partial U_i} \right), \quad \left(\frac{\partial X_i}{\partial V_i} \right), \quad \left(\frac{\partial X_i}{\partial N_{ji}} \right)$$

rendre a belső energiához, a térfogathoz, a j . komponens anyagmennyiségéhez rendelt intenzív változó.

Definiáljuk az $f(U_i, V_i, N_{ji})$ függvényt úgy, hogy ezek a parciálisok pozitívak legyenek. Az izolált termodinamikai test X extenzív tulajdonsága tehát, a részek X_i tulajdonságainak összege:

$$dX = dX_1 + dX_2 + \dots + dX_\phi, \quad (31)$$

s ez részletesebben a következő módon alakul: (32) egyenlet.

Az összeadás tranzitív művelet és ezért (31) a következőképpen is írható (32) felhasználásával: (33) egyenlet.

$$\begin{aligned}
dX_1 &= \left(\frac{\partial X_1}{\partial U_1} \right)_{V_1, N_{j1}} dU_1 + \left(\frac{\partial X_1}{\partial V_1} \right)_{U_1, N_{j1}} dV_1 + \sum_{j=1}^k \left(\frac{\partial X_1}{\partial N_{j1}} \right)_{U_1, V_1, N_i} dN_{j1} \\
dX_2 &= \left(\frac{\partial X_2}{\partial U_2} \right)_{V_2, N_{j2}} dU_2 + \left(\frac{\partial X_2}{\partial V_2} \right)_{U_2, N_{j2}} dV_2 + \sum_{j=1}^k \left(\frac{\partial X_2}{\partial N_{j2}} \right)_{U_2, V_2, N_i} dN_{j2} \\
&\vdots \\
dX_\phi &= \left(\frac{\partial X_\phi}{\partial U_\phi} \right)_{V_\phi, N_{j\phi}} dU_\phi + \left(\frac{\partial X_\phi}{\partial V_\phi} \right)_{U_\phi, N_{j\phi}} dV_\phi + \sum_{j=1}^k \left(\frac{\partial X_\phi}{\partial N_{j\phi}} \right)_{U_\phi, V_\phi, N_i} dN_{j\phi}.
\end{aligned}
\tag{32}$$

$$\begin{aligned}
dX &= \left(\frac{\partial X_1}{\partial U_1} \right)_{V_1, N_{j1}} dU_1 + \left(\frac{\partial X_2}{\partial U_2} \right)_{V_2, N_{j2}} dU_2 + \dots + \left(\frac{\partial X_\phi}{\partial U_\phi} \right)_{V_\phi, N_{j\phi}} dU_\phi + \\
&+ \left(\frac{\partial X_1}{\partial V_1} \right)_{U_1, N_{j1}} dV_1 + \left(\frac{\partial X_2}{\partial V_2} \right)_{U_2, N_{j2}} dV_2 + \dots + \left(\frac{\partial X_\phi}{\partial V_\phi} \right)_{U_\phi, N_{j\phi}} dV_\phi + \\
&+ \sum_{j=1}^k \left(\frac{\partial X_1}{\partial N_{j1}} \right)_{U_1, V_1, N_{ji}} dN_{j1} + \sum_{j=1}^k \left(\frac{\partial X_2}{\partial N_{j2}} \right)_{U_2, V_2, N_{ji}} dN_{j2} + \\
&\dots + \sum_{j=1}^k \left(\frac{\partial X_\phi}{\partial N_{j\phi}} \right)_{U_\phi, V_\phi, N_{ji}} dN_{j\phi}.
\end{aligned}
\tag{33}$$

A nulladik főtétele FÉNYES fogalmazásában azt mondja, hogy egyensúlyban a megfelelő intenzív tulajdonságok egyenlők. A $(k+2)$ parciálisan kiemelve a (33) egyenletben kapjuk:

$$\begin{aligned} dX = & \left(\frac{\partial X}{\partial U} \right) [dU_1 + dU_2 + \dots + dU_\phi] + \\ & + \left(\frac{\partial X}{\partial V} \right) [dV_1 + dV_2 + \dots + dV_\phi] + \\ & + \sum_j \left(\frac{\partial X}{\partial N_j} \right) [dN_{j1} + dN_{j2} + \dots + dN_{jn}]. \end{aligned} \quad (34)$$

Ami a kiemelés után marad a szögletes zárójelekben, az nem egyéb, mint az izolált termodinamikai test definíciója, vagyis mindegyik szögletes zárójelben levő összeg zérussal egyenlő (27), (28), (29) definíció egyenletek szerint. Ez viszont azt jelenti, hogy egyensúlyban levő termodinamikai test $X = f(U, V, N_j)$ extenzív tulajdonsága szélsőértéket vesz fel:

$$dX = 0. \quad (35)$$

Mi most azt az esetet tárgyaltuk, amelyben a parciálisok pozitívek. Azt az X -et, amely ennek a definíciónak felel meg, nevezzük S entrópiának, mert azonos a (10) és (15) egyenlettel definiált S entrópiával. Így azt mondhatjuk, hogy egyensúlyban lévő termodinamikai test entrópiája maximális:

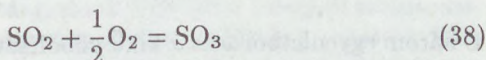
$$dS = 0 \quad (36)$$

$$d^2S < 0. \quad (37)$$

Ez a kijelentés – ebben a gondolatmenetben – nem axióma, hanem a nulladik főtétele Fényes-féle megfogalmazásának következménye.

4. KÉMIAI EGYENSÚLY

A μ_j kémiai potenciál a konzervatív N_j anyagmennyiség konjugáltja. Kémiai reakcióban azonban nem a kémiai komponens a megmaradó anyagmennyiség, hanem az alkotóelem (konstituenst). Tekintsük a következő kémiai reakciót:



Ebben három komponens szerepel, de csupán két alkotóelem: kén és oxigén. A kémiai egyensúlyt úgy kell elképzelni, hogy ezek a konzervatív alkotóelemek megoszlanak kémiai alrendszer, vagyis kémiai komponensek között. A nulladik főtétele általánosításaként mondhatjuk, hogy a kémiai potenciálhoz hasonlóan, azzal azonos dimenziójú, a konzervatív alkotóelemekhez konjugált potenciál létezik. Kémiai egyensúly esetén minden egyes jelenlévő alkotóelemre nézve ez a potenciál azonos értéket vesz fel valamennyi alrendszerben (komponensben). Nevezzük el ezt a mennyiséget az oxigén esetében ω -potenciálnak, a kén esetében σ -potenciálnak. Ezek szerint bármelyik oxigénatom, amelyik az oxigénmolekulában van és bármelyik oxigénatom, amely a kén-dioxid- vagy kén-trioxid-molekulában van, azonos σ -potenciállal vesz részt a rendszer kémiai egyensúlyában.

$$\begin{aligned} \omega(\text{O}_2)' &= \omega(\text{O}_2)'' = \\ \omega(\text{SO}_2)' &= \omega(\text{SO}_2)'' = \\ \omega(\text{SO}_3)' &= \omega(\text{SO}_3)'' = \omega(\text{SO}_3)''' \end{aligned} \quad (39)$$

Hasonlóképpen áll a dolog a kén alkotóelemmel is. Kémiai egyensúly esetén a kén alkotóelem úgy oszlik meg a kén-dioxid és kén-trioxid között, hogy a σ -potenciál e két alrendszerben (komponensben) egyenlő legyen:

$$\sigma(\text{SO}_3) = \sigma(\text{SO}_3). \quad (40)$$

Tehát e példában szerepel ω -potenciál, és σ -potenciál és mivel ezek a potenciálok egy atomra vagyis egységnyi anyagmeny-

nyiségre vonatkoznak, az ω - illetve σ -potenciál sztöchiometriailag súlyozott lineáris kombinációja lesz egy egy komponens kémiai potenciálja:

$$\begin{aligned}\mu(\text{O}_2) &= 2\omega \\ \mu(\text{SO}_2) &= 2\omega + \sigma \\ \mu(\text{SO}_3) &= 3\omega + \sigma.\end{aligned}\quad (41)$$

E három egyenletből ω és σ kiküszöbölésével kapjuk, hogy a kén-dioxid-oxidáció kémiai egyensúlyának kritériuma:

$$\mu(\text{SO}_2) + \frac{1}{2}\mu(\text{O}_2) = \mu(\text{SO}_3). \quad (42)$$

Ez megfelel a kémiai egyensúly általános kritériumának:

$$\sum_j \nu_j \mu_j = 0. \quad (43)$$

A kémiai egyensúlynak ezek szerint nincs speciális szerkezete. Ami (42)-ben speciálisnak tűnik, abból származik, hogy a kémiai egyensúlyt a kémiai potenciállal fejezzük ki benne, olyan intenzív tulajdonsággal, ami eredetileg a fázisok közötti egyensúly kritériumának megfogalmazásához volt definiálva.

IRODALOM

- [1] BORN, M. : Kritische Betrachtungen zur Thermodynamik. Physik. Zeitsch. **22**, 218, 249, 282 (1921)
- [2] BENEDEK, P. – OLTÍ F. : Computer Aided Chemical Thermodynamics of Gases and Liquids. J. Wiley, New York 1985
- [3] FÉNYES I.: Termosztatika és termodinamika. Műszaki könyvkiadó, Budapest 1968

II. RUDOLF JULIUS EMANUEL CLAUSIUS MAI OLVASATA

Három dolgozatot tárgyalunk CLAUSIUS kiterjedt szakirodalmi munkásságából, mégpedig azokat, amelyek a második főtétellel foglalkoznak. Ezeknek közvetlen előzménye SADI CARNOT egy időre elfelejtett, majd CLAPEYRON által újra feldolgozott és propagált könyve:

1. Reflexion sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance

Az ő igen gondolatgazdag dolgozatából két mozzanatot emelünk ki. Az első az a gigantikus absztrakció, amellyel megalkotta a gőzgép végletekig egyszerűsített modelljét, azt a modellt, melynek már lehetett kérdéseket feltenni. CARNOT azt a kérdést tartotta leglényegesebbnek, hogy vajon a gőzgép, vagyis modelljének teljesítménye függ-e a munkaközeg anyagi minőségétől, kémiai mivoltától? CARNOT eljutott a helyes válaszig, azaz, hogy a teljesítmény a munkaközegre invariáns. A másik mozzanat azért fontos, mert majd ehhez kapcsolódik CLAUSIUS hőtani munkássága. CARNOT működése idején még nem volt ismeretes az első főtétel semmilyen formájában sem, és a hőelméletet az a felfogás uralta, hogy létezik a Caloricum, ez a súlytalan, megsemmisíthetetlen, átalakíthatatlan anyag, amely képes a súlyos anyagot áthatni és attól függ egy test hőmérséklete, hogy mennyi Caloricumot tartalmaz ($T = \alpha C$). Ezért CARNOT a vízialom teljes analógiájára úgy gondolta, hogy a Caloricum a nagyobb hőmérsékletű helyről alacsonyabb hőmérsékletű helyre csurog és közben hajtja a gőzgépet. CARNOT felteszi azt a kérdést is, hogy változik-e a teljesítmény ha a gép $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ és $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ között vagy pedig $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ és $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ között működik. Igennel válaszol, de kvan-

titatív kifejezés nem szerepel a könyvben, noha az a Caloricum teoriából adódna.

Mire a téma felkeltette CLAUSIUS érdeklődését, megdőlt a Caloricum teória és kimondották a munka és hő ekvivalenciáját.

2. Über die bewegende Kraft der Wärme und die Gesetze, welche sich daraus für die Wärmelehre selbst ableiten lassen

A hőtranszfer melegebből hidegebb testre minden olyan esetben megjelenik, amikor a gép munkát végez a körfolyamatban. Emellett az a feltétel is teljesül, hogy a körfolyamatban a munkaközeg kiinduló és végállapota azonos. Mármost avégre, hogy összefüggést állítsunk fel a ciklusba bevitt hőmennyiség és a végzett munka között, még egy megszorítást kell tenni. A bevitt hőmennyiség munkavégzés nélkül hűl le, ha a meleg és hideg test közvetlen kontaktusban van. Az az út, amelyen a bevitt hőmennyiség maximális munkát végez, kizárja a két test közötti közvetlen kontaktust. Ezt a maximális munkát kell összehasonlítani a bevitt hőmennyiséggel. Ha ezt tesszük, akkor CARNOT-val egyetértésben látható, hogy a maximális teljesítmény csakis a két test hőmérsékletétől függ, nem pedig a munkaközeg kémiai természetétől. Ennek a maximumnak az a sajátossága, hogy ezzel a munkaráfordítással ugyanakkora hőmennyiséget lehet a hidegebb testről a melegebbre vinni, mint amennyi a meleg testről a hideg testre megy át munkavégzés közben. A ciklus irányának ezt a megfordíthatóságát könnyen beláthatjuk.

Ha ugyanis azt tételezzük fel, hogy két munkaközeg közül az egyik ugyanazon bevitt hőmennyiségből több munkát produkál, mint a másik, vagy ami egyremegy, kevesebb bevitt hőmennyiségből produkál ugyanannyi munkát, mint a másik, akkor a két anyagot felváltva használva (az első a munkatermelő ciklusban, a másikat a fordított ciklusban) kifelé nincs munkavégzés, ám a végeredmény az, hogy az összeállítás hőmennyiséget szivattyúz alacsonyabb hőmérsékletű helyről a melegebbre. Ez pedig el-
lentmond annak a tendenciának, hogy a hő a melegebb testről

megyen a hidegebbre, nem pedig fordítva. Épp ez az a kijelentés, amit CLAUSIUS a termodinamika második főtételeként nevez, az elsőnek tartván a hő és munka ekvivalenciájáról szóló megállapítást. Mindenesetre CLAUSIUSnál világos, hogy maximális munka termelése esetén, a q_1 bevitt hőmennyiség és a q_2 befogadott hőmennyiség hányadosa csakis a hőmérséklet határok között függ (vagyis nem függ a munkaközeg anyagi minőségétől):

$$\frac{q_1}{q_2} = f(t_1, t_2). \quad (1)$$

Kiadódik a Carnot-szám is, amit CLAUSIUS termodinamikai hatásfoknak nevezett: Két test hőmérsékletének különbsége, osztva a nagyobb hőmérséklettel:

$$\frac{q_2}{q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (2)$$

(Mellesleg szólva, a termodinamikai hőmérséklet definíciója nem CLAUSIUSTól, hanem W. THOMSONTól származik.)

A második cikk, amit most tárgyalni fogunk 1854-ben készült, és ebben CLAUSIUS újabb megfontolásokról számol be. Már a dolgozat címe is erre utal:

3. Über eine veränderte Form des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie

Ebben a dolgozatban CLAUSIUS a második főtétele négy megfogalmazását adja.

1. Mindenekelőtt emlékeztet arra, hogy egy ciklusban a hő átalakulása munkává össze van kapcsolva azzal, hogy bizonyos mennyiségű hő magasabb hőmérsékletű tartályból alacsonyabb hőmérsékletű tartályba kerül. A ciklus adiabatikus expanziós és kompressziós lépése érdektelen, mert ezek során hő nem kerül forgalomba. A ciklus másik két hőforgalommal járó lépését CLAUSIUS átalakulásnak nevezi, mégpedig pozitívnak akkor, ha munkából termelődik hő (a ciklus 3. lépésében), negatívnak, ha hőből

termelődik munka (a ciklus 1. lépésében). Ám az is pozitív átalakulásnak számít, ha hő munkavégzés nélkül kerül a nagyobb hőmérsékletű tartályból az alacsonyabb hőmérsékletű tartályba, a cikluson belül vagy azon kívül. A körfolyamatban egymást követő átalakulások ekvivalensek, és CLAUSIUS szerint a második főtétele az ekvivalens átalakulások tétele. A tétel ebben a formában kvalitatív, mindazonáltal azért fontos, mert benne foglaltatik az alacsonyabb hőmérsékletű tartály jelenlétének igénye. Ezt fogalmazta meg THOMSON úgy, hogy nem lehetséges hőt teljes egészében munkává alakítani anélkül, hogy valami egyéb ne történne a természetben. A hővezetés irányára vonatkozó kijelentés, valamint a két hőtartály jelenlétének követelése, következményeiben ekvivalens.

2. Mindazonáltal CLAUSIUS ezen első, kvalitatív megfogalmazás után egy második, immár kvantitatív meghatározást ad: Egy hőmennyiség ekvivalencia értéke e hőmennyiség és az aktuális termodinamikai hőmérséklet hányadosa, ha ez a hőmennyiség munkává alakul. Ha egy hőmennyiség lehűl, ám munkává nem alakul, akkor ekvivalencia értéke e hőmennyiség osztva az alacsonyabb hőmérséklettel *mínusz* ugyanezen hőmennyiség osztva a nagyobb hőmérséklettel. Ezzel jut kifejezésre az, hogy munkavégzés szempontjából a nagyobb hőmérséklet értékesebb. Minden körfolyamatra érvényes a következő tétel: a munkává átalakult hő ekvivalencia értéke egyenlő az alacsonyabb hőmérsékletre lehűlt hő ekvivalencia értékével. Másszóval: a pozitív és negatív átalakulás ekvivalencia értékének összege zérus. Ez az ekvivalencia tétel.

3. Az az új tartalom, amit a tétel ezzel az új formulázással kapott, még egyszerűbben fogalmazható meg közvetlenül:

$$E_1 = E_2 \quad (3)$$

vagyis itt

$$E_1 = \frac{Q_1}{T_1} = \frac{q_1}{T_1} - \frac{q_2}{T_1} \quad (4)$$

Q_1 a ciklusban munkává alakított hőmennyiség,

q_1 a ciklusba belépő teljes hőmennyiség,

q_2 a munkává nem alakított hőmennyiség.

Másrészt a munkává nem alakult hő ekvivalenciaértéke a fenti definíció szerint a következőképpen írható:

$$E_2 = \frac{q_2}{T_2} - \frac{q_2}{T_1}. \quad (5)$$

Ezek szerint visszahelyettesítve:

$$\frac{q_1}{T_1} - \frac{q_2}{T_1} = \frac{q_2}{T_2} - \frac{q_2}{T_1} \quad (6)$$

és végezetül

$$\frac{q_1}{T_1} = \frac{q_2}{T_2}. \quad (7)$$

A tétel tehát így szól: *Egy körfolyamatban részt vevő anyag által felvett q_1 hőmennyiség osztva a T_1 hőmérséklettel egyenlő a leadott q_2 hőmennyiség és T_2 hőmérséklet hányadosával.* Ez a tétel új megfogalmazása, de ez már nem az eredeti ekvivalencia tétel, mert ebben nem ekvivalens átalakulásokról van szó, hanem felvett és leadott hőmennyiségről.

4. Emlékeztetünk arra, hogy eddig olyan körfolyamatokkal foglalkoztunk, amelyek maximális munkát termelnek. Ez akkor lehetséges, ha a hőráfordítás a munkaközegben nem okoz hőmérséklet-emelkedést. Ha ugyanis a hőráfordítás hőmérséklet-emelkedést idéz elő, akkor a ráfordításnak az a része, amely a hőmérséklet-emelkedésért felelős, nem termel munkát, és ezzel az a ciklus termodinamikai hatásfokát csökkenti. Ha viszont ilyen veszteség nem lép fel, akkor a körfolyamat mindkét irányban működtethető. Ellenben hőveszteség felléptekor a fordított irányban működtetés nem lehetséges. Pontosabban szólva, ha a ráfordított hőmennyiség egyrésze vezetés révén kerül magasabb hőmérsékletre az alacsonyabbra, akkor ez nincs kompenzálva munkával, tehát a fordított irányban járatásnál nem lehet a vezetett hőmennyiséget visszanyerni. CLAUSIUS az ilyen nem-megfordítható ciklusokat is vizsgálatai körébe vonta. Kombinált egy megfordítható ciklust és egy nem-megfordítható hővezetést azonos hőtartályok között, és arra a tételre jutott, hogy ilyen

esetben az előforduló átalakulások ekvivalencia értékeinek összege csak pozitív lehet. Ezt hívják Carnot-féle egyenlőtlenségnek, ami ebben a Clausius-dolgozatban a második főtétele negyedik megfogalmazása. A megfordítható folyamat határeset, mivel itt az ekvivalencia értékek összege éppen zérus. A tételt úgy is fogalmazhatjuk, hogy ideális körfolyamat hatásfoka mindig nagyobb, mint a nem-megfordítható körfolyamaté.

Ez az összefoglalása CLAUSIUS 1854-es dolgozatának. Nehézséges fogalmazásban ugyan, de minden lényeges mozzanatot tartalmaz a második főtétele. Mindazonáltal a második főtétele végleges megfogalmazása még jó tíz évet váratott magára. Itt azonban álljunk meg és hallgassuk meg mit is mond a témáról MAX PLANCK.

4. Scientific Autobiography

"Érettségi után egyetemre mentem s először Münchenben töltöttem három évet, aztán még egyet Berlinben. Berlinben jelentősen kitért a látóhatár, HERMANN VON HELMHOLTZ és GUSTAV KIRCHHOFF útmutatásai nyomán. Tanítványaiknak megadották, hogy figyelemmel kísérjék azt az úttörő tevékenységet, amelyet ismert és figyelt az egész világ. De azt is be kell vallanom, hogy nem sok hasznom származott e két ember előadásából. Biztos, hogy HELMHOLTZ sohasem készült előadásaira. Szakadozva beszélt és időnként kénytelen volt megszakítani mondanivalóját, hogy kikeresse kis noteszéből a szükséges adatokat. Mi több, nem egy alkalommal hibát követett el a vezetésben. Bennünk az a kellemetlen benyomás alakult ki, hogy őt magát legalább annyira elfárasztja az óra, mint minket. Órái fokozatosan elnéptelenedtek, és végül is csupán három hallgatója maradt. KIRCHHOFF épp az ellenkezője volt. Ő mindig gondosan előkészített előadást tartott, minden mondata szabatos volt és a helyére került. Egyetlen szava sem volt felesleges, de nem is hiányzott. De az egész úgy hangzott, mint valami betanult szöveg, száraz volt és monoton. Őt csodáltuk,

ám nem csüggtünk szavain. Ilyen körülmények között az egyetlen lehetőség, hogy kielégítsem kíváncsiságomat a korszerű tudományos ismeretek iránt, az volt, hogy egyedül olvassak engem érdeklő dolgokról, s ezek a dolgok az energia principiummal voltak kapcsolatban. Így történt aztán, hogy egy napon RUDOLF CLAUSIUS munkái kerültek a kezembe, s az ő szép stílusa, érvelésének tiszta világa, óriási hatást tett rám. Mélyen belemerültem cikkeibe, folyton növekvő lelkesedéssel. Különösen megfogott a termodinamika két főtételének egzakt megfogalmazása és az az éles különbségtétel a kettő között, amit először ő tett meg.

CLAUSIUS a termodinamika második főtételének bizonyítását abból a hipotézisből kiindulva vezette le, hogy *hő spontán nem megy hideg testről melegebbre*. Csakhogy ezt a hipotézist még némely tisztázó magyarázattal kell kiegészíteni. Vagyis nemcsak arról van szó, hogy a hő nem megy spontán hideg testről melegebbre, hanem arról is, hogy lehetetlen átvinni hőt hideg testről melegebbre bármi módon anélkül, hogy maradandó változás ne jöjjön létre a természetben, kompenzációként.

Azon fáradoztam, hogy ezt a pontot tisztázzam amennyire csak lehet. Eközben felfedeztem a hipotézis kifejtésének olyan formáját, amelyet egyszerűbbnek és sokkal megfelelőbbnek tartottam, nevezetesen: A hővezetés folyamatát semmiképpen nem lehet teljesen megfordítani. Ez a fogalmazás kifejezi ugyanazt az ideát, amit CLAUSIUSé hordoz, ám nem igényel tisztázó elemzést. Egy olyan folyamatot, amit semmiképpen sem lehet teljesen megfordítani, én magam természetes folyamatnak neveztem. Manapság az irreverzibilis folyamat az általánosan használt kifejezés.”

1865-ből származik CLAUSIUSnak az a dolgozata, amelyben a második főtétel végleges megfogalmazását adja.

5. Über verschiedene für die Anwendung bequeme Formen der Hauptgleichungen der mechanischen Wärmetheorie

Ebben a dolgozatban CLAUSIUS már azt a nómenklatúrát használja, amit W. THOMSON vezetett be a hőtanba. Itt legneve-

zetesebb az energia fogalom megjelenése és ezzel a fogalommal már kimondható, hogy izolált rendszer energiája állandó. Ez az első főtétel. Szükség van még arra, hogy CLAUSIUS entrópiára kereszteljen egy fizikai mennyiséget, amelynek változását korábban átalakulásnak (Umwandlung) nevezett. A gondolatmenet ezúttal a következő: ideális körfolyamatban az a q hőmennyiség, amit a munkaközeg T_1 hőmérsékleten felvesz, olyan szorzatként állítható elő, amelynek egyik tényezője T , a másik tényezője pedig csupán a munkaközeg egy fizikai állapotváltozásától függ. Ezt a fizikai tulajdonságot nevezte el CLAUSIUS entrópiának (1. ábra). Egy más, mondjuk T_2 hőmérsékleten, ahol a munkaközeg állapota már más, ugyanazon a q hőmennyiséghez más entrópianövekedés tartozik (1/b ábra). Izoterm folyamatban a ΔS entrópianövekedés a q forgalmazott hő és a T forgalmazási hőmérséklet hányadosával egyenlő:

$$\Delta S = \frac{q}{T}. \quad (8)$$

Ha tehát a q hőmennyiség *vezetés útján* megy magasabb hőmérsékletű testről alacsonyabb hőmérsékletűre, akkor ez entrópianövekedéssel jár (1/c ábra):

$$q = T_1 \Delta S_1 = T_2 \Delta S_2 \quad (9)$$

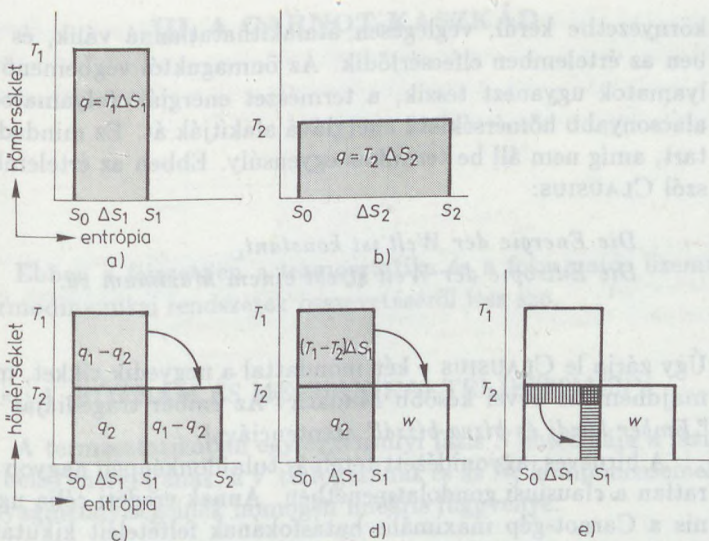
vagyis

$$\Delta S_2 = \frac{T_1}{T_2} \Delta S_1. \quad (10)$$

Ellenben egy T_1 és T_2 hőmérsékleti határok között működő Carnot-körfolyamatban a munkává átalakított rész (1/d ábra)

$$w(max) = (T_1 - T_2) \Delta S_1. \quad (11)$$

Azt kell belátni, hogy valóban ez a maximális munka. Az entrópia nem nőhet, mert annak oka hővezetés lenne, az nem jár munkavégzéssel. Másrészt gondolhatjuk, hogy a munkaközeg hőmérséklete T_2 alá hűl. Ez azonban nem lehetséges, mert hő nem megy alacsonyabb hőmérsékletű testről magasabb hőmérsékletűre (1/e ábra). Ezek szerint a Carnot-körfolyamatban a munkaközeg



1. ábra. Hő és munka T - S koordináta-rendszerben.

a) Entrópiánövekedés T_1 hőmérsékleten, b) entrópiánövekedés T_2 hőmérsékleten, c) hővezetés T_1 és T_2 hőmérséklet között, d) izoentrópiás munkavégzés, e) nem lehetséges lehűlés T_2 hőmérséklet alá, egyidejű entrópiacsökkenéssel

entrópiája nem növekszik. Ellenben minden természetes folyamat entrópiánövekedéssel jár.

Ebben az összefüggésben a két főtétel új megvilágításba kerül. Valahányszor bizonyos hőmennyiség munkává alakul, ugyanakkor ugyanabból a forrásból származó más hőmennyiségnek alacsonyabb hőmérsékletű nyelőbe kell kerülnie munkavégzés nélkül. A Carnot-gép tehát korlátozottan alakítja át a rendelkezésre álló hőmennyiséget munkává. A természet csak úgy engedi meg hőnek munkává alakulását, ha más – munkával nem kompenzált – hőmennyiség alacsonyabb hőmérsékletű helyre kerül, ahol már nem alakítható munkává. Az alacsonyabb hőmérsékletű hely végül is a természeti környezet. Az a hőmennyiség, amely a

környezetbe kerül, véglegesen átalakíthatatlanná válik, és ebben az értelemben elfecsérlődik. Az önmaguktól végbemenő folyamatok ugyanezt teszik, a természet energiáit folyamatosan alacsonyabb hőmérsékletű energiává alakítják át. Ez mindaddig tart, amíg nem áll be termikus egyensúly. Ebben az értelemben szól CLAUSIUS:

*Die Energie der Welt ist konstant,
Die Entropie der Welt strebt einem Maximum zu.*

Úgy zárja le CLAUSIUS e két mondattal a negyedik cikket, mint majdnem tíz évvel később Madách "Az ember tragédiáját" az "Ember küzdj és bízva bízzál" szentenciával.

A hírneves, agyonidézett tételpár tulajdonképpen nagyon váratlan a clausiusi gondolatmenetben. Annak eredeti célja ugyanis a Carnot-gép maximális hatásfokának feltételeit kikutatni, és persze a maximális hatásfokot rontó mozzanatokat megkeresni. Ehelyett a most tárgyalt dolgozat konklúziója épp a zérus hatásfokkal működő kozmikus gépre vonatkozik. A Carnot-gép hatásfoka akkor zérus, ha a két termosztát közötti hőmérsékletkülönbség zérus, vagyis amikor a gép már nem működik, vagyis egyensúlyban van. Ekkor maximális az izolált rendszer: vagyis a munkaközeg és a két termosztát együttes entrópiája. A Carnot-gép hatásfoka viszont akkor maximális, amikor nem termel entrópiát. Ha eltekintünk a clausiusi megfogalmazás ambíciójától, hogy érvényessége az egész világra kiterjedjen és szerényen véges méretű izolált rendszerre érvényesítjük, akkor mondhatjuk:

Izolált rendszer energiája állandó.

Izolált rendszerben az energia átalakítása munkává akkor maximális hatásfokú, ha nem termel entrópiát.

Izolált rendszer akkor van egyensúlyban, ha entrópiája maximális.

III. A CARNOT-KASZKÁD

Ebben a fejezetben a termosztatika és a folyamatos üzemű termodinamikai rendszerek összevetéséről lesz szó.

1. HŐÁRAM ÉS MECHANIKAI TELJESÍTMÉNY

A termosztatikában egy egyensúlyi fázis S entrópiája a fázis U belső energiájának, a V térfogatának és az N_j komponenseinek anyagmennyiségeinek homogén lineáris függvénye:

$$S = f[U, V, N_j] \quad j = 1, \dots, k. \quad (1)$$

Az entrópia valamennyi parciális deriváltja a független változók szerint pozitív, például:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, N_j} > 0. \quad (2)$$

Ez a parciális derivált definíció szerint egyenlő a termodinamikai hőmérséklet reciprokával:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, N_j} \equiv \frac{1}{T}. \quad (3)$$

Átrendezve kapjuk (állandó térfogat és összetétel mellett) a következő kifejezést:

$$dU = TdS. \quad (4)$$

Az idő szerint deriválva a következőre jutunk:

$$\frac{dU}{dt} = T \frac{dS}{dt}. \quad (5)$$

Itt a bal oldalon álló mennyiség az (állandó térfogatú és összetételű) fázis belső energiájának elmozdulása egységnyi idő alatt O kontrollfelületen keresztül. Ezt nevezzük q hőáramnak, amelynek dimenziója: [belső energia/idő].

$$\left. \frac{dU}{dt} \right|_0 \equiv q. \quad (6)$$

A hőárammal azonos dimenziójú mechanikai mennyiség a w teljesítmény. A (5) kifejezés jobb oldalán az s entrópiaáram áll, melynek dimenziója: [belső energia/hőmérséklet/idő]

$$\left. \frac{dS}{dt} \right|_0 = s. \quad (7)$$

A (6) és (7) jelöléssel írhatjuk:

$$q = Ts. \quad (8)$$

Ez most azt jelenti, hogy a q hőáram a sztatikában definiált T termodinamikai hőmérséklettel arányos és az arányossági tényező az s entrópiaáram.

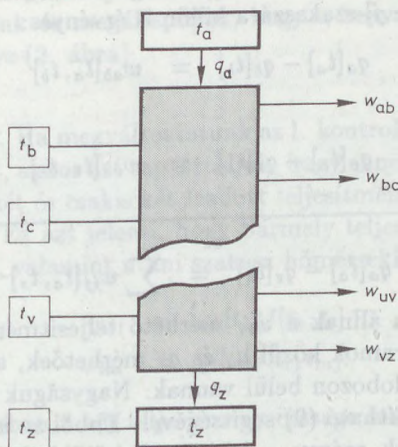
2. A KASZKÁD LEÍRÁSA

Tekintsük most a következő állandósult (stacionárius, steady state) állapotban lévő összeállítást (1. ábra). Ez az összeállítás t_a , illetve t_z empirikus hőmérsékletű termosztát között ismeretlen belső szerkezetű fekete dobozt tartalmaz. Ezt az összeállítást Carnot-kaskádnak nevezzük, ha a következő négy pont jellemzi:

- a t_a empirikus hőmérsékletű termosztátból (hőáram-forrás) konstans q_a hőáram folyik a b szakasz felé;
- a kaskád utolsó szakaszából q_z hőáram folyik a változtatható t_z hőmérsékletű termosztátba (hőáramnyelő);
- minden szakaszhoz tartozik egy kontroller, a kontrollerek egyszersmind hőmérők és segítségükkel beállítható a $t_a > t_b > \dots > t_z$ hőmérsékleti sorrend;

kontroller

tengely



1. ábra. Fekete doboz és Carnot-kaszkádn.

q – mérhető hőáram, t – kontrollerrel beállítható empirikus hőmérséklet, w – leadott teljesítmény

- a kaszkádot a környezettel számos tengely köti össze oly módon, hogy minden tengely két szomszédos kontroller között helyezkedik el és ezekről rendre $w_{ab}, w_{bc}, \dots, w_{vz}$ teljesítmény vehető le. Ezek a teljesítmények csakis a szomszédos kontrollerek segítségével állíthatók be.

Az összeállításról máris tudunk annyit, hogy $[t_i - t_j]$ szomszédos szakaszok között hőáramot konvertál w_{ij} mechanikai teljesítményre. A hőáram-forrás q_a outputja és a hőforrás-nyelő megmért q_z inputja közötti különbség egyenlő a leadott w_{ij} teljesítmények összegével. Ez a kijelentés egyenértékű a termodinamika első főtételének azzal a speciális alakjával, amely a hő és munka, illetve a hőáram és mechanikai teljesítmény ekvivalenciáját mondja ki.

Az ekvivalencia nemcsak a kaszkád egészére, hanem minden két szomszédos $[i - j]$ szakaszára külön is érvényes:

$$\begin{aligned} q_a[t_a] - q_b[t_b] &= w_{ab}[t_a, t_b] \\ &\vdots \\ q_v[t_v] - q_z[t_z] &= w_{vz}[t_v, t_z] \end{aligned} \quad (9)$$

$$q_a[t_a] - q_z[t_z] = \sum w_{ij}[t_a, t_z]$$

A jobb oldalon állnak a w_{ij} mérhető teljesítmények, a bal oldalon álló hőáramok közül q_a és q_z mérhetőek, a többiek nem, mert a fekete dobozon belül vannak. Nagyságuk azonban szukcesszíve kiszámítható (9) segítségével. Ebből az is látható, hogy a teljesítmények aránya a hőáramok különbségének arányával egyenlő. Ebből következik, hogy a q_i hőáramból származó w_{ij} teljesítmény η_{ij} termodinamikai hatékonysága:

$$\eta_{ij} = \frac{w_{ij}}{q_i} = \frac{q_i - q_j}{q_i} = 1 - \frac{q_j(t_j)}{q_i(t_i)}. \quad (10)$$

Kellemesebb lenne a mérhető hőáramok arányát csakis mérhető mennyiségekkel, vagyis hőmérsékletek segítségével kifejezni. Erre azonban az empirikus hőmérséklet nem alkalmas. A teljesítmények aránya a hőmérsékletkülönbségek arányával akkor lenne egyenlő, ha minden hőáram a "megfelelő" hőmérséklettel lenne arányos, konstans arányossági tényező mellett. Ez a lineáris hőáram-hőmérséklet összefüggés nem tartalmazhat konstans tagot.

A termodinamikai hőmérsékletet illető igényeinket ezzel megfogalmaztuk.

3. GONDOLATKÍSÉRLETEK A FEKETE DOBOZZAL

A fekete doboz belső szerkezetének felderítésére kísérleteket kell végeznünk. A kísérleteket az teszi lehetővé, hogy a kontrollek segítségével megváltoztathatjuk a kaszkád aktuális állapotát.

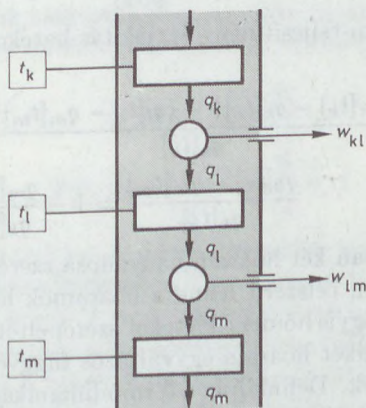
A beavatkozás utáni új stacionárius állapotban teljesítményméréseket végzünk és megállapítjuk, hogy a beavatkozásnak mi a következménye (2. ábra).

1. *kísérlet.* Ha megváltoztatunk az 1. kontrollerral egyetlen t_l hőmérsékletet, akkor azt tapasztaljuk, hogy ennek következtében megváltozik két és csakis két leadott teljesítmény, adott esetben w_{kl} és w_{lm} . Ez azt jelenti, hogy bármely teljesítmény csakis a tengely előtti, valamint utáni szakasz hőmérsékletétől függ:

$$\begin{aligned} w_{kl} &= q_k[t_k]f[t_k, t_l] \\ w_{lm} &= q_l[t_l]f[t_l, t_m]. \end{aligned} \quad (11)$$

Másrészt azonban a két teljesítmény összege invariáns t_l -re:

$$w_{kl}[t_k, t_l] + w_{lm}[t_l, t_m] = w_{lm}[t_k, t_l^*] + w_{lm}[t_l^*, t_m]. \quad (12)$$



2. ábra. Három szomszédos szakasz a Carnot-kaszkádban.
 q – számítható hőáram, t – controllerrel beállítható empirikus hőmérséklet, w – mérhető leadott teljesítmény

Kísérlettel döntjük el mekkora ez az invariáns teljesítményösszeg?

2. kísérlet. Ha előző kísérletünket folytatva a t_l hőmérsékletet a t_k hőmérsékletig emeljük ($t_l^* = t_k$), illetve a következő kísérletben t_m hőmérsékletig csökkentjük ($t_l^* = t_m$), akkor azt figyelhetjük meg, hogy a w_{kk} teljesítmény, illetve a második esetben a w_{mm} teljesítmény zérusra csökken, és mindkét esetben az egyik $(k - l^*)$, illetve másik $(l^* - m)$ tengelyen ugyanazt a w_{km} teljesítményt adja le a fekete doboz. Ennek az összteljesítménynek a nagysága is csak a hőmérsékletváltozástól függ:

$$w_{km} = q_k[t_k]f[t_k, t_m], \quad (13)$$

a keresett invariáns pedig:

$$w_{kl}[l] + w_{lm}[l] = w_{km}. \quad (14)$$

Ebből következik, hogy az $f[t_k, t_m]$ termodinamikai hatékonyság összefüggésben a változók szétválaszthatók:

$$f[t_k, t_m] \equiv \frac{g[t_m]}{g[t_k]}. \quad (15)$$

Másrészt a hőáram-teljesítmény átalakítás hatékonyságának definíciója:

$$\begin{aligned} \frac{w_{km}}{q_k[t_k]} &= \frac{\{q_k[t_k] - q_k[t_k]\} - \{q_l[t_l] - q_m[t_m]\}}{q_k[t_k]} = \\ &= \frac{q_k[t_k] - q_m[t_m]}{q_k[t_k]} = 1 - \frac{q_m[t_m]}{q_k[t_k]}. \end{aligned} \quad (16)$$

Mivel a definícióban két hőáram hányadosa szerepel, ám ezeket nem tudjuk mérni, célszerű lenne a hőáramok helyett mérhető mennyiségeket, vagyis hőmérsékleteket szerepeltetni. Ezt megtehetjük, mert mindkét hőáram egyváltozós függvénye az empirikus hőmérsékletnek. Defináljuk a termodinamikai hőmérsékletet az empirikus hőmérséklet egyváltozós függvényeként $T[t]$ oly módon, hogy a q hőáramok hányadosa a T termodinamikai hőmérséklet függvény megfelelő két helyettesítési értékének hányadosával legyen egyenlő:

$$\frac{q_m[t_m]}{q_k[t_k]} \equiv \frac{T[t_m]}{T[t_k]} \equiv \frac{T_m}{T_k}. \quad (17)$$

A termodinamikai hőmérséklet (17) definícióját felhasználva kapjuk a hőáram – mechanikai teljesítmény átalakítás hatékonyságára (16)-ból:

$$\frac{w_{km}}{q_k(T_k)} = 1 - \frac{T_m}{T_k}. \quad (18)$$

A jobb oldalon a Carnot-szám áll. A $T_k - T_m$ termodinamikai hőmérséklet határok között elérhető átalakítás maximális hatékonysága a Carnot-számmal egyenlő.

Ez a kijelentés a termodinamika második főtételének egy lehetséges megfogalmazása.

Ezzel tulajdonképpen fel is derítettük a kaszkád belső szerkezetét. A fekete doboz ugyanis Carnot "gépekből" álló kaszkád, bár a modelltől semmi sem következik a hő – munka átalakítás mechanizmusára. Ez termodinamikában nem meglepő.

3. kísérlet. A termodinamikai hőmérséklet végleges definíciójához még a zéruspont meghatározása is kívántatik. Csökkentsük evégre harmadik kísérletünkben a z termosztát T_z hőmérsékletét és tartsunk vele zéróhoz, miközben T_v változatlan marad:

$$\eta_{v,z} = 1 - \frac{T_z}{T_v} \quad (19)$$

$$\lim_{T_z \rightarrow 0} \eta_{v,z} = 1 - \frac{0}{T_v} = 1. \quad (20)$$

Ha a q_z hőáram csökken és 0-hoz tart, akkor a q_v hőáram átalakítási hatékonysága növekedik és 1-hez tart. A Carnot-kaszkádnak az a szakasza, amely T és az abszolút zéró hőmérséklet között működik, a hőáramot teljes egészében mechanikai teljesítményre konvertálja. Ez a termodinamikai hőmérsékletskála zéruspontjának (abszolút zéró hőmérséklet) definíciója.

A termodinamika harmadik főtétele kimondja, hogy az abszolút zéró hőmérsékletet nem lehet elérni. Ez a főtétel azonban nem fekete doboz kísérletből, hanem független megfontolásból származik.

4. AZ ENTRÓPIAÁRAM

Térjünk vissza a termodinamikai hőmérsékletet bevezető (17) egyenlethez. Átrendezés után kapjuk azt, hogy a T_k hőmérséklettel osztott q_k hőáram, illetve T_l hőmérséklettel osztott q_l hőáram, valamint T_m hőmérséklettel osztott q_m hőáram egymásközt egyenlő:

$$\frac{q_k}{T_k} = \frac{q_l}{T_l} = \frac{q_m}{T_m}. \quad (21)$$

Az egyenlőség mindkét oldalán entrópiaáram dimenziójú mennyiség áll. Ezt úgy interpretálhatjuk, hogy míg a hőáram w_{kl} , majd w_{lm} teljesítményt ad le, s ennek fejében a q_k hőáram q_l -re, majd ez q_m -re csökken, addig az entrópiaáram állandó marad. Az állandó entrópiaáram forrása a T_a hőmérsékletű termosztát, nyelője pedig a T_z hőmérsékletű termosztát, az entrópiaáram pedig független a Carnot-kaszád belső hőmérsékleti szakaszaitól.

Úgy is fogalmazhatunk, hogy az entrópiaáram a Carnot-kaszádnak azt a képességét jelenti, hogy termikus energiát vesz fel és hőáramként hordozza. Ez a q hőáram a T termodinamikai hőmérséklettel arányos, az arányossági tényező pedig az s entrópiaáram:

$$q = Ts \quad (22)$$

A konstans entrópiaáram képes munkavégzés közben termikus energiát leadni a környezetnek, a környezet nem vesz át entrópiát: a mechanikai teljesítményhez nincsen entrópia rendelve.

5. IRREVERZIBILITÁS

4. *kísérlet.* Ha a Carnot-kaszád tengelyeiről nem levezünk $w_{ab}, w_{bc}, \dots, w_{kl}, w_{lm}, \dots, w_{vz}$ teljesítményt, hanem fordítva $w_{ba}, w_{cb}, \dots, w_{lk}, w_{ml}, \dots, w_{zv}$ megmért teljesítményt adunk azokra, akkor q_a hőáram iránya megfordul és mért nagysága azt mutatja, hogy a teljesítmény hozzájárulások – mindig ekvivalens

hőárammá konvertálódva – a T_a termosztát felé haladó hőáramhoz adódnak hozzá.

A reverzibilis Carnot-kaszád ebben a kísérletben hőszivattyúként működik.

5. *kísérlet.* Építsünk be a kaszkád kl tengelyére olyan súrlódást okozó bilincset, ami diatermen az l termosztátba merül. Azt észleljük, hogy

- a (18) szerint várt w_{kl} teljesítmény helyett, annál kisebb w_{kl} (irreverzibilis) vehető le a tengelyről,
- az lm tengelyről a várt w_{lm} helyett, annál nagyobb w_{lm} (korrigált) teljesítmény vehető le,
- minden következő tengelyen a vártnál – egyre csökkenő arányban – nagyobb teljesítmény mutatkozik.

6. *kísérlet.* Reverzibilis Carnot-kaszád kl tengelyről levett w_{kl} teljesítménynél némileg nagyobb δw_{lk} teljesítményt adva a tengelyre a hőáram iránya megfordítható. Súrlódás esetén levett w_{kl} (irreverzibilis) teljesítménynél némileg nagyobb δw_{lk} teljesítményt adva a tengelyre a hőáram irányát nem sikerül megfordítani.

A súrlódás leküzdése energiát, azaz teljesítményt igényel, és ezt a teljesítményt figyelembe kell venni a $k-l$ szakasz mérlegében:

$$q_k - q_l - w_R - w_{kl}(\text{irrev}) = T_{ks} - T_{ls} - T_l \sigma_l - w_{kl}(\text{irrev}) = 0. \quad (23)$$

Itt w_R az a teljesítmény, amely az R súrlódás leküzdésére fordítódik $T_l \sigma_l$ a súrlódás leküzdéséhez szükséges teljesítménnyel ekvivalens hőáram, ami az l termosztátba irányul. A σ_l az entrópia forrása az l termosztátban. A $q_k = T_{ks}$ hőáramból csak $(T_{ks} - T_l \sigma_l)$ konvertálódhat Carnot-hatékonysággal, tehát a $w_{kl}(\text{irrev})$

leadott teljesítmény a következő szorzat felhasználásával írható fel:

$$w_{kl}(\text{irrev}) = (T_k s - T_l \sigma_l) \left(1 - \frac{T_l}{T_k}\right). \quad (24)$$

Jobb oldalon az első tényező a leadható teljesítményre rendelkezésre álló hőáram, a második tényező a Carnot-szám. Úgyhogy sűrűlódás esetén a hőáram átalakításának $w_{kl}(\text{irrev})/T_k s$ hatékonysága kisebb, mint a Carnot-szám.

Másfelől azonban a sűrűlódás leküzdésére fordítódott w_R teljesítményt, amely ekvivalens a $T_l \sigma_l$ hőárammal növeli a q_l hőáramot, figyelembe kell venni az $l - m$ szakasz mérlegében:

$$\begin{aligned} q_l + q_R - q_m - w_{lm}(\text{korrigált}) &= \\ &= T_l s_l + T_l \sigma_l - T_m s_m - w_{lm}(\text{korrigált}) \\ &= T_l (s_l + \sigma_l) - T_m s_m - w_{lm}(\text{korrigált}). \end{aligned} \quad (25)$$

Ezek szerint az $[l - m]$ termosztátok között levehető teljesítmény:

$$w_{lm}(\text{korrigált}) = (T_l s_l + T_l \sigma_l) \left(1 - \frac{T_m}{T_l}\right). \quad (26)$$

A jobb oldal első tényezője $(T_l s_l + T_l \sigma_l)$, a korrigált hőáram, második tényezője a Carnot-szám:

$$w_{lm}(\text{korrigált}) > w_{lm}. \quad (27)$$

Így aztán látható, hogy az irreverzibilis szakaszt követő $[l - m]$ szakaszban – ha ez reverzibilis – a leadott teljesítmény nagyobb, mint az azonos hőmérséklet határok között működő reverzibilis kaszkádban. Ehhez a megállapításhoz az a kommentár tartozik, hogy ami irreverzibilitás miatt elvész mint teljesítmény, visszatérül, mint hőáram és ez a hőáram a következő szakaszra jellemző Carnot-hatékonysággal ismét teljesítményre konvertálható. Tehát nem energiaveszteségről van szó, hanem arról, hogy míg a teljesítmény ekvivalens hőáramra konvertálható, addig a hőáram csak Carnot-hatékonysággal alakítható át teljesítménnyé. Ez az antiszimmetria a második főtételek lényeges tartalma.

7. kísérlet. Megszüntetjük a teljesítménylevételt a kaszkádról. A T_a hőmérsékletű forrást elhagyó q_a hőáram és a T_z hőmérsékletű nyelő által befogadott hőáram egyenlő:

$$q_a[t_a] = q_z[t_z]. \quad (28)$$

Ezt a következőképpen is írhatjuk a hőáram és az entrópiaáram közötti (8), ill. (22) összefüggés szerint:

$$T_a s_a = T_z s_z, \quad (29)$$

vagyis

$$s_z = \frac{T_a}{T_z} s_a. \quad (30)$$

Az entrópiaképződés oka az, hogy hiányzik az entrópianyelő mechanikai teljesítmény.

IV. ENERGIAFÜGGVÉNYEK

1. KÉSZLET-FORGALOM MODELL

Egy termodinamikai test energetikai állapotának változását stock and flow (készlet-forgalom) modellel lehet leírni. Ez a modell a számvitelből veszi eredetét.

A készlet-forgalom modell megmaradási tételen alapuló elszámolás készletváltozásról. A készlet homogén mennyiség adott kontrollfelületen belül. A készlet nagysága a kontrollfelületen levő nyíláson keresztül lebonyolódó forgalom következtében változik, nő vagy csökken. Az elszámolás alapja az, hogy a forgalom a készlettel azonos dimenziójú mennyiség, de a készlettel nem azonos minőség (1/a ábra). A készlet változását a kontrollfelületen belül elhelyezkedő megfigyelő észleli, anélkül, hogy tudná, melyik nyíláson keresztül bonyolódott a forgalom. A kontrollfelületen kívül elhelyezkedő megfigyelő viszont a minőségileg különböző forgalmakat észleli a kontrollfelületen lévő nyílások szerint és mit sem tud arról, hogy a kontrollfelületen belül mekkora a készlet. A kontrollfelületen belül létezhet forrás és nyelő. A készletnövekedés, a forrás és a befelé irányuló forgalom előjele pozitív az elszámolás során.

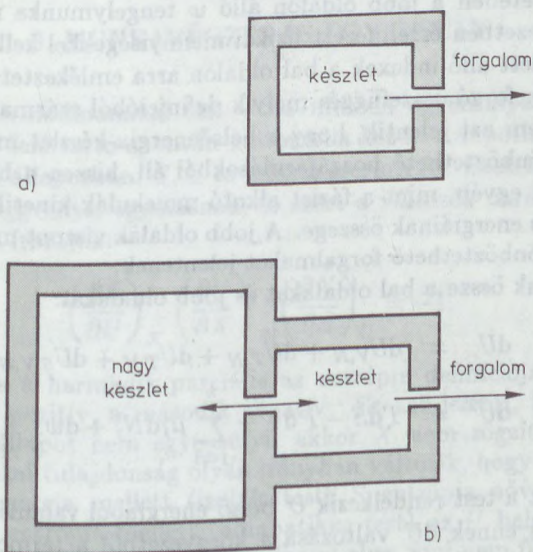
Speciális esete a készlet-forgalom modellnek az, amely két sorbakapcsolt – nagyságrendileg különböző – készlettel számol. A kisebbik készlet terhére történik forgalom a környezettel, és a nagyobbik feltölti a kisebbik készletet oly módon, hogy annak előírt mutatója konstans maradjon. (Ez a nagykereskedő – kiskereskedő esete.) Ez azt jelenti, hogy belső forgalom is van a kontrollfelületen belül a két készlet között, és a környezettel bonyolított forgalom fedezetét a két (kisebb és nagyobb) készlet együttesen fedezi (1/b ábra).

A termodinamikában a kontrollfelület a termodinamikai testet határolja és ennek készlete az U belső energia. Ha a kontrollfelület – a termodinamikai test fala – diaterm, hőforgalom

lehetséges, ha a kontrollfelület deformálható – a termodinamikai test fala elmozdítható – térfogati munkáról van szó. A forgalom kategóriájába tartozik a tengelymunka. Ha a kontrollfelületen – a falon – keresztül kétirányú csak munkavégzés számára alkalmas súrlódásmentes tengely halad át, akkor az ennek révén forgalomba került munkát nevezzük tengelymunkának. A tengelymunka nem termodinamikai tulajdonság. A kontrollfelületen belül létezhet forrás vagy nyelő, a termodinamikai test esetében ez a kémiai összetétel megváltozásában áll.

2. A FUNDAMENTÁLIS EGYENLET

A termodinamikai test készlet-forgalom modelljéhez – a termodinamika fundamentális egyenletéhez – eljutunk a T hőmér-



1. ábra Készlet-forgalom modell.

a) Egy készletes. b) Két készletes

séklet, a P nyomás és a μ_j kémiai potenciál termosztatikai definícióegyenletéből. Ezekből rendre következik, hogy

$$dU_{V,N} = TdS \quad (1)$$

$$dU_{T,N} = -PdV \quad (2)$$

$$dU_{T,V} = \sum_{j=1}^k \mu_j dN_j \quad (3)$$

$$dU_{S,V,N} = dw \quad (4)$$

a termodinamikai test belsőenergia-készlete dU -val nő TdS hőközlésre, $-PdV$ térfogati munka és komponenseket hordozó $\mu_j dN_j$ hozzájárulás hatására. A belső energia dU -val nő a környezet által végzett dw tengelymunka hatására is. Míg azonban (1)...(3) esetében a forgalmat a test tulajdonságaival írjuk le, a (4) esetében a jobb oldalon álló w tengelymunka nagyságát a környezetben értelmezett fizikai mennyiségekkel kell leírni. A dU mellett álló indexek a bal oldalon arra emlékeztetnek, hogy a szóban forgó összefüggés melyik definícióból származik, és világért sem azt jelentik, hogy a belsőenergia-készlet minőségileg megkülönböztethető hozzájárulásokból áll, hiszen a belső energia nem egyéb, mint a fázist alkotó molekulák kinetikus és potenciális energiáinak összege. A jobb oldalak viszont minőségileg megkülönböztethető forgalmakat jelentenek.

Adjuk össze a bal oldalakat és jobb oldalakat:

$$\begin{aligned} dU &= dU_{V,N} + dU_{T,N} + dU_{T,V} + dU_{S,V,N} \\ dU &= TdS - PdV + \sum_{j=1}^k \mu_j dN_j + dw. \end{aligned} \quad (5)$$

Eszerint a test rendelkezik U belső energiából valamennyi készlettel és ennek dU változása a környezetből a termodinamikai test felé áramló energiatípusok (termikus, térfogati munka, tengelymunka) hatására következik be, másrészt fázison belüli kémiai összetétel megváltozás következménye.

Ez a termodinamikai test készlet-forgalom modellje. Ezt az

egyenletet nevezik a termodinamika fundamentális egyenletének, mert – úgymond – tartalmaz minden információt, amely a fázisra vonatkozik. A test két állapota közötti ΔU belsőenergia különbség:

$$\Delta U = T\Delta S - p\Delta V + \sum_{j=1}^k \mu_j \Delta N_j + W, \quad (6)$$

ahol W a súrlódásmentesen felvett tengelymunka. (5) határozatlan integrálja:

$$U = TS - PV + \sum_{j=1}^k \mu_j N_j. \quad (7)$$

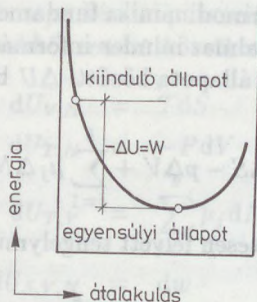
Itt fellép mindegyik tagnál egy standard állapothoz tartozó integrálási állandó.

3. MUNKAVÉGZÉS ÉS EGYENSÚLY

Egy termodinamikai test – ha nincsen egyensúlyban – az egyensúly felé tartó spontán változásba kezd. Állapothatározói a kiinduló állapotban: S , U és tetszés szerinti X . Ezek homogén lineáris függvényei egymásnak, és ezért a változók parciális deriváltjaira írhatjuk:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_X \left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_S \left(\frac{\partial X}{\partial S}\right)_U = -1. \quad (8)$$

Az első és a harmadik parciális az entrópia definíciójából következően pozitív, a második negatív. Ez azt jelenti, hogy ha $[S, U, X]$ állapot nem egyensúlyi, akkor X nem rögzített termodinamikai tulajdonság olyan irányban változik, hogy állandó U belső energia mellett (izolált test) S entrópia növekedjék, állandó S entrópia mellett (adiabatikus test) az U belső energia csökkenjen. Ez az energiaminimum elve, ami nem független a második főtételtől, hanem azzal egyenértékű állítás. Az energiaminimum elvét úgy is fogalmazhatjuk, hogy adiabaticus test állandó térfogaton és összetétel esetén ($U[X] - U[X_{\text{egyensúlyi}}]$)



2. ábra. A tengelymunkát a rendszer energiája fedezi

energiakülönbséggel ekvivalens W (tetszés szerint konvertálható) tengelymunka végzésére képes (2. ábra):

$$(U[X] - U[X_{\text{egyensúlyi}}]) = W_1. \quad (9)$$

Ezt úgy kell érteni, hogy alkalmas szerkezet kell ahhoz, hogy rögzített X felszabadítása után a termodinamikai test $U[X]$ belső-energia-készletének ΔU része elhagyja a termodinamikai testet és a környezetben W tengelymunkát végezzen és egyensúlyba kerüljön (2. ábra). Fordítva, ha a környezet alkalmas szerkezet segítségével W munkát végez a termodinamikai testen, akkor ennek U belsőenergia-készlete ekvivalens ΔU -val növekszik. Rögzítsük evégre az X változót $X_{\text{egyensúlyi}}$ értékén és szabadítsuk fel az eddig rögzített Y változót. A test új egyensúlyi állapot felé tart állandó térfogaton és összetétel mellett és eközben $(U[Y] - U[Y_{\text{egyensúlyi}}])$ energiakülönbséggel ekvivalens W tengelymunkát végez a környezetben :

$$(U[Y] - U[Y_{\text{egyensúlyi}}]) = W_2. \quad (10)$$

A termodinamikai test állapotváltozásával kapcsolatos $W = W_1 + W_2$ tengelymunka független az állapotváltozások sorrendjétől.

4. AZ ENERGIAFÜGGVÉNYEK

Tekintsünk most olyan termodinamikai testet, amelynek kontrollfelületén (falán) csak a tengelymunka számára van nyílás.

A fundamentális egyenletből rögtön látható, hogy ha a termodinamikai test fala adiabatikus: $\Delta T = 0$, vagyis nincs hőforgalom, merev: $P\Delta V = 0$, vagyis nincs térfogati munka és a test összetétele állandó: $\mu_j \Delta N_j = 0$, tehát a test inert, akkor a termodinamikai test U_k kezdeti és U_v végállapot között csakis a test belső energiaváltozása lehet a W tengelymunka fedezete (6) egyenlet szerint:

$$\Delta U = W_{\text{izoentrópiás}} \quad (11)$$

Írjuk fel a fundamentális egyenletet (a készlet- forgalom modelt) egy termodinamikai testből és egy termosztátból álló, vagyis kétkészletes esetre. A termosztát elegendően nagy termodinamikai test, amelynek T^t hőmérséklete állandó marad viszonylag kicsiny ($T^t \Delta S^t$) hőforgalom esetén. Lényege az, hogy közös kontrollfelületen belül, diaterm falon át termikus kapcsolatban van azzal a termodinamikai testtel, amelynek állandó $T = T^t$ hőmérsékletet kell biztosítania.

A termosztát U^t belső energiája és a termodinamikai test U belső energiája együtt fedezi a W tengelymunkát:

$$\Delta U + \Delta U^t - W = 0 \quad (12)$$

ahol (6) egyenlet szerint

$$\Delta U^t = T^t \Delta S^t. \quad (13)$$

Kiküszöböljük (12) egyenletből (13) segítségével a termosztát ΔU^t belső energiaváltozását:

$$\Delta U + T^t \Delta S^t - W = 0. \quad (14)$$

Mivel azonban a hőtranszfer a termosztát oldaláról és a termodinamikai test oldaláról egyaránt kifejezhető:

$$T^t \Delta S^t = -T \Delta S. \quad (15)$$

A termosztát és a test együttes energiáját csakis a test változóival is kifejezhetjük. (14) helyett írhatjuk:

$$(\Delta U - T\Delta S) - W = 0. \quad (16)$$

A Δ operátor kiemelésével:

$$\Delta(U - TS) - W = 0. \quad (17)$$

Vezessük be a zárójelben lévő (csak termodinamikai tulajdonságot tartalmazó) kifejezésre a következő jelölést:

$$F \equiv U - TS \quad (18)$$

Ne feledjük, hogy ez a termosztát és test együttes energiáját jelenti. Ezt az együttes energiát nevezi a szakirodalom egyrésze *F szabadenergiának*. Mondhatjuk ezek szerint azt, hogy a környezetben tetszés szerint konvertálható tengelymunka fedezete az izoterm termodinamikai test szabadenergia-változása:

$$\Delta F = W_{\text{izoterm}}. \quad (19)$$

Az eddigi gondolatmenetet folytatva, tekintsük azt a harmadik esetet, amelyben a termodinamikai test manosztáttal van kapcsolatban és együttesen végeznek munkát a környezetben, mégpedig $T\Delta S$ hőforgalom nélkül, állandó $P = P^m$ közös nyomáson és állandó V osztérfogaton.

A termodinamikai test és a manosztát együttes belső energiája fedezi a W tengelymunkát:

$$\Delta(U + U^m) - W = 0. \quad (20)$$

A manosztát készlet-forgalom modellje (6) felhasználásával:

$$\Delta U^m = -P\Delta V_m = P\Delta V. \quad (21)$$

Használjuk ezt a manosztát ΔU^m belső energiaváltozása kiküszöbölésére (20) egyenletben:

$$\Delta(U + PV) - W = 0. \quad (22)$$

Vezessük be a zárójelben lévő (csak termodinamikai tulajdonságokat tartalmazó) kifejezésre a következő jelölést:

$$H \equiv (U + PV) \quad (23)$$

Ezt a termodinamikai tulajdonságot szokás *entalpiának* nevezni. Ne feledjük, hogy az entalpia a test és a manosztát együttes energiáját jelentik.

Ezzel az elnevezéssel mondhatjuk, hogy ha termodinamikai test izobár folyamatban W tengelymunkát végez, akkor ezt entalpiája terhére teszi. Az így végzett munka egy részét a termodinamikai test, más részét a manosztát fedezi:

$$\Delta H = W_{\text{izobár}} \quad (24)$$

Az eddigi gondolatmenetet folytatva, tekintsük azt a negyedik esetet, amelyben a termodinamikai test termosztáttal és manosztáttal is kapcsolatban van és együttesen végeznek tengelymunkát hőforgalom nélkül, állandó közös hőmérsékleten és közös nyomáson. A termodinamikai test, a termosztát és a manosztát együttes belső energiája fedezi a W tengelymunkát:

$$(\Delta U + \Delta U^t + \Delta U^m) - W = 0. \quad (25)$$

A Δ operátort kiemelve és az eddigi megfontolásokat felhasználva írhatjuk:

$$\Delta(U - TS + PV) - W = 0. \quad (26)$$

A zárójelben lévő termodinamikai tulajdonságot szokás *szabadentalpiának* nevezni:

$$G \equiv (U + PV - TS) = (H - TS) = (F + PV). \quad (27)$$

Ezzel az elnevezéssel mondhatjuk, hogy ha termodinamikai test izoterm – izobár folyamatban tetszés szerint konvertálható tengelymunkát végez, akkor ezt szabadentalpiája terhére teszi. Az így végzett munka egy részét a termodinamikai test, más részét a termosztát, harmadik részét a manosztát fedezi, saját belső energiája terhére:

$$\Delta G = W_{\text{izoterm, izobár}} \quad (28)$$

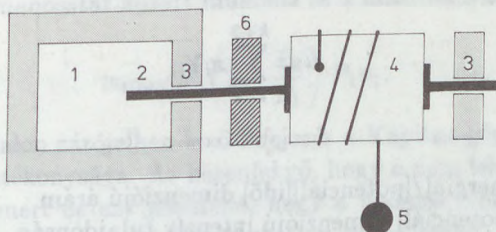
Itt most két megjegyzést kell tenni. Arra hívjuk fel a figyelmet, hogy az energiafüggvények és a tengelymunka közötti (11), (19), (24), (26) négy összefüggés mindegyike reverzibilis esetre vonatkozik. Ezt úgy kell érteni, hogy bármelyik esetről lett legyen szó, alkalmas szerkezet transzformálja a speciális energiát ekvivalens tengelymunkává, és fordítva alkalmas szerkezet alakítja át a tengelymunkát ekvivalens speciális energiává. Mint látható bármelyik speciális esetben, a rendszer (értsd: test + termosztát és/vagy manosztát) és környezete közötti energiaforgalom kétirányú lehet és a kettő között van az az eset, amikor a test nem képes munkát végezni a környezetben, másrészt a környezet sem képes növelni termodinamikai rendszer speciális energiáját. Nincs energiaforgalom a rendszer és környezete között: ilyen esetben a speciális rendszer környezetével energetikai egyensúlyban van. A rendszeren belül (alkalmasint a termosztátot és manosztátot is figyelembe véve) sincs forgalom, vagyis egyensúly van a rendszer elemei között is.

Abban az esetben, ha nincs tengelymunka és van a termodinamikai rendszernek a belső forgalom szempontjából mérvadó nem rögzített tulajdonsága, akkor ez olyan értéket vesz fel, amely minimalizálja a rendszer speciális energiafüggvényét.

5. IRREVERZIBILITÁS ÉS AZ ENERGIAFÜGGVÉNYEK

Ha a termodinamikai rendszer és a környezet között tengelymunka kerül forgalomba és a tengelyen súrlódást okozó "bilincs" is van, akkor ez a speciális energiaváltozás és a tengelymunka közötti ekvivalenciát megszünteti: a súrlódás leküzdése is energiát vagy tengelymunkát igényel (3. ábra). A súrlódást okozó "bilincs" mindig a rendszer és a környezet között van és a súrlódás leküzdéséhez szükséges dE energiát vagy δw tengelymunkát mindig a *ráfordításból* veszi el. Ebben az értelemben a tengelymunka az átalakulás irányától függetlenül irreverzibilis.

A rendszer által végzett tengelymunka kisebb, mint a rendszer speciális energiacsökkenése, a rendszer speciális energianövekedése kisebb, mint a környezet által végzett tengelymunka.



3. ábra. Tengelymunka és surlódás

1 – rendszer, 2 – tengely, 3 – súrlódásmentes csúszócsapágó, 4 – a tengellyel együtt forduló dob, amelyen felcsévélődik az 5 – tömeget tartó huzal, 6 – a súrlódást előidéző bilincs

6. A TERMODINAMIKAI GÉPEK

A következőkben hat folytonos üzemű termodinamikai gépről lesz szó, ezek közül három erőgép, három pedig munkagép. Az előbbi csoportba tartozik a Carnot-gép, a Kapitza-gép és a van't Hoff-gép. Az utóbbiak a hőszivattyú, a kompresszor és – többek között – a fordított ozmózis.

Az erőgépek állandósult állapotban, folyamatos üzemen működnek és magasabb potenciálú energiaáramot részben alacsonyabb potenciálú árammá alakítanak át w teljesítmény leadása közben. A kérdés az, mekkora az átalakítás termodinamikai hatékonysága.

Általános érvényű válasz érdekében tekintsük a (7) fundamentális egyenletet és deriváljuk az idő szerint:

$$u = Ts - Pv + \sum_{j=1}^k \mu_j n_j, \quad (29)$$

ahol a kisbetűk extenzív tulajdonságok áramait jelentik:
 s entrópiááram, v térfogatáram, n komponensáram.

Tömörebben írhatjuk a u belsőenergia-áramra a következő szorzatösszeget:

$$u = \sum_{i=1}^{k+2} x_i Y_i, \quad (30)$$

ahol

x [energia]/[potenciál][idő] dimenziójú áram,
 Y [potenciál] dimenziójú intenzív tulajdonság.

Termodinamikai gép folyamatos stacionárius üzem esetén Y_1 nagyobb potenciálú forrásból származó x_1 áramból w teljesítmény leadása után Y_2 kisebb potenciálú nyelőbe juttat x_2 áramot (4. ábra). Ez a teljesítmény

$$w = u_1 - u_2 = x_1 Y_1 - x_2 Y_2, \quad (31)$$

ahol $Y_1 > Y_2$, mert ez szabja meg az energiaáram irányát. Ha $x_1 = x_2$ az $x_1 Y_1$ energiaáramból leadott teljesítmény maximális:

$$w_{\max} = \left(1 - \frac{Y_2}{Y_1}\right) x_1 Y_1. \quad (32)$$

A jobb oldalon zárójelben levő kifejezés az összeállítás (termodinamikai gép) hatékonyságát adja meg.

Carnot-gép esetében: $Y = T$, és $x = s$. Ez azt jelenti, hogy

a magasabb hőmérsékleten

bemenő hőáram: $T_1 s_1$,

az alacsony hőmérsékleten

kimenő hőáram: $T_2 s_1$, (33)

a maximális teljesítmény: $W = \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) T_1 s_1$.

A jobb oldalon zárójelben levő kifejezés a termodinamikai hatékonyság: a Carnot-szám.

Térjünk át a *Kapitza-gép* tárgyalására: $Y = P$ és $X = v$. Ez a gép két manosztát között működik és a maximális leadott teljesítmény:

$$w_{\max} = \left(1 - \frac{P_2}{P_1}\right) P_1 v_1. \quad (34)$$

A jobb oldalon zárójelben levő kifejezés a Kapitza-gép termodinamikai hatékonysága. Az kézenfekvő, hogy v nem lehet kisebb, mint v_1 , mert ez azt jelentené, hogy a nyomás csökkenésével csökken a térfogat, ami elég szokatlan dolog lenne. Másrészt azonban a térfogat a nyomás csökkenésével csak akkor maradhat állandó, ha a munkaközeg az expanzió során lehűl. KAPITZA az expanziós turbinát valóban gázok lehűtésére használta az abszolút nulla fok környékén.

A *van't Hoff-gép* két oldattartály között működik. A tartályokat egy komponensre permeábilis dugattyú választja el egymástól. Ezen áramlik át a szóban fogó komponens a nagyobb kémiai potenciálú tartályból a kisebb potenciálú tartályba. Ez akkor jár munkavégzéssel ha a szemipermeábilis dugattyú elmozdulhat a nagyobb potenciálú tartály felé. Mivel a dugattyú nyomással szemben mozdul el, munkát végez. Ha ez az összeállítás folyamatos üzemmű, akkor a leadott maximális teljesítmény:

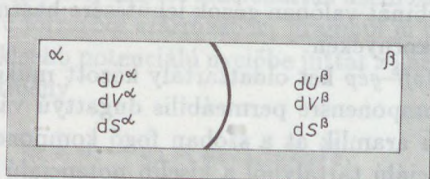
$$w_{\max} = \left(1 - \frac{\mu_2}{\mu_1}\right) \mu_1 N_1. \quad (35)$$

ahol N_1 komponensáram a kémiai potenciálkülönbség hatására kialakuló komponensáram. Az itt leírt jelenség az ozmózis.

A három termodinamikai gép fordított üzemen is működhet. A Carnot gépnek a hőszivattyú felel meg, amely az alacsonyabb hőmérsékletű termosztátból mechanikai teljesítmény ráfordítással belső energiát visz a nagyobb hőmérsékletű termosztátba és a teljesítmény is hőárammá alakul. A fordított üzemen működő Kapitza-gépnek az *adiabatikus kompresszor* felel meg, amely kisebb nyomású manosztátból mechanikai teljesítmény ráfordítással energiát visz a nagyobb nyomású manosztátba. Az ozmózison alapuló van't Hoff-gép *fordított ozmózissal* az oldott anyag koncentrációját végzi mechanikai teljesítmény ráfordítással.

V. AZ ÁLLANDÓSULT ÁLLAPOT TERMODINAMIKÁJA

1. Tekintsünk egy olyan izolált termodinamikai rendszert, amelyet diaterm, deformálható (elmozdítható) fal két homogén kamrára (részrendszer, kompartment, fázis) választ (1. ábra).



1. ábra. Kétkamrás izolált rendszer.

A kamrákat elválasztó fal diaterm, deformálható és impermeábilis

Mivel a rendszer izolált, ez a következő energia és térfogatkorlátot jelenti:

$$dV = dV^{\alpha} + dV^{\beta} = 0 \quad (1)$$

$$dU = dU^{\alpha} + dU^{\beta} = 0. \quad (2)$$

Ha ez a termodinamikai rendszer egyensúlyban van, akkor S entrópiája szélsőértéket (maximumot) vesz fel:

$$dS = dS^{\alpha} + dS^{\beta} = 0. \quad (3)$$

A kamrák entrópiáját kifejezhetjük a hőmérséklet és a nyomás definícióegyenletének segítségével:

$$\left(\frac{\partial S^{\alpha}}{\partial U^{\alpha}} \right)_{V^{\alpha}} = \frac{1}{T^{\alpha}} \quad \left(\frac{\partial S^{\beta}}{\partial U^{\beta}} \right)_{V^{\beta}} = \frac{1}{T^{\beta}} \quad (4)$$

$$\left(\frac{\partial S^{\alpha}}{\partial V^{\alpha}} \right)_{U^{\alpha}} = -\frac{p^{\alpha}}{T^{\alpha}} \quad \left(\frac{\partial S^{\beta}}{\partial V^{\beta}} \right)_{U^{\beta}} = -\frac{p^{\beta}}{T^{\beta}}. \quad (5)$$

Az egyensúlyi termodinamikai rendszer dS egyenlete helyettesítés után a következőképpen alakul:

$$dS = \left(\frac{1}{T^\alpha} - \frac{1}{T^\beta} \right) dU^\alpha + \left(\frac{p^\alpha}{T^\alpha} - \frac{p^\beta}{T^\beta} \right) dV^\alpha = 0. \quad (6)$$

A jobb oldalon mindkét tag két tényezőből áll. Az első tényező mindkét esetben intenzív tulajdonságok különbsége (a reciprok hőmérsékletek, ill. a nyomások különbsége). A második tényező egy-egy extenzív tulajdonság változása (energia, ill. térfogatváltozás). Egyensúly akkor van, ha mindkét tag első tényezője zérus, vagyis:

$$\frac{1}{T^\alpha} = \frac{1}{T^\beta} \quad \frac{p^\alpha}{T^\alpha} = \frac{p^\beta}{T^\beta}. \quad (7)$$

Ha még nincsen egyensúly a két kamra között, és a reciprok hőmérsékletek különbsége negatív:

$$\left(\frac{1}{T^\alpha} - \frac{1}{T^\beta} \right) < 0, \quad (8)$$

a nyomások különbsége pedig pozitív:

$$\left(\frac{p^\alpha}{T^\alpha} - \frac{p^\beta}{T^\beta} \right) > 0, \quad (9)$$

akkor a melegebb kamra belső energiája csökken:

$$dU^\alpha < 0, \quad (10)$$

a nagyobb nyomású kamra térfogata növekszik, midőn a rendszer az egyensúly felé tart:

$$dV^\alpha > 0. \quad (11)$$

Az izolált termodinamikai rendszer entrópiája az egyensúly felé haladva növekszik a termodinamika második főtétele szerint:

$$dS = \left(\frac{1}{T^\alpha} - \frac{1}{T^\beta} \right) dU^\alpha + \left(\frac{p^\alpha}{T^\alpha} - \frac{p^\beta}{T^\beta} \right) dV^\alpha > 0. \quad (12)$$

Az egyensúly felé haladás az időben játszódik le. Térjünk át differenciálokról idő szerinti differenciálhányadosokra:

$$\frac{dS}{dt} = \left(\frac{1}{T^\alpha} - \frac{1}{T^\beta} \right) \frac{dU^\alpha}{dt} + \left(\frac{p^\alpha}{T^\alpha} - \frac{p^\beta}{T^\beta} \right) \frac{dV^\alpha}{dt} > 0. \quad (13)$$

A bal oldalon az F_s entrópiaprodukció áll: az egész rendszerben egységnyi idő alatt keletkező entrópia:

$$F_s = \frac{dS}{dt}. \quad (14)$$

Az entrópiaprodukció – a jobb oldalon – két tételből adódik össze. Mindkét tétel szorzat, amelyeknek második tényezője extenzív mennyiség idő szerinti deriváltja, fizikai természete szerint extenzív mennyiség időegység alatti elmozdulása (α kamrából a β kamrába) vagyis áram:

$$\begin{aligned} J_1 = J_{th} &= \frac{dU}{dT} \\ J_2 = J_m &= \varrho \frac{dV}{dt}. \end{aligned} \quad (15)$$

Itt J_{th} a hőáram, J_m a tömegáram, ϱ a sűrűség.

Ellenben az első tényező intenzív mennyiségek különbsége. Ez a különbség a megfelelő áramhoz konjugált hajtóerő:

$$\begin{aligned} X_1 = X_{th} &= X \left(\frac{1}{T^\alpha} - \frac{1}{T^\beta} \right) \\ X_2 = X_m &= \left(\frac{p^\alpha}{T^\alpha} - \frac{p^\beta}{T^\beta} \right) \Delta V. \end{aligned} \quad (16)$$

Az új jelöléseket bevezetve írhatjuk (13) helyett:

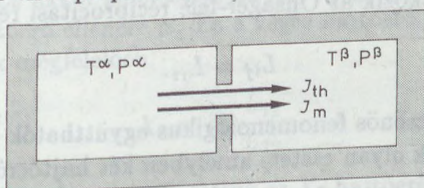
$$F_s = J_1 X_1 + J_2 X_2 > 0. \quad (17)$$

Az entrópiaprodukció áramok és hajtóerők szorzatösszege és általános esetben:

$$F_s = \sum_{i=1}^n J_i X_i > 0. \quad (18)$$

Ha a termodinamikai rendszer egyensúly felé tart, akkor a hajtóerő és az áram azonos rendben konvergál zérushoz.

2. Szakaszos üzemű termodinamikai rendszerről térjünk át stacionárius állapotban lévő folyamatos üzemű rendszer tárgyalására. Stacionáriusnak nevezünk olyan termodinamikai rendszert, amelynek intenzív tulajdonságai az időben nem változnak s amelyen a megfelelő (konjugált) elmozduló extenzív tulajdonságok áramai haladnak keresztül. Mindazonáltal a stacionárius állapot nem egyensúlyi állapot, és léteéhez az szükséges, hogy legalább egy J_1 áramot konstans X_1 hajtóerő tartson fenn. Ez a kényszeráram. Ezek szerint (17) stacionárius esetben is érvényes és fennáll az entrópiaprodukció.



2. ábra. Kétkamrás stacionárius rendszer.

Az elválasztó falon diaterm és permeábilis nyílás van, ez lehetővé teszi hőáram és tömegáram kialakulását. Az előbbi a kényszeráram.

$$J_1 = J_{th}, J_2 = J_m$$

Mit mondhatunk az áramokról? Azt, hogy ismerünk fenomenologikus törvényeket, amelyeknek azonos szerkezete van, holtlott nagyonis különböző fizikai jelenségekre vonatkoznak. Így például a hővezetés FOURIER törvénye szerint a vezetékes hőáram a hőmérséklet-különbséggel arányos, FICK törvénye szerint a diffúziós áram a koncentrációkülönbséggel, OHM törvénye szerint az elektromos áram a feszültségkülönbséggel arányos. Mindhárom esetben egyetlen hajtóerő uralkodik a rendszerben. Ha azonban más hajtóerő is van jelen, két áram jön létre:

$$J_1 = L_{11}X_1 + L_{12}X_2, \quad (19)$$

$$J_2 = L_{21}X_1 + L_{22}X_2. \quad (20)$$

Ha n számú hajtóerő van a rendszerben, akkor az i . áramra a következő egyenlet mérvadó:

$$J_i = \sum_{j=1}^n L_{ij} X_j, \quad (21)$$

ahol L_{ij} a mérvadó fenomenologikus együttható.

Ez a fenomenologikus egyenlet, amely azt mondja, hogy n hajtóerő esetén az i . áram kialakulásához nemcsak a konjugált X_i hajtóerőerővel arányos $L_{ii}X_i$ mennyiség járul hozzá, hanem valamennyi még jelenlevő X_j hajtóerő $L_{ij}X_j$ mennyiséggel is. Ez a jelenség az i . és j . hajtóerő okozta keresztteffektus. Az együttható mátrix szimmetrikus és a keresztteffektus mérvadó elemeire vonatkozik az Onsager-féle reciprocitási reláció:

$$L_{ij} = L_{ji}. \quad (22)$$

Eszerint a kölcsönös fenomenologikus együtthatók egyenlők.

Vizsgáljunk olyan esetet, amelyben két hajtóerő és két áram vesz részt.

Az entrópiatermelés a mondottak szerint:

$$\begin{aligned} F_s &= J_1 X_1 + J_2 X_2 = \\ &= (L_{11}X_1 + L_{12}X_2)X_1 + (L_{21}X_1 + L_{22}X_2)X_2 = \\ &= L_{11}X_1^2 + (L_{12} + L_{21})X_1X_2 + L_{22}X_2^2 > 0. \end{aligned} \quad (23)$$

Az Onsager-féle reciprocitási reláció felhasználásával:

$$L_{11}X_1^2 + 2L_{12}X_1X_2 + L_{22}X_2^2 > 0. \quad (24)$$

Állandósult állapotban (mivel a kényszeráram hajtóereje és a 2. áram belépő állapota rögzített) az F_s entrópiatermelés csak X_2 függvénye. Az entrópiatermelésnek ott van szélsőértéke, ahol X_2 szerinti differenciálhányadosa eltűnik, tehát:

$$\frac{dF}{dX} = 2L_{12}X_1 + 2L_{22}X_2 = 0. \quad (25)$$

Ismét felhasználva az Onsager-relációt (25) egyenlet a következőképpen alakul:

$$2(L_{21}X_1 + L_{22}X_2) = 2J_2 = 0. \quad (26)$$

A véges X_2 hajtóerőhöz tartozó J_2 anyagáram ezek szerint zérus. Ennek magyarázatát rögtön megkapjuk a második derivált vizsgálatával:

$$\frac{d^2 F}{dX_2} = 2L_{22} > 0. \quad (27)$$

Mivel a második derivált pozitív, az entrópiatermelés stacionárius állapotban minimum. A rendszer entrópiatermelése akkor lehet minimális, ha ahhoz a J_2 anyagáram entrópiatermelése nem járul hozzá. Ez akkor lehetséges, ha az anyagáram megszűnik, a véges X_2 hajtóerő ellenére is. Ez a véges hajtóerő úgy alakul ki, hogy (26)-nek megfelelően:

$$X_2 = X_1 \frac{L_{12}}{L_{22}}. \quad (28)$$

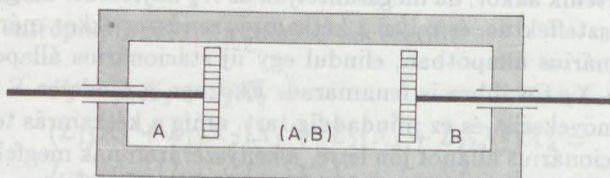
Mi történik akkor, ha megszüntetjük az X_2 hajtóerőt. Megszűnik a keresztteffektus, és mivel a kétkamrás rendszer ekkor már nincs stacionárius állapotban, elindul egy új stacionárius állapot fele hiszen X_1 továbbra is fennmarad. Eközben a rendszer S entrópiája növekszik, és ez mindaddig tart, amíg a kétkamrás testben új stacionárius állapot jön létre, a kényszeráramnak megfelelő F_s entrópiaprodukcióval, és ez kisebb, mint a keresztteffektus esetén. A keresztteffektus fenntartása ezek szerint viszonylagos entrópiafogyasztással jár, és a kényszeráram entrópiaprodukciójával szemben ez a fogyasztás áll. Kézenfekvő, hogy van a rendszerben egy entrópiafogyasztó és ezért működik a csatolt rendszer minimális entrópiafogyasztással.

3. Két termosztát közé elhelyezett kétkamrás rendszer két-komponensű gázt tartalmaz. A gáz nyomása a két kamrában azonos. Legyen ez: $P = P_\alpha + P_\beta$. A két parciális nyomás nem független, elég csak az egyikkel foglalkozni. Ebben a rendszerben a stacionárius rendszer beállta után, az entrópiatermelés mi-

nimális, s ez úgy alakulhat ki, hogy a hőáram entrópiatermelését a két komponens szételegyedése fogyasztja el. Áramlás nincs.

Ez a jelenség önmagában is érdekes keresztteffektust mutat. Az a kérdés vetődik fel, hogy vajon ez a jelenség nem használható-e szeparációra. Erre a költői kérdésre igenlő választ adunk. A szeparációhoz mindenesetre az kell, hogy kétkamrás elrendezés helyett olyan oszlopot építsünk a két termosztát közé, amelyben a szételegyedés időben folyamatosan és térben folytonosan vagy lépcsőzetesen végbemehet. Az oszlopot folyamatosan kell táplálni a szeparálandó eleggyel, a szétválasztott komponenseket pedig folyamatosan kell eltávolítani az oszlop tetején és alján, nehogy anyagfelhalmozódás jöjjön létre. A feladat több lehetséges megoldása közül a lejárattal foglalkozunk.

Kétkomponensű (A,B) ideális elegy keletkezése tiszta komponensekből spontán folyamat. Ennek során izoterm/izobár folyamatban az anyag szabadentalpiája csökken: $\Delta G < 0$. Az elegyedési folyamatot munkavégzésre is fel lehet használni, ha szemipermeábilis dugattyúkkal ellátott hengerben, a van't Hoff-gépben vezetjük le (3. ábra).



3. ábra. Reverzibilis van't Hoff-gép.

Munkaközeg kétkomponensű ideális elegy. A tiszta komponensek keveredésekor a gép izoterm tengelymunkát végez, külső munka befektetéssel az elegy komponenseit szeparálja

A környezetben végzett tengelymunka egyenlő a moláris szabadentalpia-csökkenéssel:

$$-w = \Delta G = RT(x \ln x + (1-x) \ln(1-x)), \quad (29)$$

ahol x a kisebb forrpointú komponens mólfrakciója az elegyben.

Az elegyedéssel ellenkező irányban lejátszódó folyamat az elválasztás, amely azonban nem spontán és a van't Hoff-gépben a környezetből származó w munka befektetésével vezethetjük le.

Ha a w munkát Carnot-gép állítja elő, akkor ez

$(1 - T_{\text{COOL}}/T_{\text{REB}})$ termodinamikai hatékonysággal alakítja át a q termikus energiát az elválasztáshoz szükséges w mechanikai munkává:

$$w = q \left(1 - \frac{T_{\text{COOL}}}{T_{\text{REB}}} \right) \quad (30)$$

Ha a Carnot-gép és a van't Hoff-gép közös tengelyen működik, és az előbbi hőmérsékleti határai megegyeznek a komponensek T_A , illetve, T_B forrpontjával, akkor a Carnot-hatásfokban ez utóbbi hőmérsékletek mérvadóak nem a reboiler és a hűtő hőmérséklete, úgyhogy ilyenkor (29) és (30) összevetésével adódik:

$$q_{\text{SEP}} = \frac{RT(x \ln x + (1-x) \ln(1-x))}{\left(1 - \frac{T_A}{T_B}\right)} \quad (31)$$

Ez egy mol (x_A, x_B) összetételű elegy elválasztásához szükséges termikus energia.

Ebben a gondolatmenetben a szeparáció modellje a van't Hoff-gép, amely a szeparációt fázisváltozás nélkül valósítja meg. A lepárló oszlopban azonban a kisebb forrpontú komponens a szeparáció során elpárolog, ami annyit tesz, hogy a fejtermék párolgáshőjét is fedezni kell, mégpedig a reboilerben. A fejtermék elpárologtatásának termikus energia igénye egy mol betáplálás esetén:

$$q_{\text{PAR}} = x \Delta H, \quad (32)$$

ahol ΔH a fejtermék moláris párolgási entalpiája, J/mol. Ezek szerint kétkomponensű ideális folyadékelegy éles elválasztásának termikus energia felvétele:

$$q = q_{\text{SEP}} + q_{\text{PAR}} = \frac{RT(x \ln x + (1-x) \ln(1-x))}{\left(1 - \frac{T_A}{T_B}\right)} + x \Delta H. \quad (33)$$

Az összefüggés azt mutatja, hogy ha biner elegy minőségileg $(T_A, T_B, \Delta H)$ valamint összetételében (x_A, x_B) adott, akkor ezzel már meghatározott az elválasztás q moláris termikus energia felvétele is.

Mi azonban nem biner, hanem N -komponensű elegyek két termékre választásával foglalkozunk. Erre az estre is érvényes a szétválasztás van't Hoff-modellje és továbbra is (33) összefüggést alkalmazzuk.

Az N -komponensű elegyet pszeudobiner elegyként kezeljük és könnyű kulcskomponens valamint a nehéz kulcskomponens között vágjuk. A fejtermék tartalmazza a kkk könnyű kulcskomponenst és valamennyi ennél könnyebb komponenst. A fejtermék pszeudo-egykomponens és ennek moltörtje (33)-ban:

$$x = \sum_{i=1}^{kkk} x_i \quad (34)$$

átlagos moláris párolgási entalpiája pedig : ΔH .

A fenéktermék a másik pszeudoegykomponens, amely tartalmazza a nkk nehéz kulcskomponenst és az annál nehezebb komponenseket. Moltörtje: $(1 - x)$. A (33) egyenletben szereplő Carnot-szám helyett értelemszerűen:

$$\left(1 - \frac{T_{kkk}}{T_{nkk}}\right). \quad (35)$$

Ezek szerint a kulcskomponensek közötti elválasztás termikus energia felvétele molonként:

$$q = \frac{RT(x \ln x + (1-x) \ln(1-x))}{\left(1 - \frac{T_{kkk}}{T_{nkk}}\right)} + x \Delta H. \quad (36)$$

Tekintsünk most két független lepárlóoszlopot, mindegyikben kétkomponensű elegy lepárlása folyik, az egyikben (A,B), a másikban (C,D) elegy. A komponensek forrpointja rendre: $T_a < T_b$, illetve a másik oszlopban $T_b < T_c < T_d$. A két független oszlop energiafelvétele: $q_{cd} > q_{ab}$.

A két oszlopot integrálhatjuk oly módon, hogy az AB oszlop reboilere és a CD oszlop kondenzátora egyetlen hőcserélőbe kerül. Vagyis az AB oszlop fűtésére nem külső fűtőközeget, hanem a CD oszlop fejtermékét, a tiszta C komponenst használjuk, a CD oszlop fejtermékének hűtésére nem külső hűtőközeget alkalmazunk, hanem az AB oszlop fenéktermékét, a tiszta B komponenst használjuk. Így egyetlen T_d -től T_a -ig menő hőáramot hozunk létre. Ilyeténképpen csak a nagyobb hőmérsékleten működő CD oszlopot kell fűteni, ez vesz fel q_{cd} hőáramot, melynek egyrésze fedezi az AB oszlop $q_{ab} < q_{cd}$ hőigényét és a fennmaradó rész termel entrópiát.

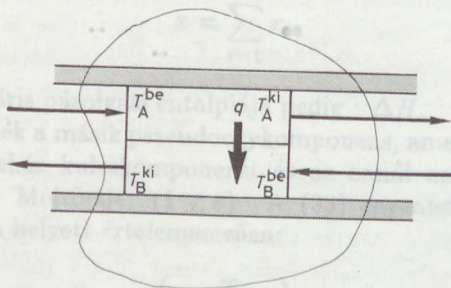
VI. RECIRKULÁCIÓ

1. A HŐSZIVATTYÚ

Ha T_A hőmérsékletű kevert tartály stacionárius anyagáramból T_B hőmérsékletű kevert tartály stacionárius anyagáramba hőt akarunk átvinni (1. ábra), akkor a spontán hőátadás feltétele:

$$T_A > T_B, \quad (1)$$

ahol T az abszolút hőmérséklet.

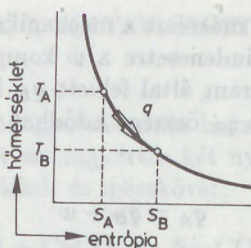


1. ábra. Hőcsere két tökéletesen kevert csőszakasz között

A hőátadás a termodinamika második főtétele szerint azért következik be spontán, mert a két – diaterm falon át érintkező – áramból álló rendszer entrópiája növekedik.

A 2. ábra $T-s$ koordináta-rendszerében érzékeltetjük, hogy a T_A és T_B hőmérsékletű áramok közötti q átadási hőáram $\Delta s = s_B - s_A$ entrópiatermeléssel jár. Itt s az entrópiaáram.

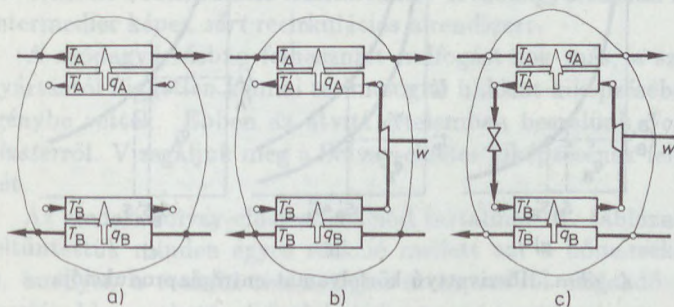
Mi a helyzet akkor, ha a T_B kisebb hőmérsékletű anyagáramból akarunk a T_A nagyobb hőmérsékletű áramba hőt átvinni? Ezt az emberi szándékot a természet nem képes tudomásul venni. Szándékunkat csak akkor tudjuk keresztülvinni, ha valamilyen műfogást alkalmazunk. Evégre mindenekelőtt szét kell választani



2. ábra. A hőcsere entrópiatermelése

az A és B konvektív áramot, hogy a spontán $A \rightarrow B$ irányú hőátadást megakadályozzuk. A B áramból akkor lehet hőt ki-venni, ha $T'_B < T_B$ hőmérsékletű segédárammal diaterm falon át érintkeztetjük.

A T'_A hőmérsékletű áramba akkor lehet hőt átszármaztatni, ha ez $T'_A > T_A$ hőmérsékletű segédáramból származik (3/a ábra). Most már nem az a kérdés, hogy miképpen lehet a kisebb hőmérsékletű segédáramból a nagyobb hőmérsékletűbe hőt átvinni, hiszen ez épp úgy lehetetlen, mint a főáramok között, hanem az, hogy miképpen kell a segédáramokat úgy egyesíteni, hogy ennek során a segédáram hőmérséklete T'_B -ről T'_A -ra emelkedjék? Ez akkor lehetséges, ha a T_B segédáramot komprimáljuk külső munka befektetésével. Itt az a lényeges, hogy egyrészt külső munkáról van szó, hiszen a kontroll felületen belül munkavégző



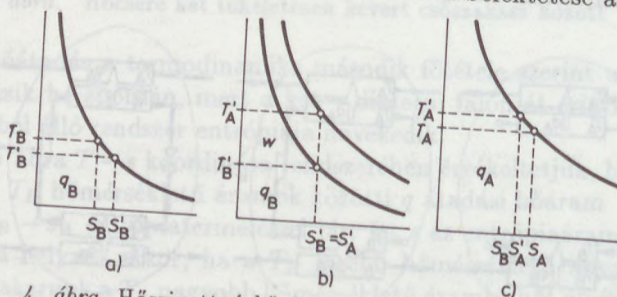
3. ábra. Hőszivattyú körfolyamat lépésenkénti kialakítása

energiaforrás nincsen, másrészt a mechanikai munkához nincsen entrópia rendelve. Mindenesetre a w kompresszor-teljesítmény hozzáadódik a segédáram által felvett q_B hőáramhoz, és a T_A hőmérsékleten e kettő q_A összege adódhat át a segédáramból a főáramba (3/b ábra).

$$q_A = q_B + w \quad (2)$$

Mi történjék ezt követően a T'_A hőmérsékletű nagynyomású segédárammal? Egy lehetőség, hogy nyomását fojtáson át – vagyis munkavégzés nélkül – leejtjük, eközben az eredeti T'_B hőmérsékletre hűl (3/c ábra). A szándékunkat – hogy tehát alacsonyabb hőmérsékletű áramból nagyobb hőmérsékletű áramba juttatunk hőáramot – külső mechanikai teljesítménnyel értük el. Evégből olyan technológiai hálózatot kellett létrehozni, amelyben a segédáram recirkulál. A segédáram a kontroll felületen belül marad sem inputja, sem outputja nincsen. Ezért joggal mondhatjuk a technológiai hálózat ilyen alrendszeréről, hogy zárt recirkuláció.

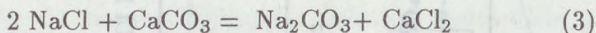
Vizsgáljuk meg még egyszer ezt a hőszivattyú körfolyamatot termodinamikai szempontból. Megkíséreljük $T - s$ koordináta-rendszerben érzékeltetni a recirkuláció egymást követő folyamatait (4. ábra). Szempontunkból az a lényeges, hogy a zárt recirkulációs alrendszer entrópiatermelő és ez a végső magyarázata annak, hogy kisebb hőmérsékletű áramból nagyobb hőmérsékletű áramba sikerült hőt átvinni – külső munka befektetése árán.



4. ábra. Hőszivattyú körfolyamat entrópiatermelése

2. A SOLVAY-CLUSTER

A Solvay-féle szódagyártás során használt műfogás általánosításáról van szó. A szódagyártás két nyersanyagot (bányaterméket) használ fel: kősót és mészkövet:



A sztöchiometriailag felírható kémiai reakció spontán nem megy végbe. SOLVAY 1860-ban rájött, hogy a 1. táblázatban közölt hat reakció mindegyike alkalmas berendezésben a megadott hőmérsékleten jó konverzióval végrehajtható. E reakciókban intermedierek is szerepelnek, és mivel minden intermedierből éppen annyi fogy el, mint amennyi keletkezik, a reakcióköteg (a Solvay-cluster) nettó eredménye a fenti sztöchiometriai reakció.

A reakciókat a 2. táblázatban bemutatott reakciómátrixba rendezve nemcsak az látható jól, hogy a Solvay-cluster reakcióinak lineáris kombinációja a (3) sztöchiometriai reakció, hanem az is, hogy a folyamatos üzemű szódagyártás *megindításakor* két segédanyaggal kell feltölteni a technológiai hálózatot (5. ábra). Ezek: a víz, hogy a 2. reakció végrehajtható legyen az első generációban és az ammónia, hogy a 4. reakció végrehajtható legyen az első generációban. Ez a két segédanyag aztán más reakciókban ekvivalens mennyiségben keletkezik úgy, hogy a későbbiekben a recirkuláció fenntartható. A szódagyártásban nyolc intermedier képez *zárt* recirkulációs alrendszert.

A szódagyártásban felhasznált műfogást sok más, a szódagyártástól független kémiai technológiai hálózat kiképzésében is igénybe vették. Ebben az átvitt értelemben beszélünk *Solvay-clusterről*. Vizsgáljuk meg a Solvay-cluster kiképzésének feltételeit.

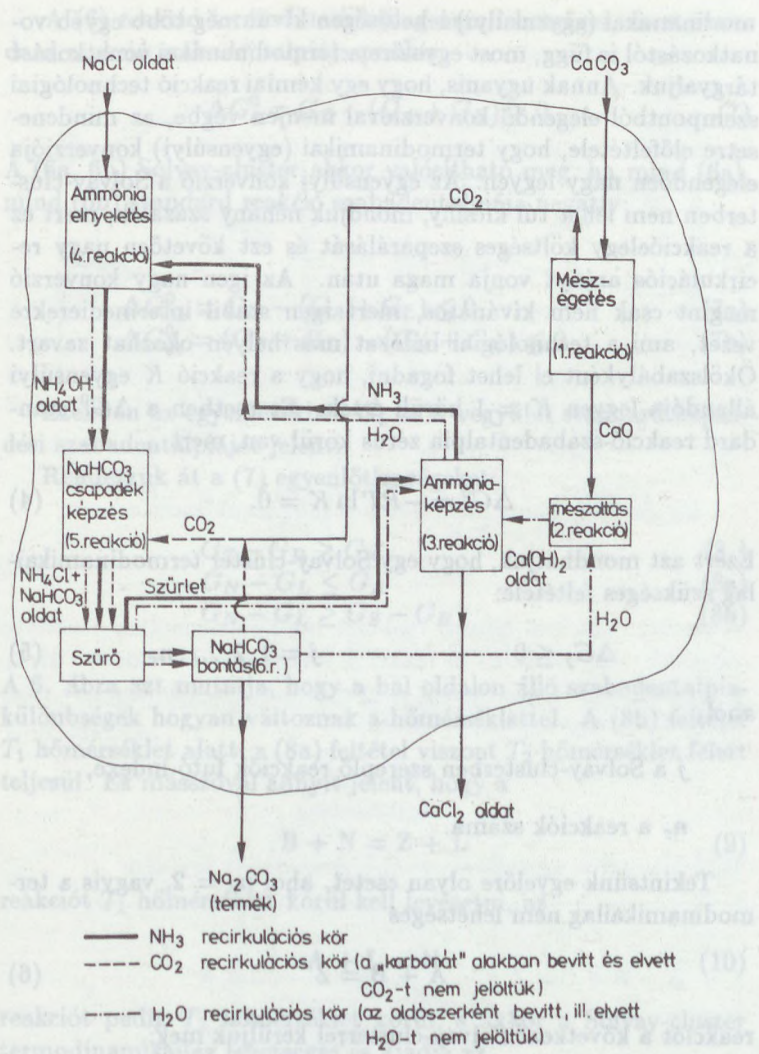
Az eredeti Solvay-cluster reakcióit tartalmazó 1. táblázatban feltüntettük minden egyes reakció mellett azt a hőmérsékletet is, amelyen a reakció technológiai szempontból elegendő konverzióval levezethető. A kialakuló konverzió természetesen a ter-

1. táblázat A szódagyártás reakciókötege

Reakció				°C
[1]	CaCO_3	$= \text{CaO}$	$+ \text{CO}_2$	1000
[2]	$\text{CaO} + \text{H}_2$	$= \text{Ca(OH)}_2$		100
[3]	$\text{Ca(OH)}_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$	$= \text{CaCl}_2$	$+ 2\text{NH}_3$	120
[4]	$2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	$= \text{NH}_4\text{OH}$	$+ 2\text{H}_2\text{O}$	60
[5]	$\text{NaCl} + \text{NH}_4\text{OH} + 2\text{CO}_2$	$= 2\text{NaHCO}_3 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$		60
[6]	$2\text{NaHCO}_3 = \text{Na}_2\text{CO}_3$	$+ \text{H}_2\text{O}$	$+ \text{CO}_2$	200

2. táblázat Reakciómátrix

	CaCO_3	CaO	CO_2	H_2O	Ca(OH)_2	NH_4Cl	NH_3	CaCl_2	NH_4OH	NaCl	Na_2CO_3	NaHCO_3
1.	-1	1	1									
2.		-1		-1	1							
3.				2	-1	-2	2	1				
4.				-2			-2		2			
5.			-2			2			-2			2
6.			1	1						-2	1	-2
	-1						1			-2	1	



5. ábra. Komponens forgalom a Solvay-féle szódagyártásban

modinamikai (egyensúlyi) lehetőségen kívül még több egyéb vonatkozástól is függ, most egyelőre a termodinamikai vonatkozást tárgyaljuk. Annak ugyanis, hogy egy kémiai reakció technológiai szempontból elegendő konverzióval menjen végbe, az mindenesetre előfeltétele, hogy termodinamikai (egyensúlyi) konverziója elegendően nagy legyen. Az egyensúlyi konverzió a Solvay-clusterben nem lehet túl kicsiny, mondjuk néhány százalék, mert ez a reakcióelegy költséges szeparálását és ezt követően nagy recirkulációs arányt vonja maga után. Az igen nagy konverzió megint csak nem kívánatos, mert igen stabil intermedierekre vezet, ami a technológiai hálózat más helyén okozhat zavart. Ökölszabályként el lehet fogadni, hogy a reakció K egyensúlyi állandója legyen $K = 1$ körüli érték. Ez esetben a ΔG^0 standard reakció-szabadentalpia zérus körül van, mert

$$\Delta G^0 = -RT \ln K = 0. \quad (4)$$

Ezért azt mondhatjuk, hogy egy Solvay-cluster termodinamikailag szükséges feltétele:

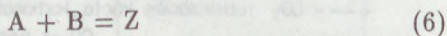
$$\Delta G_j \leq 0 \quad j = 1, 2, \dots, n_r \quad (5)$$

ahol

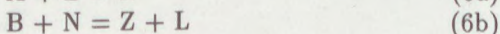
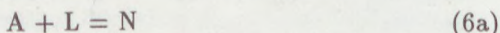
j a Solvay-clusterben szereplő reakciók futó indexe,

n_r a reakciók száma.

Tekintsünk egyelőre olyan esetet, ahol $n_r = 2$, vagyis a termodinamikailag nem lehetséges



reakciót a következő Solvay-clusterrel kerüljük meg:



A (6) reakció termodinamikailag nem lehetséges, mert standard reakció szabadentalpiája pozitív

$$\Delta G_6^0 = G_Z - (G_A + G_B) \geq 0 \quad (7)$$

A (6a, 6b) Solvay-cluster akkor valósítható meg, ha mind (6a), mind (6b) standard reakció szabadentalpiája negatív:

$$\Delta G_{6a}^0 = G_N - (G_A + G_L) \leq 0 \quad (7a)$$

$$\Delta G_{6b}^0 = (G_Z + G_L) - (G_B + G_N) \leq 0 \quad (7b)$$

Ezekben az egyenletekben G_i az i . vegyület standard képződési szabadentalpiáját jelenti.

Rendezzük át a (7) egyenlőtlenségeket:

$$G_Z - G_B \geq G_A \quad (8)$$

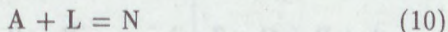
$$G_N - G_L \leq G_A \quad (8a)$$

$$G_N - G_L \geq G_Z - G_B \quad (8b)$$

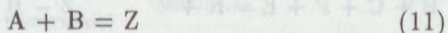
A 6. ábra azt mutatja, hogy a bal oldalon álló szabadentalpia-különbségek hogyan változnak a hőmérséklettel. A (8b) feltétel T_1 hőmérséklet alatt, a (8a) feltétel viszont T_2 hőmérséklet felett teljesül. Ez másszóval annyit jelent, hogy a



reakciót T_1 hőmérséklet körül kell levezetni, az

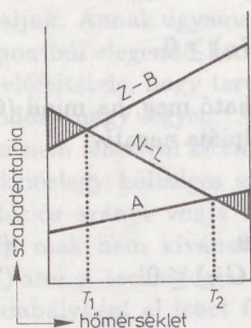


reakciót pedig T_2 hőmérséklet körül, s akkor a Solvay-cluster termodinamikailag lehetséges és kiadja az

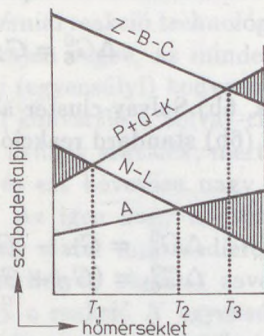


nettó reakciót.

Termodinamikailag megengedett Solvay-cluster $G-T$ ábrája

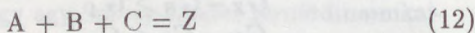


6. ábra $R = 2$



7. ábra $R = 3$

Ugyanezt a gondolatmenetet alkalmazzuk most a



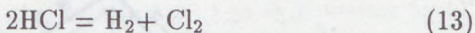
reakcióra, amelyet három reakciót tartalmazó Solvay-clusterrel akarunk megvalósítani. A reakciók szokásos és átrendezett alakja a 3. táblázatban olvasható. A szabadentalpia-hőmérséklet függvényeket a rajz mutatja (7.ábra).

3. táblázat
Reakcióköteg

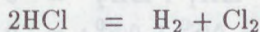
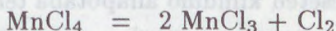
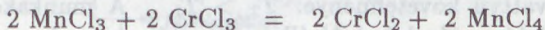
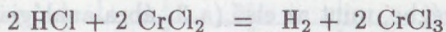
Sztöchiometriai egyenlet	Átrendezett egyenlet
--------------------------	----------------------

$A + B + C = Z$		$Z - B - C = A$	
$A + L$	$= N$	$N - L$	$= A$
$N + K$	$= L + P + E$	$N - L$	$= P + E - K = A$
$B + C + P + E$	$= K + Z$	$Z - B - C$	$= P + E - K = A$

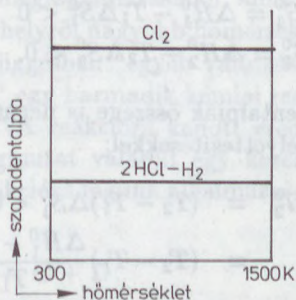
Az derül ki általános szabályként, hogy a Solvay-cluster termodinamikailag akkor lehetséges, ha az átrendezett félreakcióinak szabadentalpia vonalai metszik egymást: át lehet lépni az egyik vonalról a másikra. Ha az egymást metsző vonalak "collstock" alakja a G vs. T diagramon nem jelenik meg, a szóban forgó cluster termodinamikailag nem lehetséges. Ilyen esetet mutat a 8. ábra, a sósav bomlásának esetére:



A Cl_2 és a $(2\text{HCl} - \text{H}_2)$ vonal nem metszi egymást. Ha találunk további reakciókat, és azok az előbbi szabálynak megfelelő termodinamikai viszonyban vannak, akkor kísérletet tehetünk egy Solvay-cluster szintézisére. Ilyen megoldás például a következő:



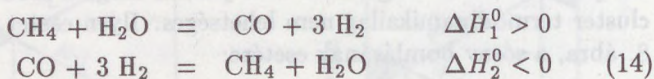
A bruttó sztöchiometriai egyenlet az előző három lineáris kombinációja.



8. ábra. A HCl bomlásának G - T diagramja

3. A KÉMIAI HŐSZIVATTYÚ

Lehet olyan reakcióclustert is összeállítani, amelyet zérus nettó reakció jellemez. Ilyen például az ún. ÁDÁM-ÉVA rendszer:



Ez természetesen azt jelenti, hogy ugyanaz a reakció a két ellenkező irányban néhány száz fokkal eltérő hőmérsékleten megy végbe.

Ez a reakciócluster akkor lehetne *kémiai hőszivattyú* munkaközege, ha a második – exoterm – reakció nagyobb hőmérsékleten menne végbe, mint az első (a 3. ábra analógiája alapján). A hőszivattyú követelménye: $T_2 > T_1$. A munkaközeg zárt recirkuláció esetén kiinduló állapotába tér vissza és

$$\Delta H_1^0 > 0 \quad (15)$$

$$\Delta H_1^0 + \Delta H_2^0 = 0 \quad (16)$$

$$\Delta S_1^0 + \Delta S_2^0 = 0 \quad (17)$$

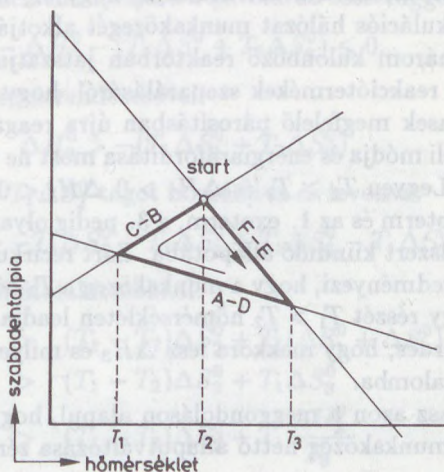
ahol ΔH^0 és ΔS^0 rendre standard reakcióentalpiát és standard reakcióentrópiát jelent.

A clusterreakciók szabadentalpiája negatív kell legyen:

$$\begin{aligned} \Delta G_1^0 &= \Delta H_1^0 - T_1 \Delta S_1^0 < 0 \\ \Delta G_2^0 &= \Delta H_2^0 - T_2 \Delta S_2^0 < 0. \end{aligned} \quad (18)$$

A standard reakcióentalpiák összege is negatív. A két egyenlet összege megfelelő helyettesítésekkel:

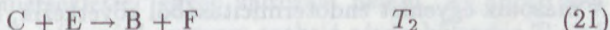
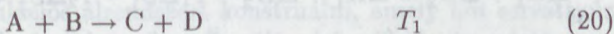
$$\begin{aligned} \Delta G_1^0 + \Delta G_2^0 &= (T_2 - T_1) \Delta S_1^0 < 0 \\ &= (T_2 - T_1) \frac{\Delta H_1^0 - \Delta G_1^0}{T_1} < 0. \end{aligned} \quad (19)$$



9. ábra. A termodinamikailag megengedett kémiai hőszivattyú zárt recirkulációs hálózatának G - T diagramja

Mivel a fentiek szerint $\Delta G_1^0 < 0$ és $\Delta H_1^0 > 0$, a $(\Delta H_1^0 - \Delta G_1^0)/T_1$ tört pozitív. A standard reakcióentalpiák összege csak úgy lehet negatív, ha $T_1 > T_2$, vagyis éppen ellenkező a reláció, mint ahogy a kémiai hőszivattyú számára szükséges lenne. Ebben semmi meglepő nincs, ez közvetlenül következik a második főtétel Planck-féle megfogalmazásából, amely tiltja, hogy hő kisebb hőmérsékletű helyről nagyobb hőmérsékletű helyre áramoljék, ha ezzel összefüggésben "egyéb változás" nem történik. Ez az "egyéb változás" egy harmadik kémiai reakció lehet.

Az ÁDÁM – ÉVA reakcióra kapott eredmény bármennyire banális, mégis megmutat valamit egy kezelésmódból, amelyet most háromszög reakcióra fogunk alkalmazni. Legyen ez a három reakció (9. ábra):



Már a sztöchiometria azt mutatja, hogy A, B, C, D, E és F zárt recirkulációs hálózat munkaközegét alkotják. Ezt a három reakciót három különböző reaktorban játszadjuk le és gondoskodunk a reakciótermékek szeparálásáról, hogy a szétválasztott komponensek megfelelő párosításban újra reagálhassanak. Ennek kiviteli módja és energiaráfordítása most ne foglalja el figyelmünket. Legyen $T_1 > T_2$ és $\Delta H_2 > 0$, $\Delta H_1 < 0$, vagyis a 2. reakció endoterm és az 1. exoterm, a 3. pedig olyan, hogy visszavigye a rendszert kiinduló állapotába. Zárt recirkulációról van szó, ami azt eredményezi, hogy a munkaközeg a T_2 hőmérsékleten felvett hő egy részét $T_1 > T_2$ hőmérsékleten leadja. Ez hőszivattyú hatás. Kérdés, hogy mekkora lesz ΔH_3 és milyen hőmérsékleten kerül forgalomba.

A válasz azon a megfontoláson alapul, hogy zárt recirkulációban a munkaközeg nettó állapotváltozása zérus, és ezért

$$\Delta H_1^0 + \Delta H_2^0 + \Delta H_3^0 = 0 \quad (23)$$

$$\Delta S_1^0 + \Delta S_2^0 + \Delta S_3^0 = 0. \quad (24)$$

A hálózat folyamatábráját a 9. ábrán mutatjuk be. A cluster minden reakciójának az alkalmas hőmérsékleten negatív a standard reakció-szabadentalpiája, vagyis:

$$\begin{aligned} \Delta G_1^0 &= \Delta H_1^0 - T_1 \Delta S_1^0 \leq 0 \\ \Delta G_2^0 &= \Delta H_2^0 - T_2 \Delta S_2^0 \leq 0 \\ \Delta G_3^0 &= \Delta H_3^0 - T_3 \Delta S_2^0 \leq 0. \end{aligned} \quad (25)$$

(23)-ból következik, hogy a keresett reakció entalpia

$$\Delta H_3^0 = \Delta H_2^0 + \Delta H_1^0. \quad (26)$$

A jobb oldal kifejezhető az első és második egyenletből:

$$\Delta G_1^0 + \Delta G_2^0 = \Delta H_1^0 + \Delta H_2^0 - T_1 \Delta S_1^0 - T_2 \Delta S_2^0 < 0. \quad (27)$$

A második egyenlet endotermicitásából következik, hogy

$$\Delta S_2^0 > 0, \quad (28)$$

és ezért (22) reakcióentalpiájára a következő összefüggést kapjuk:

$$-\Delta H_3^0 - (T_1 \Delta S_1^0 + T_2 \Delta S_2^0) \leq 0. \quad (29)$$

Az egyenlőtlenség átrendezésével:

$$\Delta H_3^0 > -(T_1 \Delta S_1^0 + T_2 \Delta S_2^0). \quad (30)$$

A jobb oldalhoz $T_1 \Delta S_2^0$ tagot hozzáadva és levonva:

$$\Delta H_3^0 > -T_1 \Delta S_1^0 - T_2 \Delta S_2^0 + T_1 \Delta S_2^0 - T_1 \Delta S_2^0. \quad (31)$$

További algebrai átalakításokkal:

$$\begin{aligned} \Delta H_3^0 &> (T_1 - T_2) \Delta S_2^0 + T_1 (\Delta S_1^0 + \Delta S_2^0) \\ \Delta H_3^0 &> (T_1 - T_2) \Delta S_2^0 + T_1 \Delta S_3^0 \\ \Delta H_3^0 &> (T_1 - T_2) \Delta S_2^0 + T_1 \frac{\Delta H_3^0}{T_3}. \end{aligned} \quad (32)$$

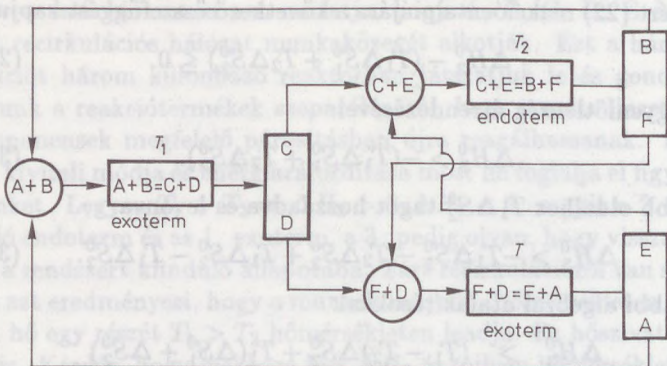
Kifejezzük ΔH_3^0 reakcióentalpiát:

$$\begin{aligned} \Delta H_3^0 \left(1 - \frac{T_1}{T_3}\right) &> (T_1 - T_2) \Delta S_2^0 \\ \Delta H_3^0 &> \frac{T_3}{T_3 - T_1} (T_1 - T_2) \Delta S_2^0. \end{aligned} \quad (33)$$

A jobb oldalon a számlálóban csupa pozitív mennyiség szerepel, a nevező biztosan negatív és ezért

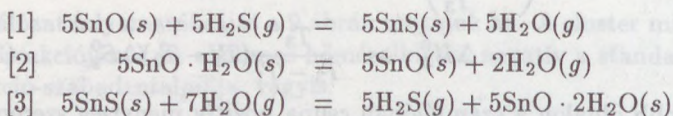
$$\Delta H_3^0 < 0, \quad (34)$$

vagyis a harmadik reakció exoterm. Éppen ezt akartuk kimutatni. Ez ugyanis azt jelenti, hogy a második reakció által T_2 hőmérsékleten felvett hőnek csupán egy részét adja le a munkaközeg a $T_1 > T_2$ hőmérsékleten, másik részét a harmadik reakcióban leadja T_3 hőmérsékleten. Ez a hőmérséklet tartozik kisebb lenni, mint T_2 , ami a második főtételből közvetlenül következik, hiszen a második főtétel szerint nem lehet olyan zárt recirkulációs alrendszert konstruálni, amely hőt szivattyúzik nagyobb hőmérsékletre "egyéb változás" nélkül. Az adott esetben az "egyéb változás" exoterm reakció révén hőleadás T_2 -nél kisebb hőmérsékleten (10. ábra).



10. ábra. Anyagáramok, reaktorok, szeparátorok, kémiai hőszivattyú zárt recirkulációs hálózatának folyamatábráján

Példaképpen egy olyan reakcióclustert mutatunk be, amelyet kémiai hőszivattyú megvalósítására javasoltak:



$$T_1 = 773K, \quad \Delta H_1 = -200kJ$$

$$T_2 = 473K, \quad \Delta H_2 = 240kJ$$

$$T_3 = 423K, \quad \Delta H_3 = -40kJ$$

A 10. ábráról nagyon jól kivehető, hogy a kémiai hőszivattyú gyakorlati kivitele legalább három probléma megoldását igényli:

1. szilárd-gáz reaktor kiképzése,
2. szilárd-gáz szeparátorok és hidraulikus zárok konstrukciója,
3. szilárd anyag szállítása a reaktorok között.

E problémák megoldása után a kémiai hőszivattyúk beépülhetnek kémiai technológiai hálózatokba zárt recirkulációs alrendszerként olyan esetekben, amelyekben *nagy hőmérsékletű* áramok közt vetődik fel a hőgazdálkodás igénye.

IRODALOM

- MAY, DROR and RUDD, D. F. : Chem. Eng. Sci. **31**, 59 (1976)
 FUJII, SH., et al : J. of Chem. Eng. of Japan. **10**, 224 (1977)
 LAUERHASS, L. N. – RUDD, D. F. : Chem. Eng. Sci. **36**, 803 (1981)

VII. A VAN DER WAALS-ÁLLAPOTEGYENLET

A van der Waals-állapotegyenlet [1] nyomásra explicit alakja:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}. \quad (1)$$

ahol

R az univerzális gázállandó,

T az abszolút hőmérséklet,

v a moláris térfogat,

b a limitáló térfogat,

a a vonzási paraméter.

A kompresszibilitási tényezőre explicit alak:

$$z = \frac{PV}{RT} = \frac{v}{v-b} - \frac{a}{RTv}, \quad (2)$$

a ϱ sűrűség bevezetésével:

$$z = \frac{1}{1-b\varrho} - \frac{a\varrho}{RT}. \quad (3)$$

A kompresszibilitási tényező viriál alakja:

$$z = 1 + \left(b - \frac{a}{RT}\right)\varrho + (b\varrho)^2 + (b\varrho)^3, \quad (4)$$

ahol

$$\left(b - \frac{a}{RT}\right) = B, \quad \text{a második viriál együttható.}$$

Ezek a van der Waals-egyenlet különböző alakjai. A kérdés az, hogy miképpen juthatunk el a van der Waals-egyenlethez?

Az egyenlet egyik modellje a kinetikus elméletből következik. Tekintsük referenciaként a tökéletes gázt. Ennek állapotegyenlete:

$$Pv = RT. \quad (5)$$

Ez az összefüggés térfogat nélküli, egymással kölcsönhatásban nem levő részecskékre vonatkozik, és úgy értendő, hogy P a mért nyomás és v egy mol gáz rendelkezésére álló geometriai térfogat. Ha tehát reális fluidumra alkalmazzuk, akkor eltérések jelentkeznek. A fluidum mérhető v moláris térfogata ugyanis nagyobb, mint a kiterjedés nélküli molekulák esetében, mégpedig annyival, amekkora térfogatot maguk a molekulák zárnak ki. Ha a molekulák saját térfogata v_m , akkor a kizárt térfogat: $4v_m$. Ez az összfüggés abból a feltevésből adódik, hogy a molekulák gömb alakúak és akkor két molekula középpontja legszorosabb illeszkedésben egy molekula átmérőre közelíti meg egymást. A tökéletes gáz állapotegyenlete a molekulakiterjedés figyelembevételével a következőképpen módosul:

$$P(v - b) = RT, \quad (6)$$

ahol a limitáló térfogat $b = 4v_m$

A fluidum molekulái ütköznek a nyomástartó edény falán és az impulzusváltozás a mért nyomás. A felülethez érő molekulák nem szimmetrikusan kiegyensúlyozott erőterben mozognak, mint a tömbfázisbeli molekulák, hiszen egyirányú vonzás lép fel a tömbfázis felé. A molekuláknak le kell győzniük ezt a vonzást, ami némi kinetikus energia veszteséggel jár, és ezért a mért nyomás kisebb a tömbfázis belsejében kialakulónál. Vagyis nyomáshiány lép fel, és ezért a referencia egyenletben $(P + \Delta P)$ korrigált értékkel kell számolni. A ΔP nyomáshiány mindenesetre arányos a felületbe csapódó molekulák számával, de arányos a tömbfázisban levő molekulák számával is, mert hiszen ezek vonzzák a becsapódó molekulákat. A nyomáshiány ezek szerint arányos a sűrűség négyzetével, $\Delta P = a\rho^2$, és akkor végül is kialakul a van der Waals-egyenlet:

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT. \quad (7)$$

Ez a levezetés a kinetikus elmélet gondolkodásmódján alapul. Most kíséreljünk meg egy termodinamikai megközelítéssel ugyanide eljutni.

A kiinduló termodinamikai összefüggés a következő:

$$P = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T. \quad (8)$$

Ez az összefüggés azt sugallja, hogy a külső, mért P nyomást formálisan bontsuk két részre. Az első tag a termikus nyomás:

$$P_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v, \quad (9)$$

a második tag a belső nyomás:

$$P_i = \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T. \quad (10)$$

Ezek szerint a külső, mért nyomás a termikus nyomás és a belső nyomás különbsége:

$$P = P_T - P_i. \quad (11)$$

A termikus nyomást tekintsük úgy, hogy azt a molekulák kemény ütközése hozza létre, a belső nyomás oka pedig az intermolekuláris vonzás. Gáz esetében a termikus nyomás dominál. Folyadékok esetében, mind a termikus, mind a belső nyomás eleendően nagy, úgyhogy a külső nyomás két nagy mennyiség relatíve kis különbségeként áll elő.

Elegendően kis nyomású gáz esetében jó közelítés a tökéletes gáz állapotegyenlete:

$$P_T = \frac{RT}{v}. \quad (12)$$

Mivel azonban v nem tarthat a zéróhoz mert jelentkezik a limitáló térfogat hatása, legegyszerűbb v helyettesítése $(v - b)$ kifejezéssel, ahol b valamiféle mértéke a molekulák kiterjedésének:

$$P_T = \frac{RT}{v - b}. \quad (13)$$

Azt mondtuk, hogy folyadékoknál a nyomás, a nagy termikus nyomás és a nagy belső nyomás kis különbségeként áll elő, vagyis a termikus nyomás és a belső nyomás ez esetben körülbelül egyenlő:

$$P_i \approx P_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \quad (14)$$

Kísérleti adatok azt mutatták, hogy a termikus nyomás koefficiens folyadékoknál bizonyos hőmérséklet fölött:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v = \frac{a}{Tv^2}, \quad (15)$$

amiből az következik, hogy

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \approx \frac{a}{v^2}. \quad (16)$$

Ezek szerint a külső nyomás, mint a termikus nyomás és a belső nyomás különbsége a van der Waals-egyenletet adja:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}, \quad (17)$$

amit ezúttal termodinamikai gondolatmenettel vezettünk le. A gondolatmenet termodinamikai jellegét nem befolyásolja az, hogy (15)-ben kísérleti adatokat is figyelembe vettünk.

Ugyancsak termodinamikai gondolatmenet a következő is. A következő összefüggésből indul ki:

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial v} \right)_T, \quad (18)$$

ahol a szabadenergia definíció szerint $F = U - TS$.

Tökéletes gáz esetében a belső energia csakis a hőmérséklettől, az entrópia azonban a hőmérséklettől és a térfogattól is függ:

$$U^{id} = f_1(T) \quad (19)$$

$$S^{id} = R \ln v + f_2(T). \quad (20)$$

Mi a helyzet reális fluidumnál? A belső energia nemcsak a hőmérséklettől, de a térfogattól is függ, ám végtelen moláris térfogatnál a fluidum átmegy tökéletes gázba. Ezért közelítően írhatjuk:

$$U = f_1(T) - \frac{a}{v}. \quad (21)$$

Az entrópia esetén tekintsük a logaritmus argumentumának a szabad térfogatot, hiszen a konfigurális változások a szabad térfogatban mennek végbe:

$$S = R \ln(v - b) + f_2(T). \quad (22)$$

Ha behelyettesítünk a szabadenergia definícióegyenletébe s azt a térfogat szerint deriváljuk, akkor a következőre jutunk:

$$P = -\frac{\partial F}{\partial v} = -\frac{a}{v^2} + \frac{RT}{v - b}, \quad (23)$$

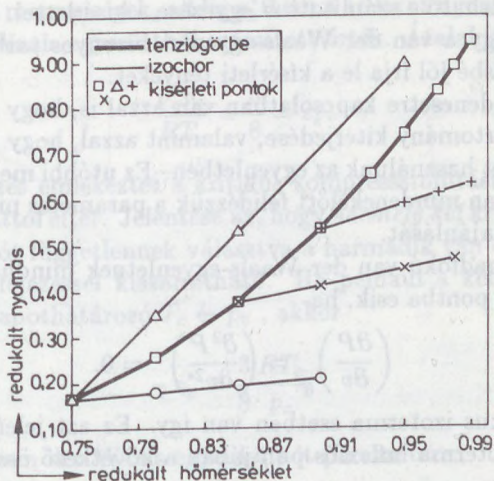
a jobb oldalon a van der Waals-egyenlet áll.

Akarmelyik eddigi megfontolást is tekintjük, mindegyik általános esetet konkretizálni kellett, hogy a van der Waals-egyenlet előbukkanjon. Konkretizálni, vagyis megalkotni egy modellt, amely a keresett egyenletre vezet. Hátra van azonban még az a kérdés, hogy milyen következménye van a van der Waals-egyenletnek, ha a kísérleti tényekkel szembesítjük? Két ilyen szembesítést mutatunk meg.

Az 1. ábrán megmutatjuk, hogy milyen izochorjai vannak a metánnak, vagyis $P - T$ síkban milyen görbék írják le a nyomás – hőmérséklet összefüggést térfogat paraméterrel. Az ábra azt mutatja, hogy a tenzió görbe mindkét oldalán egyenestől kissé elhajló görbékről van szó. Ha a van der Waals-egyenletet kétszer deriváljuk a hőmérséklet szerint, a következőkre jutunk:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v - b} \quad (24)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_v = 0. \quad (25)$$



1. ábra. A metán tenziógörbéje és a számított izochorok

Ez annyit jelent, hogy a van der Waals-egyenletet követő anyag izochorja tartozik egyenes lenni. Mint említettük a reális anyagok izochorái enyhén görbültek. Ezt az első szembesítést felfoghatjuk a van der Waals-egyenlet elmarasztaló kritikájának, de elismerésének is.

A második szembesítéskor megvizsgáljuk, hogy miképpen változik a hőmérséklettel a második viriál-együttható, a van der Waals-egyenlet, illetve a kísérlet szerint. Az utóbbi azt mutatja, hogy a második viriál-együttható kis hőmérsékleten negatív, értéke a hőmérséklet emelkedésével növekszik, eléri a zérót – ezt a hőmérsékletet nevezik Boyle-hőmérsékletnek – majd tovább növekszik és igen lapos maximumot ér el. Ezt követően csökken és egy pozitív értékhez tart. A második viriál-együttható mint korábban említettük:

$$B = b - \frac{a}{RT}, \quad (26)$$

és ez nem mutat maximumot, és vízszintes aszimptotája: b . A szembesítés arra vezet, hogy a Boyle-pont alatti és körüli hőmér-

sékleten várható a számított B egyezése a kísérlettel. Ismét arra jutunk, hogy a van der Waals-egyenlet bizonyos tartományban többé kevésbé jól írja le a kísérleti tényeket.

Ez mindenesetre kapcsolatban van azzal is, hogy mekkora a kísérleti tartomány kiterjedése, valamint azzal, hogy milyen paramétereket használunk az egyenletben. Ez utóbbi megjegyzéssel kapcsolatban mindenekelőtt felidézzük a paraméter megállapítás tankönyvi ajánlását.

A harmadfokú van der Waals-egyenletnek mindhárom megoldása egy pontba esik, ha

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_T = 0. \quad (27)$$

Ez a kritikus izoterma esetben van így. Ez azt jelenti, hogy a kritikus izoterma inflexiós pontjában a következő összefüggések mérvadóak:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{T_c, v_c} = \frac{-RT_c}{(v_c - b)^2} + \frac{2a}{v_c^3} = 0 \quad (28)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_{T_c, v_c} = \frac{2RT_c}{(v_c - b)^3} - \frac{6a}{v_c^4} = 0. \quad (29)$$

Ha ezt a kétismeretlenes egyenletrendszert a -ra és b -re megoldjuk, a következő kifejezésekre jutunk:

$$a = \frac{9}{8}RT_c v_c \quad (30)$$

$$b = \frac{v_c}{3}. \quad (31)$$

Az így kapott paramétereket visszahelyettesítve a van der Waals-egyenletbe és a kritikus izotermára alkalmazva azt kapjuk, hogy az egyenlet gyöke, vagyis az inflexiós pont abszcisszája v_c , a kritikus térfogat, ordinátája azonban nem p_c , a kritikus nyomás, hanem egy attól eltérő, annál nagyobb érték:

$$p_c^* = \frac{3RT_c}{2v_c} - \frac{9RT_c}{8v_c}. \quad (32)$$

Figyelmeztetünk arra, hogy míg T és v az egyenlettől függetlenül

mért fizikai mennyiségek, addig p_c^* nem a kritikus nyomás, hanem a van der Waals-egyenletből számított érték. Átalakítva (32)-t:

$$\frac{p_c^* v_c}{RT_c} = \frac{3}{8} = z_c^*. \quad (33)$$

Ez a kifejezés emlékeztet a kritikus kompresszibilitási tényezőre ugyan, de attól eltér. Jelentése az, hogy *bármely két* kritikus állapothatározót függetlennek választva a harmadik van der Waals-értéke e kifejezéssel kiszámítható. Ha például a két független kritikus állapothatározó T_c és p_c , akkor

$$v_c^* = \frac{3}{8} \frac{RT_c}{p_c}, \quad (34)$$

és akkor a van der Waals-egyenlet két paramétere:

$$a = \frac{9RT_c}{8} \frac{3RT_c}{8p_c} = \frac{27}{64} \frac{(RT_c)^2}{p_c} \quad (35)$$

$$b = \frac{1}{3} \frac{3}{8} \frac{RT_c}{p_c} = \frac{1}{8} \frac{RT_c}{p_c}. \quad (36)$$

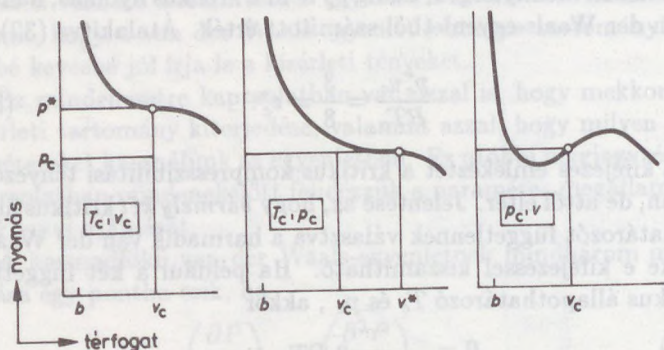
Ahol

$\frac{(RT_c)^2}{p_c}$ tört hordozza az a paraméter dimenzióját,

$\frac{RT_c}{p_c}$ tört a b paraméter dimenzióját,

$a_c = \frac{27}{64}$ illetve $b_c = \frac{1}{8}$ a van der Waals-egyenletre jellemző dimenziómentes előszorzók.

Ezekkel a paraméterekkel számítva a kritikus izotermát, azt kapjuk, hogy az inflexiós pont ordinátája ezúttal p_c , a kritikus nyomás, ellenben abszcisszája nem a v_c kritikus térfogat, hanem egy annál nagyobb v_c^* érték. A 2. ábrán megmutatjuk a három lehetséges kritikus izoterma egymáshoz viszonyított helyzetét.



2. ábra. Három lehetséges kritikus izoterma lefutás van der Waals szerint, a kritikus pontra vonatkozó két-két kikötésnek megfelelően

Ha tehát azt akarjuk, hogy a kritikus izoterma keresztülmenjen a kritikus ponton, más szóval azt, hogy a kritikus pont környezetében jól írja le a kísérleti tényeket, akkor a kritikus izotermát el kell tolni egy c értékkel, amennyivel az inflexiós pont a kritikus ponthoz képest el van csúszva: $c = v_c^* - v_c$.

$$p_c = \frac{RT_c}{v - b + c} - \frac{a}{(v + c)^2} \quad (37)$$

Ez a lineáris transzformáció megjavítja a kritikus izoterma viselkedését. Mindenesetre ez a manipuláció egy harmadik paraméter bevezetését jelenti az állapotegyenletbe.

Ám nem csak a kritikus pont közelében levő állapotokra adódik PvT számítási feladat. Ha arra a tartományra, amelyre kísérleti adatok állnak rendelkezésre a van der Waals-egyenletet akarjuk az állapotfelület leírására használni, akkor MÓRITZ szerint ebben az állandók célszerűen megválasztott értékét kell alkalmazni [2], vagyis a és b olyan értékét keressük, amelyekre a következő függvény értéke minimális:

$$S = \sum_i \left[\left(P + \frac{a}{v_i^2} \right) (v_i - b) - RT_i^2 \right]. \quad (38)$$

Az összegezést valamennyi i mérési pontra el kell végezni. Az így kapott a és b természetesen eltér a kritikus paraméterekből számítottól, amit azzal juttatunk kifejezésre, hogy a két dimenziómentes előszorzó eltér a (35) és (36) egyenletben szereplő a_c és b_c értéktől.

IRODALOM

- [1] VAN DER WAALS : Nobel Lectures in Physics, 1, 254 Elsevier, Amsterdam (1967)
- [2] MÓRITZ P. : Számítástechnikai módszerek fázisegyensúlyok és kémiai egyensúlyok vizsgálatára. Akadémiai Kiadó, Budapest 1978

VIII. KÖBÖS ÁLLAPOTEGYENLET-CSALÁDOK

Egyensúlyi termodinamikai test Gibbs-féle F_G szabadsági foka:

$$F_G = k + 2 - \phi = 1 + 2 - 1 = 2, \quad (1)$$

ahol k a komponensek száma, ϕ a koexistáló fázisok száma.

Ez annyit tesz, hogy egy test intenzív változói közül homogén fázisban kettőnek az értéke állítható be, az összes többi értéke ezáltal meghatározottá válik. Ez azt is jelenti, hogy a P, v, T koordináta-rendszerben e változók egy felületet feszítenek ki és ezt közelítjük valamilyen állapotegyenlettel.

Állapotegyenletnek nevezzük egykomponensű test intenzív változói közötti (2) összefüggést:

$$f(P, T, v; \pi) = 0. \quad (2)$$

Ebben f alkalmas függvényalakot, P a nyomást, T a hőmérsékletet, π pedig egy paraméter vektort jelent. A paraméter vektor elemei: $\mathbf{R}$ univerzális gázállandó, valamint a, b, c állapotegyenlet paraméterek. Ebben a dolgozatban v -ben harmadfokú f függvényekkel fogunk foglalkozni, vagyis köbös állapotegyenletekkel. Tudománytörténetileg ezek között a legrégebbi a van der Waals-állapotegyenlet [1].

1. A VAN DER WAALS-ÁLLAPOTEGYENLET

Az egyenlet P -re explicit alakja:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}. \quad (3)$$

Ez az egyenlet a következő fizikai modellből következik: a fluidum részecskéi 1. rugalmas gömbök, 2. közöttük vonzó-taszító

erők működnek. Konstans T hőmérsékleten a valóságot a $P - v - T$ felületből kimetszett $P - v$ görbe írja le. Ezt közelítjük a (3) állapotegyenlettel, amelyet *izotermának* fogunk nevezni. Azért beszélünk közelítésről, mert a van der Waals-egyenlet a valóságnak csupán közelítő leírása.

A (3) egyenletben:

a a vonzási paraméter,

b a limitáló térfogat: egy mol anyag térfogata a molekulák legszorosabb illeszkedésekor,

v a moláris térfogat.

Tekintsük át a van der Waals-egyenlet (3)-tól eltérő különböző alakjait!

A van der Waals-izoterma kanonikus alakja:

$$v^3 - \left(b - \frac{RT}{P}\right)v^2 + \frac{a}{P}v - \frac{ab}{P} = 0. \quad (4)$$

Ennek a harmadfokú egyenletnek három gyöke van és írható gyöktényezős alakban is:

$$(v - v_1)(v - v_2)(v - v_3) = 0. \quad (5)$$

A van der Waals-egyenlet dimenzió nélküli alakja:

$$\left(P + \frac{3}{v_r^2}\right)(3v_r - 1) = 8T_r, \quad (6)$$

ahol r a redukált változó indexe.

Kifejezhetjük az egyenletből a z kompresszibilitási tényezőt is:

$$z = \frac{Pv}{RT} = \frac{v}{v - b} - \frac{a}{RTv}. \quad (7)$$

A kompresszibilitási tényező viriálalakja:

$$z = 1 + \frac{\left(b - \frac{a}{RT}\right)}{v} + \left(\frac{b}{v}\right)^2 + \left(\frac{b}{v}\right)^3, \quad (8)$$

ahol $\left(b - \frac{a}{RT}\right)$ a második viriál-együttható.

Ezeket a formulákat használjuk az izoterma leírására feltéve, hogy ismerjük az állapotegyenlet paramétereit. Ha nem, akkor a fordított feladatról van szó, vagyis arról, hogy kísérleti adatokból számítsuk ki az egyenlet paramétereit. A van der Waals-egyenlet a, b, R paramétereinek számítására két különböző út kínálkozik:

- a rendelkezésre álló valamennyi kísérleti $P - v - T$ adat feldolgozása alkalmas statisztikus paraméter becslő eljárással,
- három kísérleti pont $P - v - T$ adatainak feldolgozása, (1) segítségével a három ismeretlent (a, b, R) tartalmazó háromegyenletes egyenletrendszer megoldásával.

A van der Waals-egyenlet az első módszerrel kapott paraméterekkel jó interpolációs formula a kísérleti adatok $P - v - T$ intervallumában. Az inflexiós pont (az *izotermán*) és a kritikus pont (a $P - v$ görbén) nem esik egybe.

A másik módszer mögött az a feltevés van, hogy a van der Waals-egyenletre vezető fizikai modell hű tükre a valóságnak. Vagyis, hogy bármely három kísérleti pont feldolgozása ugyanarra az eredményre vezet, és több mint három kísérleti pont feldolgozása *redundáns*. Ha ez így áll, akkor azonos megoldást szolgáltat az az egyenletrendszer is, amelyet egyetlen kísérleti pontra írunk fel és amely a nyomásra explicit van der Waals-egyenleten kívül még a nyomás térfogat szerinti első és második differenciálhányadosának egyenletét is tartalmazza. Ennek akkor van gyakorlati jelentősége, ha a v kísérleti pontban ismerjük a két differenciálhányados értékét is.

Írjuk fel a van der Waals-izoterma v térfogat szerint rendezett (4) alakját a T_c kritikus hőmérsékletre és P_c kritikus nyomásra:

$$v_0^3 - \left(b + \frac{RT_c}{P_c}\right) v_0^2 + \left(\frac{a}{P_c}\right) v_0 + \frac{ab}{P_c} = 0. \quad (9)$$

Itt v_0 a kritikus izoterma inflexiós pontjához tartozó térfogat. Ezt felhasználva (5) gyöktényezőző alak a következőképpen alakul:

$$(v - v_0^3) = v^3 - 3v_0v^2 + 3v_0^2v - v_0^3 = 0. \quad (10)$$

A két utóbbi egyenlet együtthatóinak összehasonlítása a következő Vieta-féle összefüggésekre vezet:

$$3v_0 = \left(b + \frac{RT_c}{P_c}\right) \quad (11)$$

$$3v_0^2 = \frac{a}{P_c} \quad (12)$$

$$v_0^3 = \frac{ab}{P_c} \quad (13)$$

Ez utóbbi egyenlet kifejezi, hogy a van der Waals-egyenlet paraméterei nem függetlenek. Ha mármost felvesszük, hogy T_c és P_c a fizikailag értelmezett kritikus hőmérséklet és kritikus nyomás, akkor az utóbbi három összefüggésben összesen négy ismeretlen szerepel v_0, a, b és R . Azt kell eldöntenünk, hogy a négy ismeretlen közül melyik értékét vesszük fel, hogy a másik háromét az egyenletrendszerből kiszámíthassuk. Mivel célunk a és b számítása, két lehetőségünk van, vagy v_0 értékét vesszük fel, vagy pedig R értékét. Itt v_0 a kritikus izoterma egyenlet gyöke és ha ezt vesszük fel, kifejezhetjük a paramétereket. Arra jutunk:

$$a = \frac{27}{64} \frac{RT_c^2}{P_c} \quad (14)$$

$$b = \frac{1}{8} \frac{RT_c}{P_c} \quad (15)$$

$$R = \frac{8}{3} \frac{v_0 P_c}{T_c} \quad (16)$$

Ebből rögtön következik, hogy

$$\frac{v_0 P_c}{RT_c} = \frac{3}{8} \quad (17)$$

Azonosítsuk ez utóbbi egyenletben a kritikus izoterma v_0 gyökét, a v_c kritikus térfogattal, amely individuális anyagi állandó. Ez az azonosítás persze azon a feltevésen alapul, hogy a van der Waals-egyenlet hű leírása a valóságnak. Ez esetben

$$R = \frac{8}{3} \frac{v_c P_c}{T_c}, \quad (18)$$

és ez azt jelenti, hogy az izoterma átmegy a kritikus ponton. Ennek az az ára, hogy $\mathbf{R}$ az adott kémiai egyedre jellemző értéket vesz fel; éppen olyan individuális anyagi állandó, mint a és b , tehát nem azonos R univerzális gázállandóval, ami az eredeti fizikai modellből következik. Csakhogy $\mathbf{R}$ paramétert nem szokás individuális állandónak tekinteni. Állítsuk egymás mellé a következő két törtet:

$$(17) \quad \frac{P_c v_0}{\mathbf{R} T_c} = \frac{3}{8}$$

$$(19) \quad \frac{P_c v_c}{R T_c} \equiv z_c$$

A bal oldali törtben $\mathbf{R}$ individuális paraméter áll, a jobb oldali-ban R univerzális gázállandó és most már szó sincs arról, hogy ez a tört $3/8$ -dal egyenlő. Ez a tört definíció szerint a z_c kompresszibilitási paraméter, individuális anyagi állandó. Keresve kell keresni az olyan anyagot, amelynek $P - v - T$ tulajdonságai tényleg jól írhatók le a van der Waals-egyenlettel.)

A helyzet tehát elég bizarr. Ha ugyanis a paraméterekre levezetett összefüggésekbe R univerzális gázállandót helyettesítjük és ezekkel számolunk a (3) van der Waals-egyenletben, akkor ennek az a következménye, hogy a kritikus izoterma elcsúszik a kritikus $P - v$ görbétől és inflexiós pontja nem a (P_c, v_c) pontban hanem a (P_0, v_c) vagy (P_c, v_0) pontban lesz. Előző esetben az inflexiós pont abszcisszája a v_c , ordinátája pedig P_0 lesz és $P_0 > P_c$ nevezetesen:

$$(20) \quad P_0 = \frac{3RT_c}{2v_c} - \frac{9\mathbf{R}T_c}{8v_c}.$$

A második esetben az ordináta P_c kritikus nyomás, az abszcissza a v_0 referenciatérfogat és $v_0 > v_c$, mégpedig:

$$(21) \quad v_0 = \frac{3}{8} \frac{RT_c}{P_c}.$$

A v_0 referenciatérfogattal számolt z_0 fiktív kompresszibilitási paraméter definíció szerint:

$$(22) \quad z_0 = \frac{p_c v_0}{\mathbf{R} T_c}.$$

Ezt a dimenziómentes mennyiséget jobban használja a gyakorlat, mint a v_0 referenciatérfogatot. A z_0 fiktív kompresszibilitási paraméter behelyettesítésével a van der Waals-egyenlet két paraméterére a következő összfüggést kapjuk:

$$a = 3z_0^2 \frac{R^2 T_c^2}{p_c} \quad (23)$$

$$b = \frac{z_0}{3} \frac{RT_c}{p_c}. \quad (24)$$

A v_0 referenciatérfogat, illetve a z_0 fiktív kompresszibilitási paraméter bevezetése az egyenletbe azzal jár, hogy az eredeti van der Waals-egyenlet paramétereinek anyagfüggetlen, dimenzió nélküli előszorzói vagyis (15), illetve (16) egyenlet szerinti 27/64 és 1/8 helyén z_0 -tól függő a_c és b_c anyagjellemző (molekulanagyság, molekula alak, polaritás) előszorzók jelennek meg:

$$a = a_c \frac{R^2 T_c^2}{p_c} \quad (25)$$

$$b = b_c \frac{RT_c}{p_c}. \quad (26)$$

Az anyagi minőségtől függő előszorzók bevezetése azt a célt szolgálja, hogy a kritikus *izotermát* közelítsük a kritikus $P - v$ görbéhez. Valójában a paraméterek nemcsak az anyagi minőségtől hanem a hőmérséklettől is függenek.

Ha ugyanis valamely kémiai egyed esetében a kritikus $P - v$ görbén kívül még más hőmérsékletek $P - v$ görbéire külön-külön is végzünk illesztést, az derül ki, hogy mindkét előszorzó értéke, de kiváltképp az a_c értéke erősen függ a hőmérséklettől.

Ezek a tapasztalatok vezetnek a következő kérdésekre:

1. Vajon nem javítható-e a kritikus izoterma illeszkedése a kritikus $P - v$ görbéhez az állapotegyenlet alakjának megváltoztatásával?

2. Vajon nem javítható-e az illeszkedés tetszés szerinti izotermán hőmérsékletfüggő paraméter(ek) bevezetésével?

3. Vajon minden kémiai individuumra egyedileg kell-e az optimális előszorzókat meghatározni? Nem lehetséges-e ezek predikciója könnyen hozzáférhető individuális anyagi tulajdonságokból?

Mindhárom kérdésre igenlő választ adunk, ám a vizsgálódás körét leszűkítjük.

1. Csak olyan köbös állapotegyenletekkel foglalkozunk, amelyek a van der Waals-egyenlet vonzási tagjának módosításával álltak elő.

2. Csak olyan esetekkel foglalkozunk, amelyek csakis az attrakciós tag a paraméterének hőmérséklet szerinti módosítását irányozzák elő.

3. Csak olyan predikciós megoldásokkal foglalkozunk, amelyek az anyagi minőség jellemzésére a kritikus sűrűséget vagy a z_c kritikus kompresszibilitási paramétert, vagy az ω acentricitási tényezőt veszik figyelembe.

2. ÚJABB KÖBÖS ÁLLAPOTEGYENLETEK

A köbös állapotegyenletek közül azokkal fogunk foglalkozni, amelyek az izoterma alakját a van der Waals-izotermához képest módosítják és a következő generáló képlettel állíthatók elő:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a[T]}{v^2 + \delta v + \epsilon}. \quad (27)$$

Itt R az univerzális gázállandó,

$a[T]$ az izoterma paraméter,

b hőmérsékletre invariáns állapotegyenlet paraméter, amit az előzőekben limitáló térfogatnak neveztünk,

δ , ϵ a generáló formulát konkretizáló változó.

Az állapotegyenlet paramétereiről előljáróban annyit, hogy azokat a (25), (26) egyenletekhez hasonlóan a következő szerkezetben fogjuk használni:

$$a[T] = a_c \alpha[T] \frac{(RT_c)^2}{P_c} \quad (28)$$

$$b = b_c \frac{RT_c}{P_c} \quad (29)$$

$$c = \gamma b. \quad (30)$$

Ezekben az összefüggésekben a c alsó index a kritikus izotermára utal,

a_c, b_c, γ , és $\alpha[T]$ dimenziómentes,

$\frac{(RT_c)^2}{P_c}$ az a paraméter mértékegységét hordozza,

$\frac{RT_c}{P_c}$ a szorzat b mértékegységét hordozza.

Még annyit kell megemlíteni, hogy a generáló paraméterek közül δ [térfogat], ε pedig [térfogat]² dimenziójú.

A harmadfokú állapotegyenletek kanonikus alakja a következő:

$$v^3 + \left(\delta - b - \frac{RT}{P} \right) v^2 + \left(\varepsilon - \delta b - \frac{RT\delta}{P} + \frac{a[T]}{P} \right) v - \left(b\varepsilon + \frac{RT\varepsilon}{P} + \frac{a[T]b}{P} \right) = 0. \quad (31)$$

A generáló képlet a $z = \frac{PV}{RT}$ kompresszibilitási tényező bevezetésével átírható a következő alakba:

$$z - 1 = \frac{b}{v - b} - \frac{a[T]v}{RT(v^2 + \delta v + \varepsilon)}. \quad (32)$$

A kompresszibilitási tényező viriálalakban:

$$z = 1 + \frac{b - \frac{a[T]}{RT}}{v} + \frac{b^2 + a[T] \frac{\delta}{RT}}{v^2} + \frac{b^3 + a[T] \frac{(\varepsilon - \delta^2)}{RT}}{v^3}. \quad (33)$$

A generáló egyenlet z -ben is harmadfokú, mely az alábbiak szerint néz ki:

$$\begin{aligned} z^3 + \left(\frac{\delta}{RT}P - b\frac{P}{RT} - 1 \right) z^2 + \\ + \left(\frac{\varepsilon}{RT}P^2 - \frac{\varepsilon b}{RT}P - \frac{\delta P}{RT} + AB \right) z \\ - \frac{B\varepsilon}{(RT)^2}P^3 + \left(\frac{\varepsilon p}{RT} \right)^2 P^2 + ABP = 0, \end{aligned} \quad (34)$$

ahol

$$A = \frac{aP}{R^2T^2}, \quad B = \frac{bP}{RT}.$$

Nem nehéz ellenőrizni, hogy az itt bemutatásra került (26)-(34) formulák, $\delta = 0$ és $\varepsilon = 0$ helyettesítéssel, a van der Waals-egyenlet rendre megfelelő speciális alakját veszik fel.

Azokat az eseteket fogjuk tárgyalni, amelyek az 1. táblázatban szerepelnek.

A szakirodalomban az állapotegyenleteket szerzőjükről nevezik el és idézik. Rendszerint szerzőpárosról van szó. Fenti táblázatban a név oszlopban a szerzők nevének kezdőbetűje szerepel. Az eredeti publikációkban nemcsak az egyenlet alakjáról van szó, hanem egyébről is, elsősorban az egyenlet paramétereinek meghatározásáról és predikciójáról, valamint az $a[T]$ függvényről.

Éppen ezért ideje most már az állapotegyenlet paramétereinek meghatározásával foglalkozni. Evégre mindenekelőtt a kritikus izotermát kell szemügyre venni.

3. A KRITIKUS IZOTERMA ÉS AZ ÁLLAPOTEGYENLET PARAMÉTEREI

A kritikus izoterma a nagy nyomású tartományban a b limitáló térfogathoz, a kis nyomású tartományban a T_c hőmérsékletű tökéletes gáz izotermájához konvergál. Vízszintes inflexiója

1. táblázat
Köbös állapotegyenletek

szerző(k)	jel	δ	ε	állapotegyenlet
VAN DER WAALS [1]	vdW	0	0	$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$
REDLICH – KWONG [2]	R-K	b	0	$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a[T]}{v(v+b)}$
PENG – ROBINSON [3]	P-R	$2b$	$-b^2$	$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a[T]}{v(v+b)+b(v-b)}$
HORVÁTH – LIN [4]	H-L	γb	0	$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a[T]}{v(v+c)}$
TEJA – PATEL [5]	T-P	$(1+\gamma)b$	$-\gamma b^2$	$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a[T]}{v(v+b)+c(v-b)}$
HARMENS – KNAPP [6]	H-K	nb	$-(n-1)b^2$	$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a[T]}{v^2 + nbv - (n-1)b^2}$
SCHMIDT – WENZEL [7]	S-W	nb	wb^2	$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a[T]}{v^2 + nbv + wb^2}$

a (P_c, v_0) pontban van. A v_0 referenciatérfogat nagysága a választott állapotegyenlettől függ. Evégre az 1. táblázatban felsorolt állapotegyenletek összehasonlítására úgy járunk el, hogy minden konkrét esetben (vagyis δ és ε behelyettesítése után) a Vieta-féle összefüggésekből kiküszöböljük az RT/P paraméteregyüttest és az a_c állapotegyenlet paramétert. Így egyetlen egyenlet marad, amely most már csupán b ismeretlen paramétert és az egyenlet v_0 gyökét tartalmazza. A kiküszöbölésre példaként az R-K egyenlet kezelését mutatjuk meg, ahol $\delta = b, \varepsilon = 0$. Ezek behelyettesítésével (27) generáló képletből a Vieta-összefüggések a következőképpen alakulnak:

$$v_0^3 = -\frac{ab}{P_c} \quad (35)$$

$$3v_0^2 = \frac{a}{P_c} - \frac{RT_c}{P_c}b - b^2 \quad (36)$$

$$-3v_0 = -\frac{RT_c}{P_c}. \quad (37)$$

A másodikat b - vel, a harmadikat b^2 - tel szorozva és a három egyenletet összeadva, majd figyelembe véve, hogy a bal oldalak összege zérus, végül is a következőre jutunk:

$$b^3 + 3v_0b^2 + 3v_0^2b - v_0^3 = 0. \quad (38)$$

Most osszuk végig az egyenletet v_0^3 - bel és vezessük be a b_r redukált limitáló térfogatot:

$$b_r \equiv \left(\frac{b}{v_0} \right). \quad (39)$$

(38) egyenletünkéből (39) felhasználásával a következő összefüggésre jutunk:

$$b_r^3 + 3b_r^2 + 3b_r - 1 = 0. \quad (40)$$

Ez a redukált limitáló térfogat egyenlete.

Hasonló számításmenettel dolgozzuk fel az 1. táblázat többi állapotegyenletét is. Az eredményeket a 2. táblázatban foglaljuk össze. A táblázat "egyenletek" oszlopából látható, hogy adott b paraméter esetén a v_0 referenciatérfogot csakis az "egyenlet" alakjától függ. Az adott harmadfokú egyenlet megoldása adja v_0 gyököt. b és v_0 ismeretében (28) és (29) segítségével a_c és b_c dimenzió nélküli előszorzó kiszámítható.

2. táblázat
A redukált limitáló térfogat egyenletei

jel	γ	ε	"egyenletek"
-----	----------	---------------	--------------

Két paraméteres állapotegyenletek

vdW	0	0	$+ 3v_0b^2 + 3v_0^2b - v_0^3 = 0$
R-K	b	0	$b^3 + 3v_0b^2 + 3v_0^2b - v_0^3 = 0$
P-R	$2b$	$-b^2$	$3b^3 + 3v_0b^2 + 3v_0^2b - v_0^3 = 0$

Három paraméteres állapotegyenletek

H-L	γb	0	$\gamma b^3 + 3v_0\gamma b^2 + 3v_0^2b - v_0^3 = 0$
P-T	$(1 + \gamma)b$	$-\gamma b$	$(1 + 2\gamma)b^3 + 3v_0b^2 + 3v_0^2b - v_0^3 = 0$
H-K	nb	$-(n-1)b$	$(2n-1)b^3 + 3v_0b^2 + 3v_0^2b - v_0^3 = 0$
S-W	nb	wb	$(2n-1)b^3 + 3v_0b^2 + 3v_0^2b - v_0^3 =$ $R T_c (1 - n - w)b^2$

A 2. táblázat 1., 2. és 3. sorában található kétparaméteres egyenletekre az jellemző, hogy az a_c és b_c dimenzió nélküli előszorzó az anyagi minőségtől független és csak az állapotegyenletre jellemző állandó:

jel	γ	ε	a_c	b_c
vdW	0	0	0,421875	0,125
R-K	b	0	0,42747	0,08664
P-R	$2b^2$	$-b$	0,457235	0,077796

3.1. A HORVÁTH-LIN ÁLLAPOTEGYENLET-CSALÁD

Az 2. táblázat 1., 2. és 4. sorában található egyenletnek közös jellemzője, hogy $\varepsilon = 0$. A három egyenletet a γ dimenzió nélküli előszorzó köti össze, nevezetesen $\gamma = 0$ eset a vdW, míg a $\gamma = 1$ az R-K, míg a H-L esetben γ előszorzó az anyagi minőségtől függő értéket vesz fel. Ha az anyagi minőséget z_c kompresszibilitási paraméterrel jellemezzük és a H-L egyenletet z_c sorozatára oldjuk meg, akkor γ dimenzió nélküli előszorzóra a következő korrelációs formulát kapjuk:

$$\gamma = \frac{1}{30} z_c^{4,72}. \quad (41)$$

A H-L állapotegyenlet ezek szerint a vdW és a R-K esetet is magába foglalja és a nem-negatív γ folytonosan változva egy *állapotegyenlet-családot* generál. A γ előszorzó egy adott értékéhez a_c és b_c dimenzió nélküli előszorzó meghatározott értéke tartozik. A 3. táblázatban megadjuk azt a számításmenetet, amely elvezet az ismeretlen a_c és b_c előszorzókhoz a z_c kritikus kompresszibilitási paraméterből kiindulva.

3. táblázat
Az előszorzók számítása

jel	δ	ε	a_c	b_c	γ
vdW	0	0	0,42747	0,08664	0
R-K	b	0	0,457235	0,077796	1
H-L	γb	0			$\frac{1}{30} z_c^{4,72}$

$$\frac{1}{b_r} = 1 + (\gamma + 1)^{\frac{1}{3}} + (\gamma + 1)^{\frac{2}{3}}$$

$$A = 1 - 2b_r - \gamma b_r^2$$

$$B = (2 + \gamma) + (2 + 4\gamma)b_r + (\gamma + 2\gamma^2)b_r^2$$

$$a = \frac{(1 + \gamma b_r)^2 A}{(1 - b_r)^4 (2 + \gamma b_r)^2}$$

$$b_c = \frac{A}{B}$$

3.2. A SCHMIDT-WENZEL ÁLLAPOTEGYENLET-CSALÁD

Térjünk át most azokra az esetekre, amelyekben ϵ nem egyenlő zéróval. Mindenekelőtt meg akarjuk mutatni, hogy a 2. táblázatban szereplő P-R, T-J, H-K és S-W ugyancsak egy családot alkot. Először a 2. táblázat legutolsó S-W egyenletével fogunk foglalkozni, mert úgy tűnik első látásra, hogy ez négyparaméteres egyenlet. Kőbös állapotegyenletnek azonban legfeljebb három paramétere lehet, tehát a és b mellett n és w nem lehet független, vagyis még egy összefüggésnek kell léteznie, ami kapcsolatot teremt n és w között. Figyeljük meg az utolsó egyenletet: ennek jobb oldalán nem zéró áll, hanem $RT_c(1-n-w)b_c^2$ és ez csak akkor lehet zéró, ha a zárójelben levő kifejezés az, vagyis a keresett összefüggés, mely n és w között kényszer kapcsolatot hoz létre:

$$1 = n + w. \quad (42)$$

A két látszólagos paraméter közül az egyik kiküszöbölhető. A 2. táblázat utolsó S-W egyenlete ezek szerint a következőképpen fest:

$$(2n-1)b^3 + 3v_0b^2 + 3v_0^2b - v_0^3 = 0. \quad (43)$$

Ez az egyenlet

$n = 1$ esetben az R-K egyenletbe,

$n = 2$ esetben a P-R egyenletbe,

$n = 3$ esetben a H-K egyenletbe megy át, egyébként

pedig n adjusztálható paraméter bármely értékének egy állapotegyenlet felel meg.

Ezek szerint az n nem-negatív paraméter zéró és valamilyen pozitív érték felé növekedve, egy *állapotegyenlet-családot* generál.

A 2. táblázatban szereplő kőbös egyenletek egyetlen dimenzió nélküli jellemzője $b_r = b/v_0$, a redukált limitáló térfogat. Ez a változó jellemző a kritikus izoterma menetére is.

A b_r hányados b számlálójának nagysága elég jól becsülhető mérési adatokból és lehet azt mondani, hogy b limitáló térfogat jó közelítéssel a normál forrponi moláris térfogattal egyenlő.

Ezt a moltérfogatot egyébként, jól becsülhetjük a Rackett-képlettel. A képlet egyedi anyagi állandóként a z_c kompresszibilitási paramétert tartalmazza.

$$v = v_c z_c^{(1-T_r)^{0,2857}} \quad (44)$$

A b_r redukált limitáló térfogat az apoláros anyagok körében vagy a z_c kompresszibilitási paraméterrel vagy az ω acentricitási tényezővel hozható korrelációba. Meg lehet tenni azt is, hogy b_r vs z_0 fiktív kompresszibilitási paraméter közötti összefüggést dolgozzák ki, ami persze azt jelenti, hogy adott anyagra ez utóbbit ismerik. Más szerzők a z_0 fiktív kompresszibilitási paraméter és a z_c kompresszibilitási paraméter között állítanak fel regressziós összefüggést, amely ismét állapotegyenlet-specifikus.

Minden egyes állapotegyenlethez a 4. táblázatban megadjuk ezeket a kiegészítő, predikcióra szolgáló összefüggéseket. Meg kell jegyeznünk, hogy ezek kiválasztásában a szerzők részéről az egyéni ízlés játszott a szerepet, nem pedig valami mélyebb természeti összefüggés. Ezért a 4. táblázat nem kétdimenziós, hanem a megadott egyenletek paraméterei számítására szolgáló képletgyűjtemény.

4. táblázat

Állapotegyenlet paraméterek számítása

Peng – Robinson - állapotegyenlet

$$\begin{aligned} \delta &= 2b \\ \epsilon &= -b^2 \\ a_c &= 0,457235 \\ b_c &= 0,077796 \end{aligned}$$

Harmens - Knapp - állapotegyenlet

$$\delta = nb$$

$$\varepsilon = -(n-1)b^2$$

$$z_0 = 0,3211 - 0,080\omega + 0,0384\omega^2$$

$$b_r = 0,10770 + 0,76405z_0 - 1,24282z_0^2 + 0,96210z_0^3$$

$$a_c = 1 - 3z_0 + 3z_0^2 + b_r z_0(3 - 6z_0 + b_r z_0)$$

$$b_c = b_r z_0$$

$$n = 1 + \frac{1 - 3z_0}{b_r z_0}$$

Teja - Patel - állapotegyenlet

$$\delta = (1 + \gamma)b$$

$$\varepsilon = -\gamma b$$

$$z_0 = 0,329032 - 0,076799\omega + 0,0211947\omega^2$$

$$b_r = 0,32429z_0 - 0,022005$$

$$b_c = b_r z_0$$

$$a_c = 3z_0^2 + 3(1 - 2z_0)b_c + b_c^2 + (1 - 3z_0)$$

$$c = 1 - 3z_0$$

Schmidt - Wenzel - állapotegyenlet

$$\delta = nb$$

$$\varepsilon = \omega b^2$$

$$b_r = 0,25989 - 0,0217\omega + 0,00375\omega^2$$

$$z_0 = \frac{1}{3}(1 + b_r \omega)$$

$$a_c = (1 - z_0(1 - b_r))^3$$

$$b_c = b_r z_0$$

$$n = 1 + 3\omega$$

$$w = -3\omega$$

4. A HŐMÉRSÉKLET HATÁSA AZ IZOTERMA PARAMÉTERRE

Térjünk el a kritikus $P - v$ görbétől és a kritikus *izotermától*. Vizsgáljuk meg miképpen javítható valamely T hőmérsékleten a már kiválasztott állapotegyenlet *izotermájának* közelítése az aktuális $P - v$ görbéhez.

4.1. A KRITIKUS HŐMÉRSÉKLET ALATTI TARTOMÁNY

Kikötjük, hogy evégre csakis az $a[T]$ izoterma paraméter értéke változtatható az állapotegyenletben, b_c a hőmérsékletre invariáns. Ez annyit tesz, hogy az izoterma paramétert a következő alakban fejezzük ki:

$$a[T] = a_c \alpha[T_r, m] \frac{R^2 T_c^2}{P_c}. \quad (45)$$

Itt

a_c a dimenzió nélküli hőmérséklet-független előszorzó,

$\alpha[T_r, m]$ dimenzió nélküli korrigáló tényező,

m individuális anyagi jellemző,

a harmadik tényező hordozza az izoterma paraméter dimenzióját.

A dimenzió nélküli korrigáló tényező függvény alakjára számos ajánlás található. Az első javaslat WILSONtól [8] származik:

$$\alpha[T_r, m] = \left[1 + m \left(\frac{1}{T_r} - 1 \right) \right] T_r. \quad (46)$$

Említettük, hogy m individuális anyagi állandó, amelynek értéke a kiválasztott állapotegyenlettől is függ. A félreértések elkerülése

végezt kettős indexszel kellene ellátni, az egyik az állapotegyenletre, a másik WILSONra utal. Hiszen egy másik javaslat szerint, amely SOAVE-tól [9] származik a korrigáló tényező függvény alakja :

$$\alpha[T_r, m] = (1 + m(1 - T_r^{0,5}))^2. \quad (47)$$

Ebben m paraméter más jelent, mint az előbbi (46) Wilson-egyenletben. (47) mind a Horváth-Lin, mind a Schmidt-Wenzel állapotegyenlet-családban használható, megfelelő m paraméterrel.

SOAVE eredeti javaslata szerint az R-K állapotegyenletben kell (47) korrigáló függvényt használni. A korrigáló tényezőnek ez az alakja terjedt el legjobban a vegyészi gyakorlatban.

HARMENS és KNAPP [6] két függvény kombinációját javasolták:

$$\alpha[T_r, A, B] = (1 + A(1 - T_r^{0,5}) - B(1 - \frac{1}{T_r}))^2, \quad (48)$$

ahol

$$A = 0,5 + 0,27767\omega + 2,17225\omega^2 \quad (49)$$

$$B = -0,022 + 0,338\omega - 0,845\omega^2 \quad (50)$$

A és B paraméterek az ω acentricitási tényező függvényei.

A többi javaslat közül még kettőt említünk meg, az első ADACHI-LU [10] javaslata :

$$\alpha[T_r, m] = 10^{m(1-T_r)}, \quad (51)$$

a második SANDARUSI, KIDNOY és YESAVAGA szerzőktől származik [11]:

$$\alpha[T_r, m, n] = 1 + (1 - T_r)(m + \frac{n}{T_r}). \quad (52)$$

A dolgozat számos anyagra megadja az m, n paraméter párt. Nem valamennyi egyenletnél áll rendelkezésre m paramétert becsülő formula. Ilyen esetben az m paramétert kísérleti adat(ok) alapján kell kiszámolni. Ehhez adunk néhány szempontot a következőkben.

Az eléggé kézenfekvő, hogy az állapotegyenlet valóságosságát olyan hőmérséklet- és nyomástartományban akarjuk növelni, amelyben az állapotegyenletet majd használni akarjuk. Ebből következik, hogy az m paramétert erre a tartományra illesztjük.

1. Ha az állapotegyenletet a gáz fázis leírására akarjuk használni, legjobb az m paramétert a második viriál-együtthatóra illeszteni.
2. Az inverziós görbére illesztünk, ha az állapotegyenletet cseppfolyósítási művelet modellezésében akarjuk felhasználni.
3. Gőz-folyadék egyensúlyi számításokkor arra van szükség, hogy az állapotegyenletből számított egyensúlyi gőznyomás elég pontos legyen. Evégre az izotermparamétert a $T_r = 0,7$ redukált hőmérsékletre tartozó gőznyomásból számítjuk.
4. Előző esetben igen jó eredményt kapunk a gőz nyomásra, ami kedvező egyensúlyi számításokban, ellenben a becslés rossz folyadéksűrűséget ad. Ha valami oknál fogva ennek kell prioritást adni, akkor a mérvadó folyadéksűrűségre kell illeszteni.

4.2. A KRITIKUS HŐMÉRSÉKLET FELETTI TARTOMÁNY

A Horváth-Lin állapotegyenlet-családban használhatjuk a következő összefüggést:

$$\alpha[T_r, m] = e^{c(1-T_r^d)}, \quad (53)$$

ahol m már ismert értékéből számítható:

$$c = \frac{2 + m}{2}$$

$$d = \frac{1}{c}$$

5. KÖBÖS EGYENLET MEGOLDÁSA

A kiválasztott harmadfokú állapotegyenlet paramétereinek meghatározása után az állapotegyenlet megoldása marad hátra a kívánt T hőmérsékletre és P nyomásra. A Horváth-Lin-családban az állapotegyenlet z -ben harmadfokú alakja következőképpen alakul:

$$z^3 + (C - B - 1)z^2 + (A - C - BC)z - AB = 0 \quad (54)$$

ahol

$$A = \frac{aP}{R^2T^2} \quad B = \frac{bP}{RT} \quad C = \frac{cP}{RT}. \quad (55)$$

A Schmidt-Wenzel állapotegyenlet-családban (34) a következőképpen alakul:

$$z^3 + (nB - B - 1)z^2 + (wB^2 - nB^2 - nB + A)z - (wB^3 + wB^2 + AB) = 0 \quad (56)$$

ahol A , B és C (55) szerint számítandó, míg n és w paramétereket ω acentricitási tényező függvényeként a 4. táblázatban adtuk meg. A harmadfokú egyenletet z -re a Cardano-képlettel oldhatjuk meg.

IRODALOM

- [1] VAN DER WAALS: Nobel Lectures in Physics, 1,254,Elsevir, Amsterdam 1967
- [2] REDLICH - KWONG: Chem. Rev. **44**, 233 (1949)
- [3] PENG - ROBINSON: Ind. Eng. Chem. Fundam. **15**, 59 (1976)
- [4] HORVATH - LIN: Can. J. Chem. Eng. **55**, 450 (1977)
- [5] TEJA - PATEL: Chem. Eng. Sci. **37**, 463 (1982)
- [6] HARMENS - KNAPP: Ind. Eng. Chem. Fundam. **19**, 291 (1980)
- [7] SCHMIDT - WENZEL : Chem. Eng. Sci. **35**, 1503 (1980)
- [8] WILSON: Adv. Cryog. Eng. **9**, 168 (1964)

- [9] SOAVE: Chem. Eng. Sci. **27**, 1197 (1972)
 [10] ADACHI - LU: Fluid Phase Equil, **13**, 133 (1983)
 [11] SANDARUSI - KIDNAY - YESAVAGE: Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. **25**, 957 (1986)

IX. A HORVÁTH-LIN-ÁLLAPOTEGYENLET

HORVÁTH és LIN a következő háromparaméteres állapotegyenletet javasolták, és megadták a három paraméter korrelációját a z_c kritikus kompresszibilitási paraméterekkel:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+c)}, \quad (1)$$

ahol

$$a = \alpha a[T_r] \frac{R^2 T^2}{P_c}, \quad (2)$$

$a[T_r]$ a hőmérsékleti korrekciós tényező

$$b = \beta \frac{RT_c}{P_c}, \quad (3)$$

$$c = \gamma b. \quad (4)$$

Az (1) egyenlet v_0 gyöke a referenciatérfogat, adott T_c kritikus hőmérséklet és P_c kritikus nyomás mellett.

1. DIMENZIÓ NÉLKÜLI ELŐSZORZÓK SZÁMÍTÁSA

Az α , β és γ dimenzió nélküli előszorzók a z_0 referencia kompresszibilitási tényezővel vannak kapcsolatban:

$$z_0 = \frac{P_c v_0}{RT_c}. \quad (5)$$

A kapcsolat kiderítésére írjuk át az (1) Horváth-Lin-egyenletet v hatványai szerint és alkalmazzuk a T_c kritikus hőmérsékletre és P_c kritikus nyomásra:

$$v^3 - \left(c - b - \frac{RT_c}{P_c}\right) v^2 + \left(-cb - \frac{RT_c}{P_c} c + \frac{a}{P_c}\right) v - \frac{ab}{P_c} = 0. \quad (6)$$

Hasonlítsuk össze harmadfokú egyenletnek a kritikus pontra alkalmazott gyöktényezős alakjával:

$$v^3 + 3v_0v^2 + 3v_0^2v - v_0^3 = 0. \quad (7)$$

Az összehasonlításból következik a (8) (9) (10) nemlineáris egyenletrendszer:

$$v_0^3 = \frac{ab}{P_c} \quad (8)$$

$$3v_0^2 = -bc - \frac{RT_c}{P_c}c + \frac{a}{P_c} \quad (9)$$

$$-3v_0 = c - b - \frac{RT_c}{P_c}. \quad (10)$$

Szorozzuk meg (9) egyenletet b -vel, (10) egyenletet $-bc$ -vel, majd adjuk össze az így kapott egyenleteket:

$$c^2b + 3v_0bc + 3v_0^2b - v_0^3 = 0. \quad (11)$$

Alkalmazzuk (4) összefüggést és vezessük be γ -t:

$$\gamma^2b^3 + 3v_0\gamma b^2 + 3v_0^2b - v_0^3 = 0. \quad (12)$$

Definiáljuk a redukált limitáló térfogatot:

$$b_r = \frac{b}{v_0}. \quad (13)$$

Ez láthatólag az anyagi minőségre éppúgy jellemző, mint v_0 referenciatérfogat. A redukált limitáló térfogat egyenlete:

$$\gamma^2b_r^3 + 3\gamma b_r^2 + 3b_r - 1 = 0. \quad (14)$$

Az anyagi minőségre jellemző másik dimenzió nélküli változó az (5) egyenlettel definiált z_0 referencia kompresszibilitási tényező. Az (5) egyenlet segítségével küszöböljük ki v_0 -t és vezessük be a dimezió nélküli előszorzókat a (2), (3) és (4) egyenlet révén. Ez az átalakítássorozat az alábbi egyenletrendszerre vezet:

$$z_0^3 = \alpha\beta \quad (15)$$

$$3z_0^2 = -\gamma\beta - \gamma\beta + \alpha \quad (16)$$

$$3z_0 = -\gamma\beta + \beta + 1. \quad (17)$$

Ebben az egyenletrendszerben z_0 adjusztálható paraméter, az ismeretlen pedig α , β és γ . Az egyenletrendszer megoldása a z_0 referencia kompresszibilitási tényező köbös polinomjaival adható meg:

$$\alpha = 0,122330 + 5,224250z_0 - 22,40110z_0^2 + 28,43065z_0^3 \quad (18)$$

$$\beta = 1,494495 - 14,62351z_0 + 47,42590z_0^2 - 48,69008z_0^3 \quad (19)$$

$$\gamma = 1657,483 - 16001,19z_0 + 51711,96z_0^2 - 55874,32z_0^3 \quad (20)$$

$$b_r - b_r^0 = 3,287697 - 35,07038z_0 + 116,9788z_0^2 - 124,1009z_0^3 \quad (21)$$

Itt b_r a redukált limitáló térfogat ($b_r = b/v_0$) és b_r^0 a redukált limitáló térfogat $b = c$ esetben, vagyis a Redlich-Kwong-állapotegyenlet esetében.

A Horváth-Lin-állapotegyenlet a *Háromparaméteres Megfelelő Állapotok Tételének* egy lehetséges realizációja:

$$f[P, v, T; P_c, T_c, z_c] = 0. \quad (22)$$

Itt a z_c kompresszibilitási paramétert választották harmadik paraméternek, és ennek a z_0 referencia kompresszibilitási tényezővel való kapcsolatát harmadfokú polinom alakjában adjuk meg:

$$z_0 = -0,4734192 + 7,320713z_c - 23,58415z_c^2 + 27,45711z_c^3. \quad (23)$$

Ez az egyenlet a (18)...(21) polinomokkal együtt az (1) egyenleten alapuló állapotegyenlet-családot z_c szerint generálja, ami azt jelenti, hogy z_c minden értékéhez egy adott állapotegyenlet tartozik. Ha például a γ előszörzót egynek vesszük, akkor $c = b$ és (1) átmegy a Redlich-Kwong-állapotegyenletbe. Látható, hogy az állapotegyenlet c paramétere felelős az anyagspecifikus $b_r = b/v_0$ redukált limitáló térfogat nagyságáért és egyszersmind a kritikus izoterma profiljáért.

2. A HORVÁTH-LIN-ÁLLAPOTEGYENLET JAVÍTÁSA AZ APOLÁROS ANYAGOK KÖRÉBEN

HORVÁTH és LIN eredetileg azt ajánlották, hogy az $a[T_r]$ hőmérsékleti korrekciós faktor legyen a reciprok hőmérséklet:

$$\alpha[T_r] = \frac{1}{T_r} \quad (24)$$

Vizsgálataink azt mutatták, hogy (24) korlátozza az (1) állapot-egyenlet hatékonyságát. Ezt mutatja az 1. táblázat, amely a z kompresszibilitási tényező relatív hibáját mutatja a kritikus pontig a T_r redukált hőmérséklet és P_r redukált nyomás függvényében metán esetén.

A táblázatban ... jelzi azt az állapotot, amelyre a becslés relatív hibája nagyobb, mint 5%.

1. táblázat

A Horváth-Lin-állapotegyenlet relatív hibája

T_r	P_r							
	0,010	0,050	0,100	0,200	0,400	0,600	0,800	1,000
0,30	+4,685	+4,683	+4,681	+4,857	+4,848	+4,839	+4,875	+4,930
0,35	+1,526	+1,523	+1,130	+1,123	+1,205	+1,223	+1,273	+1,298
0,40	-2,105	-1,287	-1,706	-1,511	-1,431	-1,419	-1,372	-1,353
0,45	-3,142	-3,149	-3,596	-3,613	-3,428	-3,389	-3,386	-3,309
0,50	...	-4,692	...	-4,961	-4,895	-4,829	-4,820	-4,742
0,55	-0,514	...	...	...	...	...	...	...
0,60	-0,358	...	...	...	...	...	...	...
0,65	-0,252	-1,487	...	...	...	...	...	...
0,70	-0,173	-0,994	-2,434	...	...	...	...	...
0,75	-0,123	-0,669	-1,550	...	...	...	...	...
0,80	-0,079	-0,441	-0,995	-2,643	-3,851	-3,776	-3,839	-3,885
0,85	-0,055	-0,291	-0,622	-1,520	-1,283	-1,429	-1,615	-1,718
0,90	-0,030	-0,172	-0,373	-0,846	-2,543	+2,283	+1,953	+1,631
0,93	-0,028	-0,121	-0,252	-0,563	-1,477	-4,148	...	+4,543
0,95	-0,017	-0,090	-0,186	-0,409	-0,975	-2,179	...	...
0,97	-0,009	-0,063	-0,130	-0,270	-0,597	-1,038	-3,175	...
0,98	-0,015	-0,055	-0,108	-0,221	-0,431	-0,629	-1,077	...
0,99	-0,012	-0,039	-0,082	-0,167	-0,284	-0,289	+0,023	...
1,00	-0,010	-0,036	-0,062	-0,116	-0,150	-0,001	+0,710	...

A (24) összefüggés helyett egy más összefüggést alkalmaztunk, amelyet eredetileg SoAVE javasolt $T_r < 1$ esetre:

$$a[T_r] = [1 + m(1 - T_r^{0,5})]^2. \quad (25)$$

Ebben az összefüggésben m komponensspecifikus paraméter, amely a Pitzer-féle ω acentricitási tényezővel van korrelációban:

$$m = 0,48036 + 1,5701\omega - 0,16814\omega^2 \quad (26)$$

A 2. táblázat azt mutatja be, hogy a becslés javul (25) bevezetésével.

2. táblázat

A módosított Horváth-Lin-állapotegyenlet relatív hibája

T_r	P_r							
	0,010	0,050	0,100	0,200	0,400	0,600	0,800	1,000
0,30	...	...	...	...	...	...	...	...
0,35	...	...	...	...	...	...	...	...
0,40	+4,369	...	+4,760	+4,930	+4,941	+4,881	+4,860	+4,811
0,45	+3,825	+3,799	+3,296	+3,232	+3,338	+3,291	+3,208	+3,205
0,50	+0,721	+2,642	+2,104	+2,267	+2,225	+2,187	+2,091	+2,073
0,55	+0,318	+1,251	+1,714	+1,603	+1,647	+1,524	+1,427	+1,345
0,60	+0,187	+1,407	+1,333	+1,458	+1,308	+1,259	+1,172	+1,076
0,65	+0,109	+0,634	+1,872	+1,672	+1,569	+1,388	+1,197	+1,067
0,70	+0,066	+0,358	+0,839	+2,482	+2,091	+1,925	+1,685	+1,488
0,75	+0,033	+0,193	+0,442	+3,716	+3,235	+2,911	+2,582	+2,336
0,80	+0,020	+0,097	+0,211	+0,563	...	+4,582	+4,058	+3,607
0,85	+0,005	+0,030	+0,081	+0,222	...	...	...	...
0,90	+0,002	+0,001	-0,001	+0,033	+0,286	...	...	...
0,93	-0,008	-0,014	-0,024	-0,035	+0,081	+0,696	...	...
0,95	-0,004	-0,019	-0,036	-0,067	-0,009	+0,381	...	...
0,97	-0,001	-0,024	-0,048	-0,083	-0,088	+0,177	+1,648	...
0,98	-0,010	-0,029	-0,055	-0,102	-0,112	+0,104	+1,207	...
0,99	-0,010	-0,027	-0,056	-0,110	-0,133	+0,044	+0,921	...
1,00	-0,010	-0,036	-0,062	-0,116	-0,150	-0,001	+0,710	...

A Pitzer-féle ω acentricitási tényezőt a $T_r = 0,7$ hőmérsék-
lethez tartozó P_r redukált egyensúlyi gőznyomás definiálja, ez
ugyanis erősen komponens specifikus:

$$\omega \equiv -\log P_r^0 - 1 \quad (T_r = 0,7). \quad (27)$$

A Horváth-Lin-állapotegyenlet céljára az m komponensspecifi-
kus paramétert a következő alakban korreláltuk:

$$\begin{aligned} m = & (0,48036 + 1,57010\omega - 0,16814\omega^2) + \\ & + (0,57200 + 0,48044\omega - 0,08144\omega^2)(b_r - b_r^0) + \\ & + (-5,0607 - 4,27360\omega + 0,80413\omega^2)(b_r - b_r^0)^2 \end{aligned} \quad (28)$$

3. táblázat

A (26) egyenlettel számolt állapotegyenlet relatív hibája

T_r	P_r							
	0,010	0,050	0,100	0,200	0,400	0,600	0,800	1,000
0,30	-3,408	-2,662	-2,664	-2,479	-2,488	-2,434	-2,412	-2,364
0,35	-0,547	-2,326	-2,330	-2,338	-2,353	-2,368	-2,274	-2,311
0,40	-2,401	-2,406	-2,898	-2,668	-2,692	-2,634	-2,617	-2,665
0,45	-1,377	-2,469	-3,538	-3,556	-3,198	-3,190	-3,270	-3,173
0,50	-3,470	-3,482	-4,060	-3,806	-3,860	-3,819	-3,825	-3,792
0,55	+0,698	...	-4,436	-4,476	-4,258	-4,236	-4,263	-4,250
0,60	+0,419	-4,996	-4,405	-4,463	-4,422	-4,379	-4,412	-4,475
0,65	+0,247	+1,569	-4,142	-4,228	-4,234	-4,346	-4,400	-4,429
0,70	+0,159	+0,926	+2,345	-3,511	-3,765	-3,786	-3,913	-3,944
0,75	+0,092	+0,552	+1,308	-2,211	-2,603	-2,748	-2,908	-2,998
0,80	+0,069	+0,334	+0,747	+2,061	-0,789	-0,860	-1,260	-1,487
0,85	+0,036	+0,177	+0,418	+1,059	+2,662	+2,063	+3,397	+0,966
0,90	+0,024	+0,093	+0,212	+0,527	+1,870	...	...	+4,883
0,93	+0,007	+0,058	+0,125	+0,320	+1,088	+3,807	...	...
0,95	+0,009	+0,042	+0,085	+0,203	+0,728	+2,212	...	...
0,97	+0,008	+0,022	+0,044	+0,129	+0,456	+1,345	...	...
0,98	+0,002	+0,012	+0,029	+0,077	+0,347	+1,050	+3,583	...
0,99	-0,005	+0,010	+0,007	+0,042	+0,247	+0,804	+2,506	...
1,00	-0,002	-0,006	-0,011	+0,014	+0,160	+0,603	+1,824	...

Bemutatjuk a 3. és 4. táblázatot. Ezek oktánra vonatkoznak. Az 5%-os relatív hiba határa mindkét becslés esetén ugyanott van, de a becslés javul és ez arra utal, hogy (28) jól kidolgozott összefüggés.

Ha (1) Horváth-Lin-állapotegyenletben az $a[T_r]$ hőmérséklet korrekciós faktorra (25) összefüggést alkalmazzuk úgy, hogy ebben $m_{0,7}$ komponens specifikus paramétert (28) adja meg, akkor ez a Horváth-Lin-állapotegyenlet hatékonyságát javító módosítás.

4. táblázat

A (28) egyenlettel számolt Horváth-Lin-állapotegyenlet relatív hibája

T_r	P_r							
	0,010	0,050	0,100	0,200	0,400	0,600	0,800	1,000
0,30	-1,165	-0,404	-0,409	-0,227	-0,250	-0,207	-0,197	-0,161
0,35	+1,869	+0,043	+0,035	+0,019	-0,012	-0,044	+0,037	-0,016
0,40	+0,001	-0,008	-0,516	-0,290	-0,333	-0,293	-0,295	-0,362
0,45	+1,012	-0,111	-1,212	-1,241	-0,896	-0,909	-1,011	-0,933
0,50	-1,235	-1,251	-1,849	-1,601	-1,680	-1,662	-1,691	-1,681
0,55	+0,983	-2,972	-2,397	-2,451	-2,254	-2,257	-2,310	-2,320
0,60	+0,575	-3,177	-2,582	-2,655	-2,642	-2,625	-2,685	-2,775
0,65	+0,329	+2,077	-2,581	-2,684	-2,720	-2,861	-2,943	-2,998
0,70	+0,201	+1,168	+2,963	-2,270	-2,556	-2,605	-2,761	-2,818
0,75	+0,111	+0,658	+1,559	-1,308	-1,732	-1,905	-2,091	-2,204
0,80	+0,076	+0,369	+0,828	+2,291	-0,290	-0,383	-0,803	-1,048
0,85	+0,037	+0,180	+0,426	+1,079	+2,752	+2,146	+1,475	+1,040
0,90	+0,022	+0,085	+0,196	+0,488	+1,733	...	...	+4,601
0,93	+0,005	+0,050	+0,107	+0,278	+0,962	+3,351	...	...
0,95	+0,008	+0,035	+0,070	+0,169	+0,629	+1,931	...	...
0,97	+0,007	+0,017	+0,034	+0,106	+0,393	+1,190	...	...
0,98	+0,001	+0,009	+0,022	+0,061	+0,305	+0,949	+3,240	...
0,99	-0,005	+0,008	+0,003	+0,034	+0,226	+0,755	+2,369	...
1,00	-0,002	-0,006	-0,011	+0,014	+0,160	+0,603	+1,824	...

Az apoláros komponensek körében érvényes a következő korreláció:

$$z_c = 0,291 - 0,08\omega. \quad (29)$$

Ez azt jelenti, hogy az ω acentricitási tényező és a z_c kompresszibilitási paraméter ugyanazt az információt hordozza a molekula alakjáról és nagyságáról. Vagyis a Horváth–Lin-egyenlet javasolt módosítása nem lépi túl a *Háromparaméteres Megfelelő Állapotok* tételét.

3. A HORVÁTH–LIN-ÁLLAPOTEGYENLET JAVÍTÁSA A POLÁROS ANYAGOK KÖRÉBEN

A (29) egyenletben kifejezett korreláció érvényét veszti poláros anyagok körében, ugyanis ω acentricitási tényező és z_c kompresszibilitási paraméter eltérő információt hordoz a molekula alakjáról, nagyságáról és polaritásáról. Az eltérést (29)-től nehéz lenne értékelni és ezért inkább a *Négyparaméteres Megfelelő Állapotok* tételének alkalmazására térünk át. Negyedik paraméterként (16) analógiájára a *polaritási tényezőt* definiáljuk:

$$\omega_p = -\log P_r^0 - 1 \quad (T_r = 0,6). \quad (30)$$

Ez a definíció megfelel annak a kísérleti ténynek, hogy minél alacsonyabb a hőmérséklet, annál inkább manifesztálódik a molekula polaritása. Ennél fogva az ω acentricitási tényező és az ω_p polaritási tényező szignifikánsan eltér egymástól, ami más szóval azt jelenti, hogy a poláros anyagok osztályában a (25) Soave-összefüggés m együtthatója valójában hőmérsékletfüggő.

Úgy találtuk, hogy ω_p polaritási tényező (28) hasonlatosságára, kétváltozós köbös polinom segítségével jól megadható:

$$\begin{aligned} m_{0,6} = & (-0,07725 + 1,0699\omega_p - 0,1252\omega_p^2 + 0,01338\omega_p^3) + \\ & + (-0,36434 + 0,3230\omega_p - 0,6249\omega_p^2 + 0,00905\omega_p^3)(b_r - b_r^0) \\ & + (-3,22200 - 2,8791\omega_p - 0,5501\omega_p^2 + 0,00791\omega_p^3)(b_r - b_r^0)^2 \end{aligned} \quad (31)$$

A poláros anyagok osztályában a hőmérsékletfüggő $m[T_r]$ tényező a következő lineáris összefüggéssel adható meg:

$$m = (10T_r - 6)(m_{0,7} - m_{0,6}) + m_{0,6}. \quad (32)$$

Ha (1) Horváth-Lin-állapotegyenletben az $a[T_r]$ hőmérsékleti korrekciós faktorra (25) összefüggést alkalmazzuk úgy, hogy ebben $m[T_r]$ komponensspecifikus együtthatót (32) adja meg (28) és (31) segítségével, akkor ez a Horváth-Lin-állapotegyenlet hatékonyságát javító módosítás a poláros anyagok körében.

Most már a paraméterek bevezetése után az (1) egyenlet megoldása marad hátra T előírt hőmérsékletre és P nyomásra. Az egyenlet z kompresszibilitási tényezővel felírt alakja:

$$z^3 + (C - B - 1)z^2 + (A - B - BC)z - AB = 0, \quad (33)$$

ahol

$$A = \frac{aP}{(RT)^2} \quad B = \frac{bP}{RT} \quad C = \frac{cP}{RT}$$

Ezt az egyenletet a Cardano - képlettel oldhatjuk meg.

X. HOMOGÉN GÁZREAKCIÓK ÁLTALÁNOS MATEMATIKAI MODELLJE

Homogén gázreakciók mechanizmusának felderítése azon a megfontoláson nyugszik, hogy valamely elemi reakció sebességi állandója független attól a környezettől, amelyben ez az elemi reakció játszódik. Szokás ezt a reakciósebességi állandó átvitelének elvéként is említeni. Ez az elv tulajdonképpen csak kisnyomású gázokra érvényes, amennyiben eltekinthetünk a komponensek (ezek közé értve gyököket és atomokat is) reakcióval nem járó kölcsönhatásától. A komponensek ideális elegyet képeznek.

1. A TÖKÉLETES GÁZ ÁLLAPOTEGYENLETE ÉS ENTALPIÁJA

Írhatjuk ideális elegy időtől is függő állapotegyenletét a következőképpen:

$$p(t)V(t) = RT \sum_{j=1}^{n_c} N_j(t). \quad (1)$$

Tökéletes gázok elegyének entalpiája invariáns az össznyomásra és additív a komponensek anyagmennyiségére:

$$H(t, T) = \sum_{j=1}^{n_c} N_j(t) h_j[T(t)]. \quad (2)$$

A j . komponens moláris entalpiája a szakirodalomban általánosan elfogadott közelítés szerint a hőmérséklet negyedfokú polinomja:

$$h_j(T) = \sum_{i=0}^4 a_{ji} T^i. \quad (3)$$

Ebben a felfogásban a_{j0} nem egyéb, mint a j . komponens moláris képződési entalpiája fiktív tökéletes gázállapotban 0 K hőmérsékleten, mivel az elemek moláris entalpiája ugyanebben az állapotban konvencionálisan zérus. A konvenció láthatóan azért kényelmes, mert együtt kezeli a "szenzibilis" és a "látens" entalpiát.

Ebből a konvencióból következik, hogy valamely reakcióelegy bármely két (1-es és 2-es indexekkel jelölt) t_1, t_2 időpontokhoz tartozó állapota között fennáll az alábbi összefüggés:

$$H(t_2, T_2) = H(t_1, T_1) + Q, \text{ azaz}$$

$$\sum_{j=1}^{n_c} N_{j2} h_j(T_2) - \left[\sum_j N_{j1} h_j(T_1) + Q \right] = 0, \quad (4)$$

ahol a $T_1 = T(t_1), T_2 = T(t_2), N_{j1} = N_j(t_1)$ és $N_{j2} = N_j(t_2)$ (a numerikus analízisben szokásos rövidítéseket alkalmaztuk), továbbá a $Q = Q(t_1, t_2)$ a $\Delta t = t_2 - t_1$ időtartam alatt a reakcióelegy és környezete közötti hőforgalom, pontosabban a reakcióelegytől a környezetnek átadott hőmennyiség.

2. A KONCENTRÁCIÓNÖVEKEDÉS SEBESSÉGE

Egy olyan zárt rendszerben, amelyben csak egyetlen reakció játszódik le:

$$\sum_{j=1}^{n_c} (R_j^+ - R_j^-) M_j = 0. \quad (5)$$

Ez a tömegmegmaradás törvénye.

Izoterm-izochor reakcióelegyben a j . komponens koncentrációnövekedési sebessége a reakciókinetika ütközési elmélete szerint:

$$\frac{dc_j}{dt} = (R_j^+ - R_j^-) \left(k e^{-\frac{E}{RT}} \right) \prod_{r=1}^{n_c} c_r^{\nu_r}, \quad (6)$$

ahol a szokásostól eltérően k nem a sebességi állandó, hanem a preexponenciális tényező.

Ha a mondott reakcióelegyben több reakció játszódik le, akkor a j . komponens koncentrációnövekedési sebessége:

$$\frac{dc_j}{dt} = \sum_{l=1}^{n_r} (R_{lj}^+ - R_{lj}^-) \left(k_l e^{-\frac{E_l}{RT}} \right) \prod_{r=1}^{n_c} c_r^{\nu_{lr}}, \quad (7)$$

ahol R_{lj}^+, R_{lj}^- a reakciókomponens sztöchiometriai száma az l . reakció bal, illetve jobb oldalán. Ha $R_{lj}^+ > R_{lj}^-$, akkor ebben a reakcióban a szóban forgó komponens fogy, ellenkező esetben keletkezik.

3. KOMPONENS ANYAGMENNYISÉGÉNEK NÖVEKEDÉSI SEBESSÉGE

A reakcióelegy V térfogatában a j . komponens anyagmenynyisége:

$$N_j = c_j V. \quad (8)$$

A j . komponens anyagmennyiség növekedési sebességét megkapjuk, ha a koncentrációnövekedési sebesség (7) egyenlet mindkét oldalát V -vel szorozzuk és a jobb oldalon a produktum utáni c_r koncentrációt a (8) kifejezésből helyettesítjük:

$$\frac{dN_j}{dt} = V \frac{dc_j}{dt} = \sum_{l=1}^{n_r} (R_{lj}^+ - R_{lj}^-) \left(k_l e^{-\frac{E_l}{RT}} \right) V \prod_{r=1}^{n_c} \left(\frac{N_r}{V} \right)^{\nu_{lr}}. \quad (9)$$

A jobb oldalon a következő algebrai átalakításokat végezhetjük:

$$V \prod_{r=1}^{n_c} \left(\frac{N_r}{V} \right)^{\nu_{lr}} = V^{\nu_l} \prod_{r=1}^{n_c} N_r^{\nu_{lr}},$$

miután bevezettük a

$$\nu_l = \sum \nu_{lr} - 1$$

jelölést. Végül is tehát a j . komponens anyagmennyiségének növekedési sebessége zárt rendszerben, amelyben n_c számú komponens között n_r számú reakció játszódik le:

$$D_j \equiv \frac{dN_j}{dt} = \sum_{l=1}^{n_r} \left[(R_{lj}^+ - R_{lj}^- k_l) \left[e^{-\frac{E_l}{RT}} \right] [V^{\nu_l}(t)] \left[\prod_{r=1}^{n_c} N_r^{\nu_{lr}}(t) \right] \right]. \quad (10)$$

A jobb oldalon álló kifejezés négy tényező szorzatösszege:

$$D_j = \sum_{l=1}^{n_r} R_l \Phi(T) V^{\nu_l}(t) P_l(t), \quad (11)$$

ahol

$$P_l(t) = \prod_{r=1}^{n_c} N_r^{\nu_{lr}}(t).$$

Az első tényező csak az l . reakcióra jellemző és a hőmérsékletre, térfogatra és összetételre invariáns mennyiségeket tartalmazza:

$$R_l \equiv (R_{lj}^+ - R_{lj}^-) k_l. \quad (12)$$

Vegyük észre, hogy R_l a sebességi állandó k_l preexponenciális tényezőjét is tartalmazza.

A második tényező egyváltozós függvény, független változója a hőmérséklet és egyetlen paramétere az l . reakcióra jellemző aktiválási energia:

$$\Phi(T) \equiv e^{-\frac{E_l}{RT}}. \quad (13)$$

A harmadik tényezőben a $V(t)$ aktuális térfogat (izochor esetben $V = \text{konst.}$) szerepel változóként, míg a negyedik tényező változói csakis az anyagmennyiségek.

4. A TÉRFOGATNÖVEKEDÉS SEBESSÉGE

Ha a reakcióelegy térfogata nem állandó, akkor a D_j differenciálegyenlet-rendszerben fellép a $V(t)$ függvény is, amelyet egyelőre nem ismerünk. A reakcióelegy térfogata anyagmennyi-

ségváltozás és/vagy hőmérsékletváltozás és/vagy nyomásváltozás miatt változik meg. Annak érdekében, hogy megkapjuk a térfogat differenciálegyenletét, differenciáljuk az (1) egyenlet V -re kifejtett alakját az idő szerint:

$$D_v \equiv \frac{dV(t)}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{R}{p(t)} T(t) \sum_{j=1}^{n_c} N_j(t) \right). \quad (14)$$

Izobár esetben:

$$\beta \equiv \frac{R}{p} = \text{konst.}, \quad (15)$$

és ezért írhatjuk:

$$D_v = \beta T(t) \sum_{j=1}^{n_c} \frac{dN_j(t)}{dt} + \beta \frac{dT(t)}{dt} \sum_{j=1}^{n_c} N_j(t). \quad (16)$$

Rögtön látható, hogy izoterm esetben a jobb oldal második tagja zérus, mert

$$\frac{dT(t)}{dt} = 0,$$

másrészt, ha a reakció előírt, speciálisan az időtől lineárisan függő hőmérsékletprofil mentén halad, vagyis:

$$\frac{dT(t)}{dt} = \lambda = \text{konst.},$$

a D_j és D_v differenciálegyenlet-rendszer megoldható. A $\Phi(T)$ sebességi tényező t időpontbeli értéke izoterm esetben ismert.

Ha azonban a reakció adiabatikus vagy politróp, a hőmérséklet és az idő összetartozó értékei eleve ismeretlenek és a közöttük lévő kapcsolatot a hőmérséklet differenciálegyenlete adja meg.

5. A HŐMÉRSÉKLET-NÖVEKEDÉS SEBESSÉGE

A hőmérséklet differenciálegyenletének levezetésére induljunk ki a reakcióelegy $H(t, T)$ entalpiájának (2) egyenletéből (izobár

esetre). A (2) egyenletet szorzatként deriváljuk az idő szerint, és mivel a moláris entalpia nem függvénye az időnek, hanem csak a hőmérsékletnek, azt kapjuk, hogy:

$$\frac{dH(t, T)}{dt} = \sum_{j=1}^{n_c} N_j(t) \frac{dh_j(T)}{dT} \frac{dT}{dt} + \sum_{j=1}^{n_c} h_j(T) \frac{dN_j(t)}{dt}. \quad (17)$$

A jobb oldal első tagja megadja adott összetétel mellett mennyi entalpia fordítódik hőmérséklet-emelkedésre (ez a "szenzibilis hő"), második tagja megadja, hogy adott hőmérsékletű reakcióelegyben kémiai reakció következtében mennyi entalpia kerül forgalomba (ez a "látens" hő). Az egyenlet jobb oldalának első tagjában szerepel a keresett ismeretlen $\frac{dT}{dt}$ derivált, amit innen kifejezni csak akkor lehet (noha a jobb oldalon szereplő összes többi függvény ismert, vagy van reá elegendő számú differenciálegyenlet), ha a bal oldalon álló $\frac{dH}{dt}$ derivált ismert.

Két esetet tárgyalunk:

a) Ha a reakcióelegy adiabatikus, akkor entalpiája a reakció előrehaladása során nem változik, azaz

$$\frac{dH(T, t)}{dt} = 0. \quad (18)$$

b) Ha a reakcióelegy T_H állandó hőmérsékletű külső hőforrással van diaterm kapcsolatban, és hőforgalma a hőmérséklet-különbséggel arányos, akkor:

$$\frac{dH(T, t)}{dt} = \alpha(T_H - T). \quad (19)$$

Ezt az általánosabb b) esetet helyettesítve (17)-be, kapjuk a hőmérséklet differenciálegyenletét:

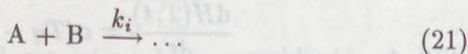
$$D_T \equiv \frac{dT}{dt} = \frac{\alpha(T_H - T) - \sum_{j=1}^{n_c} h_j(T) \frac{dN_j(t)}{dt}}{\sum_{j=1}^{n_c} N_j(t) \frac{dh_j(T)}{dT}} = \frac{\alpha(T_H - T) - \sum_{j=1}^{n_c} h_j(T) D_j}{\sum_{j=1}^{n_c} N_j(t) c_{pj}(T)}. \quad (20)$$

A jobb oldal számlálója a bruttó entalpiaforrás, nevezője pedig a reakcióelegy entalpiakapacitása. Adiabatus esetben a számláló első tagja zérus.

Ezzel előállt a $[D_j, D_v, D_T]$ differenciálegyenlet-rendszer. E-leve tudjuk, hogy rosszul kondicionált (merev) differenciálegyenlet-rendszeréről van szó, amelynek numerikus integrálása különlegesen fogásokat igényel.

6. REAKCIÓTÉRKÉP

Az n_c komponensből és n_r elemi reakcióból álló mechanizmus numerikus integrálása után rendelkezésre áll valamennyi komponens koncentráció *vs* idő adatsora. Ezek megtekintése azt mutatja, hogy több nagyságrend különbség adódik az egyes komponensek koncentrációja között adott időpontban. A komponensek és a reakciók jelentősége a mechanizmusban nem egyenlő, és beszélhetünk fontos, kevésbé fontos és elhanyagolható reakciókról. Ezek a jelzők nem fejeznek ki semmiféle kvantitatív ítéletet. Kísérletet teszünk arra, hogy kvantitatív kifejezést adjunk az elemi reakciók és a mechanizmus viszonyának időbeli változásáról. Evégre reakcióterképet készítünk. Ez kétdimenziós táblázat, amelynek oszlopai a t_z ($z = 1, 2 \dots n$) időpontokra vonatkoznak, sorai pedig az i ($i = 1, 2 \dots n_r$) elemi reakciókhoz tartoznak. Az $[i, t_z]$ elem helyén a $\tau[i, t_z]$ mutató áll. Bevezetjük ezt a fogalmat a következő reakció segítségével:



Ez az i . reakció az A és B komponensekkel illeszkedik a mechanizmusba, hiszen sebességét (t_z) időpontban e két komponens aktuális koncentrációja határozza meg:

$$r_i = k_i c_A c_B. \quad (22)$$

Az A komponens azonban más reakciókban is szerepel és az A komponens koncentrációnövekedési sebessége ugyanezen időpontban (7) szerint számítható. Az így számított szumma utáni

legnagyobb összeadandó: $r_{A,max}$. Ez annak az elemi reakciónak a sebessége, amely a legnagyobb mértékben járul hozzá az A komponens koncentrációnövekedési sebességéhez. Érdekes az i . reakció illeszkedését a mechanizmushoz $r_{A,max}$ hányadában kifejezni:

$$r_i \equiv r_{A,max} 10^{-\tau,A}, \quad (23)$$

ahol τ, A egész szám, amely legjobban közelíti a jobb oldalt r_i sebességhez. Minél nagyobb ez a $10^{\tau,A}$ hányad (vagyis minél kisebb az τ, A mutató), annál nagyobb mértékben illeszkedik az i . reakció az A komponens koncentrációnövekedési sebességéhez, vagyis a mechanizmushoz.

Hasonló gondolatmenettel:

$$r_i = r_{B,max} 10^{-\tau,B}. \quad (24)$$

Az $10^{-\tau,A}$ és $10^{-\tau,B}$ hányados közül a nagyobbikat fogadjuk el, mert ez fejezi ki erősebben az i . reakció illeszkedését a mechanizmushoz. Ennek megfelelően a reakciótérkép megfelelő helyére a kisebb mutató kerül és ezt az i . reakció t_z időponthoz tartozó $\tau[i, t_z]$ illeszkedési mutatójának nevezzük.

Ezek szerint ha a reakciótérkép valamely helyén $\tau = 0$ áll, akkor ez azt jelenti, hogy a szóban forgó reakció r_i sebessége A vagy B szempontjából maximális, tehát a legerősebben illeszkedik a mechanizmusba.

Ha a reakciótérkép valamely helyén $\tau = 1$ áll, akkor ez már gyengébb illeszkedést jelent, vagyis azt, hogy a szóban forgó reakció r_i sebessége a mérvadó komponens szempontjából maximális sebességnek egytizede. Nagyon kevésbé illeszkedik a mechanizmushoz az a reakció, melynek illeszkedési mutatója $\tau = 4$. Hiszen ez annyit tesz, hogy a reakció a mérvadó komponens szempontjából maximális sebességnek mindössze egy tízezrede. Ez igazán jelentéktelen hozzájárulás. A reakciótérképen nem tüntettük fel az illeszkedési mutatót azokon a helyeken, ahol az $\tau = 4$, vagy annál nagyobb, mert az ilyen a reakció igen gyengén illeszkedik a mechanizmusba az adott t_z időpontban.

Az 1. táblázat részlet abból a reakciótérképből, amelyet a metánoxidáció (függelékben megadott) 164 elemi reakciót tartalmazó mechanizmusa alapján készítettünk (reakciókörülmények:

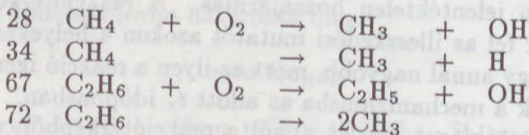
$T = 1044 \text{ K}$, $p = 4,1 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, betáplálási összetétel: $\text{CH}_4 : \text{O}_2$
: $M = 10 : 1 : 12,5$).

1. táblázat
Részlet a reakcióterképéből

No.	t_1	t_2	t_3	t_4	t_5	t_6	t_7	t_8	t_9	t_{10}
...										
7										
12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
22						3	3	3	2	2
28	1	1	1	1	2	3				
34	3	3	3							
...										
59									3	3
...										

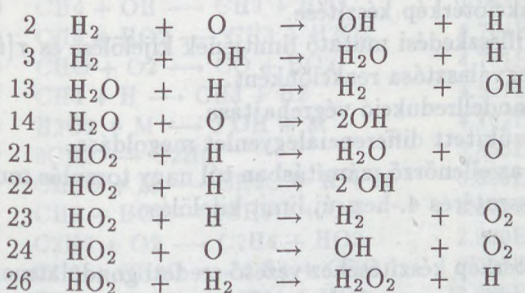
A reakcióterkép jó tájékoztatást ad arról, hogy melyik reakció, melyik időpontban, milyen erősen illeszkedik a mechanizmusba. A reakcióterkép áttekintése azt mutatja, hogy vannak olyan reakciók, amelyeknek illeszkedési mutatója a teljes konverziótartományban zérus. Ezek az elemi reakciók markánsan meghatározzák a bruttó reakció időbeli lefutását. Gyakorlatilag nincs befolyása a reakciólefutásra azoknak a reakcióknak, amelyeknek illeszkedési mutatója a teljes időtartományban $\tau = 4$, vagy annál nagyobb, ezért nem is szerepelnek a reakcióterképen.

Ellenben vannak olyan elemi reakciók, amelyek a reakció előrehaladásának kezdetén szerepelnek zérussal, majd az illeszkedési mutatójuk hamarosan négy fölé emelkedik. Ilyenek példánkban a következő reakciók:



Ezek az indukciós periódus fontos reakciói, mert a láncvivő CH_3 , C_2H_5 , OH és H gyököket termelik.

Más reakcióknál a helyzet éppen fordított, kezdeti illeszkedésük kicsi, majd a bruttó reakció előrehaladásával illeszkedési mutatójuk csökken és $\tau = 2$ vagy $\tau = 3$ értéknél stabilizálódik. Ilyenek a következő reakciók:



Ezek a reakciók azért nem játszanak szerepet az oxidáció kezdetén, mert H és OH gyök ugyan már az indukciós periódusban is keletkezik, de még nincsen jelen elegendő H_2 , H_2O és HO_2 . Ezekre szükség van ahhoz, hogy a felsorolt reakciók sebessége számottevő legyen.

7. MODELLREDUKCIÓ

A modellredukció abban áll, hogy az n_r számú elemi reakcióból elhagyjuk azokat, amelyek alkalmas kritérium szerint kevésbé fontosak, azaz elhagyásuk nem gátolja a mechanizmus működését, vagyis nem befolyásolja lényegesen a differenciálegyenlet megoldását. Ez járhat azzal a következménnyel, hogy az elhagyott reakcióban szereplő egyes komponensek is törlődnek.

A modellredukciót megtervezhetjük a reakcióterkép alapján. Elhagyunk minden olyan reakciót, amelyhez találni olyan időpontot, amelyben a $\tau[i, t_z]$ illeszkedési mutató nagyobb, mint a limitként kijelölt $\tau = 2$ vagy 3. Ez más szóval azt jelenti, hogy az előforduló legkisebb illeszkedési mutatót rendeljük most már időtől független $\tau[i]$ illeszkedési mutatóként az i . elemi

reakcióhoz. Ez ugyanis azt jelenti, hogy az i . elemi reakció hosszabb-rövidebb időtartamon keresztül szorosan illeszkedett a mechanizmusba. A modellredukció menete ezek szerint a következő:

1. A differenciálegyenlet megoldása a teljes mechanizmussal.
2. A t_z ($z = 1 \dots n_z$) vizsgálati időpontok kijelölése.
3. Reakciótérkép készítése.
4. Az illeszkedési mutató limitjének kijelölése és $\tau[i]$ megválasztása reakciónként.
5. A modellredukció végrehajtása.
6. A szűkített differenciálegyenlet megoldása.
7. Ha az ellenőrző számításban túl nagy torzulás mutatkozik, visszatérés 4.-hez, új limit kijelölése.

A reakciótérkép készítéséhez vezető eredeti gondolatmenet lényeges jellemzője, hogy minden reakcióhoz r_{max} kijelölésével saját skálát definiál. Ez azzal jár, hogy maximum maximorum r -hez képest nagyságrendekkel kisebb is lehet adott reakcióhoz kijelölt r_{max} . Saját skálán mérve fontosnak minősülhet olyan elemi reakció is, amelynek sebessége abszolút skálán nagyon is kicsi.

Vizsgáljunk meg most egy másik redukciós elvet. Ez a következő két sajátsággal rendelkezik:

Az a reakció fontosabb, amely adott Δt időintervallumban többször megy végbe. Ezt méri a következő integrál:

$$\int_{t_1}^{t_2} r_i(t) dt. \quad (25)$$

Az adott példában $t = 1,0$ s és $t = 1,2$ s közötti intervallumban az integrált – kényelmi okokból – helyettesítjük egy közelítő összeggel:

$$\int_{t_1}^{t_2} r_i(t) dt \simeq \sum_{j=1}^n r_i(t_j)(t_j - t_{j-1})$$

$$t_1 = 1,0 \quad t_j - t_{j-1} = 0,02 \quad j = 1, \dots, n \quad (26)$$

Az elemi reakciókat az integrál nagysága szerint rangsoroljuk (2. táblázat).

2. táblázat
Az elemi reakciók sorrendje

No.	Reakció	"integrál" mol/dm ³
30	$\text{CH}_4 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	1.043E-01
29	$\text{CH}_4 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$	6.764E-02
126	$\text{CHO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{HO}_2$	4.781E-02
31	$\text{CH}_4 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2$	4.557E-02
12	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M} \rightarrow 2 \text{OH} + \text{M}$	4.162E-02
49	$2\text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	3.853E-02
118	$\text{CH}_3\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H} + \text{M}$	3.380E-02
40	$\text{CH}_3 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{OH}$	3.322E-02
76	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HO}_2$	2.930E-02
58	$\text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CHO}$	2.727E-02
44	$\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{HO}_2$	2.669E-02
46	$\text{CH}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}$	2.272E-02
52	$\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_5$	1.706E-02
95	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{CHO}$	1.068E-02
54	$\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_3$	9.855E-03
70	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$	9.738E-03
93	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5$	6.839E-03
6	$\text{O}_2 + \text{H} + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$	6.431E-03
141	$\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7$	6.166E-03
75	$\text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}$	6.076E-03
160	$\text{C}_3\text{H}_7 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$	5.958E-03
122	$\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$	4.111E-03
121	$\text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CHO} + \text{H}_2\text{O}_2$	3.300E-03
125	$\text{CH}_2\text{O} + \text{H} \rightarrow \text{CHO} + \text{H}_2$	2.798E-03
73	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2$	2.055E-03
27	$2\text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	1.799E-03
135	$\text{CO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{OH}$	1.783E-03
39	$\text{CH}_3 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{O}_2$	1.400E-03
132	$\text{CHO} + \text{M} \rightarrow \text{CO} + \text{H} + \text{M}$	1.287E-03
45	$\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{OH}$	1.276E-03
47	$\text{CH}_3 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_4$	1.024E-03
90	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2\text{O}$	1.005E-03
3	$\text{H}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	9.532E-04
120	$\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CHO} + \text{HO}_2$	8.877E-04

142	$\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8$	8.278E-04
35	$\text{CH}_4 + \text{O} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{OH}$	7.595E-04
92	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{O}$	6.570E-04
36	$\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{O}$	6.134E-04
155	$\text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5$	3.503E-04
161	$\text{C}_3\text{H}_7 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}$	3.305E-04
96	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{HO}_2$	3.047E-04
22	$\text{HO}_2 + \text{H} \rightarrow 2\text{OH}$	2.705E-04
5	$\text{O}_2 + \text{H} \rightarrow \text{OH} + \text{O}$	2.434E-04
10	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2.391E-04
137	$\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$	2.297E-04
68	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}_2$	2.194E-04
32	$\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_6$	1.647E-04
164	$\text{C}_3\text{H}_5 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}$	1.142E-04
146	$\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_5$	1.127E-04
21	$\text{HO}_2 + \text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	8.778E-05
91	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{O}_2$	8.102E-05
9	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{HO}_2$	7.649E-05
88	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CHO}$	6.869E-05
104	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3$	6.754E-05
157	$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{OH} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7 + \text{H}_2\text{O}$	5.297E-05
23	$\text{HO}_2 + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$	5.237E-05
71	$\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}$	5.188E-05
94	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2$	5.119E-05
145	$\text{CH}_3 + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{C}_3\text{H}_5$	5.037E-05
28	$\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{HO}_2$	4.995E-05
37	$\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$	4.968E-05
139	$\text{CH}_4 + \text{C}_3\text{H}_5 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{C}_3\text{H}_6$	4.827E-05
13	$\text{H}_2\text{O} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{OH}$	4.542E-05
26	$\text{HO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}$	4.454E-05
144	$\text{CH}_3 + \text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{C}_3\text{H}_7$	4.322E-05
69	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{OH}$	4.126E-05
123	$\text{CH}_2\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{CHO} + \text{OH}$	3.368E-05
89	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{OH}$	3.332E-05
53	$\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_4$	3.311E-05
59	$\text{CH}_3 + \text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$	2.878E-05
158	$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{H} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7 + \text{H}_2$	2.556E-05
127	$\text{CHO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$	2.210E-05
20	$\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	2.065E-05
72	$\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow 2\text{CH}_3$	1.807E-05

114	$\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$	1.804E-05
33	$\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_3 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$	1.485E-05
84	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}$	1.063E-05
77	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{O}_2$	9.407E-06
78	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$	9.407E-06
101	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}$	8.683E-06
57	$\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CH}_2\text{O}$	8.061E-06
143	$\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_3 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6$	7.914E-06
50	$2\text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	7.597E-06
25	$\text{HO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{H} + \text{O}_2 + \text{M}$	6.621E-06
119	$\text{CH}_3\text{O} + \text{CO} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CO}_2$	6.589E-06
2	$\text{H}_2 + \text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{H}$	6.261E-06
51	$2\text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}$	5.570E-06
83	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	4.142E-06
38	$\text{CH}_3 + \text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$	3.987E-06
60	$\text{CH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{O}$	3.412E-06
82	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H} \rightarrow 2\text{CH}_3$	3.106E-06
67	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{HO}_2$	2.605E-06
42	$\text{CH}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2.060E-06
110	$\text{C}_2\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{CHO}$	1.878E-06
134	$\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{O}$	1.878E-06
85	$2\text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_4$	1.554E-06
107	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}$	1.386E-06
159	$\text{C}_3\text{H}_7 + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{HO}_2$	1.314E-06
154	$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7 + \text{H}_2\text{O}_2$	1.083E-06
14	$\text{H}_2\text{O} + \text{O} \rightarrow 2\text{OH}$	9.252E-07
150	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_7$	8.777E-07
79	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$	8.640E-07
55	$\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_3 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_2$	7.914E-07
106	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{O} \rightarrow \text{CH}_2 + \text{CO}$	6.977E-07
48	$\text{CH}_3 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_2 + \text{H}_2$	6.562E-07
24	$\text{HO}_2 + \text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2$	5.167E-07
99	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{M} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H} + \text{M}$	5.094E-07
162	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{CHO}$	5.011E-07
34	$\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}$	3.606E-07
56	$\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}$	3.338E-07
80	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{OH}$	3.279E-07
11	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{HO}_2$	3.178E-07
98	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{OH}$	2.948E-07
151	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_3\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{C}_3\text{H}_6$	2.772E-07

156	$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{O} \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_7 + \text{OH}$	2.385E-07
147	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_5 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_3\text{H}_6$	2.380E-07
81	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	2.182E-07
105	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H} \longrightarrow \text{C}_2\text{H} + \text{H}_2$	1.711E-07
87	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{HO}_2$	1.471E-07
128	$\text{CHO} + \text{OH} \longrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	1.082E-07
136	$\text{CO} + \text{O} + \text{M} \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{M}$	9.683E-08
74	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_3 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_4$	8.918E-08
41	$\text{CH}_3 + \text{OH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{H}$	8.781E-08
133	$\text{CHO} + \text{H} \longrightarrow \text{CO} + \text{H}_2$	6.314E-08
43	$\text{CH}_3 + \text{OH} \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{O}$	5.717E-08
163	$\text{C}_3\text{H}_5 + \text{H} \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_6$	5.377E-08
100	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{H} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$	2.966E-08
131	$\text{CHO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$	1.987E-08
97	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{OH} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1.545E-08
153	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{C}_3\text{H}_6 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_3\text{H}_5$	1.500E-08
103	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{H} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4$	1.483E-08
112	$\text{C}_2\text{H} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}$	1.248E-08
149	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_3\text{H}_5 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_3\text{H}_6$	1.136E-08
140	$\text{CH}_4 + \text{C}_3\text{H}_7 \longrightarrow \text{CH}_3 + \text{C}_3\text{H}_8$	1.004E-08
138	$\text{CO} + \text{H} + \text{M} \longrightarrow \text{CHO} + \text{M}$	6.785E-09
116	$\text{CH}_3\text{O} + \text{OH} \longrightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	6.684E-09
7	$\text{O}_2 + \text{H}_2 \longrightarrow \text{HO}_2 + \text{H}$	6.657E-09
18	$2\text{OH} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	5.121E-09
130	$\text{CHO} + \text{O} \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$	4.491E-09
109	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4$	4.258E-09
64	$\text{CH}_2 + \text{C}_2\text{H}_6 \longrightarrow \text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5$	2.536E-09
117	$\text{CH}_3\text{O} + \text{O} \longrightarrow \text{CH}_3 + \text{O}_2$	1.115E-09
129	$\text{CHO} + \text{O} \longrightarrow \text{CO} + \text{OH}$	7.631E-10
16	$\text{OH} + \text{H} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{O}$	7.206E-10
102	$2\text{C}_2\text{H}_3 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_2$	7.194E-10
124	$\text{CH}_2\text{O} + \text{M} \longrightarrow \text{CHO} + \text{H} + \text{M}$	5.259E-10
17	$\text{OH} + \text{O} \longrightarrow \text{O}_2 + \text{H}$	4.007E-10
15	$\text{OH} + \text{H} + \text{M} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{M}$	3.878E-10
148	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_7 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_3\text{H}_8$	3.215E-10
86	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_3 \longrightarrow 2 \text{C}_2\text{H}_4$	1.759E-10
1	$\text{M} + 2 \text{H} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{M}$	1.665E-10

19	$2\text{OH} + \text{M} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}$	7.237E-11
113	$\text{C}_2\text{H} + \text{H} + \text{M} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{M}$	3.376E-11
152	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_3\text{H}_7 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{C}_3\text{H}_8$	3.035E-11
66	$\text{CH} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CHO} + \text{O}$	5.900E-12
63	$\text{CH}_2 + \text{H} \longrightarrow \text{CH} + \text{H}_2$	5.791E-12
115	$\text{CH}_3\text{O} + \text{OH} \longrightarrow \text{CH}_3 + \text{HO}_2$	2.228E-12
8	$\text{O}_2 + \text{OH} \longrightarrow \text{HO}_2 + \text{O}$	3.688E-13
108	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}$	1.212E-13
61	$\text{CH}_2 + \text{O} \longrightarrow \text{CH} + \text{OH}$	1.040E-13
111	$\text{C}_2\text{H} + \text{O} \longrightarrow \text{CO} + \text{CH}$	4.685E-15
4	$2\text{O} + \text{M} \longrightarrow \text{O}_2 + \text{M}$	4.642E-16
62	$\text{CH}_2 + \text{OH} \longrightarrow \text{CH} + \text{H}_2\text{O}$	6.800E-18
65	$\text{CH} + \text{O} \longrightarrow \text{CO} + \text{H}$	1.803E-19

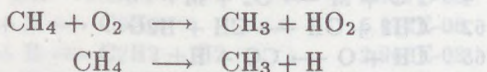
A rangsor első és utolsó tétele között 18 nagyságrend különbség mutatkozik. Kézenfekvő, hogy a rendsor elején levő elemi reakciókat tartjuk meg előírt integrál értékig, az ezt következőket pedig elhagyjuk. A 3. táblázat az integrál nagyságrendje szerinti sorrendben megadja az elhagyott, illetve megmaradó reakciók számát.

3. táblázat

A mechanizmus nagysága a redukció mértéke szerint

Határ	elhagyott reakciók száma	maradó
10^{-15}	3	161
10^{-14}	4	160
10^{-13}	4	160
10^{-12}	7	157
10^{-11}	10	154
10^{-10}	13	151
10^{-9}	22	142
10^{-8}	30	134
10^{-7}	44	120
10^{-6}	65	99
10^{-5}	87	77
10^{-4}	115	49
10^{-3}	132	32

Ha azokat a reakciókat hagyjuk el, amelyekre az integrál értéke 10^{-5} mol/dm³-nél kisebb és a megmaradó 77 reakcióval végzünk szimulációt, akkor az eredeti modell és a redukált modell alapján végzett számítás koncentráció *vs* idő görbéi tökéletes egyezést mutatnak, a külön nem gyakorlatilag vizsgált 0–1,0 s közötti szakaszban, vagyis az indukciós periódusban is. Rossz eredményt kapunk, ha az elhanyagolási határt 10^{-4} mol/dm³-nél vesszük fel, vagyis 49 reakciót veszünk fel a mechanizmusba. Ennek az a magyarázata, hogy ez esetben kimarad a két start reakció:



Ezt a hibát elkerülhetjük, ha az indukciós periódusra és a fő periódusra külön-külön végzünk redukciót és nem hagyjuk el azokat a reakciókat, amelyek az egyik vagy másik "részmechanizmusban" szerepelnek. Így 51 elemi reakció kerül a modellbe és ezzel a modellel készített szimuláció azt mutatja, hogy a koncentráció *vs* idő görbék az időtengelyen kissé elcsúsznak. Ezt mutatja a 1/a és 1/b ábra.

8. PÉLDÁK

A homogén gázreakciók most tárgyalt modelljének példaként a metán parciális oxidációját fogjuk bemutatni. A redukált kémiai modell 77 elemi reakciót tartalmaz, ezek a függelékben *-gal jelzett reakciók.

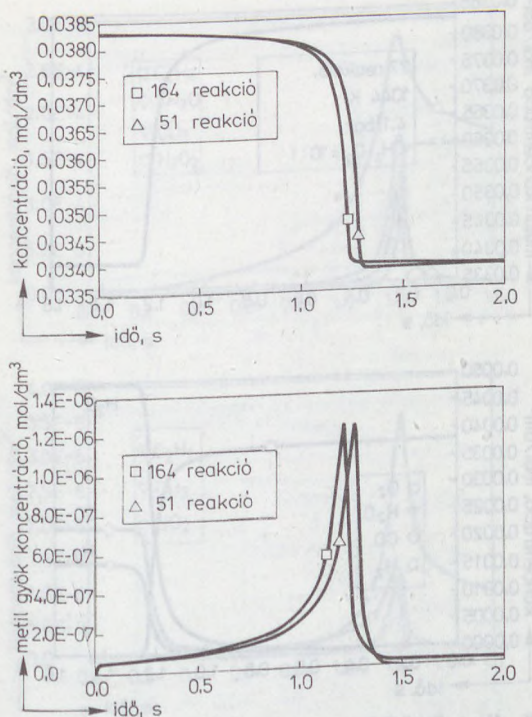
Az izoterm, izochor szimulációkat az alábbi reakciókörülményekre végeztük:

kiinduló nyomás: $p = 4,1 \cdot 10^5$ Pa,

kiindulási hőmérséklet: $T = 1044$ K,

betáplálási arány: $\text{CH}_4 : \text{O}_2 : \text{N}_2 = 10 : 1 : 1,5$.

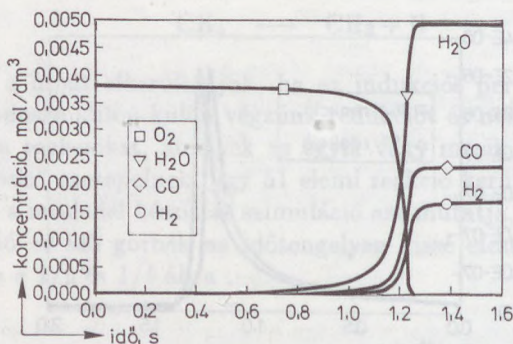
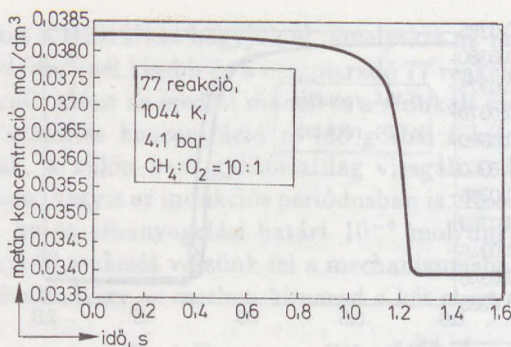
A reakciómechanizmusban a 13 stabil komponens és 11 gyök szerepel.



1. ábra. A teljes és a redukált modell összevetése
a) A metánkoncentráció lecsengése, b) a metilgyök-koncentráció változása

Az izoterm szimuláció eredményéből kiderül, hogy az egyes komponensek koncentrációja között több nagyságrend különbség is van, ezért egy koncentráció-idő grafikonon csak az azonos nagyságrendbe eső komponensek koncentrációját tüntetjük fel.

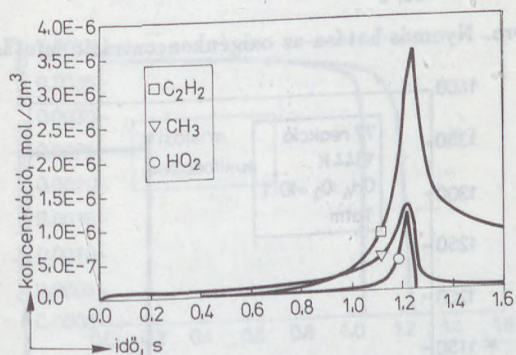
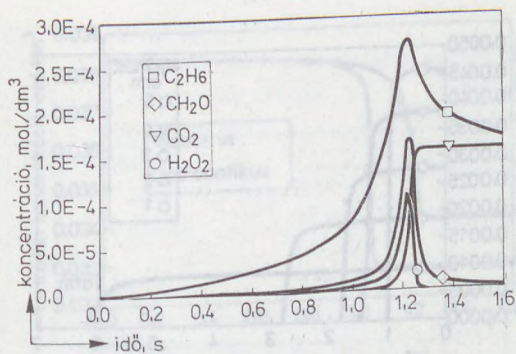
A koncentráció-idő grafikonokon három, különböző típusú görbét figyelhetünk meg. Az első típus monoton koncentrációlecsengést mutat. Ebbe a típusba tartoznak a kiindulási anyagok (CH_4 , O_2) görbéi (2/a, 2/b ábra). A második típusba azokat a görbéket soroljuk, amelyek maximumot mutatnak: ide tartoznak a gyökök és átmeneti termékek (CH_3 , HO_2 , H_2O_2) görbéi (3/a,



2. ábra. Stabil komponensek koncentráció lefutása
a) Metán koncentráció lefutás, b) oxigén, víz, hidrogén, szén-monoxid koncentráció lefutás

3/b ábra). A harmadik görbetípus monoton koncentráció növekedést mutat; ebbe a csoportba tartoznak a stabil végtémékek (CO_2 , CO , H_2) görbéi (2/b ábra).

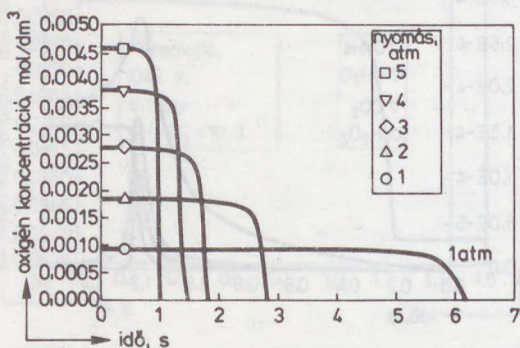
A grafikonokból kitűnik, hogy a bruttó reakciónak van egy viszonylag hosszú indukciós ideje. Ezalatt a metán és oxigén koncentráció csökkenése kicsiny, vagyis a bruttó reakció sebessége viszonylag kicsi. Ez az indukciós idő a példában több mint 1 s. A 3/a, 3/b ábra mutatja, hogy ezalatt a reaktív gyökök (HO_2 , CH_3 , CH_2O) koncentrációja növekszik. A bruttó reakció főperiódusát a gyök koncentrációk feldúsulása váltja ki.



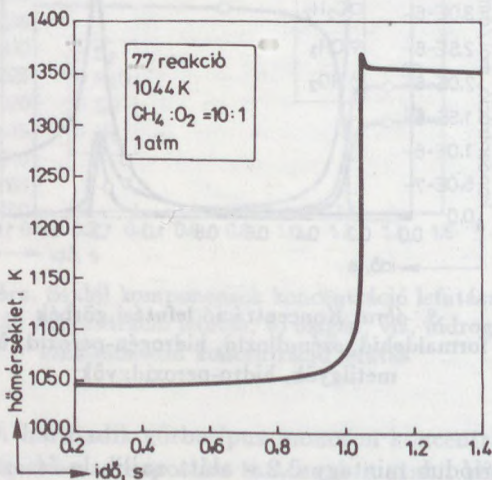
3. ábra. Koncentráció lefutási görbék
a) Etán, formaldehid, szén-dioxid, hidrogén-peroxid, b) acetilén, metilgyök, hidro-peroxidgyök

A főperiódus mintegy 0,2 s alatt zajlik le és ezalatt reagál az oxigén 99%-a. A főperiódusban képződnek a bruttó reakció stabil végtermékei.

Az indukciós idő hossza függ a reakciókörülményektől (hőmérséklettől, nyomástól, betáplálási összetételtől). Ha a szimulációt állandó betáplálási összetétel mellett, különböző nyomásokon végezzük, akkor a *nyomás változtatása* a szimulációs szempontjából azt jelenti, hogy a megoldandó differenciálegyenlet-rendszer kezdeti feltétel vektorában a metán és az oxigén kez-

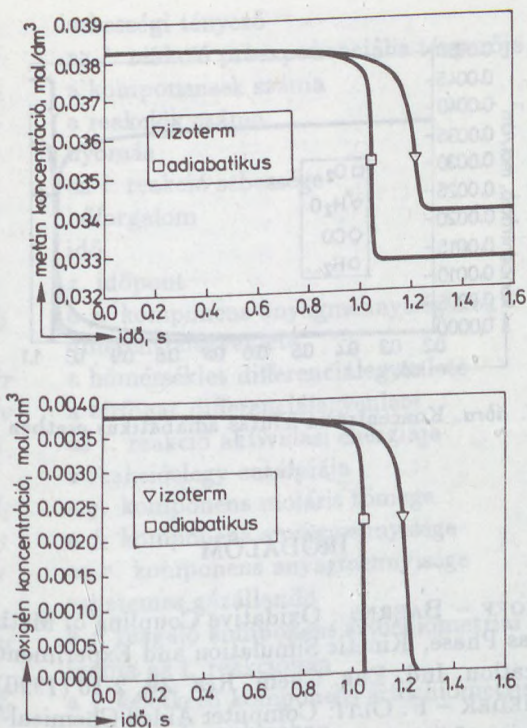


4. ábra. Nyomás hatása az oxigénkoncentráció lefutásra



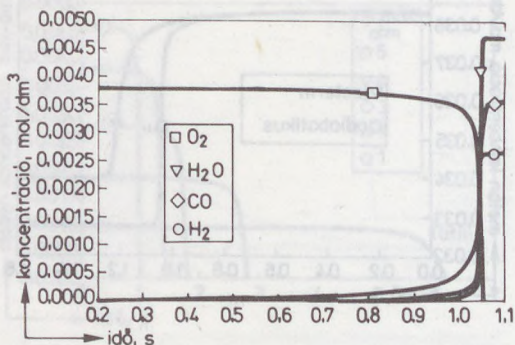
5. ábra. A hőmérséklet változása adiabatikus reakcióban

deti koncentrációja a nyomással arányosan megnő. Jól megfigyelhető a 4. ábrán, a nyomás növelésének hatása a reakció lefutására. A szimulációt úgy is elvégeztük, hogy figyelembe vettük az *adiabatikus hőmérséklet változását* is. (A hőmérséklet differenciálegyenletben használt entalpia polinomok forrása: [2]).



6. ábra. Izoterm és adiabatikus reakciólefutás összehasonlítása
 a) Metánkoncentráció lefutása, b) oxigénkoncentráció lefutása

Megfigyelhető a 5. ábrán, hogy a hőmérséklet a főreakciók megindulásakor, hirtelen kb. 300 K-al nő; az oxigén elfogyása után a hőmérséklet lassan csökkenni kezd. Az izoterm esethez képest a reakció induktós ideje megrövidül (6/a ábra). A metánkoncentráció – idő grafikonról az induktós idő csökkenése mellett egy másik effektus is leolvasható: több metán alakul át (6/b ábra). A 6/b és a 2/b ábra összehasonlítása azt mutatja, hogy a reakció induktó ideje megrövidül és több CO és H₂ is keletkezik (7. ábra)



7. ábra. Koncentráció lefutás adiabatikus esetben

IRODALOM

- [1] ZANTHOFF – BAERNS : Oxidative Coupling of Methane in the Gas Phase. Kinetic Simulation and Experimental Verification. Ind. Eng. Chem. Res. **29**, 2-10 (1990)
- [2] P. BENEDEK – F. OLTÍ: Computer Aided Chemical Thermodynamics of Gases and Liquids. Willey-Interscience, New York, 1985

JELÖLÉSEK

- a_{ji} a j . komponens moláris entalpiája hőmérséklet szerinti polinomjának i . fokú tagja ($i = 0 \dots 4$)
- b hatványkitevő a (27) egyenletben
- c_j a j . komponens koncentrációja
- c_{pj} a j . komponens izobár moláris hőkapacitása
- c_r az r . komponens koncentrációja
- e a természetes logaritmus alapja
- h_j a j . komponens moláris entalpiája

k	sebességi tényező
k_l	az l . reakció preexponenciális tényezője
n_c	a komponensek száma
n_r	a reakciók száma
p	nyomás
r_i	az i . reakció sebessége
Q	hőforgalom
t	idő
t_z	z . időpont
D_j	a j . komponens anyagmennyiségének differenciálegyenlete
D_T	a hőmérséklet differenciálegyenlete
D_V	a térfogat differenciálegyenlete
E_l	az l . reakció aktiválási energiája
H	a reakcióelegy entalpiája
M_j	a j . komponens moláris tömege
N_j	a j . komponens anyagmennyisége
N_r	az r . komponens anyagmennyisége
R	egyetemes gázállandó
R_{lj}^-	a j . reagáló komponens sztöchiometriai száma az l . reakcióban
R_{lj}^+	a j . keletkező komponens sztöchiometriai száma az l . reakcióban
T	hőmérséklet
T_H	a külső tartály állandó hőmérséklete
V	térfogat
ν_{lr}	az r . komponens reakciórendje az l . reakcióban
$\Phi(T)$	ld. (13) egyenlet
β	ld. (15) egyenlet
λ	állandó hőmérséklet-növekedési sebesség tényezője
α	állandó, a reakcióelegy diaterm felületének és a hőátadási tényezőnek a szorzata
$\tau[i, t_z]$	egész szám, az i . reakció illeszkedési mutatója a t_z időpontban

Függelék
Az elemi reakciók halmaza

1	$H + H + M \rightarrow H_2 + M$	42	$CH_3 + OH \rightarrow CH_2 + H_2O$
2	$H_2 + O \rightarrow OH + H$	43	$CH_3 + OH \rightarrow CH_4 + O$
3*	$H_2 + OH \rightarrow H_2O + H$	44*	$CH_3 + H_2O_2 \rightarrow CH_4 + HO_2$
4	$O + O + M \rightarrow O_2 + M$	45*	$CH_3 + H_2O \rightarrow CH_4 + OH$
5*	$O_2 + H \rightarrow OH + O$	46*	$CH_3 + H_2 \rightarrow CH_4 + H$
6*	$O_2 + H + M \rightarrow HO_2 + M$	47*	$CH_3 + H \rightarrow CH_4$
7	$O_2 + H_2 \rightarrow HO_2 + H$	48	$CH_3 + H \rightarrow CH_2 + H_2$
8	$O_2 + OH \rightarrow HO_2 + O$	49*	$CH_3 + CH_3 \rightarrow C_2H_6$
9*	$H_2O_2 + H \rightarrow H_2 + HO_2$	50	$CH_3 + CH_3 \rightarrow C_2H_4 + H_2$
10*	$H_2O_2 + OH \rightarrow HO_2 + H_2O$	51	$CH_3 + CH_3 \rightarrow C_2H_5 + H$
11	$H_2O_2 + O \rightarrow OH + HO_2$	52*	$CH_3 + C_2H_6 \rightarrow CH_4 + C_2H_5$
12*	$H_2O_2 + M \rightarrow 2 OH + M$	53*	$CH_3 + C_2H_5 \rightarrow CH_4 + C_2H_4$
13*	$H_2O + H \rightarrow H_2 + OH$	54*	$CH_3 + C_2H_4 \rightarrow CH_4 + C_2H_3$
14	$H_2O + O \rightarrow OH + OH$	55	$CH_3 + C_2H_3 \rightarrow CH_4 + C_2H_2$
15	$OH + H + M \rightarrow H_2O + M$	56	$CH_3 + C_2H_2 \rightarrow CH_4 + C_2H$
16	$OH + H \rightarrow H_2O + O$	57	$CH_3 + CH_3O \rightarrow CH_4 + CH_2O$
17	$OH + O \rightarrow O_2 + H$	58*	$CH_3 + CH_2O \rightarrow CH_4 + CHO$
18	$OH + OH \rightarrow H_2O + O$	59*	$CH_3 + CHO \rightarrow CH_4 + CO$
19	$2 OH + M \rightarrow H_2O_2 + M$	60	$CH_2 + O_2 \rightarrow CH_2O + O$
20*	$OH + HO_2 \rightarrow H_2O + O_2$	61	$CH_2 + O \rightarrow CH + OH$
21*	$HO_2 + H \rightarrow H_2O + O$	62	$CH_2 + OH \rightarrow CH + H_2O$
22*	$HO_2 + H \rightarrow OH + OH$	63	$CH_2 + H \rightarrow CH + H_2$
23*	$HO_2 + H \rightarrow H_2 + O_2$	64	$CH_2 + C_2H_6 \rightarrow CH_3 + C_2H_5$
24	$HO_2 + O \rightarrow OH + O_2$	65	$CH + O \rightarrow CO + H$
25	$HO_2 + M \rightarrow H + O_2 + M$	66	$CH + O_2 \rightarrow CHO + O$
26*	$HO_2 + H_2 \rightarrow H_2O_2 + H$	67	$C_2H_6 + O_2 \rightarrow C_2H_5 + HO_2$
27*	$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	68*	$C_2H_6 + HO_2 \rightarrow C_2H_5 + H_2O_2$
28*	$CH_4 + O_2 \rightarrow CH_3 + HO_2$	69*	$C_2H_6 + O \rightarrow C_2H_5 + OH$
29*	$CH_4 + HO_2 \rightarrow CH_3 + H_2O_2$	70*	$C_2H_6 + OH \rightarrow C_2H_5 + H_2O$
30*	$CH_4 + OH \rightarrow CH_3 + H_2O$	71*	$C_2H_6 \rightarrow C_2H_5 + H$
31*	$CH_4 + H \rightarrow CH_3 + H_2$	72*	$C_2H_6 \rightarrow 2CH_3$
32*	$CH_4 + C_2H_5 \rightarrow CH_3 + C_2H_6$	73*	$C_2H_6 + H \rightarrow C_2H_5 + H_2$
33*	$CH_4 + C_2H_3 \rightarrow CH_3 + C_2H_4$	74	$C_2H_6 + C_2H_3 \rightarrow C_2H_5 + C_2H_4$
34	$CH_4 \rightarrow CH_3 + H$	75*	$C_2H_5 \rightarrow C_2H_4 + H$
35*	$CH_4 + O \rightarrow CH_3 + OH$	76*	$C_2H_5 + O_2 \rightarrow C_2H_4 + HO_2$
36*	$CH_3 + O_2 \rightarrow CH_3O + O$	77	$C_2H_5 + HO_2 \rightarrow C_2H_6 + O_2$
37*	$CH_3 + O_2 \rightarrow CH_2O + OH$	78	$C_2H_5 + HO_2 \rightarrow C_2H_4 + H_2O_2$
38	$CH_3 + O \rightarrow CH_2O + H$	79	$C_2H_5 + OH \rightarrow C_2H_4 + H_2O$
39*	$CH_3 + HO_2 \rightarrow CH_4 + O_2$	80	$C_2H_5 + H_2O \rightarrow C_2H_6 + OH$
40*	$CH_3 + HO_2 \rightarrow CH_3O + OH$	81	$C_2H_5 + H \rightarrow C_2H_4 + H_2$
41	$CH_3 + OH \rightarrow CH_3O + H$	82	$C_2H_5 + H \rightarrow 2 CH_3$

83	$C_2H_5 + H \rightarrow C_2H_6$	124	$CH_2O + M \rightarrow CHO + H + M$
84*	$C_2H_5 + H_2 \rightarrow C_2H_6 + H$	125*	$CH_2O + H \rightarrow CHO + H_2$
85	$C_2H_5 + C_2H_5 \rightarrow C_2H_6 + C_2H_4$	126*	$CHO + O_2 \rightarrow CO + HO_2$
86	$C_2H_5 + C_2H_3 \rightarrow 2 C_2H_4$	127*	$CHO + HO_2 \rightarrow CH_2O + O_2$
87	$C_2H_4 + O_2 \rightarrow C_2H_3 + HO_2$	128	$CHO + OH \rightarrow CO + H_2O$
88*	$C_2H_4 + O \rightarrow CH_3 + CHO$	129	$CHO + O \rightarrow CO + OH$
89*	$C_2H_4 + O \rightarrow C_2H_3 + OH$	130	$CHO + O \rightarrow CO_2 + H$
90*	$C_2H_4 + OH \rightarrow C_2H_3 + H_2O$	131	$CHO + H_2O \rightarrow CH_2O + OH$
91*	$C_2H_4 + HO_2 \rightarrow C_2H_5 + O_2$	132*	$CHO + M \rightarrow CO + H + M$
92*	$C_2H_4 + OH \rightarrow CH_3 + CH_2O$	133	$CHO + H \rightarrow CO + H_2$
93*	$C_2H_4 + H \rightarrow C_2H_5$	134	$CO + O_2 \rightarrow CO_2 + O$
94*	$C_2H_4 + H \rightarrow C_2H_3 + H_2$	135*	$CO + HO_2 \rightarrow CO_2 + OH$
95*	$C_2H_3 + O_2 \rightarrow CH_2O + CHO$	136	$CO + O + M \rightarrow CO_2 + M$
96*	$C_2H_3 + O_2 \rightarrow C_2H_2 + HO_2$	137*	$CO + OH \rightarrow CO_2 + H$
97	$C_2H_3 + OH \rightarrow C_2H_2 + H_2O$	138	$CO + H + M \rightarrow CHO + M$
98	$C_2H_3 + H_2O \rightarrow C_2H_4 + OH$	139*	$CH_4 + C_3H_5 \rightarrow CH_3 + C_3H_6$
99	$C_2H_3 + M \rightarrow C_2H_2 + H + M$	140	$CH_4 + C_3H_7 \rightarrow CH_3 + C_3H_8$
100	$C_2H_3 + H \rightarrow C_2H_2 + H_2$	141*	$CH_3 + C_2H_4 \rightarrow C_3H_7$
101	$C_2H_3 + H_2 \rightarrow C_2H_4 + H$	142*	$CH_3 + C_2H_5 \rightarrow C_3H_8$
102	$C_2H_3 + C_2H_3 \rightarrow C_2H_4 + C_2H_2$	143	$CH_3 + C_2H_3 \rightarrow C_3H_6$
103	$C_2H_3 + H \rightarrow C_2H_4$	144*	$CH_3 + C_3H_8 \rightarrow CH_4 + C_3H_7$
104*	$C_2H_2 + H \rightarrow C_2H_3$	145*	$CH_3 + C_3H_6 \rightarrow CH_4 + C_3H_5$
105	$C_2H_2 + H \rightarrow C_2H + H_2$	146*	$CH_3 + C_2H_2 \rightarrow C_3H_5$
106	$C_2H_2 + O \rightarrow CH_2 + CO$	147	$C_2H_6 + C_3H_5 \rightarrow C_2H_5 + C_3H_6$
107	$C_2H_2 + OH \rightarrow C_2H + H_2O$	148	$C_2H_6 + C_3H_7 \rightarrow C_2H_5 + C_3H_8$
108	$C_2H_2 + H_2 \rightarrow C_2H_3 + H$	149	$C_2H_5 + C_3H_5 \rightarrow C_2H_4 + C_3H_6$
109	$C_2H_2 + H_2 \rightarrow C_2H_4$	150	$C_2H_5 + C_3H_8 \rightarrow C_2H_6 + C_3H_7$
110	$C_2H + O_2 \rightarrow CO + CHO$	151	$C_2H_4 + C_3H_5 \rightarrow C_2H_3 + C_3H_6$
111	$C_2H + O \rightarrow CO + CH$	152	$C_2H_4 + C_3H_7 \rightarrow C_2H_3 + C_3H_8$
112	$C_2H + H_2 \rightarrow C_2H_2 + H$	153	$C_2H_3 + C_3H_6 \rightarrow C_2H_4 + C_3H_5$
113	$C_2H + H + M \rightarrow C_2H_2 + M$	154	$C_3H_8 + HO_2 \rightarrow C_3H_7 + H_2O_2$
114*	$CH_3O + O_2 \rightarrow CH_2O + HO_2$	155*	$C_3H_8 \rightarrow CH_3 + C_2H_5$
115	$CH_3O + OH \rightarrow CH_3 + HO_2$	156	$C_3H_8 + O \rightarrow C_3H_7 + OH$
116	$CH_3O + OH \rightarrow CH_2O + H_2O$	157*	$C_3H_8 + OH \rightarrow C_3H_7 + H_2O$
117	$CH_3O + O \rightarrow CH_3 + O_2$	158*	$C_3H_8 + H \rightarrow C_3H_7 + H_2$
118*	$CH_3O + M \rightarrow CH_2O + H + M$	159	$C_3H_7 + O_2 \rightarrow C_3H_6 + HO_2$
119	$CH_3O + CO \rightarrow CH_3 + CO_2$	160*	$C_3H_7 \rightarrow CH_3 + C_2H_4$
120*	$CH_2O + O_2 \rightarrow CHO + HO_2$	161*	$C_3H_7 \rightarrow C_3H_6 + H$
121*	$CH_2O + HO_2 \rightarrow CHO + H_2O_2$	162	$C_3H_6 + O \rightarrow C_2H_5 + CHO$
122*	$CH_2O + OH \rightarrow CHO + H_2O$	163	$C_3H_5 + H \rightarrow C_3H_6$
123*	$CH_2O + O \rightarrow CHO + OH$	164*	$C_3H_5 + H_2 \rightarrow C_3H_6 + H$

XI. KEVERT REAKTOROK ÉS KASZKÁDOK

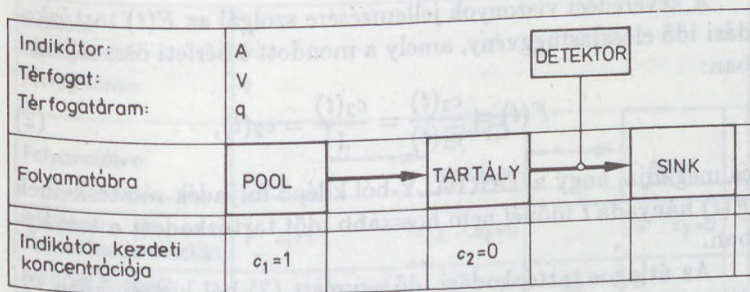
Egy reakciókinetikai számításokra kidolgozott számítógépes program először generálja a komplex reakció differenciálegyenletrendszerét a kémiai evidens reakciók sztöchiometriai egyenleteiből. A program a második lépésben megoldja a differenciálegyenletrendszert. Harmadik lépésben az előírt megoldásfüggvények koncentráció *vs* idő táblázatát kinyomtatja. Bemutatjuk azt a műfogást, ami lehetővé teszi a program alkalmazását folyamatos üzemű kevert reaktorokra [1].

1. A TARTÓZKODÁSI IDŐ ELOSZLÁSFÜGGVÉNYE

Valamely tartályt (edényt, készüléket, reaktort), amely folyamatos üzemben működik, vagyis folyadék áramlik rajta keresztül, azzal lehet jellemezni, hogy a folyadék elemi térfogatai hogyan mozognak el egymáshoz képest, más szóval hogyan keverednek, midőn a folyadék a tartályon keresztülhalad. Erre a jellemzésre a tartózkodási idő eloszlásfüggvényét használjuk, mert a keveredés következtében a folyadék különböző elemi térfogatai eltérő időt töltenek a tartályban [2]. A tartózkodási idő eloszlásfüggvényét kísérletileg a 1. ábrán vázolt összeállítással határozhatjuk meg.

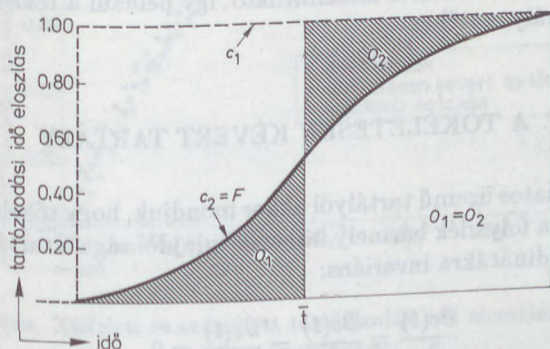
A TARTÁLY-t a POOL-ból érkező folyadékkal öblítjük át stacioner áramban. A folyadék a TARTÁLY-ból a SINK-be kerül: az ottani sorsa érdektelen. A folyadék térfogatárama: q (m^3/s), a TARTÁLY térfogata pedig V (m^3). A folyadékban a TARTÁLY-ba való belépés előtt valamely alkalmas indikátor c_1 normált koncentrációja (mol/m^3),

$$\text{ha } \begin{cases} t \leq 0 & c_1(t) = 0, \\ t \geq 0 & c_1(t) = 1. \end{cases} \quad (1)$$



1. ábra. Kísérleti összeállítás a tartózkodási idő eloszlás-függvényének meghatározására

A TARTÁLY-ból kilépő folyadékban az indikátor c_2 normált koncentrációja a detektor segítségével mérhető. Egyébként adott körülmények között a kilépő koncentráció az idő függvénye, mégpedig nyilván oly módon, hogy az indikátor koncentrációja a kilépő folyadékban zérus mindaddig, amíg a belépő áramban is az, azt követően pedig növekszik és elegendően hosszú idő múltán megegyezik az indikátor belépő koncentrációjával (2. ábra)



2. ábra. A tartózkodási idő eloszlásfüggvénye.

Az indikátor c_1 belépő koncentrációja, c_2 az indikátor koncentrációja a tartályban, $\bar{t}$ átlagos tartózkodási idő

A keveredési viszonyok jellemzésére szolgál az $F(t)$ tartózkodási idő eloszlásfüggvény, amely a mondott kísérleti összeállításban:

$$F(t) = \frac{c_2(t)}{c_1(t)} = \frac{c_2(t)}{1} = c_2(t), \quad (2)$$

és megadja, hogy a TARTÁLY-ból kilépő folyadék részecskéinek $F(t)$ hányada t időnél nem hosszabb időt tartózkodott a tartályban.

Az átlagos tartózkodási idő egyrészt (3)-ból következően (2. ábra):

$$\bar{t} = \int_0^1 t dF, \quad (3)$$

másrészt kézenfekvő elemi geometriai megfontolásból:

$$\bar{t} = \frac{V}{q}. \quad (4)$$

Azonos átlagos tartózkodási idő mellett az $F(t)$ függvény alakja a TARTÁLY és a benne elhelyezett adott fordulatszámú keverő geometriai kiképzésétől függ és ezért jellemző a keveredési viszonyokra. A tartózkodási idő eloszlásfüggvénye egyszerű speciális esetekben kísérlet nélkül kiszámítható, így például a tökéletesen kevert tartály esetében.

2. A TÖKÉLETESEN KEVERT TARTÁLY

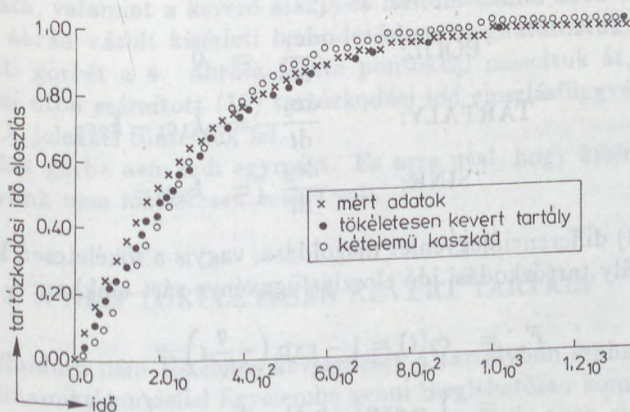
Folyamatos üzemű tartályól akkor mondjuk, hogy tökéletesen kevert, ha a folyadék bármely intenzív tulajdonsága a tartályban a helykoordinátákra invariáns:

$$\frac{\partial c(t)}{\partial x} = \frac{\partial c(t)}{\partial y} = \frac{\partial c(t)}{\partial z} = 0. \quad (5)$$

A tökéletesen kevert tartályban lévő folyadék tehát izotrop.

Indikátor:	A
Térfogat:	V
Térfogatáram:	q
Folyamatábra:	
Komponens jele és kezdeti koncentrációja	P $c_1=1$ T $c_2=0$ S $c_3=0$
Formális reakciók $k_0 = q/V$	P $\xrightarrow{(k_0)}$ T T $\xrightarrow{(k_0)}$ S
Matematikai modell	
$dc_1/dt =$	0
$dc_2/dt =$	$k_0 c_1$
$dc_3/dt =$	$-k_0 c_2$
	$k_0 c_2$

3. ábra. Tökéletesen kevert tartály



4. ábra. Kísérleti és számított tartózkodási idő eloszlásfüggvény összehasonlítása

Tegyük fel, hogy a 3. ábrán tökéletesen kevert tartályról van szó. Írjuk fel a kémiaiag inert indikátor mérlegegyenletét a V térfogatú TARTÁLY-ra:

$$\frac{d(Vc_2)}{dt} = q_1c_1 - q_2c_2 \quad (6)$$

Ez azt jelenti, hogy az indikátor mennyiségének változása a TARTÁLY-ban egységnyi idő alatt az egységnyi idő alatt beáramlott, illetve kifolyt indikátormennyiség különbsége. Ez azért nyilvánvaló, mert a TARTÁLY az indikátorra nézve *sem forrás, sem nyelő*.

Osszunk a V térfogattal és vezessük be a következő jelöléseket (7) jelen esetben egymás közt egyenlő paramétereire:

$$\frac{q_1}{V} = k_1 = k_0 = k_2 = \frac{q_2}{V} \quad (7)$$

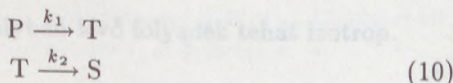
Figyelembe véve, hogy az indikátor koncentrációja a POOL-ban az idő szerint változatlan, írhatjuk:

$$\begin{array}{ll} \text{POOL:} & \frac{dc_1}{dt} = 0 \\ \text{TARTÁLY:} & \frac{dc_2}{dt} = k_1c_1 - k_2c_2 \\ \text{SINK:} & \frac{dc_3}{dt} = k_2c_2. \end{array} \quad (8)$$

A (8) differenciálegyenlet megoldása, vagyis a tökéletesen kevert tartály tartózkodási idő eloszlásfüggvénye zárt alakban:

$$\begin{aligned} F &= c_2(t) = 1 - \exp\left(-\frac{q}{V}t\right) = \\ &= 1 - \exp(-k_0t) = 1 - \exp\left(-\frac{t}{\bar{t}}\right). \end{aligned} \quad (9)$$

A (8) differenciálegyenlet az elemi reakciókinetikából jól ismert:



szukcesszív, elsőrendű reakcióból álló, komplex reakció differenciálegyenlete. Ennek paraméterei (8)-ben vannak megadva és kiinduló feltételei:

$$\begin{aligned} c_1(0) &= 1 = \text{konstans,} \\ c_2(0) &= 0 \\ c_3(0) &= 0 \end{aligned} \tag{11}$$

Az első formális (10) reakció $k_1 = q/V$ sebességi állandóval leírja az indikátor áramlását POOL-ból a TARTÁLY-ba, a második formális reakció pedig azonos sebességi állandóval leírja az indikátor áramlását TARTÁLY-ból a SINK-be. Ezúttal az indikátor azonosítójaként P, T, illetve S jelet használtunk, aszerint, hogy a POOL-ban, a TARTÁLYBAN, illetve SINK-ben lévő indikátorról volt szó. Az indikátor koncentrációjának azonosítója rendre c_1, c_2, c_3 volt.

Egy kevert tartály tartózkodási idő eloszlásfüggvényét konkrét esetre (amikor is a folyadék q térfogatárama, a tartály V térfogata, valamint a keverő alakja és fordulatszáma adva volt) az 1. ábrán vázolt kísérleti berendezésben meghatároztuk. A kísérleti görbét a 4. ábrára fekete pontokkal másoltuk át, az elméleti úton számított (10) tartózkodási idő eloszlásfüggvényt pedig X jelekkel tüntettük fel.

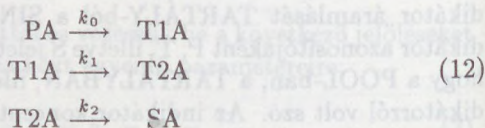
A két görbe nem fedi egymást. Ez arra utal, hogy kísérleti tartályunk *nem tökéletesen kevert* volt.

3. A NEM TÖKÉLETESEN KEVERT TARTÁLY

A fluidum nem tökéletes keveredését a tartályban szabatos hidrodinamikai modellel figyelembe venni meglehetősen komplikált és reménytelen vállalkozás. Viszont konstruálhatunk olyan matematikai modelleket, amelyeknek viselkedése előírt pontossággal megegyezik adott, nem tökéletesen kevert tartály viselkedésével. Ez a megegyező viselkedés azt jelenti, hogy a matematikai modellből számított és a kísérletesen meghatározott tartózkodási idő eloszlásfüggvény fedésbe hozható.

Adott V térfogatú nem tökéletesen kevert tartály leírására használhatjuk a két vagy több tökéletesen kevert sorbakapcsolt tartályból álló, az előzővel azonos V össztérfogatú kaszkádot (5. ábra).

Példaképpen most a kéttartályos kaszkádot tárgyaljuk, hogy megkíséreljük ennek elméleti tartózkodási idő eloszlás függvényével fedésbe hozni a 4. ábrán bemutatott kísérleti görbét. Az elméleti tartózkodási idő eloszlás függvényt numerikus integrálással fogjuk kiszámítani. Evégre a következő formális reakciókat vesszük figyelembe:



ahol ezúttal a formális sebességi állandó

$$k_0 = k_1 = k_2 = 2 \frac{q}{V} \quad (13)$$

Indikátor Össztérfogat Térfogatáram	A V q				
Folyamatábra	POOL				
Komponensek jele és kezdeti koncentrációja	PA $c_0=1$	T1A $c_1=0$	T2A $c_2=0$	SA $c_3=0$	
Formális reakciók $k_0=2q/V$	PA $\xrightarrow{(k_0)}$ T1A	T1A $\xrightarrow{(k_0)}$ T2A	T2A $\xrightarrow{(k_0)}$ SA		
Matematikai modell					
$dc_0/dt =$					
$dc_1/dt =$		$k_0 c_0$	$-k_0 c_1$		
$dc_2/dt =$			$k_0 c_1$	$-k_0 c_2$	
$dc_3/dt =$				$k_0 c_2$	

5. ábra. Nem tökéletesen kevert tartály kaszkád modellje

amiről az egyik vagy másik tartályra (7) analógiájára felírt mérlegegyenletből meggyőződhetünk. A két tartályos kaszkád matematikai modellje a következő differenciálegyenlet-rendszer:

$$\begin{aligned} \text{POOL :} \quad & \frac{dc_0}{dt} = 0 \\ \text{TARTÁLY1 :} \quad & \frac{dc_1}{dt} = k_0 c_0 - k_1 c_1 \\ \text{TARTÁLY2 :} \quad & \frac{dc_2}{dt} = k_1 c_1 - k_2 c_2 \\ \text{SINK :} \quad & \frac{dc_3}{dt} = k_2 c_2 \end{aligned} \quad (14)$$

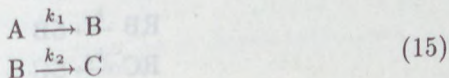
A kéttartályos kaszkád tartózkodási idő eloszlás függvénye a $c_2(t)$ megoldás függvényével azonos és azt a jelekkel összehasonlítás kedvéért ugyancsak a 4. ábrán tüntettük fel. Rátekintés alapján azt mondhatjuk, hogy a kéttartályos kaszkád tartózkodási idő eloszlásfüggvénye jobban illeszkedik a kísérleti görbéhez, mint a tökéletesen kevert tartály tartózkodási idő eloszlásfüggvénye.

4. TÖKÉLETESEN KEVERT REAKTOR

Az előbbieken megtárgyaltuk, hogy miképpen kell a folyadék tartályon belüli keveredési viszonyokat a tartózkodási idő eloszlásfüggvény segítségével leírni. A tartózkodási idő eloszlásfüggvény meghatározására használt berendezésben, az inert folyadékon kívül egyetlen további komponens szerepel az ugyan-csak inert indikátor.

Most áttérhetünk annak tárgyalására, hogy mi a teendő akkor, ha a folyadék – amelyet keveredési szempontból tartózkodási idő eloszlás függvénnyel le tudunk írni – reakcióképes komponenseket tartalmaz, vagyis *ha a tartály: reaktor*.

Egyelőre tekintsük azt az esetet amelyben, a reaktort a tökéletes keveredés és a következő komplex reakció jellemzi:

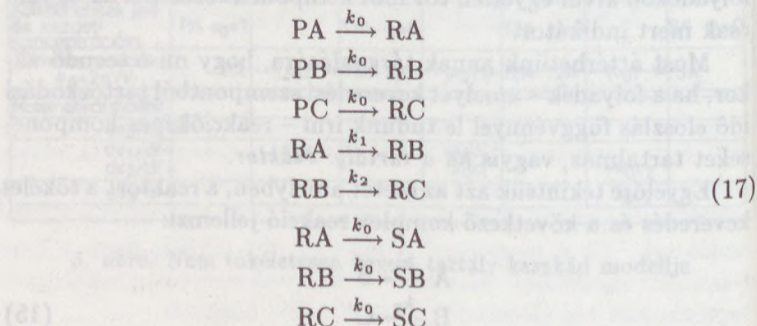


Itt k_1 és k_2 a mechanizmusban szereplő két egyirányú elsőrendű reakció, szakaszos üzemű kísérletből ismert sebességi állandója. A kísérleti berendezés vázlatából is kiderül (6. ábra), hogy ezúttal egyrészt (8) analógiájára ugyan, de nem egy, hanem három anyag mérlegét kell elkészíteni, másrészt az anyagokra nézve a REAKTOR forrás vagy nyelő, hiszen nemcsak keveredés, hanem kémiai reakció következtében is változik koncentrációjuk a REAKTOR-ban.

Jelöljük A, B, C speciést, illetve ezek koncentrációját a POOL-ban, REAKTOR-ban illetve SINK-ben, a következőképpen:

	PA	c_1	
POOL	PB	c_2	
	PC	c_3	
	RA	c_4	
REAKTOR	RB	c_5	(16)
	RC	c_6	
	SA	c_7	
SINK	SB	c_8	
	SC	c_9	

Akkor a POOL és a REAKTOR közötti három konvektív komponens áramot, a REAKTOR-ban lezajló (15) komplex reakciót és végül a REAKTOR és SINK közötti három konvektív komponens áramot a következő formalizmussal írhatjuk le (6. ábra):



Itt k_1 és k_2 a valóságos sebességi állandókat jelöli, ugyanazokat, mint (15)-ben, míg $k_0 = q/V$ a (7) jelölésnek megfelelően a formális reakciók sebességi állandóját. A tökéletesen kevert reaktor matematikai modellje a koncentrációk (16) jelölésével a következőképpen alakul:

$$\begin{array}{ll}
 \text{POOL :} & \frac{dc_1}{dt} = 0 \\
 & \frac{dc_2}{dt} = 0 \\
 & \frac{dc_3}{dt} = 0 \\
 \text{REAKTOR :} & \frac{dc_4}{dt} = k_0 c_1 - k_1 c_4 - k_0 c_4 \\
 & \frac{dc_5}{dt} = k_0 c_2 + k_1 c_4 - k_2 c_5 - k_0 c_5 \quad (18) \\
 & \frac{dc_6}{dt} = k_0 c_3 + k_2 c_5 - k_0 c_6 \\
 \text{SINK :} & \frac{dc_7}{dt} = k_0 c_4 \\
 & \frac{dc_8}{dt} = k_0 c_5 \\
 & \frac{dc_9}{dt} = k_0 c_6
 \end{array}$$

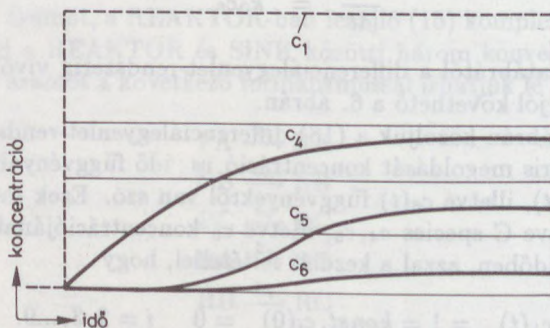
A folyamatábrától a differenciálegyenlet-rendszerig vivő gondolatmenet jól követhető a 6. ábrán.

A 7. ábrán közöljük a (18) differenciálegyenlet-rendszer egy partikuláris megoldását koncentráció *vs* idő függvényábrán. A $c_4(t)$, $c_5(t)$, illetve $c_6(t)$ függvényekről van szó. Ezek megadják A, B, illetve C species c_4 , c_5 , illetve c_6 koncentrációjának változását az időben, azzal a kezdeti feltétellel, hogy

$$c_1(t) = 1 = konst, c_i(0) = 0 \quad i = 2, 3, \dots, 9.$$

Speciések:	A, B, C;		
Reakciók:	$A \xrightarrow{(k_1)} B; B \xrightarrow{(k_2)} C;$		
Térfogat:	V		
Térfogatáram:	q		
Folyamatábra			
Komponensek jele és kezdeti koncentrációja	PA $c_1=1$ PB $c_2=0$ PC $c_3=0$	RA $c_4=0$ RB $c_5=0$ RC $c_6=0$	SA $c_7=0$ SB $c_8=0$ SC $c_9=0$
Formális reakciók $k_0 = q/V$	PA $\xrightarrow{(k_0)}$ RA PB $\xrightarrow{(k_0)}$ RB PC $\xrightarrow{(k_0)}$ RC	RA $\xrightarrow{(k_0)}$ SA RB $\xrightarrow{(k_0)}$ SB RC $\xrightarrow{(k_0)}$ SC	
Tényleges reakciók k_1, k_2		RA $\xrightarrow{(k_1)}$ RB RB $\xrightarrow{(k_2)}$ RC	
Matematikai modell			
$dc_1/dt = 0$ $dc_2/dt = 0$ $dc_3/dt = 0$			
$dc_4/dt =$ $dc_5/dt =$ $dc_6/dt =$	$k_0 c_1$ $k_0 c_2$ $k_0 c_3$	$-k_1 c_4$ $+ k_1 c_4 - k_2 c_5$ $k_2 c_5$	$-k_0 c_4$ $-k_0 c_5$ $-k_0 c_6$
$dc_7/dt =$ $dc_8/dt =$ $dc_9/dt =$			$k_0 c_4$ $k_0 c_5$ $k_0 c_6$

6. ábra. Tökéletesen kevert reaktor



7. ábra. A reagenskoncentrációk időbeli változása.

c_1 az A komponens belépő, c_4 az A komponens kilépő, c_5 a B komponens kilépő, c_6 a C komponens kilépő koncentrációja

4.1. A TÖKÉLETESEN KEVERT REAKTOR TRANZIENS ÁLLAPOTBAN

Az $A \rightarrow B \rightarrow C$ szukcesszív elsőrendű reakciók időbeli lefolyását a kurrens fizikai kémia tankönyvek iskolapéldaként tárgyalják. A tárgyalás szakaszos üzemű reaktorra vonatkozik, mely $t = 0$ pillanatban maximális koncentrációban tartalmazza A komponenst, míg B és C koncentrációja zérus. Az A komponens koncentrációja ezt követően exponenciálisan csökken, a B komponensé növekszik, maximumon áthaladva csökken és zérushoz tart, végül a C komponens koncentrációja monoton növekszik és vízszintes aszimptotája megegyezik az A komponens kiinduló koncentrációjával. A 7. ábrán a koncentráció *vs* idő függvénye egészen más képet mutat. A tökéletesen kevert reaktor ugyanis – a megadott kezdeti feltételek mellett – a $t = 0$ időpontban nem tartalmaz reaktív komponenst. Ekkor kezdődik meg A komponens adagolása, következésképpen érthető, hogy mindhárom komponens koncentrációja növekedik. Mindhárom komponens koncentrációjának saját vízszintes aszimptotája van. Amíg valamennyi koncentráció a maga aszimptotáját el nem éri, a reaktor tranziens állapotban van.

4.2. A TÖKÉLETESEN KEVERT REAKTOR STACIONER ÁLLAPOTBAN

Amikor a komplex reakció komponenseinek koncentrációja gyakorlatilag már nem változik, vagyis

$$\begin{aligned}\frac{dc_4}{dt} &= 0 \\ \frac{dc_5}{dt} &= 0 \\ \frac{dc_6}{dt} &= 0\end{aligned}\tag{19}$$

a reaktor stacioner állapotba került.

A tökéletesen kevert reaktort tehát stacioner állapotban a következőképpen írhatjuk le (19)-nek (18)-ra való alkalmazásával:

$$\begin{aligned} k_0 c_1 - k_1 c_4 - k_0 c_4 &= 0 \\ k_0 c_2 - k_1 c_4 - k_2 c_5 - k_0 c_5 &= 0 \\ k_0 c_3 - k_2 c_6 - k_0 c_6 &= 0. \end{aligned} \quad (20)$$

Ez azonban nem differenciálegyenlet-rendszer, hanem c_4 , c_5 és c_6 változóiban lineáris egyenletrendszer, amelynek gyökei a komponensek stacioner koncentrációi. Ha bennünket nem érdekel a reakcióelegy komponenseinek koncentrációja a reaktor üzembehelyezését követő "felfutási periódusban" (tranzien állapotban), csupán a stacionárius állapotban, akkor a feladat matematikailag, *általános esetben* nemlineáris egyenletrendszerre redukálódik.

5. NEM TÖKÉLETESEN KEVERT REAKTOR KASZKÁD MODELLJE

A tökéletesen kevert reaktorról eddig mondottak általánosítása önként kínálkozik. Kétféle általánosítás lehetséges:

- átterés (15)-ről tetszés szerinti komplex reakcióra;
- átterés tökéletesen kevert reaktorról, nem tökéletesen kevert, kaszkádmoddellel leírható reaktorra.

Ebben az értelemben vett általánosítás után a nem tökéletesen kevert reaktor matematikai modellje K számú komponensre, R számú reakcióra és M -tartályos kaszkád esetére a következőképpen alakul:

$$\frac{dc}{dt} = \sum_{i=1}^R \nu_{ij} (k_i \prod c_l^{n_{il}}), \quad j = 1, 2, \dots, K. \quad (21)$$

Az egyes változók és paraméterek értelmezését a 8. ábrán bemutatott példán követni lehet. A példa annyiban különbözik a 6. ábrán bemutatottól, hogy ezúttal kétreaktoros kaszkádban játszódik le (15) reakció.

Speciesek: Reakciók Össztérfogat Térfogatáram:	A, B, C; $A \xrightarrow{(k_1)} B$; $B \xrightarrow{(k_2)} C$; V q			
Folyamatábra				
Komponensek jele és kezdeti koncentrációja	PA $c_1=1$ PB $c_2=0$ PC $c_3=0$	R1A $c_4=0$ R1B $c_5=0$ R1C $c_6=0$	R2A $c_7=0$ R2B $c_8=0$ R2C $c_9=0$	SA $c_{10}=0$ SB $c_{11}=0$ SC $c_{12}=0$
Formális reakciók $k_0 = 2q/V$	PA $\xrightarrow{(k_0)}$ R1A PB $\xrightarrow{(k_0)}$ R1B PC $\xrightarrow{(k_0)}$ R1C	R1A $\xrightarrow{(k_0)}$ R2A R1B $\xrightarrow{(k_0)}$ R2B R1C $\xrightarrow{(k_0)}$ R2C	R2A $\xrightarrow{(k_0)}$ SA R2B $\xrightarrow{(k_0)}$ SB R2C $\xrightarrow{(k_0)}$ SC	
Tényleges reakciók k_1, k_2		R1A $\xrightarrow{(k_1)}$ R1B R1B $\xrightarrow{(k_2)}$ R1C	R2A $\xrightarrow{(k_1)}$ R2B R2B $\xrightarrow{(k_2)}$ R2C	
Matematikai modell				
$dc_1/dt = 0$ $dc_2/dt = 0$ $dc_3/dt = 0$				
$dc_4/dt =$ $dc_5/dt =$ $dc_6/dt =$	$k_0 c$ $k_0 c$ $k_0 c$	$-k_1 c_4$ $+k_1 c_4 - k_2 c_5$ $+k_2 c_5$	$-k_0 c_4$ $-k_0 c_5$ $-k_0 c_6$	
$dc_7/dt =$ $dc_8/dt =$ $dc_9/dt =$			$-k_1 c_7$ $k_0 c_4$ $k_0 c_5$ $k_0 c_6$	$-k_0 c_7$ $+k_1 c_7 - k_2 c_8$ $-k_0 c_8$

8. ábra. Nem tökéletesen kevert reaktor kaszkád modellje

Fogalmilag elválasztjuk egymástól – teljesen önkényesen – a kémiai *speciest* és a *kémiai komponenst*. Species bármely kémiailag megkülönböztethető képlet a rendszerben, függetlenül attól, hogy annak melyik elemében található (POOL, 1.REAKTOR, 2.REAKTOR, ..., M.REAKTOR, SINK). Komponens valamely species a rendszer adott elemében. Ha tehát a speciesek száma S , akkor M reaktorból álló kaszkádban a komponensek száma:

$$K = (M + 2)S. \quad (22)$$

Fogalmilag elválasztjuk egymástól a konvektív áramot leíró formális reakciókat és a tényleges kémiai reakciókat. Az előzőek száma: $(M+1)S$; az utóbbiaké: MR^* , ha R^* az egyszerű egyirányú reakciók száma a komplex reakcióban. Az M -szereződés

a komponens fenti definíciójának következménye. A (21) differenciálegyenletben R az összes reakciók száma:

$$R = (M + 1)S + MR^*. \quad (23)$$

A konvektív áramot leíró formális reakciók "sebességi állandója":

$$k = \frac{Mq}{V}. \quad (24)$$

Valamennyi tényleges kémiai reakció sebességi állandója invariáns a kaszkádon belül a reaktor sorszámára.

IRODALOM

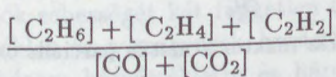
- [1] BÁLIZS G. – BENEDEK P. – VÁCZI P.: Magy. Kém. Lapja **29**, 155 (1974)
[2] DANKVERTS: Magy. Kém. Lapja **24**, 250 (1969)

XII. A METÁN PARCIÁLIS OXIDÁCIÓJA

1. TECHNOLÓGIAI ELŐZMÉNYEK

A metán parciális oxidációja a harmincas évek óta Sachsse-eljárás néven ismert és aztán mások által többször is módosított ipari eljárás az acetilén előállítására metánból. Ennek során a metán és tiszta oxigén 2:1 arányú elegyét 900°C-ra előmelegítve lángreaktorba viszik, ahol autoterm reakcióban, 2-3 század másodperc alatt megy végbe az égés acetilén keletkezése közben. A gázt quenichelik, hogy az acetilént a polimerizációtól megóvják (1. ábra).

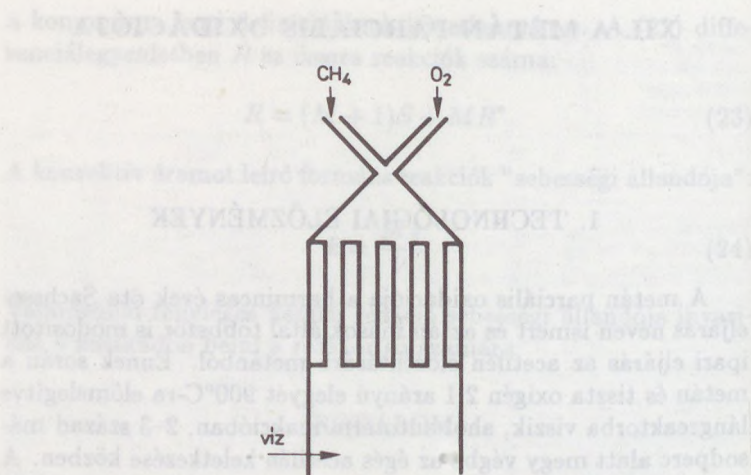
A lehűtött füstgázból az acetilént és az oxidációs termékeket alkalmas módon elválasztják [1]. A metán konverziója acetilénre viszonylag kicsi mert sok metán égésével lehet a reakcióelegyet a kívánt (1200°C) hőmérsékletre hozni és az endoterm reakcióhőt fedezni. A dimerizáció és oxidáció kompetíciójára jellemző a



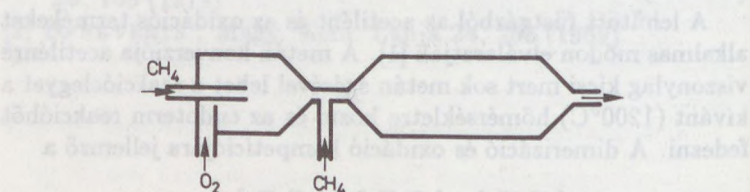
arány a termékgázban. Azt is figyelembe kell venni, hogy az égés az alsó gyulladási határon megy végbe, s ezért az oxigén/metán arányt a kiinduló gázban nem lehet csökkenteni 1:2 alá.

Az eljárás technológiai javítását meg lehet kísérelni reaktor-technikai és kémiai eszközökkel. A reaktortechnikai megoldás abban áll, hogy szétválasztjuk a felmelegedési szakaszt a reakciószakasztól, amelyben az acetilén képződik. Ez kétkamrás reaktort igényel (2. ábra).

Az első kamrába egy égőn keresztül vezetik be a metán egy-részét és sztöchiometrikus oxigénnel égetik el. A metán javarészt szén-dioxiddá és vízzé ég el elegendően magas hőmérsékleten és a kamrában a gáz komponensei között beáll a vízgázegyensúly.



1. ábra. Lángreaktor a metán parciális oxidációjához



2. ábra. Kétkamrás reaktor a metán parciális oxidációjához

A kamrát elhagyó gáz acetilént nem tartalmaz. Ez a gáz kerül a második kamrába, ahol friss metánnal keveredik, majd bekövetkezik a metán termikus bomlása acetilénné némi koromképződés mellett. Mindkét kamrában a lángreaktorhoz képest hosszú a tartózkodási idő. Ennek szerepe van az imént említett koromképződésben. Ez a technológiai megoldás nem került ipari léptékben megvalósításra.

A kémiai eszközök között, amelyekkel megkísérelték javítani a lángreakción alapuló parciális oxidációt, szerepelt alkalmas klórozott metánszármazék bevitel a reakcióelegybe. Ez azonban kellemetlen szeparációs bonyodalmakra vezet.

A heterogén katalizátor bevitele nem jár ilyen bonyodalmakkal, és számos szerző vizsgálta az így adódó lehetőségeket [2].

Mit várunk a heterogén katalizátortól? Mindenesetre a reakció meggyorsítását, hogy alacsonyabb hőmérsékleten dolgozhassunk. Alacsonyabb hőmérsékleten ugyanis a C_2 komponenseknek, a piaci kereslethez jobban illeszkedő eloszlását várhatjuk (a keresett komponens ugyanis az etilén), kevesebb koromképződésre számíthatunk, és nem korlátozza az alsó égési határ az oxigén koncentrációját a kiinduló elegyben.

Az a feltevésünk, hogy a katalizátor a homogén gázreakció mechanizmusában kevés reakció sebességét változtatja meg, a többiek továbbra is gázfázisban mennek végbe. Vagyis alkalmas katalizátor a felsorolt igényeknek megfelelően módosítja egyes reakciók sebességét, maga a reakcióháló azonban érvényes marad.

2. HOMOGEN FÁZISÚ METÁNOXIDÁCIÓ SZIMULÁCIÓJA

Ebből a munkahipotézisből kiindulva egyelőre azt vizsgáljuk, hogy homogén fázisban hogyan befolyásolja a mechanizmusban szereplő reakciók sebességét két független technológiai paraméter: a hőmérséklet és a reagensek kezdeti koncentrációja. A kísérleti terv három hőmérsékletre és három kezdeti koncentrációra szorítkozik, és ezeket a technológiai paramétereket úgy választottuk meg, hogy más szerzők publikált kísérleteihez illeszkedjenek [3, 4, 5]. A kezdeti összetételt egyrészt a metán:oxigén arány, másrészt az inert komponens viszonylagos mennyiségének megválasztásával állítottuk be. A két hőmérséklethatár közötti intervallum 327 K. (1. táblázat). A kijelölt 9 kísérleti pont igen nagy állapotteret jelöl ki a vizsgálatoknak. A kémiai reakció modelljeként 164 elemi reakciónak azt a halmazát fogadtuk el, amelyet ZANTHOFF és BAERNS közölt [5], akik maguk is publikáltak e dolgozatukban szimulációs számításokat.

1. táblázat

A metánoxidáció kezdeti feltételei

Hőmérséklet	Betáplálási arány				Szerző, irodalom
	CH ₄	O ₂	H ₂ O	inert	
1200 K	2	1	0	0	BENEDEK P. [3]
873 K	3	1	6,5	0	PEREIRA P. [4]
1044 K	10	1	0	1,5	ZANTHOFF H. [5]

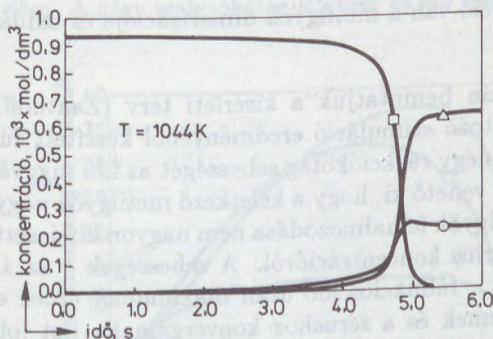
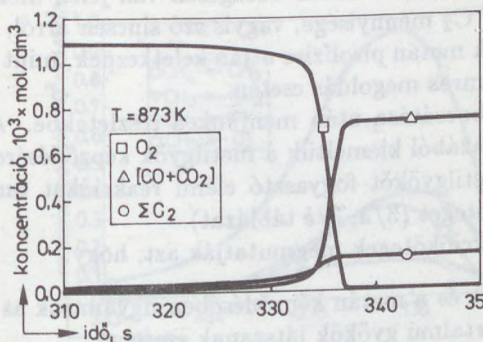
A 3/a, ill. 3/b ábrán megmutatjuk a bruttó reakció lefutását, mint az oxigén, a $\sum C_2$ valamint a (CO + CO₂) együttes koncentrációváltozását az időben, a ZANTHOFF [5] összetétel esetén 873, ill. 1044 K hőmérsékletre. Feltűnik, hogy a bruttó reakciónak három periódusa van: az indukciós periódus (mely alatt az oxigén konverziója 1%), a főperiódus (mely alatt az oxigén konverziója 1%-ról 99%-ra növekedik) és az utóperiódus. A periódushatárok megválasztása annyiban önkényes, hogy az átmenet a periódusok között nem éles.

A 3/a és 3/b ábra összehasonlítása megmutatja a hőmérséklet hatását a reakció lefutására ugyanazon kiinduló összetétel mellett. Ha a hőmérséklet 873 K-ről 1044 K-re emelkedik, akkor a reakciósebesség két nagyságrenddel növekszik meg. Valamelyest megnő a $\sum C_2$ mennyisége. Az indukciós idő közel egyszázadára, míg a főperiódus időtartama tizedére csökken, amit az mutat hogy a 3/a és 3/b ábrán az O₂ görbe geometriai meredeksége nagyjából azonos, a vízszintes tengely százszoros léptékváltása mellett. Ezt érzékelteti a 2. táblázat is, amelyben megadjuk a bruttó reakció főperiódusának időtartamát a szimulációs terv 9 pontjára.

2. táblázat

A reakció főperiódusának hossza

Összetétel		Hőmérséklet		
		873 K	1044 K	1200 K
CH ₄	O ₂			
10	1	333 - 337 s	4,4 - 5,1 s	0,16 - 0,36 s
3	1	193 - 200 s	2,6 - 3,2 s	0,10 - 0,40 s
2	1	65 - 71 s	0,7 - 0,9 s	0,04 - 0,10 s
1	1	31 - 43 s	0,3 - 0,5 s	0,02 - 0,04 s



3. ábra Reakciólefutás metánoxidációban

- a) A parciális oxidáció lefutásában három periódus mutatkozik, b)
a hőmérséklet hatása a reakció lefutására

A táblázatban számított eredmények vannak, amelyeket szimulációval kaptunk. Az adatok azt mutatják, hogy a vizsgált paramétereknek jelentős befolyása van az oxidáció lefolyására – az előzetes várakozásoknak megfelelően.

3. A METILGYÖK MÉRLEGE A FŐPERIÓDUSBAN

Nagyon fontos megfigyelés, hogy az oxigén elfogyásával, vagyis az utóperiódusban, mindhárom hőmérsékleten tulajdonképpen

megszűnik a reakció, és habár bőségesen van jelen metán, nem növekszik a $\sum C_2$ mennyisége, vagyis szó sincsen arról, hogy C_2 szénhidrogének metán pirolízise útján keletkeznek, mint az előbb említett kétkamrás megoldás esetén.

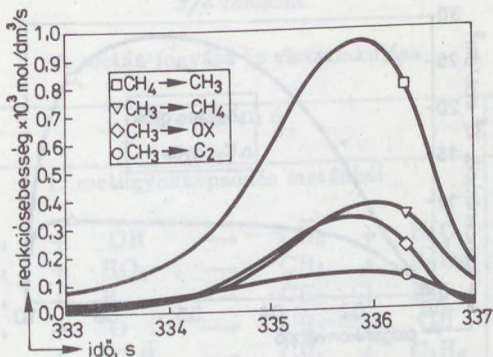
Ezek előrebocsátása után menjünk a részletekbe. Az elemi reakciók halmazából kiemeltük a metilgyök képződésére vezető, valamint a metilgyöket fogyasztó elemi reakciókat tartalmazó négy reakcióköteget (3/a, 3/b táblázat).

Ezek a reakciókötegek megmutatják azt, hogy

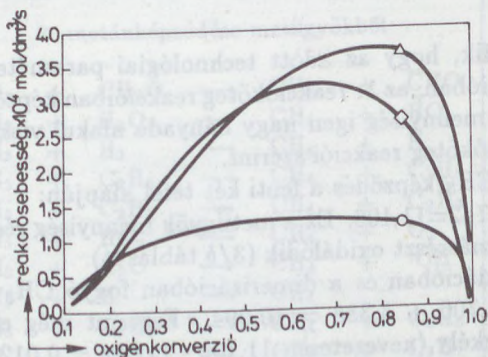
- a) metilgyök és a metán képződésében ugyanazok az oxigéntartalmú gyökök játszanak szerepet;
- b) kompetíció van a metilgyök dimerizációja és oxidációja között.

A 4. ábrán bemutatjuk a kísérleti terv (Zanthoff, 873K) pontjához tartozó szimuláció eredményéből készített függvény-ábrán mind a négy reakcióköteg sebességét az idő függvényében. Az ábrából az vehető ki, hogy a keletkező metilgyök nagyjából el is fogy, a metilgyök felhalmozódása nem nagyon kifejezett, de szó sincs stacionárius koncentrációról. A sebességek – az ábrán fel nem tüntetett – indukciós idő után maximumot érnek el, majd erősen csökkennek és a zérushoz konvergálnak. Ezt jobban lehet látni az 5. ábrán is, ahol a sebességeket az oxigénkonverzió függvényében rajzoltuk fel. A metilgyökképződés, a metilgyök-dimerizáció és oxidáció sebessége egyaránt zérushoz konvergál.

Az elemi reakciók sebességét a reakcióelegyben a gyökök koncentrációja szabja meg, hiszen ezek legalább három nagyságrenddel *kisebkek* a stabilis komponensek koncentrációinál. A bruttó gyökkoncentráció és a széntartalmú gyökök koncentrációváltozását mutatjuk meg a 6. ábrán, az oxigénkonverzió függvényében. Mindkét görbe az origóból indul és maximumon áthaladva zérushoz konvergál. Az 5. és a 6. ábrán a görbék menetének azonos jellegét ugyanis az magyarázza, hogy – mint említettük – az elemi reakciók sebességét a reakcióelegyben tulajdonképpen a gyökök koncentrációja szabja meg.

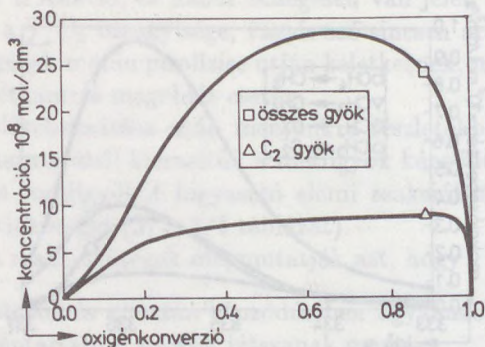


4. ábra. A négy reakcióköteg lefutása az idő függvényében



5. ábra. A három reakcióköteg lefutása az oxigén konverziófüggvényében

Elkészítettük a reakcióhálónak a C₂ keletkezése szempontjából kritikus elágazási pontjának anyagmérlegét. Ebben nem a pillanatnyi sebességeket vettük figyelembe, hanem a 99% oxigénkonverzióig, vagyis a teljes főperiódus alatt keletkezett, illetve fogyott metilgyök mennyiségét. A metánfogyásra illetőleg képződésére vonatkozó mérleget a 3/a táblázat tartalmazza. Ebből



6. ábra. A bruttó gyökkoncentráció és a karbontartalmú gyökök koncentráció lefutása az oxigénkoncentráció függvényében

az látszódik, hogy az adott technológiai paraméterek mellett zajló reakcióban, az 1. reakcióköteg reakcióiban képződött bruttó metilgyök mennyiség igen nagy hányada alakul vissza metánná a 2. reakcióköteg reakciói szerint.

Nettó CH_3 képződés a fenti két tétel alapján:
 $21,848 - 10,742 = 11,106$. Ez a metilgyök mennyiség részben dimerizálódik, másrészt oxidálódik (3/b táblázat).

Az oxidációban és a dimerizációban fogyó CH_3 gyök mennyisége: $7,706 + 3,388 = 10,094$. Eszerint még elszámolásra vár egy csekély (nevezetesen $11,106 - 10,094 = 0,012$) metilgyök mennyiség. Ez veszteség, aminek oka C_3 képződés. A nettó metilgyök mennyiség nagyobbik része dimerizálódik a 4. reakcióköteg reakciói szerint, míg a dimerizáció előtt elvész az a metilgyök mennyiség, amely a 3. reakcióköteg reakciói szerint oxidálódik. Tulajdonképpen ez a dimerizáció/oxidáció kompetíció a reakcióhálónak az a pontja, ahol nagyobb C_2 hozam elérése érdekében be kell avatkozni, többek között azért is, mert oxigéntartalmú gyök már nem alakul vissza szénhidrogénné.

3/a táblázat

A metán fogyása és visszalakulása

No.	Reakció							hozzá- járulás*
	1. metilgyökképződés metánból							
30	CH ₄	+	·OH	→	·CH ₃	+	H ₂ O	10,430
29	CH ₄	+	HO ₂	→	·CH ₃	+	H ₂ O ₂	6,764
31	CH ₄	+	H·	→	·CH ₃	+	H ₂	4,557
35	CH ₄	+	·O·	→	·CH ₃	+	·OH	0,076
32	CH ₄	+	·C ₂ H ₅	→	·CH ₃	+	C ₂ H ₆	0,010
28	CH ₄	+	O ₂	→	·CH ₃	+	HO ₂	0,005
	Σ :							21,848
	2. metánképződése metilgyökből							
58	·CH ₃	+	CH ₂ O	→	CH ₄	+	CHO	2,727
44	·CH ₃	+	H ₂ O ₂	→	CH ₄	+	HO ₂	2,669
46	·CH ₃	+	H ₂	→	CH ₄	+	H·	2,272
52	·CH ₃	+	C ₂ H ₆	→	CH ₄	+	C ₂ H ₅	1,706
54	·CH ₃	+	C ₂ H ₄	→	CH ₄	+	C ₂ H ₃	0,985
39	·CH ₃	+	HO ₂	→	CH ₄	+	O ₂	0,140
45	·CH ₃	+	H ₂ O	→	CH ₄	+	·OH	0,127
47	·CH ₃	+	H·	→	CH ₄			0,102
145	·CH ₃	+	C ₃ H ₆	→	CH ₄	+	C ₃ H ₅	0,005
144	·CH ₃	+	C ₃ H ₈	→	CH ₄	+	C ₃ H ₇	0,004
142	·CH ₃	+	C ₂ H ₅	→	CH ₄	+	C ₂ H ₄	0,002
59	·CH ₃	+	CHO	→	CH ₄	+	CO	0,002
	Σ :							10,742

* hozzájárulás relatív egységben

3/b táblázat

A metán dimerizációja és oxidációja

No.	R e a k c i ó					hozzá- járulás*
3. metilgyökök dimerizációja						
49	2 ·CH ₃	→	C ₂ H ₆			7,706
50	2 ·CH ₃	→	C ₂ H ₄	+	H ₂	0,000
51	2 ·CH ₃	→	·C ₂ H ₅	+	H·	0,000
					Σ :	7,706
4. metilgyökök oxidációja						
40	·CH ₃	+	HO ₂	→	CH ₃ O· + ·OH	3,322
36	·CH ₃	+	O ₂	→	CH ₃ O· + ·O·	0,061
37	·CH ₃	+	O ₂	→	CH ₂ O + ·OH	0,005
					Σ :	3,388

4. A METILGYÖK DIMERIZÁCIÓJÁNAK ÉS OXIDÁCIÓJÁNAK KOMPETÍCIÓJA

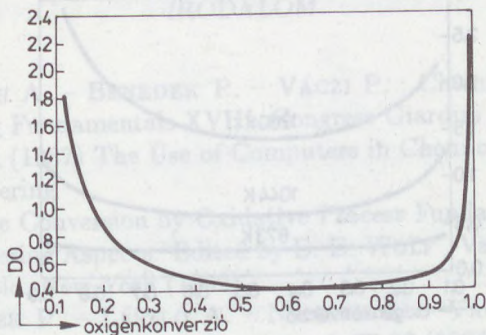
A kompetíció vizsgálatához definiáljuk a *DO* hányadosot:

$$DO = \frac{\text{dimerizáció sebessége}}{\text{oxidáció sebessége}} \quad (1)$$

Ez a hányados azt fejezi ki, hogy egy mol metilgyök oxidációja hány mol C_2 képződéséhez vezet az adott kiinduló feltételek mellett éppen adott oxigénkonverzióánál. Abban vagyunk érdekeltek, hogy a *DO* hányados nagy legyen. Helyettesítsük be a számlálóban, illetve a nevezőben a mérvadó sebességi kifejezést és egyszerűsítsünk $[\text{CH}_3]$ -mal:

$$DO = \frac{[\text{CH}_3] (k_{49} + k_{50} + k_{51})}{[\text{O}_2] (k_{36} + k_{37}) + [\text{O}] k_{38} + [\text{HO}_2] k_{40} + [\text{OH}] k_{41}} \quad (2)$$

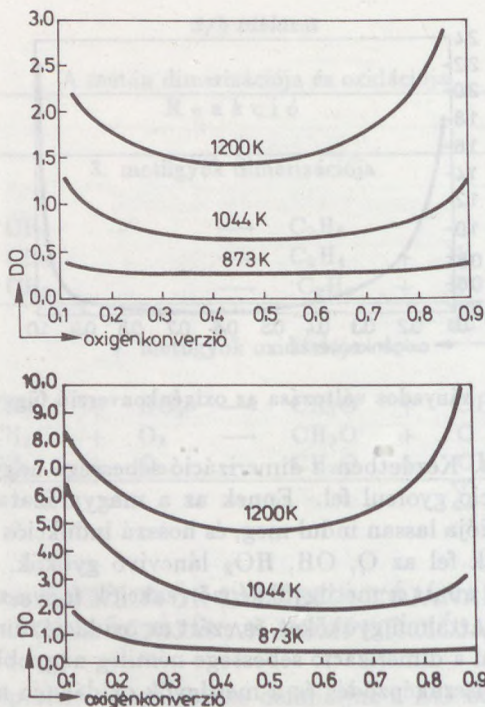
Az 7. ábrán a dimerizáció sebességének és az oxidáció sebességének *DO* hányadosát mutatjuk meg az oxigénkonverzió



7.ábra. A DO hányados változása az oxigénkonverzió függvényében

függvényében. Kezdetben a dimerizáció sebessége nagyobb, aztán az oxidáció gyorsul fel. Ennek az a magyarázata, hogy a metán oxidációja lassan indul meg, és hosszú indukciós periódus alatt dúsulnak fel az O , OH , HO_2 láncvivő gyökök. A nagy metánfelesleg miatt a metilgyökképző reakciók fogyasztják ezeket az oxigéntartalmú gyököket, és ezért az oxidáció/dimerizáció kompetícióban a dimerizáció sebessége némileg nagyobb: $DO > 1$. A metán visszaképződés és a metilgyök oxidációja negyéből azonos sebességgel halad. Mintegy 20% oxigénkonverzióánál az oxidációs reakciók felgyorsulnak, és ezt követően $DO < 1$. A DO hányados egyre csökken, 70% oxigénkonverzióánál van minimuma. A metilgyök oxidációja a HO_2 elfogyása folytán lecsökken, a metilgyök dimerizációja viszont tovább folytatódik, és ezért a DO hányados újra növekedni kezd és $DO > 1$. A szimuláció adataiból számolva a DO hányados 1% oxigénkonverzióánál $DO = 8$, 70% oxigén konverzióánál $DO = 0,2$, míg az utóperiódus kezdetén $DO = 8,2$.

A 8/a és 8/b ábra két különböző metán:oxigén arány (10:1, 3:1) esetén mutatja be, hogy a hőmérséklet emelése, kedvez a DO arány növelésének. Ennek magyarázata, hogy a (2) egyenlet számlálójában a dimerizációs reakciókötég reakciósebessége gyorsabban növekszik a hőmérséklettel, mint az oxidációs kötegé.



8. ábra A DO hányados növelése

a) A metán : oxigén arány növelésével, b) a hőmérséklet emelésével

A DO tengely léptékéből látszik az a kézenfekvő tény is, hogy a betáplálási arány növelése kedvez a DO hányados növekedésének.

5. ZÁRÓMEGJEGYZÉS

A dimerizáció/oxidáció kompetícióban a dimerizációnak kedvez a nagy metánfelesleg a tápgázban. Viszonylag kis konverzióig kell vezetni a reakciót. Olyan oxidkatalizátorra van szükség, amely az adszorbeált metánt metilgyökké oxidálja, viszonylag alacsony hőmérsékleten.

- [1] NÉMETH A. – BENEDEK P. – VÁCZI P. : Chemical Engineering Fundamentals XVIII. Congress Giardini Naxos (Italy), (1987) The Use of Computers in Chemical Engineering
- [2] Methane Conversion by Oxidative Process Fundamental and Engineering Aspects. Edited by E. E. WOLF , Van Nostrand Reinhold, New York (1992)
- [3] BENEDEK P. – LÁSZLÓ A. – NÉMETH A. – VÁCZI P. : Hung. Journal of Ind. Chemistry 4, 77-92 (1976)
- [4] P. PEREIRA – S. H. LEE – G. A. SOMORJAI : Catalysis Letters 6, 255-262 (1990)
- [5] H. ZANTHOFF – M. BAERNS : Ind. Eng. Chem. Res. 29, 2-10 (1990)

XIII. A METANOL KATALITIKUS SZINTÉZISE

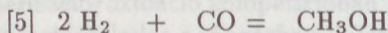
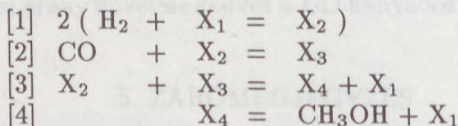
1. REAKCIÓSEBESSÉG SZÁMÍTÁSA MECHANIZMUSBÓL

A feladat: kísérleti adatok szimulálása, azaz a reakcióban részt vevő komponensek megadott parciális nyomásai mellett és adott hőmérsékleten mérvadó reakciósebesség kiszámítása ("mérése") [1].

A szimulációhoz adott valamennyi részfolyamat: A mechanizmus első lépéseként [1] a hidrogén adszorbeálódik a katalizátor felületén, majd [2] a gázfázisú szén-monoxid reagál az adszorbeált hidrogénnel, az intermedierként keletkező adszorbeált "formaldehid" reagál [3] egy második adszorbeált hidrogénmolekulával, végül [4] a keletkező metanol deszorbeálódik a felületről.

Ezek a reakciók két irányban játszódhatnak le, és egy egy reakció akkor van egyensúlyban, ha a jobbra játszódó elemi reakció sebessége megegyezik a balra játszódó elemi reakció sebességével. A sebességi állandók hányadosa a reakció egyensúlyi állandójával egyenlő. Az [1] ... [4] sztöchiometriai reakcióegyenlet lineáris kombinációja az [5] egyenlet, amely a metanolszintézis bruttó sztöchiometriai reakció egyenlete.

A mechanizmus:



Az [5] reakció egyensúlyi állandója az [1]-től [4] reakció egyensúlyi állandójának szorzata. Ezt a termodinamikai konzisztencia követeli meg.

Az egyensúlyi állandók:

$$K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{X_2'}{X_1' p_{H_2}}$$

$$K_2 = \frac{k_2}{k_{-2}} = \frac{X_3'}{X_2' p_{CO}}$$

$$K_3 = \frac{k_3}{k_{-3}} = \frac{X_4' X_1'}{X_3' X_2'}$$

$$K_4 = \frac{k_4}{k_{-4}} = \frac{p_{CH_3OH} X_1'}{X_4'}$$

vagyis

$$K = \frac{p_{CH_3OH}}{p_{H_2}^2 p_{CO}}$$

$$K = K_1^2 K_2 K_3 K_4$$

ahol

p_{H_2} ; p_{CO} ; p_{CH_3OH} : parciális nyomás, kPa ;

X_1' ; X_2' ; X_3' ; X_4' : a szabad katalizátor felület, adszorbeált hidrogén, "formaldehid", metanol felületi hányada a katalizátoron;

K_1 ; K_2 ; K_3 ; K_4 ; K : a reakció egyensúlyi állandói;

k_1 ; k_{-1} ; k_2 ; k_{-2} ; k_3 ; k_{-3} ; k_4 ; k_{-4} : az oda és visszafelé irányuló elemi reakciók sebességi állandói.

Ezekkel a jelölésekkel az [1] ... [4] reakciók sebességeire írhatjuk rendre:

A reakciósebességek:

$$\begin{array}{lll} r_1 = & k_1 p_{H_2} X_1' & - k_{-1} X_2' \\ r_2 = & k_2 p_{CO} X_2' & - k_{-2} X_3' \\ r_3 = & k_3 X_2' X_3' & - k_{-3} X_4' X_1' \\ r_4 = & k_4 X_4' & - k_{-4} p_{CH_3OH} X_1' \end{array}$$

Állandósult állapotban (steady-state) az [1] ... [5] reakció sebessége azonos :

$$\frac{r_1}{2} = r_2 = r_3 = r_4 = r.$$

A felületi hányad definíciójából következik:

$$X'_1 + X'_2 + X'_3 + X'_4 = 1.$$

A négy reakciósebességi egyenlet és a felületi hányadokra vonatkozó feltétel a következő ötismeretlenes egyenletrendszerre vezet:

Egyenletrendszer:

$$\begin{array}{llll} [1] & k_1 p_{H_2} X'_1 & - k_{-1} X'_2 & - 2r = 0 \\ [2] & k_2 p_{CO} X'_2 & - k_{-2} X'_3 & - r = 0 \\ [3] & k_3 X'_2 X'_3 & - k_{-3} X'_4 X'_1 & - r = 0 \\ [4] & k_4 X'_4 & - k_{-4} p_{CH_3OH} X'_1 & - r = 0 \\ [5] & X'_1 + X'_2 & + X'_3 + X'_4 & - 1 = 0 \end{array}$$

Az egyenletrendszer nemlineáris, mivel a [3] egyenletben két változó szorzata szerepel. A Newton-Raphson-módszerrel elég pontos eredmény kapható kis iterációs szám esetén is, ha a változókra jó közelítésből indulunk ki. Esetünkben általánosan használható jó közelítés az öt ismeretlenre:

$$X'_1 = X'_2 = X'_3 = X'_4 = 0,25,$$

$$r = 4.$$

A reakciósebességet három különböző hőmérsékleten ($T = 475$ K, 485 K, 495 K); és minden komponens két eltérő parciális nyomása mellett ($p_{H_2} = 8509$ kPa, 5906 kPa; $p_{CO} = 4052$ kPa, 1530 kPa; $p_{CH_3OH} = 1013$ kPa, 253 kPa) számítottuk ki. A számítás eredményeként az 1. táblázathoz jutunk, amely minden egyes (T, P, X) pontban megadja a reakció sebességét.

Az egyenlet megoldásához szükség van a reakciósebességi együtthatók aktuális értékére is. Ezeket a következő nyolc összefüggésből számítottuk:

Reakciósebességi együtthatók :

$$\begin{aligned}
 k_1 &= 0,5 \exp \left[\frac{-25000}{1,987} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{485} \right) \right] \\
 k_{-1} &= 3,0 \exp \left[\frac{-43000}{1,987} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{485} \right) \right] \\
 k_2 &= 20000 \exp \left[\frac{-15000}{1,987} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{485} \right) \right] \\
 k_{-2} &= 499984 \exp \left[\frac{-26400}{1,987} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{485} \right) \right] \\
 k_3 &= 500000 \exp \left[\frac{-12000}{1,987} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{485} \right) \right] \\
 k_{-3} &= 499936 \exp \left[\frac{-8000}{1,987} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{485} \right) \right] \\
 k_4 &= 34,047 \exp \left[\frac{-30000}{1,987} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{485} \right) \right] \\
 k_{-4} &= 3,619 \exp \left[\frac{-15000}{1,987} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{485} \right) \right]
 \end{aligned}$$

Megfigyelhetjük, hogy minden (T, P, X) pontban a metanol-képződés szempontjából legkisebb sebessége az első elemi reakciónak van. Megfigyelhetjük azt is, hogy 475 K-en a CO parciális nyomása változatlan H_2 , illetőleg metanol parciális nyomás mellett nincs hatással a bruttó reakciósebességekre, és hatása nagyobb hőmérsékleten is csekély.

Adott kezdeti koncentráció esetén a konverzió előre haladásával a reakció sebesség monoton csökken. Az egyensúlyi konverzió elérése után, a konverzió növekedésével a sebesség negatívvá válik, vagyis a metanol bomlik CO-ra és H_2 -re.

1. táblázat

Szimulációs adatok

T K	parciális nyomás, kPa			reakció- sebesség mol/m ³ /s
	CH ₃ OH	CO	H ₂	
495	1013	4052	8509	7,4224
495	1013	4052	5906	5,3572
495	1013	1530	8509	6,8278
495	1013	1530	5906	4,7978
495	253	4052	8509	9,9904
495	253	4052	5906	7,6482
495	253	1530	8509	9,3842
495	253	1530	5906	7,0958
485	507	2533	7091	4,0000
475	1013	4052	8509	1,7270
475	1013	4052	5906	1,2412
475	1013	1530	8509	1,7236
475	1013	1530	5906	1,2212
475	253	4052	8509	2,6778
475	253	4052	5906	2,0442
475	253	1530	8509	2,7114
475	253	1530	5906	2,0556

2. REAKCIÓSEBESSÉGI EGYENLET KERESÉSE [2]

Tekintsük a 1. táblázat r reakciósebességi adatait és keressünk olyan sebességi egyenletet(ek)et megfelelő paraméterekkel, amelyek leírják a reakciósebességet a független változók adott tartományában! Abból a feltevésből indulunk ki, hogy a sebességet anyagtranszport vagy diffúzió nem gátolja, továbbá valamennyi kemoszorbeálódó komponens molekuláris felületigénye a katalizátoron azonos. Ez a feltevés a hidrogénmolekulára és a disszociált hidrogénatomra egyaránt érvényes. A metanol-szintézis katalitikus reakciójára öt különböző sebességi egyenletet

lehet generálni aszerint, hogy mit tekintünk sebességmeghatározó elemi reakciónak. Sebességmeghatározó lehet :

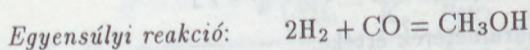
- a hidrogén adszorpciója,
- a szén-monoxid adszorpciója,
- a hidrogén adszorpciója két egymás melletti aktív centrumon,
- a hidrogén és szén-monoxid adszorpciója két egymás melletti aktív centrumon,
- a sztöchiometriai egyenlet szerinti reakció: két molekula hidrogén és egy szén-monoxid-molekula adszorpciója három egymás melletti aktív centrumon.

2.1. A SEBESSÉGI EGYENLET VÁLTOZATAI

A heterogén katalitikus reakciók sebességi egyenleteit a következő alakban lehet leírni.

$$r = \frac{(\text{kinetikus faktor}) \cdot (\text{hajtóerő csoport})}{(\text{adszorpció csoport})^n}$$

A reakció hajtóereje az egyensúlyi állapot felé törekvés, azaz a $K_p \sim$ tömeghatás tört reciprokának és a K_p egyensúlyi állandó reciprokának különbsége:



Egyensúlyi állandó: $K_p = \frac{p'_{\text{CH}_3\text{OH}}}{p_{\text{H}_2}^2 p'_{\text{CO}}}$

Tömeghatás tört: $K_{p\sim} = \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}}}{p_{\text{H}_2}^2 p_{\text{CO}}}$

Hajtóerő: $\frac{1}{K_{p\sim}} - \frac{1}{K_p} = \frac{p_{\text{H}_2}^2 p_{\text{CO}}}{p_{\text{CH}_3\text{OH}}} - \frac{1}{K_p}$

ahol p az aktuális, p' az egyensúlyi parciális nyomás.

A *hajtóerő csoport* tartalmazza a hajtóerő aktuális alakját, amely figyelembe veszi a sebességhatározó lépést.

A következő öt eset lehetséges :

Hajtóerő csoportok :

$$[1] \quad p_{H_2} - \sqrt{\frac{1}{K_p} \frac{p_{CH_3OH}}{p_{CO}}}$$

$$[2] \quad p_{CO} - \frac{1}{K_p} \frac{p_{CH_3OH}}{p_{H_2}^2}$$

$$[3] \quad p_{H_2}^2 - \frac{1}{K_p} \frac{p_{CH_3OH}}{p_{CO}}$$

$$[4] \quad p_{H_2} p_{CO} - \frac{1}{K_p} \frac{p_{CH_3OH}}{p_{H_2}}$$

$$[5] \quad p_{H_2}^2 p_{CO} - \frac{1}{K_p} p_{CH_3OH}$$

A *kinetikus csoport*: egyetlen sebességi együttható, melynek hőmérséklet függése az 1. táblázat közepső ($T = 485$ K) hőmérsékletét tekintve viszonyítási hőmérsékletnek, a következőképpen alakul:

$$k = A \exp \left[B \left(\frac{1}{485} - \frac{1}{T} \right) \right],$$

ahol A és B paraméterek értéke:

$$A = k_{485} = A \exp \left[B \left(\frac{1}{485} - \frac{1}{485} \right) \right]$$

$$k_T = k_{485} \exp \left[B \left(\frac{1}{485} - \frac{1}{T} \right) \right]$$

$$B = \ln \left(\frac{k_T}{k_{485}} \right) \frac{1}{\frac{1}{485} - \frac{1}{T}}.$$

Az *adszorpció csoport* általános alakja e három komponensre:

$$(1 + b_{\text{H}_2}p_{\text{H}_2} + b_{\text{CO}}p_{\text{CO}} + b_{\text{CH}_3\text{OH}}p_{\text{CH}_3\text{OH}})^n.$$

A kitevőben szereplő "n" értéke a *hajtóerő csoport*-tól függően 1, 2, vagy 3 lehet aszerint, hogy a sebességmeghatározó lépés egy, két vagy három centrumon végbemenő adszorpció:

Adszorpció csoport hatványkitevője:

reakció	[1]	[2]	[3]	[4]	[5]
kitevő	1	1	2	2	3

Az öt mechanizmus mindegyikére kidolgoztuk a *hajtóerő csoport*ot, a sebességi együtthatót, az adszorpció csoport kitevőjét. Most már összeállíthatjuk az öt sebességi egyenletet.

Az öt reakciósebességi egyenlet:

$$[1] \quad r = \frac{k \left(p_{\text{H}_2} - \sqrt{\frac{1}{K_p} \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}}}{p_{\text{CO}}}} \right)}{(1 + b_{\text{H}_2}p_{\text{H}_2} + b_{\text{CO}}p_{\text{CO}} + b_{\text{CH}_3\text{OH}}p_{\text{CH}_3\text{OH}})}$$

$$[2] \quad r = \frac{k \left(p_{\text{CO}} - \frac{1}{K_p} \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}}}{p_{\text{H}_2}^2} \right)}{(1 + b_{\text{H}_2}p_{\text{H}_2} + b_{\text{CO}}p_{\text{CO}} + b_{\text{CH}_3\text{OH}}p_{\text{CH}_3\text{OH}})}$$

$$[3] \quad r = \frac{k \left(p_{\text{H}_2}^2 - \frac{1}{K_p} \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}}}{p_{\text{CO}}} \right)}{(1 + b_{\text{H}_2}p_{\text{H}_2} + b_{\text{CO}}p_{\text{CO}} + b_{\text{CH}_3\text{OH}}p_{\text{CH}_3\text{OH}})^2}$$

$$[4] \quad r = \frac{k \left(p_{\text{H}_2}p_{\text{CO}} - \frac{1}{K_p} \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}}}{p_{\text{H}_2}} \right)}{(1 + b_{\text{H}_2}p_{\text{H}_2} + b_{\text{CO}}p_{\text{CO}} + b_{\text{CH}_3\text{OH}}p_{\text{CH}_3\text{OH}})^2}$$

$$[5] \quad r = \frac{k \left(p_{\text{H}_2}^2p_{\text{CO}} - \frac{1}{K_p} p_{\text{CH}_3\text{OH}} \right)}{(1 + b_{\text{H}_2}p_{\text{H}_2} + b_{\text{CO}}p_{\text{CO}} + b_{\text{CH}_3\text{OH}}p_{\text{CH}_3\text{OH}})^3}$$

Ezekben az egyenletekben $k, b_{\text{H}_2}, b_{\text{CO}}, b_{\text{CH}_3\text{OH}}$ az ismeretlenek, mert a három parciális nyomás és a reakciósebesség az 1. táblázatból jön, az egyensúlyi állandó pedig termodinamikai adat.

2.2. LINEÁRIS PROGRAMOZÁS

A felsorolt mechanizmuson alapuló sebességi egyenletek közül ki kell választani a megfelelő paraméterekkel együtt azt, amely a legkisebb hibával adja a 1. táblázatban megadott reakciósebeségeket. Ezt a választást nevezzük diszkriminációnak.

Lineáris programozással oly módon oldható meg egyszerre ez a kettős feladat, hogy a sebességi egyenlet paramétereit változóknak tekintve, felveszünk még egy hibaváltozót, melynek értéke a sebességi egyenlet által szolgáltatott érték és a ténylegesen mért (szimulált) reakciósebesség különbsége. Célfüggvényként választva a hibaváltozók relatív értékeinek összegét, az optimalizálás eredményeként megkapjuk a paraméterek értékét a lehetséges legkisebb relatív hibával. A lineáris programozást mind az öt esetre megismételjük, és a különböző esetek közül a legkisebb hibával rendelkezőt tekintjük a legjobb mechanizmusnak.

A lineáris programozáshoz át kell alakítani a sebességi kifejezéseket úgy, hogy a változókra nézve lineáris egyenleteket kapjunk. Írjuk át a sebességi egyenlet általános alakját és rendezzük bal oldalra a változókat, jobb oldalra a "mérési" adatokat:

$$\frac{\text{adszorpciós csoport}}{\text{kinetikus faktor}} = \frac{\text{hajlóerő csoport}}{\text{reakciósebesség}}.$$

Az *adszorpciós csoport* tagjait rendre osztva a kinetikus faktoral, az eredeti négy változó ($k, b_{\text{H}_2}, b_{\text{CO}}, b_{\text{CH}_3\text{OH}}$) helyett a következő négyet kapjuk, amelyek most már az n adszorpciós kitevő miatt egyenletfüggők:

$$\frac{1}{\sqrt[n]{k}}; \quad \frac{b_{\text{H}_2}}{\sqrt[n]{k}}; \quad \frac{b_{\text{CO}}}{\sqrt[n]{k}}; \quad \frac{b_{\text{CH}_3\text{OH}}}{\sqrt[n]{k}}; \quad n = 1, 2, 3.$$

Az átrendezett egyenletekből képzett lineáris programozási feladat megoldása után a $k, b_{\text{H}_2}, b_{\text{CO}}, b_{\text{CH}_3\text{OH}}$ változók, adott hőmérsékleten mérhető értékei számíthatók.

Átrendezett sebességi egyenletek:

$$[1] \quad \frac{1}{k} + \frac{b_{H_2}}{k} p_{H_2} + \frac{b_{CO}}{k} p_{CO} + \frac{b_{CH_3OH}}{k} p_{CH_3OH} = \frac{p_{H_2} - \sqrt{\frac{1}{K_p} \frac{p_{CH_3OH}}{p_{CO}}}}{r}$$

$$[2] \quad \frac{1}{k} + \frac{b_{H_2}}{k} p_{H_2} + \frac{b_{CO}}{k} p_{CO} + \frac{b_{CH_3OH}}{k} p_{CH_3OH} = \frac{p_{CO} - \frac{1}{K_p} \frac{p_{CH_3OH}}{p_{H_2}^2}}{r}$$

$$[3] \quad \frac{1}{\sqrt{k}} + \frac{b_{H_2}}{\sqrt{k}} p_{H_2} + \frac{b_{CO}}{\sqrt{k}} p_{CO} + \frac{b_{CH_3OH}}{\sqrt{k}} p_{CH_3OH} = \left[\frac{p_{H_2}^2 - \frac{1}{K_p} \frac{p_{CH_3OH}}{p_{CO}}}{r} \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$[4] \quad \frac{1}{\sqrt{k}} + \frac{b_{H_2}}{\sqrt{k}} p_{H_2} + \frac{b_{CO}}{\sqrt{k}} p_{CO} + \frac{b_{CH_3OH}}{\sqrt{k}} p_{CH_3OH} = \left[\frac{p_{H_2} p_{CO} - \frac{1}{K_p} \frac{p_{CH_3OH}}{p_{H_2}}}{r} \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$[5] \quad \frac{1}{\sqrt[3]{k}} + \frac{b_{H_2}}{\sqrt[3]{k}} p_{H_2} + \frac{b_{CO}}{\sqrt[3]{k}} p_{CO} + \frac{b_{CH_3OH}}{\sqrt[3]{k}} p_{CH_3OH} = \left[\frac{p_{H_2}^2 p_{CO} - \frac{1}{K_p} \frac{p_{CH_3OH}}{r}}{r} \right]^{\frac{1}{3}}$$

Tekintsünk most már egyetlen átrendezett sebességi egyenletet. A jobb oldalon adott kísérleti ponthoz tartozó ismert adatok állnak, a bal oldalon a feladat ismeretlen változói. Adott hőmérsékleten nyolc kísérleti pontra kell ezt az egyenletet illeszteni. Az illesztés minden esetben némi hibával lehetséges, és a hiba (az egyenlet két oldalának különbsége) előre nem láthatóan pozitív és negatív is lehet. Az a célunk, hogy a nyolc esetben elkövetett hiba abszolút értékének összege minimális legyen. Ezért minden kísérleti pont esetén az átrendezett sebességi egyenletet még egy pozitív és egy negatív együtthatójú hibaváltozóval kiegészítjük.

Vezessük be a lineáris programozási feladat változóira a következő jelöléseket:

A lineáris programozási feladat változói

$$\frac{1}{\sqrt[n]{k}} = x; \quad \frac{b_{\text{H}_2}}{\sqrt[n]{k}} = y; \quad \frac{b_{\text{CO}}}{\sqrt[n]{k}} = z; \quad \frac{b_{\text{CH}_3\text{OH}}}{\sqrt[n]{k}} = w;$$

$$+\text{hiba}^i = h^i; \quad -\text{hiba}^i = h^{-i};$$

ahol $n = 1, 2, 3$.

Ezzel a jelölésrendszerrel a lineáris programozási feladat megfogalmazható. A lineáris programozási feladat megoldása egyetlen hőmérsékleten mérendő paramétereit szolgáltatja.

2.3. A SZÁMÍTÁSI EREDMÉNYEK ÉRTÉKELESE

Adatrendszerünk (három hőmérséklet, öt mechanizmus) 15 lineáris programozási feladat megoldását követelte. A végső eredményt a 1. ábra mutatja. Ezen a relatív hiba az abszolút hiba és a jobb oldal hányadosa. A megítélés szempontjából ez a mérendő.

Szembevetően gyenge eredményt mutat a [2] egyenlet, amely azon alapszik, hogy a sebességmeghatározó reakció a CO adszorpciója a katalizátoron. Az 1. táblázatból látható, hogy ez nincs

Lineáris programozási feladat :

Feltételi egyenletek:

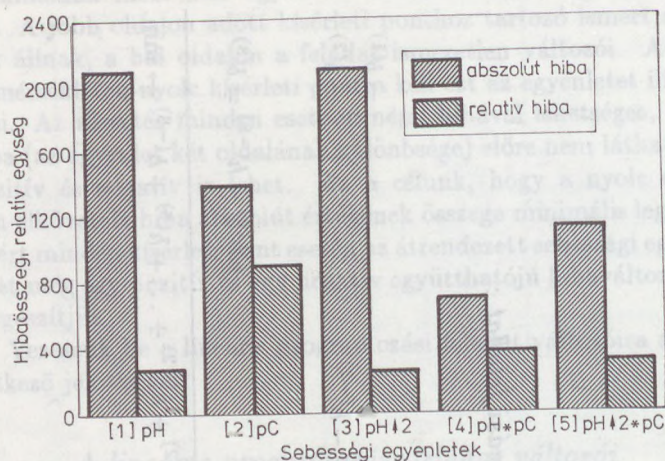
$$x + a^{(1)}y + b^{(1)}z + c^{(1)}w + h^{(1)} - h^{(-1)} = b^{(1)}$$

$$x + a^{(2)}y + b^{(2)}z + c^{(2)}w + h^{(2)} - h^{(-2)} = b^{(2)}$$

⋮

$$x + a^{(8)}y + b^{(8)}z + c^{(8)}w + h^{(8)} - h^{(-8)} = b^{(8)}$$

$$h^{(1)} + h^{(-1)} + h^{(2)} + h^{(-2)} + \dots + h^{(8)} + h^{(-8)} \rightarrow \min.$$



1. ábra. A hibaösszeg az öt sebességi egyenletnél

így, mert egyébként azonos feltételek mellett a reakciósebesség kevésbé változik a CO parciális nyomásával.

Az [1], [3], mechanizmus elvben kizárja a CO szerepét, és mindkettő azt feltételezi, hogy az észlelt sebességet, mint leglassúbb reakció, a H_2 adszorpciójának sebessége korlátozza. Miben különbözik ez a két egyenlet?

Az [1] esetében a sebességmeghatározó reakció a gázfázisból érkező H_2 adszorpciója tiszta katalizátorfelületen. A [3] esetében is azt tételezzük, hogy a leglassúbb reakció a H_2 adszorpciója tiszta felületen, két egymás melletti centrumon. Ennek a sebessége a hidrogén p parciális nyomásának négyzetével arányos, ez kerül be a hajtóerőcsoportba.

A [4] és az [5] mechanizmus a CO és H_2 együttes szerepét veszi figyelembe.

Az [1] és [3] formula kizárja a CO adszorpcióját, aminek eredményeképpen a CO adszorpciós koefficiensére zérust kellene kapni. Ez nem mindig van így. Ha a lineáris programozás felírásakor eleve feltételezzük, hogy a CO adszorpciós koefficiens zérus, akkor ez némileg rontja az illeszkedést. Ezek szerint:

A metanolszintézis fenomenológikus sebességi egyenlete:

$$r = \frac{k \left[p_{\text{H}_2} - \sqrt{\frac{1}{K_p} \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}}}{p_{\text{CO}}}} \right]}{1 + b_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2} + b_{\text{CH}_3\text{OH}} p_{\text{CH}_3\text{OH}}},$$

ahol

$$K_p = \frac{K}{(101325 \text{ kPa})^2}$$

K termodinamikai egyensúlyi állandó.

Az egyenlet paramétereinek hőmérsékletfüggése:

$$\lg_{10} K = 3921 T_c^{-1} - 7,971 \lg T_c + 2,499 \cdot 10^{-3} T_c - 2,953 \cdot 10^{-7} T_c^2 + 10,2$$

$$k = 1,20 \cdot 10^{-3} \exp \left[15181 \left(\frac{1}{485} - \frac{1}{T} \right) \right]$$

$$b_{\text{H}_2} = 7,18 \cdot 10^{-5} \exp \left[1545 \left(\frac{1}{485} - \frac{1}{T} \right) \right]$$

$$b_{\text{CH}_3\text{OH}} = 9,88 \cdot 10^{-4} \exp \left[-6628 \left(\frac{1}{485} - \frac{1}{T} \right) \right]$$

IRODALOM

- [1] BERTY, J. M. – S. LEE – F. SZEIFERT – J. B. CROPLEY :
Chem. Eng. Comm. **76**, 9 (1989).
- [2] BENEDEK P. – P. RAYMOND : Chem. Eng. Comm. **76**,
(1989).

XIV. METANOLSZINTÉZIS TÖKÉLETESEN KEVERT REAKTORBAN

A tökéletesen kevert tartályreaktor dinamikus modelljét a metanolszintézis katalitikus reaktorának példáján mutatjuk be. A feladat konkrétabbá tétele érdekében a metanolszintézis [1] által javasolt UCKRON-I kinetikai modelljét építettük be a modellbe.

A reaktor állandósult állapotait és dinamikus viselkedését egyazon matematikai modellen tanulmányoztuk. A modell feltételezései a következők:

- a reaktor állóágyas katalitikus reaktor, amely a gázfázisra nézve tökéletesen kevert (a valóságban ezt a belső recirkulációs, ún. Berty-reaktorban lehet megvalósítani),
- az erősen exoterm reakció miatt a reaktort hűtjük, a hűtőközeg csak a gázfázissal érintkezik,
- a hűtőközeg hőmérséklete állandó,
- a reakció a katalizátor felületén játszódik le, a reakcióhő a szilárd fázisban vezetéssel gátlás nélkül eloszlik.

1. A DINAMIKUS CSTR MODEL

A modell kidolgozásakor az 1. táblázatban BERTY et al. (1989) nyomán összefoglalt kinetikából indultunk ki. A táblázat négy differenciálegyenlete a szabad, illetve a hidrogénnel, "formaldehiddel" és metanollal borított felülethányad változását írja le. Ha mindezekhez hozzáadjuk a gázfázisban lévő hidrogén, szén-monoxid és metanol parciális nyomását, valamint a gáz és a katalizátor hőmérsékletének változását leíró differenciálegyenleteket, a folyamat részletes modelljéhez jutunk (1. táblázat).

Feltesszük, hogy a reakcióhő a katalizátor felületén keletkezik, vezetékes gátlás nélkül felmelegíti a katalizátort, és ez hőt ad át a gázáramnak ([8] egyenlet). A hűtőfelület csak a gázárammal érintkezik. A gáz hőmérsékletének változását tehát a katalizátor-tól fölvevett és a hűtőközegnek átadott áramok különbsége határozza meg ([9] egyenlet).

1. táblázat

A metanolszintézis teljes részletességű modellje

$$[1] \quad \frac{\partial X_1}{\partial t}(C_{s,t}S_c) = -r_1 + r_3 + r_4$$

$$[2] \quad \frac{\partial X_2}{\partial t}(C_{s,t}S_c) = +r_1 - r_2 - r_3$$

$$[3] \quad \frac{\partial X_3}{\partial t}(C_{s,t}S_c) = -r_3 - r_3$$

$$[4] \quad \frac{\partial X_4}{\partial t}(C_{s,t}S_c) = -r_3 - r_4$$

$$[5] \quad \frac{\partial c_{H_2}}{\partial t} = \frac{c_{H_2}^f - c_{H_2}}{\vartheta} - 2r_1$$

$$[6] \quad \frac{\partial c_{CO}}{\partial t} = \frac{c_{CO}^f - c_{CO}}{\vartheta} - r_2$$

$$[7] \quad \frac{\partial c_{CH_3OH}}{\partial t} = \frac{c_{CH_3OH}^f - c_{CH_3OH}}{\vartheta} + r_4$$

$$[8] \quad \frac{\partial T_c}{\partial t} = \frac{1}{C_c \varrho_c} \left(\sum_{i=1}^4 \Delta H_i r_i + (T_g - T_c) U_c S_c \right)$$

$$[9] \quad \frac{\partial T_g}{\partial t} = \frac{T_g^f - T_g}{\vartheta} + \frac{1}{C_g \varrho_g} [(T_w - T_g) U_w S_w + (T_c - T_g) U_c S_c]$$

Az elemi reakciók paramétereit [2] figyelembe véve, megállapíthatjuk, hogy gyakorlatilag az első reakció határozza meg a metanolképződés sebességét. A katalizátortól a gázfázis felé történő hőátadás sebessége lényegesen lassabb, mint az első reakció sebessége. Ezért a reaktor tranziens állapotában is kialakul a katalizátor felületén a reakciók kváziállandósult állapota. Következésképpen alkalmazhatjuk a Bodenstein-féle kvázistacionárius közelítést. A metanolszintézis fenomenológikus sebességi egyenletét a 2. táblázatban közöljük. Ebben a modellben az [1]-[3] egyenletek a gázfázisban végbemenő koncentrációváltozásoknak felelnek meg; a [4]-[5] egyenletek írják le a szilárd fázis (katalizátor) és a gázfázis hőmérséklet változását.

2. táblázat

A Bodenstein elv alkalmazásával felírt dinamikus CSTR modell

$$\begin{aligned}
 [1] \quad \frac{\partial c_{H_2}}{\partial t} &= \frac{c_{H_2}^f - c_{H_2}}{\vartheta} - 2r \\
 [2] \quad \frac{\partial c_{CO}}{\partial t} &= \frac{c_{CO}^f - c_{CO}}{\vartheta} - r \\
 [3] \quad \frac{\partial c_{CH_3OH}}{\partial t} &= \frac{c_{CH_3OH}^f - c_{CH_3OH}}{\vartheta} + r \\
 [4] \quad \frac{\partial T_c}{\partial t} &= \frac{1}{C_c \varrho_c} [-\Delta H_r r + (T_g - T_c) U_c S_c] \\
 [5] \quad \frac{\partial T_g}{\partial t} &= \frac{T_g^f - T_g}{\vartheta} + \frac{1}{C_g \varrho_g} [(T_w - T_g) U_w S_w + \\
 &\quad (T_c - T_g) U_c S_c]
 \end{aligned}$$

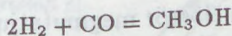
ahol r a metanol szintézis fenomenológikus sebességi egyenlete :

$$r = \frac{k \left[p_{H_2} - \sqrt{\frac{1}{K_p} \frac{p_{CH_3OH}}{p_{CO}}} \right]}{1 + b_{H_2} p_{H_2} + b_{CH_3OH} p_{CH_3OH}}$$

Az egyenlet változóit és paramétereit részletesen a XIII. fejezetben ismertettük.

3. táblázat

A sebességi egyenlet változói a reakciókoordináta függvényében



$$c_{\text{H}_2} = c_{\text{H}_2}^f - 2\xi, \quad c_{\text{CO}} = c_{\text{CO}}^f - \xi, \quad c_{\text{CH}_3\text{OH}} = c_{\text{CH}_3\text{OH}}^f + \xi$$

$$c_t = c_{\text{H}_2} + c_{\text{CO}} + c_{\text{CH}_3\text{OH}} c_{\text{H}_2}^f + c_{\text{CO}}^f + c_{\text{CH}_3\text{OH}}^f - \xi = c_t^f - \xi$$

$$p_{\text{H}_2} = P x_{\text{H}_2} = P \frac{c_{\text{H}_2}}{c_t} = P \frac{c_{\text{H}_2}^f - 2\xi}{c_t^f - \xi},$$

$$p_{\text{CO}} = P \frac{c_{\text{CO}}^f - \xi}{c_t^f - \xi}, \quad p_{\text{CH}_3\text{OH}} = P \frac{c_{\text{CH}_3\text{OH}}^f + \xi}{c_t^f - \xi}.$$

Ha a reagáló anyagok betáplálási koncentrációját állandó értéken tartjuk, az [1]-[3] egyenleteket egyetlen egyenletben foglalhatjuk össze. Evégre a 3. táblázatban közölt módon a sebességi egyenlet változóit a reakciókoordináta függvényében fejezzük ki. Ezekkel az egyszerűsítésekkel egy ξ -re, T_c -re és T_g -re felírt CSTR modellt kapunk ([1a]-[3a] egyenletek a 4. táblázatban). A ξ , T_c és T_g változókat a továbbiakban a reaktor *állapotváltozóinak* fogjuk nevezni, a dinamikus modellezésben elfogadott terminológiának megfelelően és megkülönböztetésül T^f , T_w és ϑ beavatkozó változóktól. Matematikai értelemben az előbbieket a modell függő változói, az utóbbiak pedig a független változói.

4. táblázat

Az ξ , T_c és T_g változókra felírt dinamikus modell

$$[1a] \quad \frac{\partial \xi}{\partial t} = \frac{-\xi}{\vartheta} r(\xi, T_c)$$

$$[2a] \quad \frac{\partial T_c}{\partial t} = \frac{1}{C_c \varrho_c} [-\Delta H_r r(\xi, T_c) + (T_g - T_c) U_c S_c]$$

$$[3a] \quad \frac{\partial T_g}{\partial t} = \frac{T_g^f - T_g}{\vartheta} + \frac{1}{C_g \varrho_g} [(T_w - T_g) U_w S_w + (T_c - T_g) U_c S_c]$$

2. A CSTR ÁLLANDÓSULT ÁLLAPOTA

Ebben a fejezetben először megmutatjuk, hogy van a független (beavatkozó) változóknak olyan tartománya, amelyen belül több állandósult állapot is létezik (a többszörös állandósult állapotok tartománya). E tartományon kívül csak egy állandósult állapot létezik, amely típusát tekintve lehet "alsó" vagy "felső". A független változók tartományának ez a három szakaszra bontása azért fontos, mert a reaktor dinamikus viselkedése attól is függ, hogy a független változó egységugrás változása melyik tartományból melyikbe vezeti a reaktort.

2.1. A TÖBBSZÖRÖS ÁLLANDÓSULT ÁLLAPOTOK TARTOMÁNYA

Az állandósult állapotú modellt a dinamikus modell bal oldalának zérussá tételével kapjuk:

$$[1] \quad 0 = \frac{-\xi}{\vartheta} r(\xi, T_c)$$

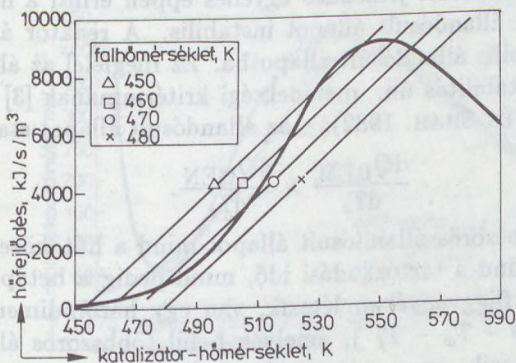
$$[2] \quad 0 = \frac{1}{C_c \varrho_c} [-\Delta H_r r(\xi, T_c) + (T_g - T_c) U_c S_c]$$

$$[3] \quad 0 = \frac{T_g^f - T_g}{\vartheta} + \frac{1}{C_g \varrho_g} [(T_w - T_g) U_w S_w + (T_c - T_g) U_c S_c]$$

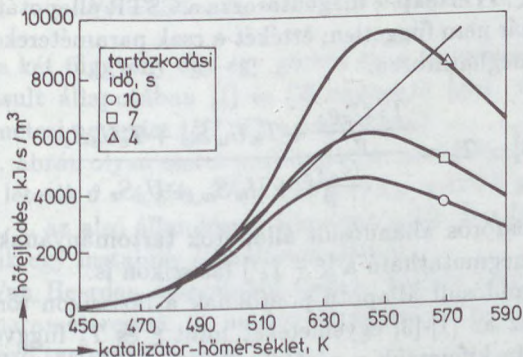
Az algebrai megoldás előtt, gyors tájékozódásra a Van Heerden-diagrammal megbecsültük a többszörös állandósult állapotok tartományának elhelyezkedését. A Van Heerden-diagram (1. ábra) a hőfejlődés (Q_{GEN}) és hőelvonás (Q_{REM}) görbéit mutatja T_c katalizátor-hőmérséklet függvényében.

$$\begin{aligned} Q_{\text{GEN}} &= -\Delta H_r r(\xi, T_c) \\ Q_{\text{REM}} &= (T_g - T_c) U_c S_c, \end{aligned}$$

ahol T_g -t a [3] egyenletből fejezzük ki, mint T_c függvényét, és $r(\xi, T_c) = \xi/\vartheta$ (az [1] egyenletből).



1. ábra. Többszörös állandósult állapot a Van Heerden-diagrammon



2. ábra. Tartózkodási idő a Van Heerden-diagrammon

A többszörös állandósult állapotok tartománya a diagram szerint, a [2]-ben részletezett tervezési és működési paraméterek mellett kb. 447 K és 475 K hűtőfolyadék-hőmérséklet tartományban van (1. ábra). Ugyanakkor 474 K hűtőfolyadék-hőmérsékletnél, ha a gáz belépő hőmérséklete 473 K, ez a tartomány kb. 4 és 10 s-os tartózkodási idő között van (2. ábra). Hasonlóképpen, a tartózkodási időt és a hűtőfolyadék-hőmérsékletet állandó értéken tartva, a belépő gáz hőmérséklete szerint is létezik ilyen többszörös állandósult állapot tartomány.

Ahol a hőelvonást jelképező egyenes éppen érinti a hőfejlődési görbét, az állandósult állapot instabilis. A reaktor átlendül a másik stabilis állandósult állapotba. Ez megfelel az állandósult állapotú stabilitás ún. meredekségi kritériumának [3] (BERTY, LENCZYK ÉS SHAH, 1982): – az állandósult állapot stabil, ha

$$\frac{dQ_{REM}}{dT_c} > \frac{dQ_{GEN}}{dT_c}.$$

Mivel többszörös állandósult állapot mind a hűtőközeg hőmérséklete, mind a tartózkodási idő, mind pedig a betáplálási hőmérséklet függvényében létezik, van egy háromdimenziós tartomány ($\vartheta - T_w - T_f$), amelyen belül többszörös állandósult állapot létezik, ezen a tartományon kívül viszont csak egyféle (vagy "alsó", vagy "felső").

Adott ξ, T_c értékpár meghatározza a CSTR állapotát, fázisát, mert T_g már nem független, értékét a csak paramétereket tartalmazó [3] meghatározza:

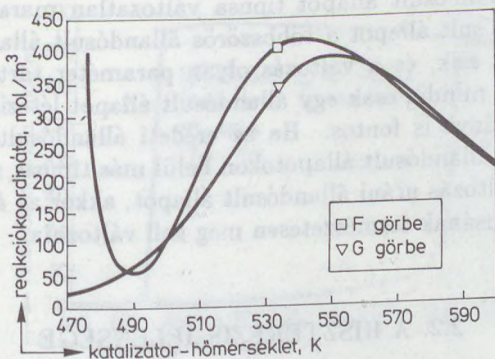
$$[3] \quad T_g = \frac{\frac{T_g^f C_g \varrho_g}{\vartheta} + T_w U_w S_w + T_c U_c S_c}{\frac{C_g \varrho_g}{\vartheta} + U_w S_w + U_c S_c}.$$

A többszörös állandósult állapotok tartományának létezése könnyen megmutatható a $[\xi - T_c]$ fázissíkon is.

Az állandósult állapotú pontoknak a fázissíkon történő ábrázolásához az [1]-[3] egyenleteket mint ξ és T_c függvényét tekintjük. Ha kifejezzük a gázfázis T_g hőmérsékletét a [3] egyenletből, és értékét behelyettesítjük a (2) egyenletbe, két függvényt kapunk: $F(\xi, T_c)$ és $G(\xi, T_c)$. A $[\xi, T_c]$ állapotok közül azoknak, amelyekre az [1] feltétel igaz, geometriai helye $F(\xi, T_c)$ trajektória. Hasonlóképpen, $G(\xi, T_c)$ a [2] definiálja. $F(\xi, T_c)$ -t és $G(\xi, T_c)$ trajektóriák az anyag-, illetve hőmérlegnek felelnek meg:

$$[1] \quad F(\xi, T_c) = \frac{-\xi}{\vartheta} r(\xi, t_c) = 0$$

$$[2] \quad G(\xi, T_c) = \frac{1}{C_c \varrho_c} [-\Delta H_r r(\xi, T_c) + (T_g - T_c) U_c S_c]$$



3. ábra. Alsó (L) és felső (U) állandósult állapot a fázissíkon.
 $(\vartheta = 4,15 \text{ s}, T_w = 474 \text{ K}, T_f = 473 \text{ K})$

Ez a két függvény egy-egy görbét ad a fázissíkon. A reaktor állandósult állapotában [1] és [2] egyszerre igaz, vagyis a két görbe metszi egymást $((\xi^s, T_c^s))$ pontokban).

A 3. ábrán olyan esetet mutatunk be, ahol három állandósult állapot létezik $\vartheta = 4,15 \text{ s}$, $T^f = 473 \text{ K}$ és $T_w = 474 \text{ K}$ paraméterek mellett. L az alsó állandósult állapotot jelöli, U a felsőt, és van közöttük egy instabilis állandósult állapot.

A Van Heerden-diagramból tudjuk, hogy a reaktor üzemeltetési paramétereinek (a modell független változóinak) három különböző tartománya van:

- ahol csak alsó állandósult állapot létezhet,
- a többszörös állandósult állapotok tartománya,
- ahol csak felső állandósult állapot alakulhat ki.

Az egyik állandósult állapotból a másikba történő elmozdulás jellege attól függ, hogy a független változók által definiált pont ugyanabba a tartományba esik-e vagy egy másikba. Ha az első állandósult állapot olyan paraméter tartományba esik, ahol csak egy (alsó vagy felső) állandósult állapot létezik, és az új paramétersorozat a többszörös állandósult állapotok tartományába

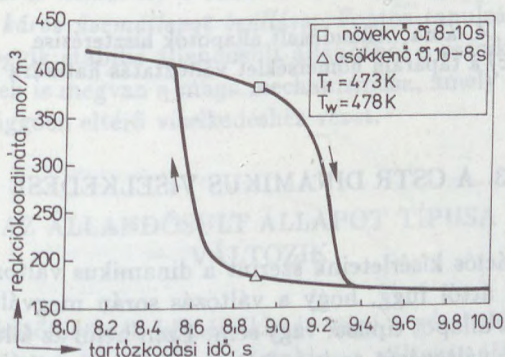
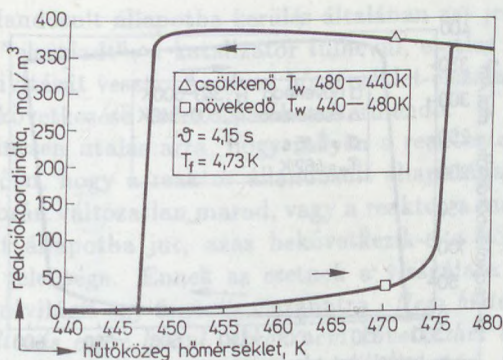
esik, az állandósult állapot típusa változatlan marad. Ha az első állandósult állapot a többszörös állandósult állapotok tartományába esik, és a változás olyan paraméter tartományába vezet, ahol mindig csak egy állandósult állapot létezik, akkor a változás iránya is fontos. Ha az eredeti állandósult állapot a többszörös állandósult állapotokon belül más típusú, mint a paraméter változás utáni állandósult állapot, akkor az állandósult állapot típusának természetesen meg kell változnia.

2.2. A HISZTERÉZIS JELENSÉGE

Ha alsó állandósult állapotból indulunk ($\vartheta = 4,15$ s, $T^f = 473$ K, $T_w = 440$ K), és növeljük a hűtőfolyadék hőmérsékletét, mindaddig alsó állandósult állapotba kerülünk, amíg el nem érünk egy bizonyos hőmérsékletet ($T_w = 476$ K), ami fölött már csak felső állandósult állapot létezhet. Ha ebben az irányban lépjük át a többszörös állandósult állapotok tartományának határát, felső állandósult állapotba kerülünk. Ha tovább emeljük a hűtőfolyadék hőmérsékletét, felső állandósult állapotok sorozatát generáljuk (4/a ábra.).

Ellenben, ha felső állandósult állapotból indítjuk a reaktort, ($\vartheta = 4,15$ s, $T_w = 480$ K), és csökkentjük a hűtőfolyadék hőmérsékletét, felső állandósult állapotokat kapunk mindaddig, amíg a hűtőfolyadék hőmérséklete 447 K fölött van. Ez a többszörös állandósult állapotú területek alsó határa. Ha a hűtőfolyadék hőmérsékletét ez alá a határ alá csökkentjük, akkor a reaktor alsó állandósult állapotba kerül. Ha tovább csökkentjük a hűtőfolyadék hőmérsékletét, alsó állandósult állapotok sorozatát érhetjük el.

E két görbe együtt a hiszterézis grafikus reprezentációja.

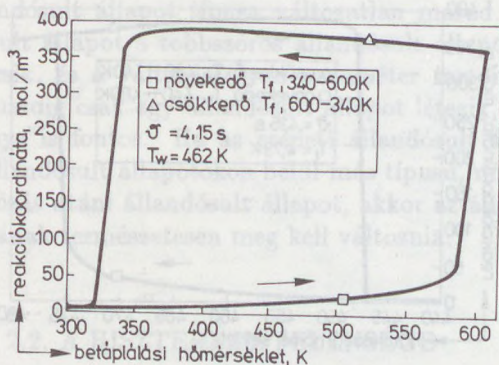


4. ábra Állandósult állapotok hiszterézise

a) a hűtőközeg hőmérsékletének változtatásának hatására, b) a tartózkodási idő változtatás hatására

A hiszterézis jelenségét akkor is lehet észlelni, ha a tartózkodási időt, vagy a gáz belépő hőmérsékletét változtatjuk meg. Ezt szemléltetik az 4/b és 4/c ábrák.

A fentiek miatt a hiszterézist többdimenziós problémának tekinthetjük: Bizonyos paramétertartományban a paramétertér egyik pontjáról a másikkra léphetünk és onnan vissza oly módon, a reaktor két állapotváltozója (a reakciókoordináta és a katalizátor hőmérséklet) különböző úton változik odafelé és visszafelé.



4. ábra. Állandósult állapotok hiszterézise
c) a tápáram hőmérséklet változtatás hatására

3. A CSTR DINAMIKUS VISELKEDÉSE

Szimulációs kísérleteink szerint a dinamikus változás jellege elsősorban attól függ, hogy a változás során megváltozik-e az állandósult állapot típusa, vagy sem. Ezen belül az állapotváltozók időbeli változását az is befolyásolja, hogy a változás előidézéséhez megváltoztattuk-e a gáz tartózkodási idejét, vagy sem.

Az állandósult állapot jellege kétféle esetben változik meg:

a) ha a változás utáni paraméterkombinációnál csak egyféle állandósult állapot létezhet, és a változás előtt ettől eltérő típusú állandósult állapotban volt a reaktor (triviális eset);

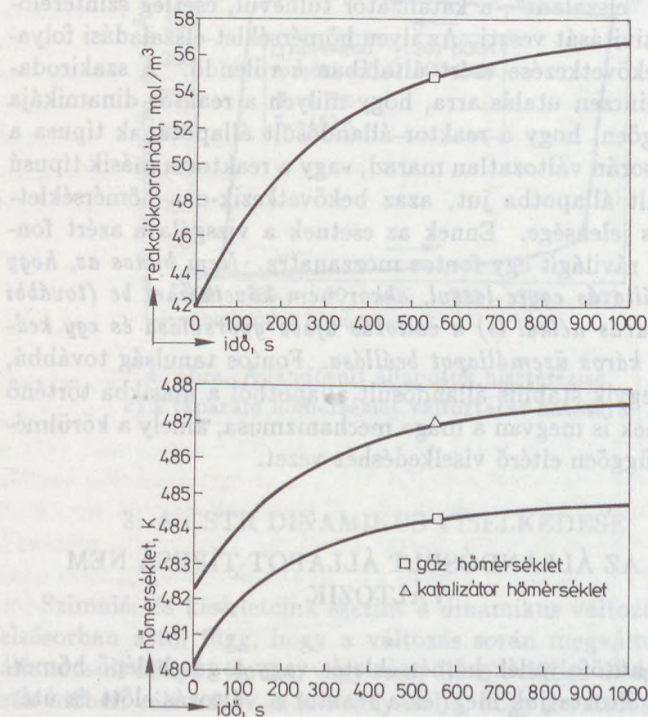
b) ha a változás utáni állapot a többszörös állandósult állapotok tartományában van, és a változás előtti katalizátor-hőmérséklet olyan, hogy az az új állandósult állapotot a régítől eltérő jellegűvé teszi. Ilyen eset fordul elő például akkor, amikor a korábbi alsó állandósult állapothoz tartozó katalizátor-hőmérséklet az új műveleti paraméterek szerint számított instabilis állandósult állapot fölé esik, és ez a reaktort egy felső állandósult állapotba "küldi".

A felső állandósult állapotba kerülés általában azt jelenti, hogy a reakció "elszaladt", a katalizátor túlhevül, esetleg szinterelődik és aktivitását veszti. Az ilyen hőmérséklet-elszaladási folyamatok bekövetkezése ezért általában kerülendő. A szakirodalomban nincsen utalás arra, hogy milyen a reaktor dinamikája attól függően, hogy a reaktor állandósult állapotának típusa a változás során változatlan marad, vagy a reaktor a másik típusú állandósult állapotba jut, azaz bekövetkezik-e a hőmérséklet-elszaladás jelensége. Ennek az esetnek a vizsgálata azért fontos, mert rávilágít egy fontos mozzanatra. *Nem biztos az, hogy ha egy változás egyre lassul, akkor nem következhet be (további külső zavarás nélkül is) a változás újabb gyorsulása és egy kedvezőtlen, káros üzemállapot beállása.* Fontos tanulság továbbá, hogy az egyik stabilis állandósult állapotból a másikba történő átmenetnek is megvan a maga mechanizmusa, amely a körülményektől függően eltérő viselkedéshez vezet.

3.1. AZ ÁLLANDÓSULT ÁLLAPOT TÍPUSA NEM VÁLTOZIK

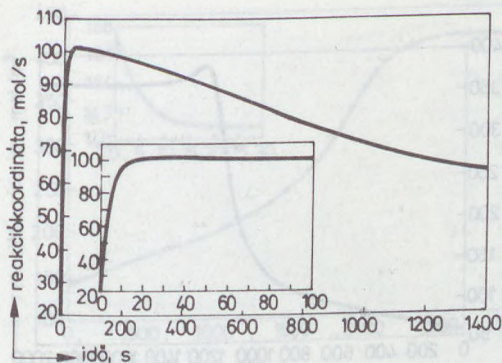
Ha a hűtőfolyadék hőmérsékletét vagy a gáz belépő hőmérsékletét változtatjuk meg, és a reaktor a változás előtt és után ugyanolyan típusú (akár alsó, akár felső) állandósult állapotban van, a reaktor kvázielsőrendű dinamikát követ (5. ábra). Ez a többszörös állandósult állapotok tartományában is érvényes.

A tartózkodási idő változásának hatása kicsit bonyolítja a fenti képet. A grafikonon két jól elkülöníthető szakasz jelenik meg. Az első szakaszban a reaktor gyorsan reagál a tartózkodási idő változására: a konvektív anyagáram és a reakció következtében bekövetkező komponensfogyás korábbi állandósult állapotú viszonya felborul, és kb. annyi idő alatt, amíg a reaktorban levő anyag kicserélődik (3 - 4 ϑ), kialakulnak az új koncentrációviszonyok. Ezt a gyors változást a hőátadás lassúbb folyamata nem tudja követni, de utána a változás tovább folyik a hőátadási folyamatok új egyensúlyának beálltáig. Ezt szemlélteti a 6. ábra.



5. ábra. A reaktor tranziens viselkedése két alsó állandósult állapot közötti átmenet során. ($\vartheta = 4,15$ s, $T_f = 473$ K, $T_w = 472$ K $\rightarrow$ 474 K)

a) ξ reakciókoordináta változása, b) T_c katalizátor és a T_g gázhőmérséklet változása



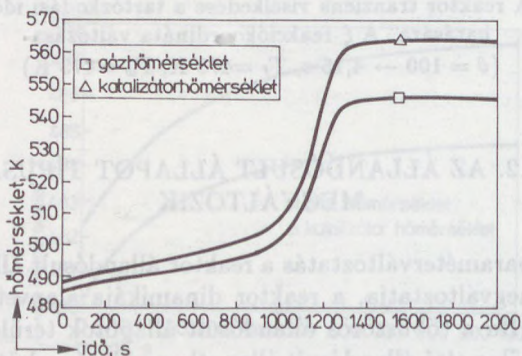
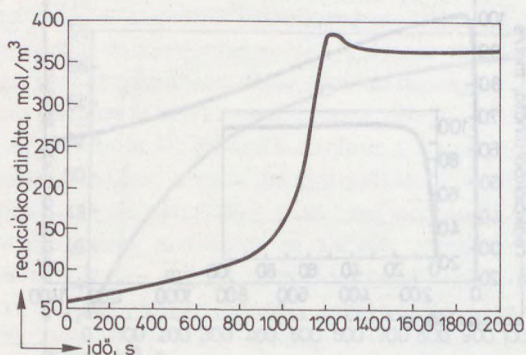
6. ábra. A reaktor tranzien viselkedése a tartózkodási idő változás hatására. A ξ reakciókoordináta változása ($\vartheta = 100 \rightarrow 4,15$ s, $T_f = 473$ K, $T_w = 473$ K)

3.2. AZ ÁLLANDÓSULT ÁLLAPOT TÍPUSA MEGVÁLTOZIK

Ha a paraméterváltoztatás a reaktor állandósult állapotának típusát megváltoztatja, a reaktor dinamikája alapvetően megváltozik. Ha a többszörös állandósult állapotok területén a reaktor előzőleg alsó állandósult állapotban volt, és a hűtőfolyadék vagy a belépő gáz hőmérsékletét egy kritikus szint fölé emeljük, a reaktor "elszalad", felső állandósult állapotba jut. Ez a jelenség a hőmérséklet-elszaladás ("temperature runaway"). Ezt szemléltetik a 7/a és 7/b ábrák.

Ilyen hőmérséklet-elszaladást a tartózkodási idő változtatásával is el lehet érni (8/a és 8/b ábrák). Meglepő módon, a kétféle módon előidézett hőmérséklet-elszaladás dinamikája, az első $3-4\vartheta$ -nyi idő (a reaktorban levő anyag kicserélődési ideje) kivételével szinte teljesen azonos.

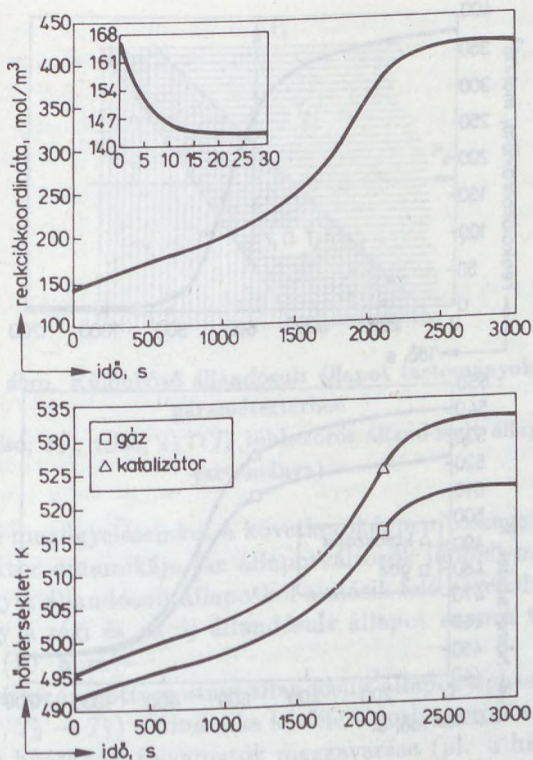
A reakciókoordináta először nőni kezd, majd növekedése hamarosan lelassul, és úgy látszik, egy állandósult állapot felé közeledik. A katalizátor és gáz hőmérséklete is ugyanezen a módon



7. ábra. A hőmérséklet-elszaladás dinamikája ($\vartheta = 4,15$ s, $T_f = 473$ K, $T_w = 474$ K $\rightarrow$ 476 K)

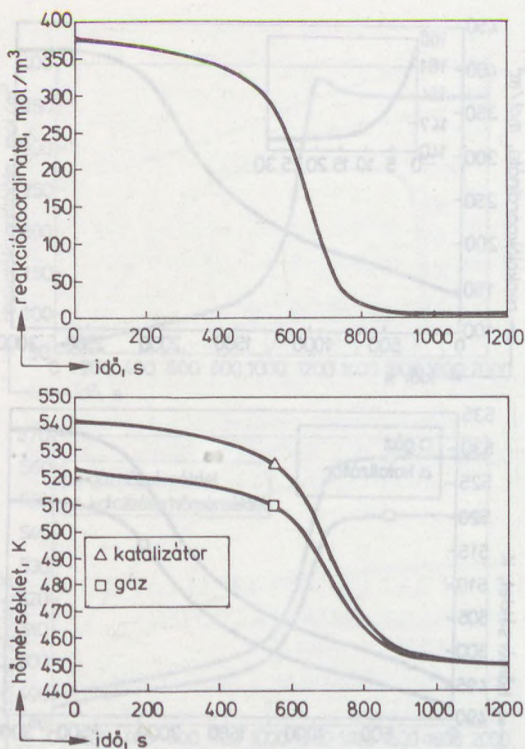
a) ξ reakciókoordináta változása, b) T_c katalizátor és a T_g gáz hőmérséklet változása

növekszik. Amikor a katalizátor hőmérséklete eléri azt az értéket, amelynél a reakciósebesség növekedése gyorsulni kezd, a reakciókoordináta görbéjén van egy inflexiós pont (a katalizátor és a gáz hőmérsékletének görbéin úgyszintén). Ez az "indukciós periódus" vége. A növekedési sebesség gyorsulása a görbék következő inflexiós pontjáig tart, ahol a növekedési sebesség lassulni kezd. Ha a katalizátor hőmérséklete eléri azt az értéket, amelynél a reakciósebesség csökken, a reakciókoordináta egy maximumon



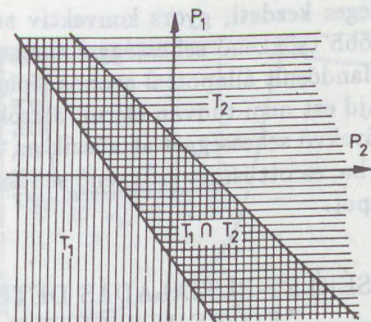
8. ábra. A térsébség-változás hatására bekövetkezett hőmérséklet-elszaladás dinamikája. ($\vartheta = 10 \text{ s} \rightarrow 8 \text{ s}$, $T_f = 473 \text{ K}$, $T_w = 478 \text{ K}$)
a) a ξ reakciókoordináta változása, b) a T_c katalizátor és a T_g gázhőmérséklet változása

keresztül közeledik a felső állandósult állapothoz (7/a ábra). Ha nem, akkor a görbén nincs maximum (8/a ábra). A második inflexiós pont után a katalizátor és a gáz hőmérséklete a fönt leírt kvázielsőrendű dinamikát követi (7/b ábra). Ha a reaktor korábban felső állandósult állapotban volt, és az ugrásváltozás miatt alsó állandósult állapotba kerül, a reaktor dinamikus viselkedése hasonló. Az első szakasz után, amikor a reakciókoordináta változási sebességének csökkenése egyre kisebb lesz (mintha



9. ábra. Átmenet felső állandósult állapotból alsó állandósult állapotba ($\vartheta = 4,15$ s, $T_f = 473$ K, $T_w = 448$ K $\rightarrow$ 446 K)
 a) a ξ reakciókoordináta változása, b) a T_c katalizátor és a T_g gázhőmérséklet változása

állandósult állapot felé közelednénk), van a görbén egy első inflexiós pont, ami után a csökkenés sebessége gyorsulni kezd. Ugyanez igaz a katalizátor és a gáz hőmérsékletére is. A reakciókoordináta, valamint a katalizátor és a gáz hőmérsékletének felgyorsult csökkenése a második inflexiós pontig tart, ahol a csökkenés sebessége lelassul, és a reaktor közeledik az alsó állandósult állapothoz (9/a és 9/b ábra).



10. ábra. Különböző állandósult állapot tartományok a paramétertérben

(T_1 : alsó, T_2 : felső, $T_1 \cap T_2$ többszörös állandósult állapotok tartománya)

Eddigi megfigyeléseinket a következőképpen összegezhetjük:

A reaktor dinamikája (az állapotváltozók időbeli megváltozása az egyik állandósult állapotból a másik felé közeledve) attól függ, hogy a régi és az új állandósult állapot azonos típusú-e, vagy sem (10. ábra).

Ha a változás előtti és utáni állandósult állapot típusa azonos, ($T_1 \rightarrow T_2$, $T_2 \rightarrow T_1$) a dinamika kétféle típusba sorolható. Ha a változás a hőátadási folyamatok megzavarása (pl. a hűtőközeg hőmérsékletének egységugrás változtatásával), akkor a reaktor elsőrendű dinamikát követ. Ha a változás a tartózkodási idő megváltoztatása, akkor a rendszer válaszában két jól elkülöníthető szakasz jelenik meg: az első 3–4 ϑ -nyi időben a reaktorban a "régi" egyensúlyi elegy kicserélődik, ekkor a változás gyors, majd a reaktor ezt követően fokozatosan az új paramétereknek megfelelő (de az elsővel természetesen azonos típusú) állandósult állapot felé közelít. Ha a kezdeti gyors változás az állapotváltozók nagyobb mérvű, vagy esetleg ellentétes irányú változását idézte elő, mint ami a régi és új állandósult állapotok különbségéből következne, a görbe lefutása S alakú.

Ha a változás előtti és utáni állandósult állapotok típusa különböző, a dinamika a fentiektől eltérő. Az állapotváltozók

értéke (az esetleges kezdeti, gyors konvektív zavarás kiegyenlítődése után) előbb csökkenő sebességgel tartani látszik egy új, még az előző állandósult állapottal azonos típusú új állandósult állapot felé, majd ezt nem tudván elérni, a csökkenés megáll, és állandó vagy növekvő sebességgel átcsúszik az új állandósult állapottartományba, és ott ismét csökkenő sebességgel beáll az új állandósult állapot.

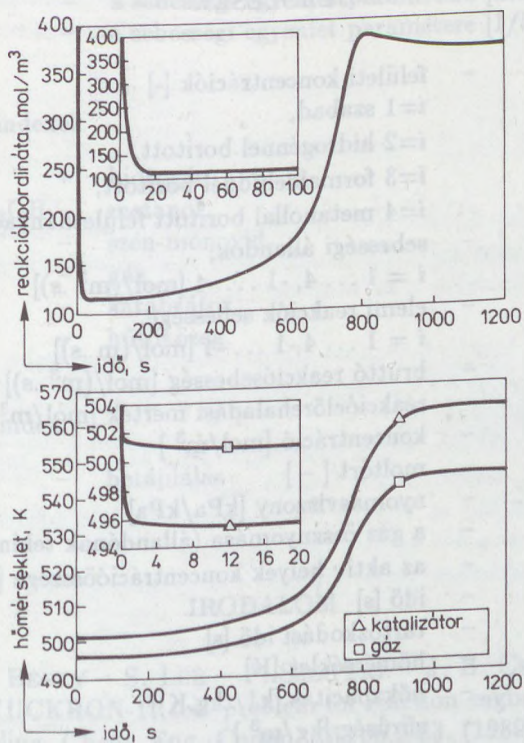
4. A HŐMÉRSÉKLET-ELSZALADÁS DETEKTÁLÁSA ÉS ELŐREJELZÉSE

A hőmérséklet-elszaladás tulajdonképpen az egyik állandósult állapotból a másikba történő átlendülésnek az a speciális esete, amikor a reaktor egy alsó állandósult állapotból egy felső állandósult állapotba kerül. Akármilyen is az oka a hőmérséklet-elszaladásnak, az elszaladás dinamikája lényegében azonos. A 7. és 8. ábrák olyan elszaladást ábrázolnak, amikor a változás utáni paramétertartományban csak felső állandósult állapot van (T_2 -ben vagyunk), míg a 11. ábrán olyan esetet ábrázoltunk, amikor a változás utáni paraméterkombinációnál mindkét állandósult állapot létezik, ($T_1 \cap T_2$ -ben vagyunk), a változás előtt a reaktor alsó állandósult állapotban volt, a változás után mégis felső állandósult állapotba jutott. Ezért kézenfekvő, hogy a változás dinamikája alapján detektáljuk a hőmérséklet-elszaladást.

Az ilyen reaktorok hőmérséklet-elszaladásával kapcsolatban kétféle feladatot lehet kitűzni, egy üzemviteli-üzemirányítási jellegűt és egy tervezési jellegűt.

Az üzemviteli probléma úgy fogalmazható, hogy az üzem számítógépes irányítását feltételezve, a zavarás hatására kapott mérési adatsorból a változás közben lehet-e mondani valamit arra nézve, hogy a reaktor a következő percekben elszalad, tehát valamilyen gyors beavatkozással (pl. a reaktor lehűtésével) ezt meg kell akadályoznunk, vagy nem kell ettől tartani, tehát beavatkozás nem szükséges.

A tervezési feladat úgy fogalmazható meg, hogy az adott állandósult üzemállapotra tervezett reaktornál meg lehet-e monda-



11. ábra. Hőmérséklet-elszaladás dinamikája a többszörös állandósult állapotok tartományában. ($\vartheta = 30,9\text{s} \rightarrow 4,15\text{s}$)

ni (és üzemeltetési előírásban rögzíteni), hogy a bemenő változók milyen mérvű ingadozása engedhető meg, és milyen mértékű ingadozás vezet esetleg hőmérséklet-elszaladáshoz. Nyilvánvaló, hogy ha az új műveleti paramétereknek megfelelő fázissíkbeli ábrán csak alsó állandósult állapot van, hőmérséklet-elszaladás nem következik be, ha pedig csak felső, hőmérséklet elszaladás bizonyosan bekövetkezik. A kérdés csupán az, hogy mi történik, ha az új paraméteregyüttes a többszörös állandósult állapotok tartományába ($T_1 \cap T_2$) esik.

JELÖLÉSEK

X_i	-	felületi koncentrációk [-] $i=1$ szabad, $i=2$ hidrogénnel borított, $i=3$ formaldehiddel borított, $i=4$ metanollal borított felülethányad
k_i	-	sebességi állandók, $i = 1 \dots 4, -1 \dots -4$ [mol/(m ³ .s)]
r_i	-	elemi reakciók sebessége, $i = 1 \dots 4, -1 \dots -4$ [mol/(m .s)]
r	-	bruttó reakciósebesség [mol/(m ³ .s)]
ξ	-	reakcióelőrehaladási mérték [mol/m ³]
c_i	-	koncentráció [mol/m ³]
x_i	-	moltört [-]
fP	-	nyomásviszony [kPa/kPa]
P	-	a gáz össznyomása (állandónak tekintjük) [kPa]
$C_{s,t}$	-	az aktív helyek koncentrációösszege [mol/m ²]
t	-	idő [s]
ϑ	-	tartózkodási idő [s]
T	-	hőmérséklet [K]
C	-	hőkapacitás [kJ/(kg.K)]
ρ	-	sűrűség [kg/m ³]
S	-	fajlagos felület [m ² /m ³]
U	-	hőátbocsátási tényező [kW/(m ² .K)]
ΔH_i	-	elemi reakciók reakcióhője, $i = 1 \dots 4$ [kJ/mol]
ΔH_r	-	reakcióhő [kJ/mol]
V	-	reaktortérfogat [m ³]
ε	-	a katalizátorágy effektív üres térfogata [-]
d	-	átmérő [m]
L	-	reaktor hossza csőreaktornál [m]
z	-	hosszkoordináta [m]
M_i	-	az i -edik komponens molekulatömege [mol/kg]
Sv	-	térsebesség [Nm ³ /h.m ³]
K	-	egyensúlyi állandó [-]

- k – a sebességi egyenlet paramétere [$\text{mol/s.m}^3 \cdot \text{kPa}$]
 b_i – a sebességi egyenlet paramétere [$1/\text{kPa}$]

Alsó indexek

- H_2 – hidrogén,
 CH_3OH – metanol,
 CO – szén-monoxid,
 g – gáz,
 c – katalizátor,
 w – hűtőközeg,

Felső index

- f – betáplálás

IRODALOM

- [1] J. M. BERTY – S. LEE – F. SZEIFERT – J. B. CROPLEY:
 The "UCKRON-1" test problem for reaction engineering
 modeling. Chem. Eng. Comm. **76**, pp.9-33. (1989)
 [2] F. Z. TÁTRAI – E. VARGA – P. BENEDEK : Dynamic
 simulation of catalytic reactors using the UCKRON-1 test
 problem as a kinetic model . Ind. Eng. Chem. Res. **31**, 868
 (1990)

XV. METANOLSZINTÉZIS CSŐREAKTORBAN

A metanolszintézis UCKRON-I szerinti kinetikai modelljével [1] a tökéletes kiszorítású csőreaktor viselkedését vizsgáljuk. A modell felírásakor a következőket feltételezzük:

- az r bruttó reakciósebességet vesszük figyelembe,
- a reakció a katalizátor felületén játszódik le T_c katalizátor-hőmérsékleten,
- a katalizátor véges sebességgel adja át a $r\Delta H$ reakcióhőt a T_g hőmérsékletű áramló gáznak,
- a gázfázis az állandó hőmérsékletű T_w hűtőfelülettel érintkezve a hőt ad át a hűtőközegnek
- a reaktortest saját tömegét elhanyagoljuk.

1. A MODELLEK

A csőreaktor modelljét a CSTR modellből [2] úgy származtatuk, hogy a modell lehető legtöbb eleme változatlan maradjon. Ezt úgy lehetett elérni, hogy a reaktort hossza mentén cellákra osztottuk, és a CSTR ismert egyenleteit az egyes cellákra írtuk föl. Így a következő dinamikus kaszkád modellt kaptuk:

$$[1] \quad \frac{d\xi^i}{dt} = \frac{\xi^{i-1} - \xi^i}{\vartheta^i} r(\xi^i, T_c^i)$$

$$[2] \quad \frac{dT_g^i}{dt} = \frac{T_g^{i-1} - T_g^i}{\vartheta^i} + \frac{1}{\varepsilon C_{g\varrho_g}} [(T_w - T_g^i)U_w S_w + (T_c^i - T_g^i)U_c S_c]$$

$$[3] \quad \frac{dT_c^i}{dt} = \frac{1}{(1 - \varepsilon)C_{c\varrho_c}} [-\Delta H_r r(\xi^i, T_c^i) + (T_g^i - T_c^i)U_c S_c]$$

Könnyen belátható, hogy a fenti modell az [1] ... [3] parciális differenciálegyenlet diszkretizált alakja:

$$[1]' \quad \frac{\partial \xi}{\partial t} + \frac{\partial \xi}{\partial z} \frac{L}{\vartheta} = r(\xi, T_c)$$

$$[2]' \quad \frac{\partial T_g}{\partial t} + \frac{\partial T_g}{\partial z} \frac{L}{\vartheta} = \frac{1}{\varepsilon C_{g\varrho_g}} [(T_w - T_g)U_w S_w + (T_c - T_g)U_c S_c]$$

$$[3]' \quad \frac{\partial T_c}{\partial t} = \frac{1}{(1 - \varepsilon)C_{c\varrho_c}} [-\Delta H_r r(\xi, T_c \varepsilon) + (T_g - T_c)U_c S_c]$$

Az [1]-[3] vagy az [1]'-[3]' modell egyenleteiben az idő szerinti parciális deriváltakat zérussal egyenlővé téve, a megfelelő állandósult állapotú modellekhez juthatunk: a következő differenciálegyenletekre

$$[1]'' \quad \frac{d\xi}{dz} = r(\xi, T_c) \frac{\vartheta}{L}$$

$$[2]'' \quad \frac{dT_g}{dz} = \frac{1}{\varepsilon C_{g\varrho_g}} [(T_w - T_g)U_w S_w + (T_c - T_g)U_c S_c] \frac{\vartheta}{L}$$

$$[3]'' \quad 0 = \frac{1}{(1 - \varepsilon)C_{c\varrho_c}} [-\Delta H_r r(\xi, T_c \varepsilon) + (T_g - T_c)U_c S_c]$$

2. ELŐZETES VIZSGÁLATOK

A reaktor viselkedésének jobb megértése érdekében a modellt a következő lépésekben tanulmányoztuk:

1A. Üres cső, nincs megtöltve katalizátorral, benne a gáz áramlik, reakció nincs, de a hűtőfolyadék hűti a reaktort (egyfázisú modell reakció nélkül).

1B. Katalizátorral töltött cső, a gáz áramlik, a hűtőfolyadék hűti a gázt, a gáz hűti a katalizátort (kétfázisú modell reakció nélkül).

2. Ugyanaz, mint 1B, de a katalizátoron állandó sebességű hőfejlődés (kétfázisú modell, konstans hőforrás).

3A. Üres cső, a reakció r bruttó sebességgel zajlik a gázban, a T_g hőmérsékleten, a hűtőfolyadék hűti a gázt (egyfázisú modell reakcióval).

3B. Az [1]-[3] dinamikus kaszkádmmodell, illetve annak állandósult állapotú [1]"-[3]" megfelelője (kétfázisú modell reakcióval).

Az egyfázisú modell parciális differenciálegyenletei a következőképpen alakulnak:

$$[4]', \quad \frac{\partial \xi}{\partial t} + \frac{\partial \xi}{\partial z} \frac{L}{\vartheta} = r(\xi, T_g)$$

$$[5]', \quad \frac{\partial T_g}{\partial t} + \frac{\partial T_g}{\partial z} \frac{L}{\vartheta} = \frac{1}{C_g \varrho_g} [(T_w - T_g) U_w S_w - \Delta H_r r(\xi, T_g)]$$

Ez a modell, az előbbi gondolatmenettel diszkretizálható. Az i -edik kevert cellára vonatkozó differenciálegyenlet-rendszer:

$$[4] \quad \frac{d\xi^i}{dt} = \frac{\xi^{i-1} - \xi^i}{\vartheta^i} + r(\xi^i, T_g^i)$$

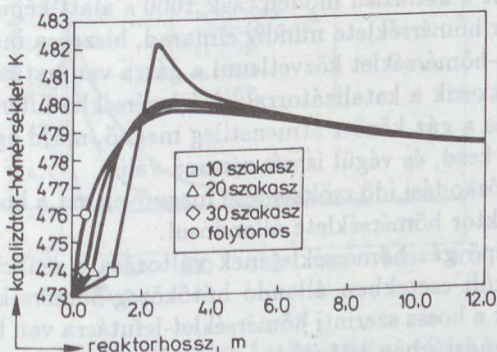
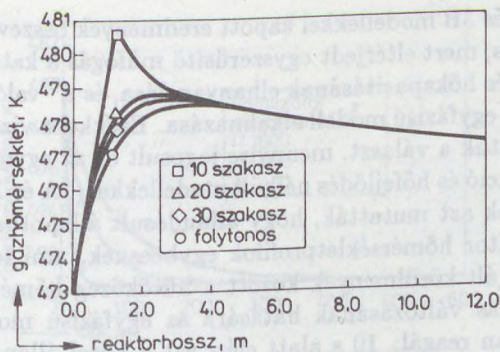
$$[5] \quad \frac{dT_g^i}{dt} = \frac{T_g^{i-1} - T_g^i}{\vartheta^i} + \frac{1}{C_g \varrho_g} [(T_w - T_g^i) U_w S_w - \Delta H_r r(\xi^i, T_g^i)]$$

A differenciálegyenletek bal oldalán az idő szerinti deriváltat zérussal egyenlővé téve, az egyfázisú modell állandósult állapotú változatát kapjuk.

Összehasonlítottuk a tökéletesen kevert cellákból álló kaszkádmmodellel kapott eredményeket a hossz szerinti közönséges differenciálegyenlet modellel kapott eredményekkel. Ez az összehasonlítás az egy térirányban történő diszkretizálás verifikálása (1. ábra).

A továbbiakban a katalizátor nélküli modelleket egyfázisúnak, a katalizátor tömegének és hőkapacitásának figyelembevételével számított modelleket pedig kétfázisúnak fogjuk nevezni.

Az 1A és 1B modellek egymással és a 2. modellel történő összevetése csupán annyi információt ad, hogy a hőátadás részfolyamatait helyesen írtuk-e le. Az volt ugyanis a hipotézis, hogy a kapacitív tagok, így a katalizátor tömegének és hőkapacitásának



1. ábra. A kétfázisú csőreaktor kaszkád modelljének és folytonos modelljének összehasonlítása

a) A gázfázis hőmérsékletprofilja b) A katalizátor hőmérsékletprofilja

figyelembevétele csak a dinamikát befolyásolja, a kialakuló állandósult állapotot nem. Sőt, ha a katalizátoron nem termelődik hő, akkor állandósult állapotban a katalizátor- és gázhőmérsékleknek egyformának kell lenniük. Ha azonban a katalizátoron hő termelődik, akkor a katalizátor és a gáz között állandósult állapotban is lehet hőmérséklet-különbség. Ez a hőmérséklet-különbség a hőátadás három részfolyamatának, a hő termelődésének, a katalizátortól a gáznak történő hőleadás sebességének és a gáz és a hűtőközeg közötti hőcsere sebességének viszonyától függ.

A 3A és 3B modellekkel kapott eredmények összevetése azért tanulságos, mert elterjedt egyszerűsítő műfogás a katalizátor tömegének és hőkapacitásának elhanyagolása, és a "valódi" modell helyett az egyfázisú modell alkalmazása. Ezekkel a vizsgálatokkal arra kerestük a választ, mennyire jogosult ez az egyszerűsítés.

A reakció és hőfejlődés nélküli modellekkel (1A és 1B) végzett vizsgálatok azt mutatták, hogy állandósult állapotban a gáz és a katalizátor hőmérsékletprofilok egybeesnek, ami természetes, és a vizsgált körülmények között a hűtőközeg hőmérsékletének egységugrás változásának hatására az egyfázisú modell sokkal gyorsabban reagál: 10 s alatt eléri azt a közel állandósult állapotot, amit a kétfázisú modell csak 1000 s alatt képes elérni. A katalizátor hőmérséklete mindig elmarad, hiszen a megváltozott hűtőközeg-hőmérséklet közvetlenül a gázra van hatással, és csak a gáz érintkezik a katalizátorral. A hőmérsékletdifferencia a katalizátor és a gáz között átmenetileg megnő, majd egy idő után csökkenni kezd, és végül ismét zérussá válik.

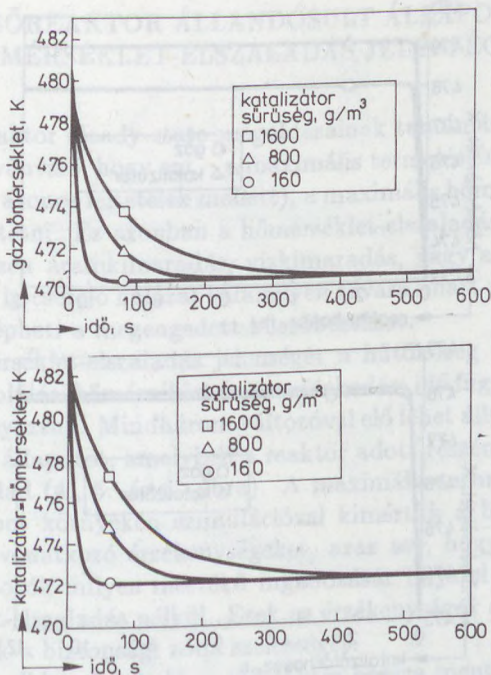
A tartózkodási idő csökkentése megnöveli azt a hosszt, amelyen a reaktor hőmérséklete állandósul.

A belépő gáz hőmérsékletének változása a reakció és hőfejlődés nélküli esetekben állandó hűtőközeg-hőmérséklet mellett ugyancsak a hossz szerinti hőmérséklet-lefutásra van hatással, de mivel a rendszerben hőfejlődés nincs, ha a reaktor elég hosszú, végül a gázhőmérséklet (és kétfázisú modellnél a katalizátor hőmérséklete is) a hűtőközeg hőmérsékletére áll be.

Ezen első vizsgálatok eredményét tehát abban foglalhatjuk össze, hogy az állandósult állapot az egy- és kétfázisú modellek esetén azonos, de a változás dinamikája különböző.

3. ÉRZÉKENYSÉGVIZSGÁLATOK A KATALIZÁTOR HŐKAPACITÁSA ÉS A HŐÁTADÁSI TÉNYEZŐ VÁLTOZTATÁSÁVAL

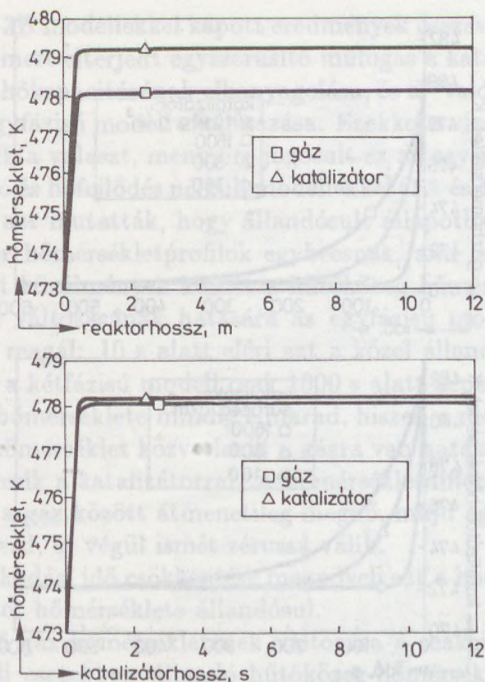
Állandó hőfejlődést feltételezve, a katalizátor és a gázfázis között állandósult állapotban is hőmérséklet-különbség keletkezik. Ha a szilárd fázis hőkapacitását (pl. sűrűségének változtatásával) megváltoztatjuk, a reaktor időállandója megváltozik:



2. ábra. A katalizátor sűrűségének hatása a hőmérséklet beállításra a reaktorhossz 4 m-es szelvényében
a) A gázfázis, b) a katalizátor hőmérséklet-változása

nagyobb katalizátor hőkapacitás esetén a válasz mind a katalizátor, mind a gázfázis hőmérséklete tekintetében lassúbb, az időállandó nő. A két fázis közötti állandósult állapotú hőfokdifferencia ugyanakkora marad. A dinamikus változás elmarad, majd különbség a változás elején megnő (a katalizátor elmarad), majd csökkenve éri el az új állandósult állapotú hőfokkülönbséget (2/a, 2/b ábrák). Ezt a tendenciát a reaktorhossz 4 m-es szelvényére mutatjuk be.

A katalizátor hőmérséklete a bemenő változók (T_w, T^f, ϑ) aktuális értékétől függetlenül mindig nagyobb, mint a gázé, ha a két hőátadási tényező egyenlő. A hőmérsékletkülönbség azonban



3. ábra. Konstans hőfejlődés esetén a katalizátor és a gázfázis hőmérséklet-különbsége a hőátadási tényező növekedésével zérusra csökken.

a) A hőátadási tényező $U_c = 0,631$, míg b) $U_c = 6,31$

a hőátadási tényezők arányától is függ. A hőátadási tényezők arányát egy nagyságrenddel növelve, a hőmérséklet-különbség gyakorlatilag zérusra csökken (3/a és 3/b ábrák).

Ez azt a következtetést sugallja, hogy a hőfok-differencia a katalizátor és gázfázis közötti nem kellően gyors hőátadás következménye. Összefoglalva tehát, a szilárd fázis hőkapacitása csak a tranziens szakaszban befolyásolja a két fázis hőmérséklet-különbségét (és természetesen megváltoztatja a rendszer időállandóját), míg a fázisok közötti hőátadási tényezők aránya az állandósult állapotú hőfok-differenciára is hatással van.

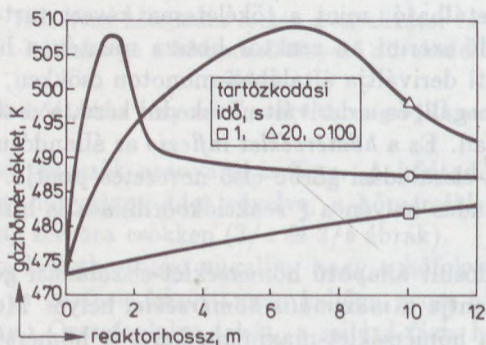
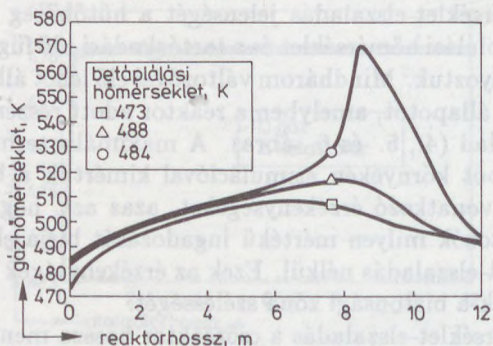
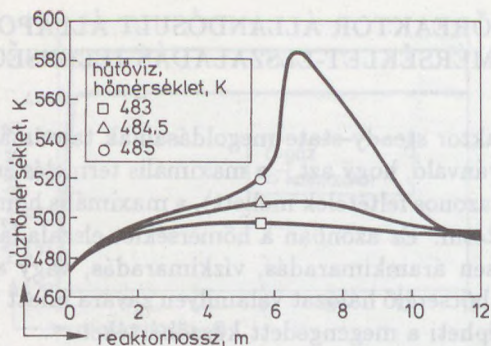
4. A CSŐREAKTOR ÁLLANDÓSULT ÁLLAPOTA ÉS HŐMÉRSÉKLET-ELSZALADÁS JELENSÉGE

A csőreaktor steady-state megoldásainak tanulmányozása alapján nyilvánvaló, hogy azt – a maximális termelés érdekében – (egyébként azonos feltételek mellett), a maximális hőmérsékleten kell üzemeltetni. Ez azonban a hőmérséklet-elszaladás veszélyével jár, hiszen áramkimaradás, vízkimaradás, vagy a rendszerhez tartozó hőcserélő hálózat valamilyen zavara miatt valamelyik változó átlépheti a megengedett küszöbértéket.

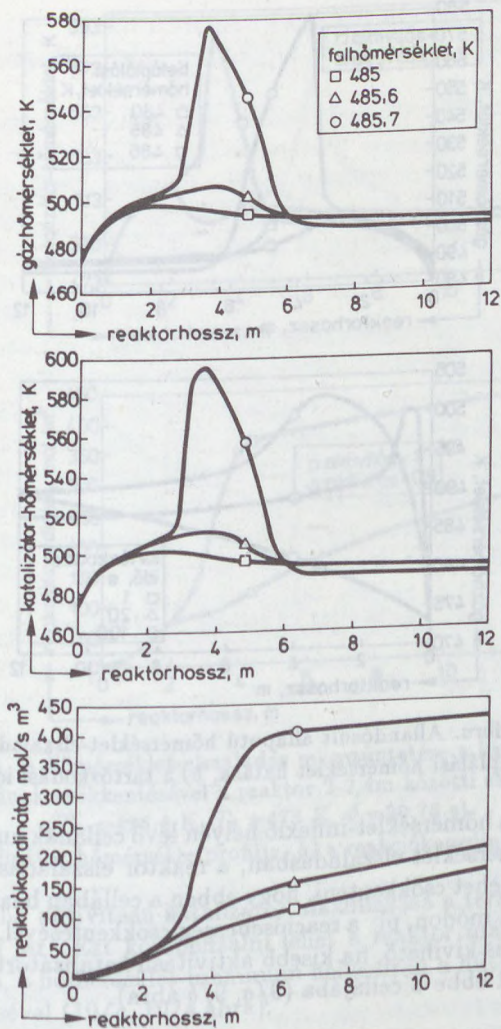
A hőmérséklet-elszaladás jelenségét a hűtőközeg hőmérséklete, a betáplálási hőmérséklet és a tartózkodási idő függvényében is tanulmányoztuk. Mindhárom változóval elő lehet állítani olyan állandósult állapotot, amelyben a reaktor adott részén a hőmérséklet elszalad (4., 5. és 6. ábra). A maximális termelésre tervezett állapot környékén szimulációval kimértük a beavatkozó változókra vonatkozó érzékenységeket, azaz azt, hogy az egyes bemenőváltozók milyen mértékű ingadozását bírja el a reaktor hőmérséklet-elszaladás nélkül. Ezek az érzékenységek adják meg a tervezőnek a biztonsági zóna szélességét.

A hőmérséklet-elszaladás a csőreaktor hossza mentén ugyanúgy interpretálható, mint a tökéletesen kevert tartály-reaktor esetén az idő szerint: a reaktor hossza mentén a hőmérséklet hossz szerinti deriváltja általában monoton csökken, de ha ez a csökkenés megáll, és a derivált növekedni kezd, a reaktorhőmérséklet elszalad. Ez a *hőmérséklet-inflexió* az állandósult állapotú hőmérséklet-elszaladási görbe első nevezetes pontja. A hőmérséklet-elszaladás helyén a ξ reakciókoordináta is hirtelen növekedni kezd.

A állandósult állapotú hőmérséklet-elszaladási görbe másik nevezetes pontja a *maximális hőmérséklet* helye. Megállapítottuk, hogy a hőmérséklet-maximum helye a hőmérséklet elszaladáskor nem változik meg lényegesen (7., 8. ábra).

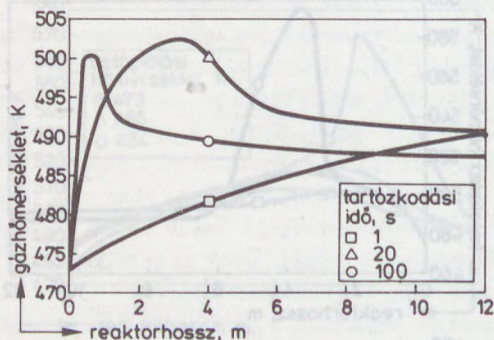
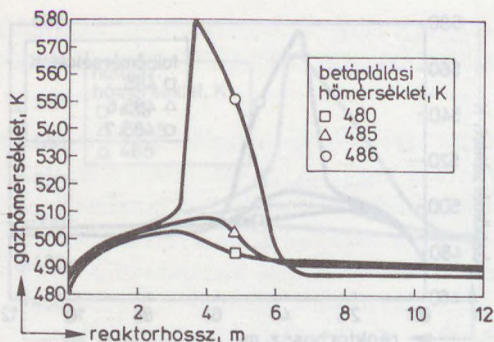


4., 5., 6. ábra. A hűtővíz hőmérséklet, betáplálási hőmérséklet, valamint a tartózkodási idő hatása a gázfázis hőmérsékletprofiljára



7. ábra. Hőmérséklet-elszaladás a fal hőmérséklet változásának hatására

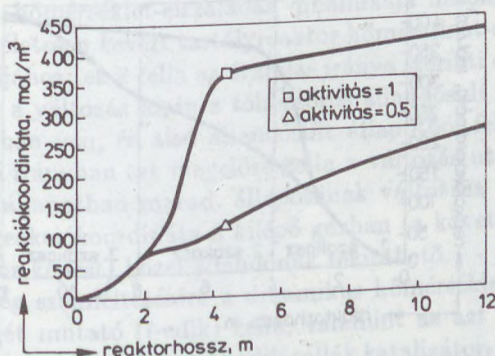
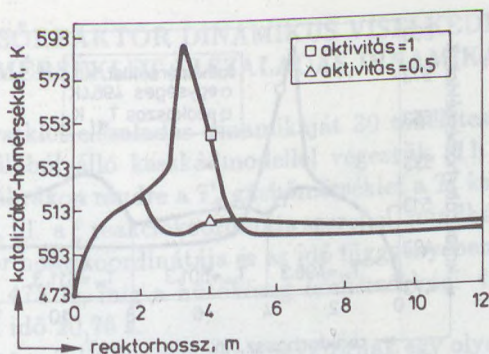
a) A gázfázis hőmérsékletprofilja, b) a katalizátor hőmérsékletprofilja, c) a reakciókoordináta profilja



8. ábra. Állandósult állapotú hőmérséklet-elszaladás.

a) A betáplálási hőmérséklet hatása, b) a tartózkodási idő hatása

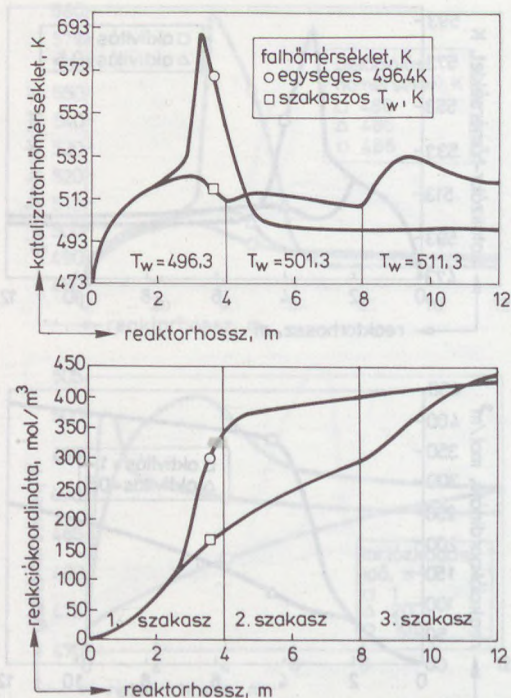
Mivel a hőmérséklet-inflexió helyén lévő cellának kulcsszerepe van a hőmérséklet-elszaladásban, a reaktor elszaladás-érzékenységét úgy lehet csökkenteni, hogy ebben a cellában beavatkozunk valamilyen módon, pl. a reakciósebesség csökkentésével. Ez a gyakorlatban is kivihető, ha kisebb aktivitású katalizátort töltünk a reaktornak ebbe a cellájába (9/a, 9/b ábra).



9. ábra. A hőmérséklet-elszaladás megszüntetése a katalizátor aktivitásának csökkentésével a reaktor 2-2,4m közötti szakaszában ($T_w = 496,4$ K, $T_f = 473$ K, $\vartheta = 20,76$ s)

a) A katalizátor hőmérsékletprofilja, b) a reakciókoordináta profilja

A kisebb aktivitású katalizátor alkalmazása a termelés csökkentésével jár. Ezt kompenzálni lehet a reaktor másik nevezetes pontja, a hőmérséklet-maximum helye után a hűtés alkalmas csökkentésével (10/a, 10/b ábra).



10. ábra. A reaktor 2-2,4 m közötti szakaszában csökkent aktivitású katalizátort használunk. A katalizátorral töltött csövek közötti térben három 4 m hosszú elválasztott szakaszt alkalmazunk
 a) A katalizátor hőmérsékletprofilja, b) a reakciókoordináta profilja

A vizsgált csőreaktor állandósult állapotú hőmérséklet-elszaladásával kapcsolatban kimondhatjuk, hogy:

a csőreaktor hőmérséklet-elszaladás iránti érzékenysége csökkenthető és az elszaladás elkerülhető, ha a hőmérsékleti inflexió várható helyén rövid szakaszon kisebb aktivitású katalizátort töltünk a reaktorba. A csökkent reakciósebességből eredő termelés-csökkenés azzal kompenzálható, hogy a hőmérséklet-maximum helye után gondoskodunk a reakciósebesség növekedéséről, a hűtőközeg hőmérsékletének beállításával.

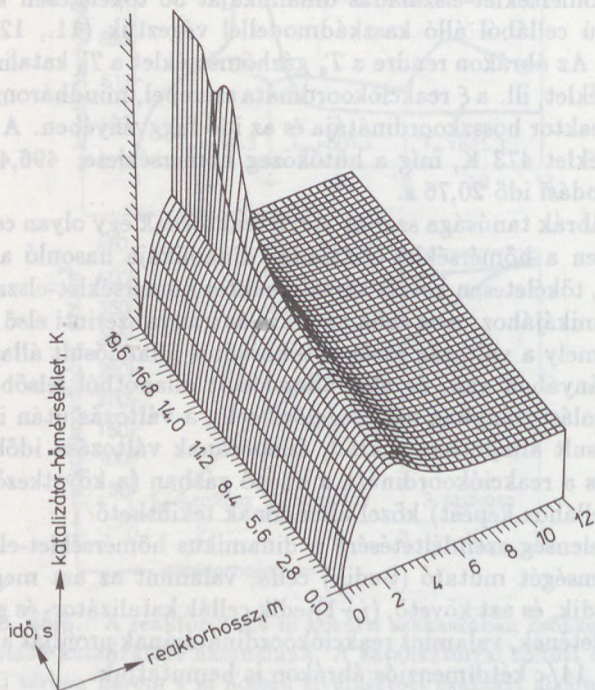
5. A CSŐREAKTOR DINAMIKUS VISELKEDÉSE: A HŐMÉRSÉKLET-ELSZALADÁS DINAMIKÁJA

A hőmérséklet-elszaladás dinamikáját 30 tökéletesen kevert kétfázisú cellából álló kaszkádmoddellel végeztük (11., 12., 13. ábrák). Az ábrákon rendre a T_g gázhőmérsékletet a T_c katalizátorhőmérséklet, ill. a ξ reakciókoordináta szerepel, mindhárom esetben a reaktor hosszkoordinátája és az idő függvényében. A belső hőmérséklet 473 K, míg a hűtőközeg hőmérséklete: 496,4 K, a tartózkodási idő 20,76 s.

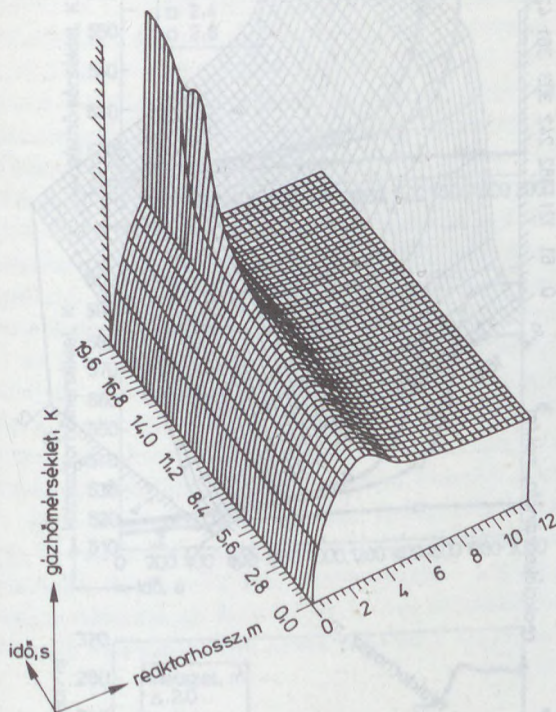
Az ábrák tanúsága szerint van a reaktornak egy olyan cellája, amelyben a hőmérséklet-elszaladás dinamikája hasonló a folyamatos, tökéletesen kevert tartályreaktor hőmérséklet-elszaladása dinamikájához: ez a cella az áramlás iránya szerinti első olyan cella, amely a változás során a többszörös állandósult állapotok tartományában van, és alsó állandósult állapotból felsőbe jut. Az áramlási irányban ezt megelőző cella a változás után is alsó állandósult állapotban marad, állapotának változása időben is lassú, és a reakciókoordináta a kilépő gázban (a következő, kritikus cellához képest) közel állandónak tekinthető.

A jelenség szemléltetésére a dinamikus hőmérséklet-elszaladás jelenségét mutató (i -edik) cella, valamint az azt megelőző ($i-1$)-edik, és azt követő, ($i+1$)-edik cellák katalizátor- és gázhőmérsékletének, valamint reakciókoordinátájának profilját a 14/a, 14/b és 14/c kétdimenziós ábrákon is bemutatjuk.

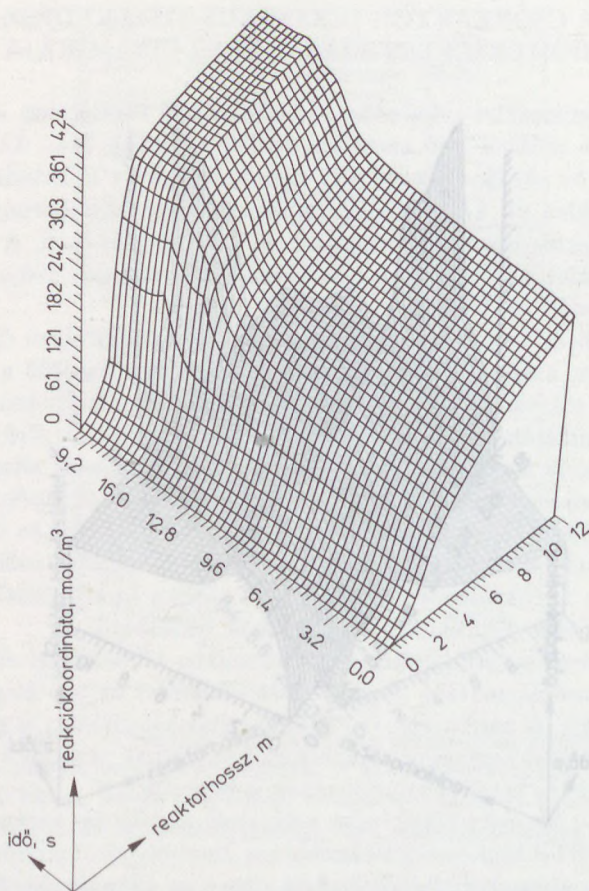
Az i -edik cella viselkedése a dinamikus változás során megfelel a CSTR hőmérséklet-elszaladása dinamikájáról mondottaknak. Az ábra elemzéséből kitűnik, hogy az állapotváltozók növekedése kezdetben lassul (a görbe alulról konkáv), majd nem tudván elérni az új állandósult állapotot, a növekedési sebesség nem csökken zérusra, hanem ismét növekedni kezd, azaz a görbék egy első inflexiós pont után alulról konvexszé válnak. Ez a gyorsuló növekedés a második inflexiós pontig tart. Ezt követően a görbék ismét csökkenő sebességgel tartanak az új állandósult állapot felé. Erre a hatásra szuperponálódik a hőmérséklet-emelkedésével a reakciókoordináta csökkenése az exoterm reakció egyensúly eltolódása miatt.



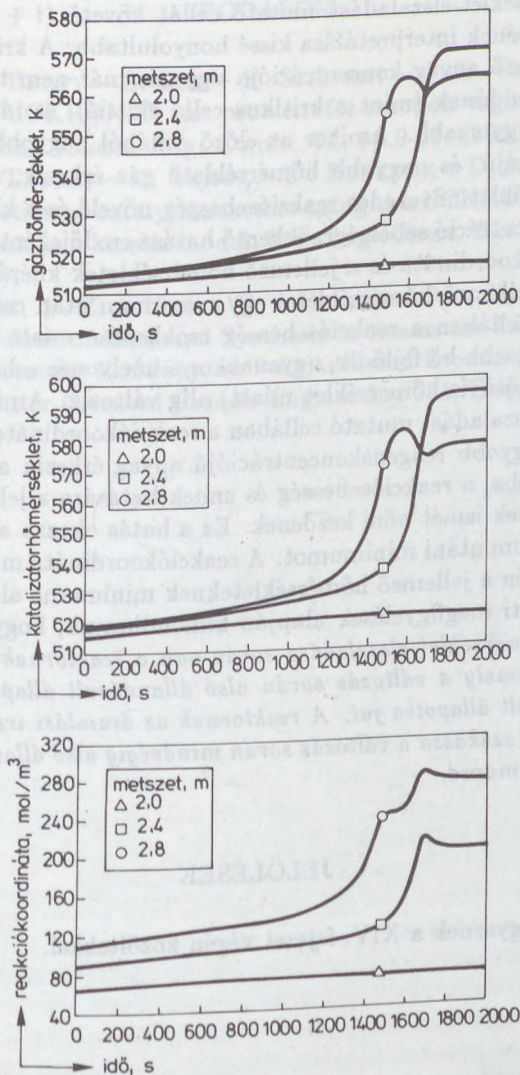
11. ábra. A hőmérséklet-elszaladás dinamikája I.
Katalizátorhőmérséklet



12. ábra. A hőmérséklet-elszaladás dinamikája II.
Gázhőmérséklet



13. ábra A hőmérséklet-elszaladás dinamikája III.
Reakciókoordináta



14. ábra. A hőmérsékletelszaladás dinamikája a csőreaktor három egymást követő cellájában $T_f = 473$ K, $T_w = 496,4$ K, $\vartheta = 20,76$ s
a) gázhőmérséklet, b) katalizátorhőmérséklet, c) reakciókoordináta

A hőmérséklet-elszaladást mutató cellát követő ($i + 1$). cella viselkedésének interpretálása kissé bonyolultabb. A kritikus cellából érkező anyag koncentrációja ugyanis már nem tekinthető közel állandónak (mint a kritikus cella előttié), és időbeli változása is gyorsabb. Amikor az előző cellából nagyobb reakciókoordinátájú, és nagyobb hőmérsékletű gáz érkezik, ez a cella a hőmérséklet-növekedés reakciósebesség növelő és a kisebb reagenskoncentráció sebességcsökkentő hatása eredőjeként adja meg a reakciókoordináta és a jellemző hőmérsékletek kilépő értékeit. A cella jellemző hőmérsékletei egy maximum után csökkennek, mivel a cellában a reakciósebesség csökkenése miatt időegység alatt kevesebb hő fejlődik, ugyanakkor a hőelvonás sebessége (az állandó hűtővíz-hőmérséklet miatt) alig változik. Amikor azonban az elszaladást mutató cellában a reakciókoordináta csökken, ismét nagyobb reagenskoncentrációjú anyag érkezik az ($i + 1$)-edik cellába, a reakciósebesség és ennek hatására a jellemző hőmérsékletek ismét nőni kezdenek. Ez a hatás okozza a görbéken a maximum utáni minimumot. A reakciókoordináta maximumának helyén a jellemző hőmérsékleteknek minimuma alakul ki.

A fenti megfigyelések alapján kimondhatjuk, hogy a csőreaktor hőmérséklet-elszaladása során van a reaktornak egy olyan cellája, amely a változás során alsó állandósult állapotból felső állandósult állapotba jut. A reaktornak az áramlási irányban ezt megelőző szakasza a változás során mindvégig alsó állandósult állapotban marad.

JELÖLÉSEK

Megegyeznek a XIV. fejezet végén közöltekkel.

- [1] J. M. BERTY – S. LEE – F. SZEIFERT – J. B. CROPLEY :
The "UCKRON-1" test problem for reaction engineering
modeling. Chem. Eng. Comm. **76**, pp.9-33. (1989)
- [2] F. Z. TÁTRAI – E. VARGA – P. BENEDEK : Dynamic
simulation of catalytic reactors using the UCKRON-1 test
problem as a kinetic model. Ind. Eng. Chem. Res. **31** , 868
(1990)
- [3] TÁTRAI. F. Z. – VARGA E. – BENEDEK P. : Dynamic
Simulation of Methanol Synthesis to Assess the Risk of
Temperature Runaway. in Puigjaner and Espana (Editors):
Computer Oriented Process Engineering 271, Elsevir (1991)

XVI. A MAXWELL-DÉMON

1. A Maxwell-démon egy molekuláris méretű kapu előtt tanyázik és éles szemmel figyeli a kapu felé tartó molekulákat. Miután tudomást szerzett – ki tudja hogyan – az éppen érkező molekula sebességéről, a gyors, vagyis meleg molekulát átengedi, ám hideg molekula előtt bezárja a kaput. Így aztán a kapu előtt hideg molekulák halmozódnak fel, mögötte pediglen a melegek. Makroszkopikusan úgy fest a dolog, hogy hő ment hidegebb helyről melegebbre, vagyis a gáz entrópiája csökkent, ami ellene mond a második főtételnek. Ezt az ellentmondást MAXWELL óta magyarázzák (MAXWELL: Limitation of the Second Law. 1871).

Egy második kísérletben a Maxwell-démon ismét csak egy molekuláris méretű kapu előtt tanyázik és éles szemmel figyeli a kapu felé tartó molekulákat. Ismét kétféle molekuláról van szó, de ezúttal az X és az Y molekulafajtákról. A démon, miután tudomást szerzett az érkező molekula fajtájáról, az X molekulákat átengedi, ám az Y molekulák előtt bezárja a kaput. Így aztán a kapu előtt az Y molekulák halmozódnak fel, mögötte pediglen az X molekulák. Makroszkopikusan úgy fest a dolog, hogy X és Y molekulák szeparálódtak az elegyből, vagyis a gáz entrópiája csökkent, ami ellene mond a második főtételnek.

Tehát egyrészt van egy mechanikai vagy geometriai adottság (a molekulák sebességük vagy nagyságuk szerint különböznek) és másrészt van egy sorompó, amely az adott különbségre indifferens. A sorompó leengedésén és felemelésén alapuló szelekció működéséhez ezért még démon is kell, amely tudomást szerez az érkező molekula sebességéről, illetőleg nagyságáról, mielőtt még az odaérne, hogy idejében leengedje vagy felemelje a sorompót. Eszerint a molekula és a démon között valamiféle kommunikációs csatorna kell legyen.

Vajon megvalósítható e az imént említett két kísérlet eredménye démonok nélkül? Megmutatjuk, hogy lehetséges.

Vegyünk egy csövet, amelyen gázt áramoltatunk keresztül, mégpedig úgy, hogy a cső közepe táján nyomás alatt lép be a gáz, a cső két végén van a két kiömlőnyílás a légkör felé, az egyikken melegebb, a másikon hidegebb gáz áramlik ki. Ez a Hilsch-Raque-féle örvény-cső, amely úgy működik, hogy a komprimált gáz tangenciálisan lép be a csőbe, egy a csövet két részre osztó fal egyik oldalán és azok a molekulák, amelyeknek a sebessége nagy, kiperdülnek a csőfal felé, a lassabbak a tengely felé szorulnak. Vagyis egy sebesség szerinti sorakozóról van szó, amely a mechanika törvényei szerint jön létre, mindenféle démon nélkül. Gondoskodni kell még a gyors és lassabb molekulák szeparációjáról. Evégre, az előbb említett falon a csőtengely magasságában nyílván, amelyen a molekulák átmehetnek és ezen keresztül a lassabb – kisebb kinetikus energiájú – molekulák axiális irányban távoznak. A nagyobb sebességű – nagyobb kinetikus energiájú – melegebb molekulák a csőben az ellenkező irányban repülnek a cső vége felé. Vagyis ez a kilépő áram melegebb, a másik kilépő áram hidegebb, tehát az eredeti belépő áram termikus energiája diszproporcionálódott, ami entrópiacsökkenéssel járt. Ebből a szempontból tehát a berendezésben pontosan az valósul meg, amit a Maxwell-démon produkál. Ezúttal a szeparáció a mechanika szabályai szerint ment végbe: hely és idő szerint azon nyomban. Nincs a csőben démon és nincs semmiféle kommunikáció. Annyit kell még megjegyezni, hogy a szeparáció entrópiacsökkenését az az entrópianövekedés fedezi, amely a gáz nyomáscsökkenésével jár. Szó sincs a második főtétel megsértéséről.

Tekintsünk most egy kétkomponensű elegyet, amelyet vivő-gáz segítségével kromatografáló oszlopon vezetünk keresztül. A két komponens eltérő sebességgel halad át az oszlopon és egymástól elválva lép ki onnan. Ennek az a magyarázata, hogy a két komponens eltérő diffúziós sebességgel közlekedik a gázfázis és az oszlop töltete között. A szeparáció hely és idő szerint azon nyomban megvalósul. A kromatografáló oszlopban a démonnak nincs

semmi keresnivalója. Igaz, hogy a két komponens szétválása entrópiacsökkenéssel jár, ezt azonban fedezi az oszlopon keresztül áramló vivőgáz nyomáscsökkenésével járó entrópianövekedés.

Az eddigi tárgyalt esetek molekuláris dimenziókra vonatkoztak. Azt láttuk, hogy bizonyos szeparációs feladatokat, amelyek alkalmas elrendezésben (örvénycső, kromatografáló oszlop) spontán végbemennek, Maxwell-démon segítségével is végre lehet hajtani. Magyarországon viszont Könyves Kálmán óta nincsenek Maxwell-démonok. Már csak ezért is tárgyaljunk most makroszkopikus eseteket is.

2. Itt van például Hamupipőke, akinek lencsét kell kiválogatnia gersliből. Mit csinál Hamupipőke? Ugyanazt, amit a démon X és Y molekulafajtákkal. Jól megfigyeli azt a részecskét, amivel éppen foglalkoznia kell, s ha úgy találja, hogy az lencse, megfogja kezecskéjével, s bedobja a lencsefazékba. Ehhez nem kell nagyon nagy értelmi képesség, de valamennyi azért igen. Persze a szétválasztást szitával geometriai alak és méret szerint könnyedén lehetne elvégezni, de épp az jellemzi a gonoszokat, hogy nem adnak szitát Hamupipőkének.

A gőzgép feltalálása utáni kezdeti korszakban, amikor azt még bányaszivattyú működtetésére használták, egy fiúcskát állított a gép mellé WATT azzal, hogy figyelje a dugattyú ide-oda járását. Amikor a dugattyú szélső helyzetbe került, a fiúcskának egy tolózáron kellett állítania, amivel a gőzt a henger ellenkező oldalára vezette és ezzel megváltoztatta a dugattyú irányát. Ehhez nem kell nagyon nagy értelmi képesség, de valamennyi azért igen. Ezt a műszaki feladatot meg lehet oldani egyszerű mechanikai áttételezéssel, az egyenletes gőzadagolást pedig a centrifugális regulátorral. Tehát nincs szó kommunikációról, a szerkezet és a fiúcska között, a szükséges irányváltás és gőzadagolás hely és idő szerint azon nyomban megvalósul. A fiúcska állás nélkül maradt.

A levélszortírozás ugyanolyan természetű, makroszkopikus tevékenység, mint a Hamupipőkéé. A postás jól megfigyeli azt

a levelet, amivel éppen foglalkoznia kell, s ha úgy találja, ha az az információ jut el hozzá, hogy a címzett budapesti, akkor bedobja a budapesti rekeszbe, ellenkező esetben pedig a vidéki rekeszbe. A szortírozást meg lehet valósítani postás nélkül is. A Toshiba szerkezet a szállítószalagon érkező levélen megfigyeli, hogy a levél irányítószáma a budapesti címzettre utal-e, s ha igen a szállítószalagról a budapesti rekeszbe löki a levelet, ellenkező esetben pedig továbbengedi. Részletesebben:

1. Az adó olyan szerkezet, amely az irányítószámot leolvassa és optikai jelként továbbadja.
2. A kódoló olyan szerkezet, amely az optikai jelet digitális kóddá alakítja.
3. A digitális kód kommunikációs csatornán át a dekódolóba jut.
4. A dekódoló alakfelismerő algoritmussal megállapítja, hogy a címzett budapesti.
5. A vevő döntést hoz arról, hogy a mechanikai szerkezet a levelet lökje a budapesti rekeszbe.

Igenám, csak hogy a mechanikai szerkezet a szállítószalag mellett helyezkedik el, hogy úgy mondjuk a kommunikációs csatorna túloldalán, helyileg az adó környékén. A döntést el kell juttatni oda. Most megismétlődik az öt pont, változatlan sorrendben: egy másik adóval, egy másik kódolóval, egy másik kommunikációs csatornával, egy másik dekódolóval, egy másik vevővel, amely ez esetben az a mechanikai szerkezet, amely a levelet a budapesti rekeszbe löki.

A Toshiba nemcsak Budapest és vidék között válogat, az irányítószám szerint további szortírozásra is képes. De ez ismétlés, mindig az öt pont szerint, oda és vissza.

Van e valami közös a démon, a fiúcska, a postás és a Toshiba között? Igen van.

3. Ugyanis: egyrészt van egy-egy reálszféra és ebben vannak a különböző sebességű vagy különböző méretű molekulák, a gersli lencsével, valamint a gőzgép és levelek a postán, másrészt van egy-egy információs sféra és ebben van a démon, Hamupipőke, a fiúcska, a postás és a Toshiba. A két sféra között kommunikációs csatorna működik oly módon, hogy a reálszféra aktuális állapotáról vagy az ebben bekövetkezett változásról szóló információt az adó kódolás után a kommunikációs csatornán át továbbítja a dekódolón keresztül a vevőhöz az információs sférába.

Ha az információfeldolgozás azt mutatja, hogy valami beavatkozásra van szükség a reálszférában, akkor a feldolgozott információ (döntés vagy parancs) újra mint információ kódolva visszaszajut a reálszférába, ahol dekódolva új eseményt vált ki.

Az információ ugyanis nem anyag, nem energia, hanem egy harmadik szubsztancia, az információ dimenzióját nem lehet a az alapidimenziók : hosszúság, tömeg, idő, hőmérséklet, hatvány-szorzataként kikeverni.

Az információ mennyisége a: bit. Egy bit információtartalma van a válasznak egy olyan kérdésre, amelyre igennel vagy nemmel lehet felelni. Egy bit információt kapott

a démon minden egyes molekulára vonatkozóan
(hideg:meleg, illetőleg Y:X),

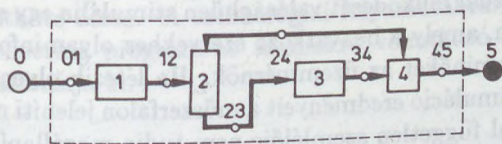
a fiúcska (jobbra:balra) dugattyú pozícióra vonatkozóan,

a postás (budapest:vidék) minden egyes levélre
vonatkozóan,

a Toshiba (budapest:vidék) minden egyes levélre
vonatkozóan.

4. Lássunk most bonyolultabb esetet. Tekintsük egy működésben levő vegyi üzemet. Ebben $A \rightarrow B$ reakcióval A nyersanyagból B terméket állítanak elő. A termék nem tartalmazhat s_A súlyszázaléknál több szennyezést A anyagból. A folyamatábrán

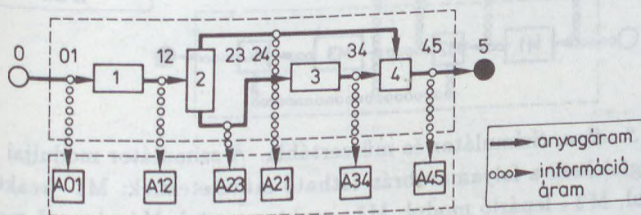
két reaktort látunk, az elsőt követi egy lepárlóoszlop, amelynek fenékterméke: a nem reagált A komponens kerül a második reaktorba, ahol teljesen konvertálódik. A kilépő áramot a lepárló fejtermékével keverve áll elő a kívánt minőségű termék (1. ábra).



1. ábra. Izomerizáló üzem folyamatábrája.

Műveletek: 1 - első reaktor, 2 - lepárló oszlop, 3 - második reaktor, 4 - keverő, anyag áramok: 12 - reaktor kilépő, 23 - lepárló fenéktermék, 24 - lepárló fejtermék, 34 - második reaktor kilépő, 45 - termék

A működésben levő berendezést figyeli az üzemmérnök. Ez azt jelenti, hogy a berendezés aktuális állapotát jellemző helyeken végrehajtott mérések adatait figyeli a műszerfalon elhelyezett kijelzőkön (2. ábra).

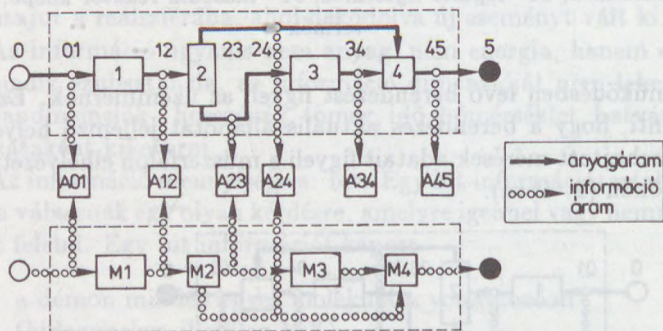


2. ábra. Üzem és műszertábla.

A folyamatábrán a -o- jelek a beépített mérőműszereket jelentik. A műszertáblán a mért értékek kijelzői helyezkednek el.

A termelő berendezés a reálszféra, a műszerfal az üzemmérnökkel együtt az információs szféra. Az üzemmérnök döntéseket hoz a berendezés működésére vonatkozóan, és ezeket az információkat a reálszférában elhelyezkedő beavatkozó szervekhez juttatja el. Az üzemmérnök funkciója ugyanaz, mint a fiúcskái WATT gőzgépénél.

Az üzemmérnököt is ki lehet váltani. Míg azonban a fiúcska kiváltását az információs szféra *megszüntetése* tette lehetővé, az üzemmérnökét épp ellenkezőleg az információs szféra kifejllesztése. Evégre az szükséges ugyanis, hogy az információs szférában az üzem működését valósághűen szimulálja egy számítógépi program, amely a beavatkozó szervekhez olyan információkat juttat el, aminek az üzemmérnök. Ha létezik olyan program, amely a szimuláció eredményeit a műszerfalon jeleníti meg, akkor a műszerfal független szemlélője nem tudja megállapítani, hogy az információk a berendezésről, vagy a szimulátorról érkeznek (3. ábra). Ilyen színvonalú számítógépi programok valóban léteznek. Ezek az úgynevezett flowsheeting programok.



3. ábra. Szimulátor és műsertábla. A szimulátor moduljai megfelelnek a folyamatábrán látható műveleteknek: M1 - reaktor modul, M2 - lepárló modul, M3 - reaktor modul, M4 - keverő modul.

A modulok a műveletek kilépő áramait számítják és kijelzik

Amiképpen a reálszférában a vegyipari üzem készülékekből áll, amelyeket anyag- és információáramok kötnek össze, azonképpen a flowsheeting programban a készülékeknek megfelelő és azok matematikai modelljét tartalmazó modulokból és ezeket összekapcsoló áramvektorokból áll. A reálszféra reaktorának például az információs szférában reaktormodul felel meg, a hőcserélőnek hőcserélő modul, a lepárlóoszlopnak lepárlóoszlop modul. Valamennyi modul a szóban forgó művelet matematikai modelljét

tartalmazza, egyenletet, egyenletrendszert, differenciálegyenletet vagy DER-t.

Az előzetesen kidolgozott készülék modulokból az adott esetre érvényes hálózathoz megfelelő technológiai folyamatokra (flowsheet) állítható össze. A technológiai folyamatokra kvantitatív és a flowsheeting program az áramokra vonatkozó kvantitatív adatokat számítja ki.

IRODALOM

SZILÁRD L.: Zeitschrift für Physik **53**, 840 (1929).

XVII. KÉMIAI TECHNOLÓGIAI RENDSZEREK

Minden fiatal érdeklődési terület a tudományban a fogalmak tisztázásával és a nómenklatúrával küszködik. A rendszerszemlélet – bátrabb kifejezéssel élve a rendszertechnika – mindenesetre új érdeklődési terület és fiatal tudomány.

1. NÉHÁNY ALAPFOGALOM

A RENDSZER DEFINÍCIÓJA

A rendszertechnikában rendszeren elemek olyan hálózatát értjük, amely *környezetével* kölcsönhatásban van. Ez a fogalom természetesen csak akkor mond valamit, ha a definícióban szereplő fogalmak is egyértelműek és kellőképpen világosak. Vegyük sorra ezeket a fogalmakat.

A NEVEZÉKTAN

Az *elem* ebben az összefüggésben a rendszernek egy részét jelenti. Eszerint rendszerről csak akkor érdemes beszélni, ha annak legalább két része, eleme van. Kivételesen a vizsgálandó tárgy egyelemes rendszer is lehet, de eleve jelezzük, hogy a rendszertechnika általában sok elemet tartalmazó rendszerekkel foglalkozik. Azonos szempontok és szabályok szerint értelmezzük adott rendszer elemeit, ám ez az adott rendszer a maga egészében lehet egy másik rendszernek az eleme. Az elem – rendszer reláció annyit tesz, hogy az elemek *strukturális* részei adott rendszernek és ezen rendszer szempontjából nem rendelkeznek struktúrával. A kémiai technológiában egy-egy termelő folyamatot értelmezzünk rendszernek, ennek a rendszernek elemei az egyedi műveletek (lepárló, hőcserélő, reaktor stb...). Az elemek közé kell sorol-

ni továbbá a szabályozóköroket, sőt a termelő folyamat irányításában részt vevő embereket is (a műszaki tervezés stádiumában a tervező mérnököket, az üzemeltetés időszakában az operátorokat, akik a gazdasági érdekeket fejezik ki a technológiai változók beállításával). Az ilyen rendszert bonyolult *műveleti egységnek* nevezhetjük.

A bonyolult műveleti egység egyedi műveletei között *anyag-áramok* folynak, a szabályozókörokbén, továbbá az anyagi rendszer és az irányító személyzet között *információáramok* is. A kémiai értelemben vett anyag áramlását éppenúgy, mint az információk áramlását csövek, huzalok általános értelemben vett csatornák biztosítják.

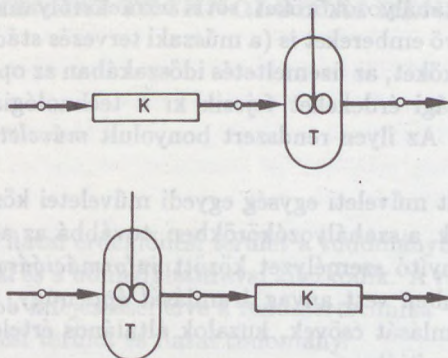
AZ ELEMÉK ÉS A HÁLÓZAT

A rendszer viseelkedése szempontjából két mozzanatot kell figyelembe venni: az elemek egyedi viselkedését az input áramok szabják meg. Az input áramok viszont a környezetből vagy magából a rendszerből származnak, az elemeket összekötő csatornákon át. Ezt úgy kell érteni, hogy egyébként számban és minőségben megegyező elemeket tartalmazó rendszerek *viselkedése* különbözik, ha az elemeket összekötő csatornák hálózata eltérő.

Úgy tűnik tehát, hogy egy rendszer működése egyaránt függ elemeinek és az elemeket összekötő hálózat struktúrájától. Ezt már két elemű rendszer példáján is illusztrálni lehet. Tekintsünk evégre olyan rendszert, amelynek egyik eleme tökéletesen kevert reaktor, másik eleme pedig tökéletes kiszorítású reaktor. Ez a két elem sorba van kapcsolva és a kapcsolás sorrendjétől függően a rendszer azonos inputja esetén is különbözik a rendszer output árama (1.ábra).

A RENDSZER VISELKEDÉSE

A példából kiviláglik, mit is jelent a rendszer *viselkedése* kifejezés. Mégis szükséges, hogy ezt a fogalmat behatóan értelmezzük. Azt mondtuk, hogy a rendszer elemek hálózata.



1. ábra. Tökéletesen kevert reaktor és kiszorításos reaktor sorbakapcsolásának két lehetősége

T - tökéletesen kevert reaktor, K - kiszorításos reaktor



2. ábra. Rendszer és környezet

A rendszerbe nem tartozó elemek alkotják a rendszer *környezetét* és e rendszer vizsgálatakor a környezetbe tartozó elemeket nem vesszük számba. A környezetet e vizsgálat szempontjából struktúrálatlannak tekintetik, és mindenféle kölcsönhatás a rendszer és környezete között csakis az input és output csatornákon át valósul meg (2.ábra). A rendszer adott inputra (input változásra) meghatározott outputtal (output változással) reagál. Ebben az értelemben beszélünk a rendszer viselkedéséről.

A RENDSZEREK HIERARCHIÁJA

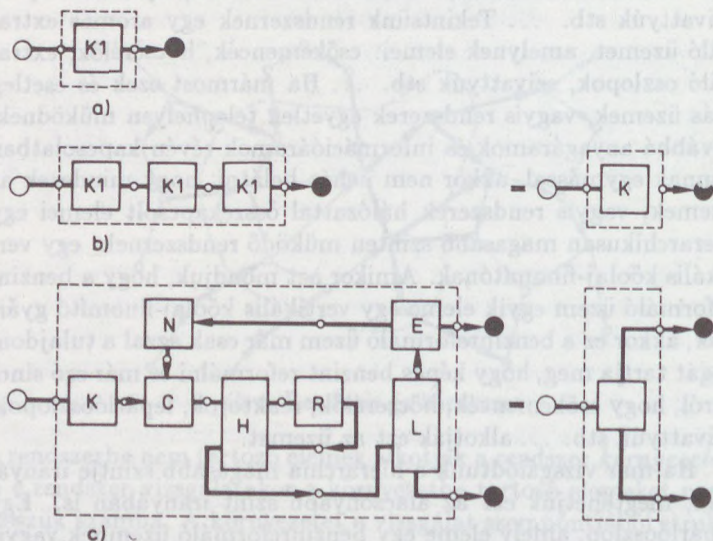
Minden input forrása a környezet, és minden output nyelője a környezet. Egy kiszemelt rendszer viselkedésének tanulmányozásakor ez a műfogás nagyon kényelmes és célravezető. Be kell látni azonban, hogy valójában ebben a környezetben létező és hálózattal összekapcsolt további elemek egy másik rendszert, s azontúl még további elemek egy harmadik rendszert alkotnak, és így tovább ... Ezek a rendszerek valamiféle hálózat révén kapcsolatban vannak egymással, vagyis elemei egy *hierarchikusan magasabb szintű* rendszernek. Tekintsünk rendszernek egy atmoszferikus és vákuumlepárló termelő üzemet, amelynek elemei: csökemencék, hőcserélők, lepárlóoszlopok, szivattyúk stb. ... Tekintsünk rendszernek egy benzinreformáló üzemet, amelynek elemei csökemencék, hőcserélők, reaktorok, lepárlóoszlopok, szivattyúk stb. ... Tekintsünk rendszernek egy aromás extraháló üzemet, amelynek elemei: csökemencék, hőcserélők, extraháló oszlopok, szivattyúk stb. ... Ha mármost ezek és esetleg más üzemek, vagyis rendszerek egyetlen telephelyen működnek, továbbá anyagáramok és információáramok révén kapcsolatban vannak egymással, akkor nem nehéz belátni, hogy mindezek az üzemek, vagyis rendszerek hálózattal összekapcsolt elemei egy hierarchikusan magasabb szinten működő rendszernek: egy vertikális kőolaj-finomítónak. Amikor azt mondjuk, hogy a benzinreformáló üzem egyik eleme egy vertikális kőolaj-finomító gyárnak, akkor ez a benzinreformáló üzem már csak azzal a tulajdonságát tartja meg, hogy képes benzint reformálni és már szó sincs arról, hogy csökemencék, hőcserélők, reaktorok, lepárlóoszlopok, szivattyúk stb. ... alkotják ezt az üzemet.

Ha már vizsgáldtunk a hierarchia magasabb szintje irányában, megtehetjük ezt az alacsonyabb szint irányában is. Egy lepárlóoszlop, amely eleme egy benzinreformáló üzemnek vagyis rendszernek, maga is rendelkezik elemekkel (hőcserélők, kondenzátor, rebojler, tányérok, reflux szivattyú stb. ...), s ezeket az elemeket csövek vezetékek, csatornák kötik össze. Ez a lepárlóoszlop ezek szerint maga is rendszer a saját hierarchia szintjén. Azt mondhatjuk, hogy ha egy elemekből álló rend-

szer környezetében anyagáramokkal és információáramok révén összekapcsolt rendszerek léteznek, és ezek a rendszerek együttműködnek, motiválják egymás viselkedését, akkor ezek egyszersmind elemei egy hierarchia magasabb szintjén álló rendszernek.

Egy ilyen a vegyészmérnökség szempontjai szerint megfogalmazott hierarchia egyes szintjei a következők (3. ábra):

- egyszerű műveleti egységek (csővezetéki csatlakozás/elágazás, egyfokozatú kompresszor, gőz-folyadék elválasztó, CSTR);
- összetett műveleti egységek (többfokozatú kompresszor, lepárlóoszlop, reaktor kaszkád);
- bonyolult műveleti egységek (atmoszferikus és vákuumdesztilláló, benzinreformáló, aromás extraháló);
- vegyi gyár (kőolaj-finomító, műtrágyagyár, cementmű);
- kombinát.



3. ábra. Műveleti egységek hierarchiája

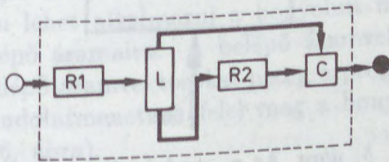
- a) Egyszerű műveleti egységek: K1 – egyfokozatú kompresszor
 b) Összetett műveleti egység: K – háromfokozatú kompresszor,
 c) Bonyolult műveleti egység: C – csővezetéki keverés, H – hőcserélő, R – reaktor, L – lepárlóoszlop, E – csővezetéki elágazás, N – keringető

A RENDSZER CÉLJA

Lényeges az a felismerés, hogy egy rendszer viselkedését motiválja az, ha más rendszerek környezetében és hierarchiájában helyezkedik el. Egy csatolt vezetékes áramokkal működő stationárius termodinamikai test célja a minimális entrópiatermelés. Ez a cél határozza meg a kényszeráramhoz csatolt áram nagyságát.

Tekintsünk most egy technológiai rendszert. Legyen ez például egy normál bután izomerizálására szolgáló bonyolult műveleti egység. A normál bután reaktorban x konverzióval izomerizálódik. Az elegyet desztillációval választják szét és a normál butánt a második reaktorba vizik. Ott teljesen izomerizálódik, majd a lepárlóból származó izobutánnal keverve kereskedelmi terméket ad (4. ábra). Az a kérdés, hogy miért osztják szét az izomerizációt két reaktorra? Azért, mert egyetlen reaktor, amely a butánt kereskedelmi termékévé konvertálná, igen nagy méretű és igen költséges lenne. Beruházás szempontjából az a üzem célja, hogy az инвестиáció költsége minimális legyen.

Ugyanennek a bonyolult műveleti egységnek, mint technológiai rendszernek az a célja üzemeltetési szempontból, hogy a piaci korlátoknak eleget tevő árukibocsátás (i-bután) értéktömege és a gyártási ráfordítások különbsége (nevezzük ezt haszonnak) maximális legyen. Ezt úgy kell érteni, hogy a bonyolult műveleti egység valamennyi független technológiai változójának azt az értékét kell kiszámítani az információs szférában és beállítani a reálszférában, hogy ez a hasznat maximalizálja. Ezt a manipulációt optimalizálásnak nevezzük.



4. ábra. Kétreaktoros izomerizáló üzem folyamatábrája. I.
R1-első reaktor, L-lepárló oszlop, R2-második reaktor, K-keverő

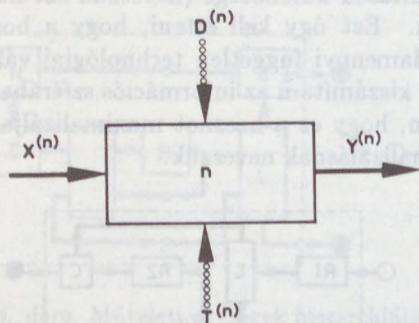
Az előzőekben a rendszer definíciójából kiindulva kifejtettük azokat a fogalmakat és összefüggéseket, amelyek a rendszerszemléleti nomenklatura pontosabb megértéséhez vezettek.

Fejtegetésünk mind ez ideig kvalitatív volt, a rendszerteknika éppenséggel nem kvalitatív: matematikai eszközökkel kezeli a rendszert. At kell térnünk a rendszer matematikai leírásának problémakörére.

2. A RENDSZER LEÍRÁSA

Egy rendszer leírása két dolgot tartalmaz: a rendszer elemeinek felsorolását és specifikációját, valamint az elemeket összekötő hálózat specifikációját. A hierarchia 3. szintjén levő bonyolult műveleti egység esetében ennek a leírásának klasszikus grafikus megoldása a folyamatábra. Egy numerikus számításokra előkészített számítógépi program másfajta leírást igényel. Tekintsük a rendszer n . elemét (5. ábra). Jelölje ennek i . bemenő áramát x_i . Ha az i . bemenő áram jellemző tulajdonságainak száma m , akkor

$$x_i^{(n)} = [x_{i1}^{(n)}, x_{i2}^{(n)}, \dots, x_{im}^{(n)}] \quad i = 1, 2, \dots, f. \quad (1)$$



5. ábra. Az n . modul jelképi ábrája

X – bemenő áramvektor, Y – kimenő áramvektor, T – működési paraméterek vektora, D – beavatkozó változók vektora

Hasonlóképpen a j . kimenő anyagáram tulajdonságainak vektora:

$$y_j^{(n)} = [y_{j1}^{(n)}, y_{j2}^{(n)}, \dots, y_{jm}^{(n)}] \quad j = 1, 2, \dots, f. \quad (2)$$

Legyen

$\mathbf{D}(n)$ a beavatkozó változók vektora (pl. refluxarány lepárlóoszlopban),

$\mathbf{T}(n)$ működési paraméterek vektora (pl. reaktor térfogat, tényérszám).

Az n . elem stacionárius viselkedését leíró összefüggés:

$$y_j^{(n)} = F_j[\mathbf{X}^{(n)}, \mathbf{D}^{(n)}, \mathbf{T}^{(n)}], \quad (3)$$

ahol $\mathbf{X}^n$ a bemenő áramvektorokból képzett mátrix:

$$\mathbf{X}^{(n)} = [x_1^{(n)}, x_2^{(n)}, \dots, x_i^{(n)}, \dots, x_f^{(n)}]. \quad (4)$$

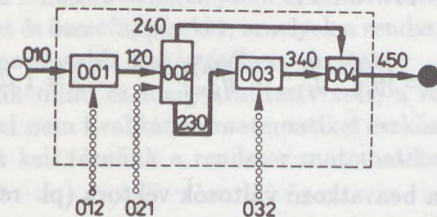
Az (3) összefüggés azt mondja, hogy a $\mathbf{D}$ működési paraméterek és a $\mathbf{T}$ beavatkozó változók megválasztása után a bemenő áramok egyértelműen meghatározzák a kilépő áramokat.

Azt kell tehát megadni, hogy mekkora ez a belépő áram. Ez azonban nem okoz bonyodalmat, mert a belépő áram a bonyolult műveleti egység egy másik elemének adott kilépő árama:

$$y_j^{(m)} = x_i^{(n)}. \quad (5)$$

Ez az összefüggés a hálózat leírása. Nyilvánvaló, hogy (5) követelményt nem lehet alkalmazni a bonyolult műveleti egység belépő és a kilépő áramaira. A belépő áramvektorokat specifikálni kell, a kilépő áramvektorokat pedig a program számítja.

Ennek a gondolatmenetnek felel meg a bonyolult műveleti egység leírása (6. ábra).



6. ábra. Kétreaktoros izomerizáló üzem folyamatábrája.II.

Műveleti egység leírásához használt kódok

Egyszerű vagy összetett műveleti egységek

Első reaktor	0	0	1
Lepárló oszlop	0	0	2
Második reaktor	0	0	3
Keverő	0	0	4

Anyagáramok

Belépő	0	1	0
Első reaktor kilépő	1	2	0
Lepárló fenéktermék	2	3	0
Lepárló fejtermék	2	4	0
Második reaktor kilépő	3	4	0
Termék áram	4	5	0

Beavatkozó változók

Reflux arány	0	2	1
--------------	---	---	---

Működési paraméterek

Első reaktor térfogata	0	1	2
Tányérszám lepárlóban	0	2	2
Második reaktor térfogata	0	3	2

BONYOLULT MŰVELETI EGYSÉGEK SZABADSÁGI FOKA

Legyen az input áramok száma: f . Mivel egy k komponensű homogén fázis állapotát $(k + 2)$ tulajdonságának aktuális nagysága határozza meg, az input áramok mátrixa $f(k + 2)$ elemet tartalmaz. Ezt növeli még a beavatkozó változók d száma és a működési paraméterek t száma. Ezek szerint egy működőképes bonyolult műveleti egység viselkedésének egyértelmű leírásához szükséges adatok száma:

$$F = f(k + 2) + d + t. \quad (6)$$

Ezt az F számot nevezzük a bonyolult műveleti egység szabadsági fokának. Ez nem tévesztendő össze a Gibbs-féle szabadsági fokkal, ami nem áramló, egyensúlyi rendszerekre vonatkozik és amelyben intenzív tulajdonságok szerepelnek. Itt meg kell jegyezni, hogy $(k + 2)$ a k számú komponens áramra, az entalpia-áramra és az impulzusáramra vonatkozik, d és t azonban nem, ezek azon információ áramok száma, amelyek közvetlenül vagy közvetve komponens-, entalpia- vagy impulzusforrás nagyságát adják meg.

Ez más szóval azt jelenti, hogy egy bonyolult műveleti egység stacionárius állapotának egyértelmű leírásához F számú adat szükséges és elegendő. F számú adat F számú reális fizikai tulajdonság nagyságának megadását, megvalósítását vagy beállítását jelenti, vagyis ezek a rendszer független technológiai változói.

3. BONYOLULT MŰVELETI EGYSÉG MATEMATIKAI SZIMULÁCIÓJA

Bonyolult műveleti egységek matematikai szimulációja kvantitatív (más szóval: technológiai) folyamatára adatainak számítására szolgál. Ebben az értelemben vett szimulációt számítógép segítségével flowsheeting program rendszerrel valósítjuk meg. Ebben az 1. és 2. szintű műveleti egységeknek egy-egy modul felel

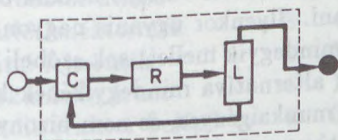
meg, amelyek tartalmazzák a szóban forgó művelet matematikai modelljét, a modulok be- és kimenő áramai kapcsolódásainak leírását (vagyis a hálózatot), azokat a matematikai eljárásokat, amelyeket a modulok működtetésekor használnak, és a kémiai komponensek tulajdonságait számító eljárásokat. Egy ilyen flowsheeting rendszer nem egyetlen bonyolult műveleti egység számítására készül és azért a modulokból bizonyos választékkal rendelkezik, továbbá számos kémiai komponens alaptulajdonság vektorát tartalmazza. A program-rendszer konkretizálására a felhasználó megadja a belépő áramok rendszerszabványos specifikációját, a modulok specifikációját és a hálózatban elfoglalt helyét, valamint azt, hogy a számítási eredményt hol és milyen alakban kívánja. Ezek alapján a flowsheeting rendszert inicializálni lehet és annak saját szervező programja végrehajtja a szimulációs számítást. A szervező program sorra veszi a modulokat, amelyek a műveleti model alapján a modul paraméterei, és a komponensek tulajdonságai ismeretében a bemenő rendszerszabványos áramvektorokból kiszámítja a kimenő áramvektorokat. Ezzel előállt egy következő modul valamelyik bemenő áramvektora. Ez a modulról modulra haladás a moduláris szekvenciális flowsheeting jellegzetessége. Meg kell jegyezni, hogy más stratégiával működő flowsheeting rendszerek is léteznek.

A reálszférában manapság olyan bonyolult műveleti egységek működnek, amelyek irányítását szabályozókörök látják el. Ez a matematikai szimuláció szempontjából annyit jelent, hogy *szabályozó modul*t kell a hálózatban definiálni a kijelölt modul kimenő áramvektorának szabályozott eleme és a mérvadó beavatkozó változó közötti információáramban. Ez a nem-műveleti jellegű modul kiszámítja a hibát és új értéket ad a beavatkozó változónak. Ezzel direkt iteráció indul meg, s ez addig tart, amíg a hiba nagyobb az előírt küszöbnél. Az iterációt gyorsító matematikai eljárást is lehet a szabályozó modulba építeni.

Az optimalizálást a flowsheeting programmal akkor lehet megvalósítani, ha a maximalizálandó *célfüggvényt* a technológiai változókkal fogalmazzuk meg az *optimalizáló modulban*, mely az algoritmust a rendszer matematikai eljárásai közül veszi.

4. STACIONÁRIUS RENDSZEREK OPTIMÁLIS HÁLÓZATA

Az előzőekben példaképpen tárgyalt folyamatábrán a feladat egyetlen megoldását mutattuk be. Nem ez az egyetlen lehetséges megoldás. Célszerű lehet egyetlen nagy kapacitású reaktort használni, megfelelő kapacitású lepárlóval és recirkulációval. A folyamatábra ezek szerint így alakul (7. ábra). Most az a kérdés vetődik fel, hogy a két rendszer közül melyik a megfelelőbb? Erre a kérdésre lehet azt felelni, hogy mindkettőt ki kell számítani, és a két párhuzamos számítás egyszerű összehasonlítása megadja a helyes megoldást. Ezt a választ adhatjuk a konvencionális vegyészmérnöki felfogás alapján. Ehhez azonban néhány megjegyzést kell fűzni.



7. ábra. Egyreaktoros izomerizáló üzem recirkulációval.

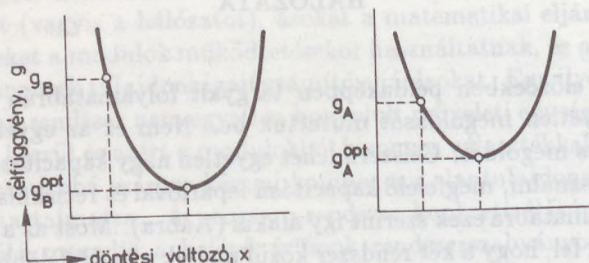
Először is felhívjuk a figyelmet arra, hogy a két szeparált számítás mindegyike önmagában is optimalizációt igényel. Ha ugyanis nem *önmagukban optimális rendszereket* hasonlítunk össze, nem jutunk megbízható ítéletre. Jelöljük $g(x)$ -vel a termék önköltségét, ahol x a döntési változó. Ha ennek nem optimális értékével számított önköltséget vesszük számba, adódhat

$$g_A < g_B, \quad (7)$$

a korrekt számítás épp az ellenkező eredményt adja:

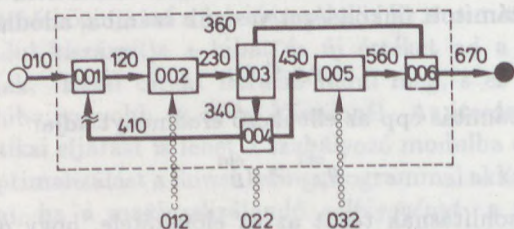
$$g_A^{opt} > g_B^{opt}. \quad (8)$$

Az összehasonlításnak tehát az az előfeltétele, hogy olyan hálózatokat hasonlítsunk össze, amelyek önmagukban optimálisak (8. ábra). E feltétel figyelmen kívül hagyása a gyakorlatban nem ritkán előforduló hiba.



8. ábra. A döntési változó optimalizálása

Másodszor. Több elemet tartalmazó rendszerek összehasonlítása esetén nem egy döntési változó adódik és nem két esetet kell összehasonlítani. Ilyenkor ugyanis nagyon sok alternatívát lehet javasolni és mindegyik mellett sok szóbeli érvet lehet felsorakoztatni. A sok alternatíva mindegyikének külön-külön optimalizálása erősen munkaigényes, és nem bizonyos, hogy minden lehetséges alternatíva eszünkbe jutott. Ezért célszerű egyetlen olyan feladatot optimalizálni, amely magában foglal minden lehetséges alternatívát. Itt most példaképpen a már tárgyalt két változatot fogalmazzuk meg egyetlen hálózatban (9. ábra). Ezt a feladatot nemlináris optimalizálással lehet megoldani. [FRIEDLER FERENC: Combinatorial foundation of process synthesis. Thesis. Veszprém, 1994]



9. ábra. Együttes hálózat és művelet optimalizálás

A 9. ábrán látható műveleti egység leírásához használt kódok

Egyszerű vagy összetett műveleti egységek

Első reaktor	0	0	2
Lepárló oszlop	0	0	3
Második reaktor	0	0	5
Első keverő	0	0	1
Második keverő	0	0	6
Fenéktermék elosztó	0	0	4

Anyagáramok

Belépő	0	1	0
Első reaktor belépő	1	2	0
Első reaktor kilépő	2	3	0
Lepárló fenéktermék	3	4	0
Lepárló fejtermék	3	6	0
Recirkulációs áram	4	1	0
Második reaktor belépő	4	5	0
Második reaktor kilépő	5	6	0
Termék áram	6	0	0

Beavatkozó változók

Reflux arány	0	2	1
--------------	---	---	---

Döntési változó

Recirkulációs áram	4	1	0
--------------------	---	---	---

Működési paraméterek

Első reaktor térfogata	0	1	2
Tányérszám lepárlóban	0	2	2
Második reaktor térfogata	0	3	2

5. BONYOLULT MŰVELETI EGYSÉG DINAMIKUS VISELKEDÉSE

Bonyolult műveleti egység n . elemének dinamikus viselkedésére a következő általános összefüggés érvényes:

$$Y(t) = F[X(t), D(t), T], \quad (9)$$

ahol $Y_j(t)$ a j . kimenő áramvektor t időpontban,
 $X(t)$ az i . bemenő áramvektor t időpontban,
 $D(t)$ a döntési változók aktuális értékének vektora
 t időpontban,
 T a működési paraméterek vektora,
 t azt az időtartamot jelenti, amely a $t = 0$ időpont
óta eltelt, s amelyben a bonyolult műveleti egység
állapota definiált volt.

Ha a bemenő változók közül legalább egy a t időnek függvénye, akkor a kimenő változók is függvényei az időnek. Nem következik ebből, hogy a kimenő változók értékei a bemenőkével azonos menetet mutatnak.

A rendszer dinamikus viselkedése nagyon is egyedi. Az elemek sajátságaitól és a hálózattól is függ, hogy az inputban bekövetkező időbeli változás miképpen terjed a rendszerben és milyen időbeli menetet mutatnak az output áramokban. Az előzőekben tárgyalt s a hálózatot leíró (5) összefüggés az időre invariáns, dinamikus rendszerben is :

$$y_j^{(m)} = x_i^{(n)}. \quad (10)$$

Az elemek dinamikus viselkedésére vonatkozó ismeretek és a hálózat (5) ismerete elegendő ahhoz, hogy a rendszer dinamikus viselkedését számítás útján követni tudjuk.

A dinamikus szimuláció a dolog természetéből adódóan azt jelenti, hogy az állandósult állapothoz rendelt modult módosítani kell, mert új, eddig nem szereplő változó: az idő is szerephez jut, és ezzel kapcsolatban a nemlineáris egyenletek helyére közönséges

differenciálegyenletek, a közönséges differenciálegyenletek helyébe pedig parciális differenciálegyenletek kerülnek. Ezzel az átalakulással kapcsolatban kiderülhet, hogy eddig nem szerepelt paraméterekre is szükség van, mert az állandósult állapotú modulok ezeket az információkat nem tartalmazzák.

5.1. HOLTIDŐS MŰVELETI EGYSÉGEKET TARTALMAZÓ RENDSZER DINAMIKÁJA

Tegyük fel a következő kérdést! Nem lehetséges-e a flowsheeting rendszert dinamikus szimulációra is felhasználni, a modulok radikális átalakítása nélkül, ha a modulokat olyan kiegészítő eljárásokkal egészítjük ki, amelyek – tartalmazván a hiányzó információkat – lehetővé teszik a tranziens viselkedés közelítő előrebecslését?

Tekintsünk olyan bonyolult műveleti egységet, amelynek valamennyi 1. és 2. szintű eleme az irányítástechnika nomenklatúráját használva holtidős műveleti egység. Ez azt jelenti, hogy ha az $\bar{o}$ stacionárius bemenő árama t_1 időpontban új stacionárius áramra változik, a kimenő áram(ok) t_2 időpontig változatlan marad(nak) és ezen időpontban ugranak az új inputáramnak megfelelő állandósult állapotba. Az n . műveleti egység holtideje:

$$\delta t_n = t_2 - t_1. \quad (11)$$

Egy soros kapcsolású holtidős műveleti egység holtideje ezek szerint:

$$\sum \delta t_n. \quad (12)$$

Bővítsük ezt a holtidős műveleti egységet egy áramelosztóval az áramlás irányában legutolsó egység után és egy áramegyesítővel a legelső egység előtt. Ezek holtideje zérus. Az áramelosztó egyik áramát vezessük vissza (recirkuláltassuk) az áramegyesítőn keresztül az első műveleti egységébe. Milyen lesz az így kapott, recirkulációs kört is tartalmazó bonyolult műveleti egység tranziens viselkedése?

Ha a stacionárius bemenő áram t_1 időpontban új stacionárius áramra változik, az áramelosztó kimenő árama $(t_1 + \sum \delta t_n)$ időpontig változatlan marad, s csak ebben az időpontban kerül az új állandósult állapotba. Lássuk be, hogy ez az új állandósult állapot éppen $\sum \delta t_n$ ideig marad fenn, és $(t_1 + 2 \sum \delta t_n)$ időpontban már megjelenik a recirkuláció hatása. A változás így megy tovább, frekvenciája állandó marad, mértéke pedig minden ciklusban csökken. A bonyolult műveleti egység új stacionárius állapothoz konvergál. A most leírt, reálszférában működő, bonyolult műveleti egység viselkedését szimulálhatjuk szekvenciális moduláris flowsheet rendszerben. A sorosan kapcsolt készülék modulokat egymásután hívja a szervező program, minden modul bemenő áramvektoraiból számítja a stacionárius állapothoz tartozó kimenő áramvektorokat, hiszen a modulok csak erre vannak felkészítve. Amikor a számítás a recirkulációs áramvektorhoz ér, ezt tekintve új kezdőértéknek a direkt iteráció új ciklusa kezdődik. Ez mindaddig folytatódik, míg az iterációs modul befejezettnek nem tekinti az iterációt (amikor is a recirkulációs áramvektor az előző ciklushoz képest már nem változik), és akkor a vezérlést visszaadja a szervező programnak.

Az a műfogás, amellyel az állandósult állapot számítására tervezett flowsheeting apparátust használtuk recirkulációt tartalmazó rendszer dinamikus szimulációjára, azon alapszik, hogy

- a műveleti egységek holtidejét tartózkodási idejükkel vettük azonosnak,
- a recirkulációs kör holtidejét a recirkulációs körben levő modulokhoz rendelt tartózkodási idők összegével azonosítottuk,
- a direkt iteráció ciklusaihoz időskálát rendelünk, minden ciklus időhossza azonos a recirkulációs kör holtidejével.

Kézenfekvő, hogy ezen az időskálán bármelyik áramvektor kijelölt elemének értéke lépcsős függvényt ad.

5.2. KEVERT MŰVELETI EGYSÉGEKET TARTALMAZÓ RENDSZER DINAMIKÁJA

Ha a bonyolult műveleti egység egy vagy több kevert egységet is tartalmaz, akkor az állandósult állapot számítására szolgáló flowsheeting programot ezúttal is felhasználhatjuk a tranziens viselkedés szimulációjára. A kiinduló állandósult állapot szokásos számítása után az új állandósult állapotnak megfelelő belépő árammal új számítást indítunk és folytatunk a sorrendben először elhelyezkedő kevert műveleti egységet szimuláló modulig. Ennek a modulnak a kilépő árama azzal a feltevéssel számoltatik, hogy a δt_n tartózkodási idő alatt, nemcsak a belépő áram, hanem a kevert egység állapota is változatlan maradt. Ez nyilván hibát okoz. Ezért a soros számítás megszakításával, vissza kell térni a modul elé és azt újraszámítani a változatlan belépő árammal és az újonnan számított kváziállandósult állapottal. Az iterációt a konvergenciáig kell folytatni. Ha a modulok sorában több kevert egység is van és/vagy recirkuláció is, akkor az iterációt a kvázistacionárius állapot eléréséig kell folytatni. Nem biztos, hogy ez a legcélravezetőbb módszer. Vannak olyan flowsheeting rendszerek is, amelyek moduljai differenciálegyenleteket tartalmaznak és egyetlen nagyméretű differenciálegyenlet-rendszert generálnak, amelyet aztán szimultán oldanak meg. Probléma akkor sem adódik, ha van a rendszerben kizorításos műveleti egység is. Ezt modellezni lehet tökéletesen kevert egységek kaszkádjával, feltéve, hogy a kaszkád elemeinek száma elegendően nagy.

A rendszer dinamikus viselkedésének ismerete elengedhetetlen a rendszer irányítása és optimalása szempontjából. Dinamikus rendszer optimalásakor értelmét veszti a beavatkozó változók optimális értéke, át kell térni ezek optimális időfüggvényére. A beavatkozó változók optimális időfüggvényei előírt zárt időintervallumban a célfüggvény idő szerinti integráljának szélsőértékét adják.

XVIII. DESZTILLÁCIÓS HÁLÓZAT OPTIMALIZÁLÁSA

1. A FELADAT

Adva van egy N -komponensű ideális folyadék elegy, amelyet $(N - 1)$ konvencionális lepárlóoszloppal (egy betáplálás, két termék) N tiszta komponensre kell szétválasztani (1. ábra). A lepárlóoszlopok fűtéséhez (vagyis a reflux elpárologtatásához) szükséges termikus energia T_{REB} hőmérsékleten áll rendelkezésre, a fejtermék és a reflux kondenzálásához szükséges hűtőközeg hőmérséklete: T_{COOL} . Minden oszlopba forráspontján lévő folyadék lép be és azt két, forráspontján lévő folyadékarom hagyja el. Elhanyagoljuk a folyadékok mozgatásához szükséges mechanikai munkát, valamint a folyadékaromok felmelegítéséhez és lehűtéséhez szükséges termikus energiát.

Feltételezzük, hogy a b -edik oszlop Q_b energiafelvétele az F_b terheléssel arányos, arányossági tényező az elválasztás q_b moláris energia felvétele:

$$Q_b = F_b q_b, \quad (1)$$

ahol F_b az elválasztás terhelése, mol/s.

q_b az elválasztás moláris energia felvétele, J/mol.

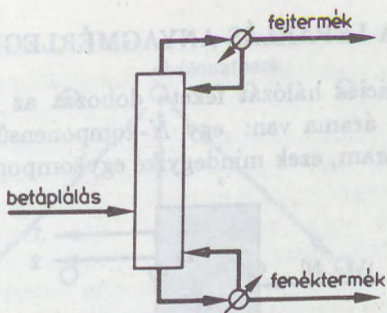
Az elválasztás q_b moláris energiafelvétele:

$$q = q_{\text{SEP}} + q_{\text{PAR}} = \frac{RT(x \ln x + (1 - x) \ln(1 - x))}{1 - \frac{T_A}{T_B}} + x \Delta H. \quad (2)$$

Egy lehetséges szekvencia bruttó energiafelvétele:

$$Q = \sum_{b=1}^{N-1} F_b q_b, \quad (3)$$

és a lehetséges szekvenciák közül azt keressük, amelynek bruttó



1. ábra. Konvencionális lepárlóoszlop

energiafelvétele minimális. Ezzel kapcsolatban mindenesetre tudnunk kell azt, hogy mekkora egy adott b elválasztás q_b moláris energiafelvétele. Ez – amint ezt igazolni fogjuk – csakis az elválasztás paramétereitől függ és független ezen elválasztásnak a szekvenciában elfoglalt helyétől.

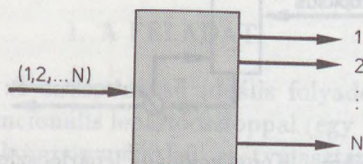
Példaként egy hatkomponensű elegy szétválasztásának egyes kérdéseivel fogunk foglalkozni. A példa specifikációja (THOMPSON, KING [1]) az 1. táblázatban található.

1. táblázat
Az 1. példa adatai

kód	komponens	móltört	relatív illékonyosság	forrpont (K)	párolgáshő (J/mol)
A	etán	0,20	3,50	184,5	14693
B	propilén	0,15	1,20	225,4	18392
C	propán	0,20	2,70	231,1	18756
D	1-butilén	0,15	1,21	266,9	21895
E	n-bután	0,15	3,00	272,7	22371
F	n-pentán	0,15		309,2	25749

2. A LEPÁRLÁS ANYAGMÉRLEGEI

Egy desztillációs hálózat fekete dobozát az jellemzi, hogy egyetlen belépő árama van: egy N -komponensű ideális elegy, kilép belőle N áram, ezek mindegyike egykomponensű (2.ábra).



2. ábra. Egy desztillációs hálózat fekete doboza

A fekete doboz szerkezetéről nincs tudomásunk, csak annyi bizonyos, hogy benne $(N-1)$ elválasztás van. Egy-egy elválasztás egyetlen bemenő áramot élesen két – a bemenőnél kisebb – komponensszámú áramra oszt. Az elválasztások a szekvencia aktív elemei. A lehetséges elválasztások $B(N)$ száma csakis N -től függ [1]:

$$B(N) = \sum_{i=1}^{N-1} i(N-i). \quad (4)$$

Ezek közül $(N-1)$ kerül a szekvenciába.

A hálózat passzív elemei kapcsolók, amelyek mindegyike egy előző elválasztás egyik output áramát a következő elválasztás inputjával kapcsolja össze. A lehetséges elegyek $M(N)$ száma csakis N -től függ:

$$M(N) = \sum_{i=1}^{N-1} i. \quad (5)$$

A mondottakat jól ábrázolhatjuk páros gráfban oly módon, hogy a $B(N)$ számú elválasztás mindegyikének egy-egy pontot feleltetünk meg a gráfban (elegypontok), az $M(N)$ számú elegy mindegyikének ugyancsak egy-egy pontot feleltetünk meg (elválasztás pontok). Mindegyik "elválasztás pont"-hoz egy irányított él fut abból az "elegy pontból", amely az elválasztásra kerülő elegyet jelzi és két él fut ki belőle azokhoz a pontokhoz,

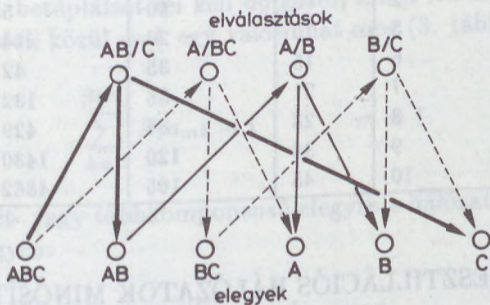


3. ábra. Páros gráf

amelyek az elválasztás során keletkező elegyeket jelzik. A gráf élek ezek szerint anyagmennyiség áramokat jeleznek (3.ábra).

Valamennyi pontra a csomóponti törvény érvényes, azaz a bemenő él és kimenő él által jelzett anyagmennyiség áramok algebrai összege állandósult állapotban zérus.

Háromkomponensű elegy két éles elválasztással ad három tiszta komponenset és ezt kétféle hálózattal lehet megoldani (4. ábra).



4. ábra. Háromkomponensű elegy elválasztásának két lehetséges hálózata páros gráfban

A lehetséges hálózatok $F(N)$ száma rohamosan nő a komponensek számával és kombinatorikus robbanáshoz vezet:

$$F(N) = \frac{(2(N-1))!}{N!(N-1)!} \quad (6)$$

Nemcsak a páros gráf válik vizuálisan áttekinthetetlenné, hanem a műszaki gyakorlat sem tud mit kezdeni nagyszámú változattal (2.táblázat).

Gyakorlati feladattá válik a teljes gráf ritkítása, a kombinatorikusan kiadódó hálózatok közül a kedvezőtlenek elhagyása, pontosabban szólva a legjobb és néhány elég jó szekvencia kikeresése. Az a jelző, hogy "kedvezőtlen" vagy "elég jó", a hálózat műszaki minősítését jelenti. Egy-egy elválasztás *termodinamikai minősítését* (2) adja meg. Ez energia szempontú műszaki minősítés, és ezt a minősítést kell átvinni a (3) egyenlet szerint a szekvencia minősítésére is.

2. táblázat

Kombinatorikai robbanás

komponens N	elegy $M(N)$	elválasztás $B(N)$	szekvencia $F(N)$
2	1	1	1
3	3	4	2
2	6	10	5
5	10	20	14
6	15	35	42
7	21	56	132
8	28	84	429
9	36	120	1430
10	45	165	4862

3. A DESZTILLÁCIÓS HÁLÓZATOK MINŐSÍTÉSE PROGRAMOZÁSSAL

Egy energiaszempontú válogatás célja olyan desztillációs hálózat kikeresése, amelyben az N -komponensű elegy N tiszta komponensre való szétválasztása minimális termikus energia ráfordítással oldható meg, azon korlátozással, hogy a desztillációs hálózat elemeiben keletkező valamennyi elegy a hálózat aktív elemeiben felhasználódik.

A desztillációs hálózat lineáris modelljében szereplő valamennyi F_b változó mérleghelyes értéke a betáplálás összetételének ismeretében kiszámítható. Az a kérdés csupán, hogy adott, ismert értékű F_b bekerül-e az optimális megoldásba, vagy sem. Ez a kérdés a 0-1 programozáshoz vezet. A 0-1 programozás E_b változói vagy zérus vagy 1 értéket vesznek fel. A célfüggvény a következő alakot ölti:

$$ENERGY = \sum_{b=1}^{B(N)} E_b(Fq)_b \rightarrow \min, \quad (7)$$

ahol a feladat $(Fq)_b$ tényezőit külön-külön az ismert módon számíthatjuk, a q_b moláris energia felvétel (2) összefüggésével. A hálózatba bevont elválasztásokhoz tartozó E_b változók összege ismert:

$$\sum_{b=1}^{B(N)} E_b = N - 1. \quad (8)$$

Az $m = 1$ betáplálást fel kell dolgozni, ám a lehetséges feldolgozási módok közül csak egy valósulhat meg (3. táblázat):

$$\sum_{b=1}^{B(N)} E_b a_{mb} = 1 \quad m = 1. \quad (9)$$

Minden két- vagy többkomponensű elegyre a hálózat forrásmentes kell legyen:

$$\sum_{b=1}^{B(N)} E_b a_{mb} = 0 \quad m = 2, \dots, M(N). \quad (10)$$

Ha a b -edik elválasztásban az m -edik elegy

$$\begin{aligned} & \text{- nem fordul elő, akkor} & a_{mb} &= 0 \\ & \text{- input, akkor} & a_{mb} &= 1 \\ & \text{- output, akkor} & a_{mb} &= -1. \end{aligned} \quad (11)$$

3. táblázat

Elegyek, melyekre mérlegegyenleteket kell írni

HAT	m	ÖT	m	NÉGY	m	HÁROM	m	KETTŐ	m
ABCDEF	1	ABCDE BCDEF	2 3	ABCD BCDE CDEF	4 5 6	ABC BCD CDE DEF	7 8 9 10	AB BC CD DE EF	11 12 13 14 15

4. táblázat

A lineáris programozás változói (elválasztások)

HAT	b	ÖT	b	NÉGY	b	HÁROM	b	KETTŐ	b
A/BCDEF	1	A/BCDE	6	A/BCD	14	A/BC	23	A/B	31
AB/CDEF	2	AB/CDE	7	AB/CD	15	AB/C	24	B/C	32
ABC/DEF	3	ABC/DE	8	ABC/D	16	B/CD	25	C/D	33
ABCD/EF	4	ABCD/E	9	B/CDE	17	BC/D	26	D/E	34
ABCDE/F	5	B/CDEF	10	BC/DE	18	C/DE	27	E/F	35
		BC/DEF	11	BCD/E	19	CD/E	28		
		BCD/EF	12	C/DEF	20	D/EF	29		
		BCDE/F	13	CD/EF	21	DE/F	30		
				CDE/F	22				

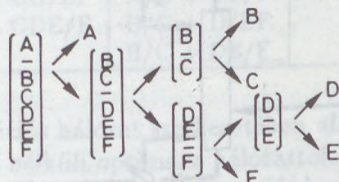
Ezek szerint (11) azt fogalmazza meg, hogy valamely m elegy csak egyetlen elválasztás bemenő elegye lehet és csak egyetlen más elválasztásból származhat. Ez az éles elválasztás kritériuma.

Mivel két output és csak egy input komponens van, az együtt-hatók összege bármely b -edik oszlopban (4. táblázat):

$$\sum_{m=1}^{M(N)} a_{mb} = -1 \quad b = 1, \dots, B(N). \quad (12)$$

A feltételrendszerben előírjuk a tiszta komponensek kötelező megjelenését termékként.

Az 1.példában $M(6) = 15$ elegy és $B(6) = 35$ elválasztás szerepel. A feladat 0-1 programozással a következő optimális hálózatot adja (5. ábra):

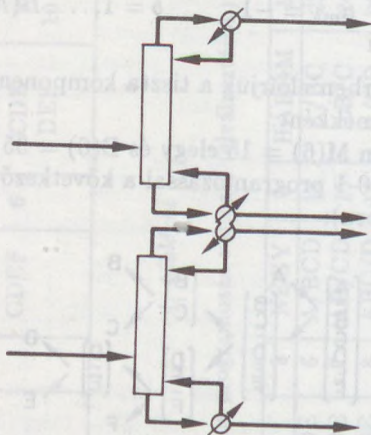


5. ábra. Az ENERGY célfüggvénnyel kapott hálózat

A *lepárlóoszlopok termikus integrálása* abban áll, hogy két olyan oszlopot, amelyek közül az egyik legnehezebb komponensének forrpontja ΔT -vel kisebb másik legkönnyebb komponensének forrpontja, egybeépítünk oly módon, hogy az előbbi reboilere az utóbbi kondenzátorával egy hőcserélőbe kerül. Így a két integrált oszlop közül csak az utóbbit kell fűteni (6. ábra).

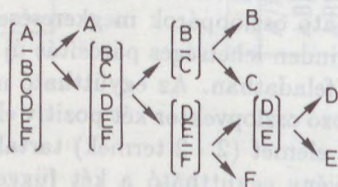
Az integrálható oszloppárok megkeresése egyszerű meg gondolást kíván. Minden lehetséges párosítás új változót jelent a 0-1 programozási feladatban. Az együtt-ható mátrixban egy ilyen változóhoz tartozó oszlopvektor két pozitív elemet (2 betáplálás) és négy negatív elemet ($2 \cdot 2$ termék) tartalmaz. E változóhoz tartozó célfüggvény együtt-ható a két független elválasztáshoz tartozó $(Fq)_1$, illetve $(Fq)_2$ termikus energia felvétel közül a nagyobbik. Az integrált elválasztások bevezetésével a 0-1 programozás változóinak száma jelentősen nő kombinatorikus okok

miatt, a feltételi egyenletek száma azonban változatlan marad, hiszen az integrálás a szekvencia hőmérlegére hat, nem pedig az anyagmérlegekre. Az 1. példában az új változók közül legfeljebb kettő kerülhet az optimális megoldásba, vagyis az öt elválasztásból $2 \cdot 2$ lehet integrált, a hálózat első elválasztása azonban más elválasztással nem integrálható.



6. ábra. Két desztillációs oszlop termikus integrálása

Az 1.példa változóinak száma a lehetséges oszloppárok figyelembevételével 28-cal növekszik. Az új változókat az 5.táblázat tartalmazza. Az új változókat is tartalmazó 0-1 programozási feladat a következő optimális hálózatot adja (7. ábra).



7. ábra. Az ENERGY célfüggvénnyel kapott integrált hálózat

5. táblázat

Integrált oszloppárok

HAT	ÖT	NÉGY
$A/BCD + E/F$	$A/BC + D/E$	$A/B + C/D$
$AB/CD + E/F$	$AB/C + D/E$	$A/B + D/E$
$ABC/D + E/F$	$A/BC + E/F$	$A/B + E/F$
	$AB/C + E/F$	$B/C + D/E$
$A/BC + D/EF$	$B/CD + E/F$	$B/C + E/F$
$A/BC + DE/F$	$BC/D + E/F$	$C/D + E/F$
$AB/C + D/EF$		
	$A/B + C/DE$	
$A/BC + DE/F$	$A/B + CD/E$	
$A/B + C/DEF$	$A/B + D/EF$	
$A/B + CD/EF$	$A/B + DE/F$	
$A/B + CDE/F$	$B/C + D/EF$	
	$B/C + DE/F$	

Ez a desztillációs hálózat szerkezetében alaposan eltér a termikus integrálás nélküli optimális hálózattól. A 6. táblázatban nemcsak ezt a két desztillációs szekvenciát hasonlítjuk össze, hanem megmutatunk még két másikat is: ezeket nem-integrált optimális szekvencián végrehajtott termikus integrálással kaptuk.

A 6.táblázatból látható, hogy ezek az integrált megoldások közbülső helyet foglalnak el a desztillációs hálózat teljes termikus energia felvétele szempontjából. Ebben a két esetben ugyanis csak egy-egy integrált oszloppár szerepel a desztillációs hálózatban, míg a legkedvezőbb energiafelvételt akkor kapjuk, ha két oszloppár helyezkedik el benne.

A termikus integrálás megváltoztatja az integrálás nélküli desztillációs hálózat struktúráját. Felvetődik a kérdés, hogy

- miképpen lehet a desztillációs hálózat struktúráját a feladat célfüggvényével változtatni;
- miképpen kell olyan célfüggvényt konstruálni, amely integrálható struktúrára vezet;
- milyen és mekkora szerepe van a struktúrának a szekvencia bruttó termikus energia felhasználására.

4. A DESZTILLÁCIÓS HÁLÓZAT STRUKTÚRÁJÁNAK VIZSGÁLATA

Az 1. példában szereplő feladatot az *ENERGY*-n kívül még öt különböző célfüggvénnyel is megoldottuk.

1. Az *ENERGY* célfüggvénnyel (7) kapott optimális desztillációs hálózatot az 5. ábrán már bemutattuk:

$$A/BCDEF; BC/DEF; DE/F; B/C; D/E.$$

2. A *DIST* célfüggvénnyel azt a desztillációs hálózatot akarjuk előállítani, amelyikben a fejpárlatok összmennyisége minimális:

$$DIST = \sum_{b=1}^{B(N)} E_b(Fx)_b \rightarrow \min, \quad (13)$$

ahol x az $(Fx)_b$ elválasztásba belépő elegy legkönnyebb komponensének moltörtje.

Ebben a desztillációs hálózatban minden komponens csak egyszer párolog el, ellenben az összterhelés a lehető legnagyobb. A megoldás:

$$A/BCDEF; B/CDEF; C/DEF; D/EF; E/F.$$

Ez az ún. direkt sorrend. Direkt sorrend esetén termikus integrálásra nincs lehetőség.

3. A *LOAD* célfüggvénnyel azt a desztillációs hálózatot kapjuk, amelyikben a szekvencia összterhelése minimális:

$$LOAD = \sum_{b=1}^{B(N)} E_b(F_b) \rightarrow \min. \quad (14)$$

Azon az áron kapunk minimális összterhelést, hogy egyes komponensek több elválasztás fejtermékében is megjelennek, mint elegykomponens, vagyis többször is elpárolognak. A feladatnak öt azonos értékű ($LOAD=2,65$) optimális megoldása van:

$LOAD_1$:	ABC/DEF; A/BC; DE/F; B/C; D/E
$LOAD_2$:	ABC/DEF; A/BC; D/EF; B/C; E/F
$LOAD_3$:	ABC/DEF; AB/C; DE/F; A/B; D/E
$LOAD_4$:	ABC/DEF; AB/C; D/EF; A/B; E/F
$LOAD_5$:	AB/CDEF; CD/EF; A/B; C/D; E/F

Valamennyit a szekvencia elágazó struktúrája jellemzi. Valamennyi esetben $2 \cdot 2$ elválasztás integrációja lehetséges.

4. A *BALANCE* célfüggvénnyel olyan desztillációs hálózatot keresünk, amelynek elválasztásai kiegyensúlyozottak, vagyis amelyekben a fejtermék/fenéktermék hányad egy körül van:

$$BALANCE = \sum_{b=1}^{B(N)} E_b[F_b(1 + 2|0,5 - x|)] \rightarrow \min. \quad (15)$$

Ezzel a célfüggvénnyel kapott öt megoldás ($BALANCE=3,1$) megegyezik a *LOAD* célfüggvénnyel kapott öt előző megoldással. Ez érthető, hiszen eléggé kiegyensúlyozott elválasztásnál: $|0,5 - x| \simeq 0$, ekkor (15) átmegy (14)-be.

A *LOAD* és *BALANCE* célfüggvény tehát azonos megoldásokat, desztillációs hálózatokat eredményez. A "minimális összerhelés" és a "kiegyensúlyozott elválasztások" szinonim kifejezések, mindkettő mögött ugyanaz a tartalom áll: az anyagáramok elágazó struktúrája.

5. (2) nevezőjében a Carnot-hatásfok szerepel. Ezt a kifejezést a desztillációs praxis nem kedveli. Vezessük be ebben a kifejezésben a következő jelölést:

$$\frac{T_B}{T_A} \simeq \alpha, \quad (16)$$

azaz $\frac{T_B}{T_A}$ jó közelítéssel megegyezik az α relatív illékonysággal. Ezek szerint írhatjuk:

$$1 - \frac{T_A}{T_B} \simeq 1 - \frac{1}{\alpha} \simeq \ln \alpha. \quad (17)$$

Ezzel a helyettesítéssel (2) a következőképpen alakul:

$$q = q_{SEP} + q_{PAR} \simeq \frac{RTx \ln x + (1-x) \ln(1-x)}{\ln \alpha} + x \Delta H. \quad (18)$$

Rögtön látható, hogy minél nagyobb a relatív illékonyság, annál kisebb – egyébként azonos feltételek mellett – a moláris energiafelvétel. A relatív illékonysággal az elválasztás nehézségét akarjuk figyelembe venni, annak a (3) összefüggésnek megfelelően, hogy a szétválasztás moláris termikus energia felvétele annál nagyobb, egyébként azonos feltételek mellett, minél kisebb az elválasztandó elegy α relatív illékonysága. Így azonban bármilyen lehetséges megoldásra

$$\sum_{b=1}^{B(N)} E_b \alpha_b = konst., \quad (19)$$

hiszen minden desztillációs hálózatban valamennyi α -nak egyszer és csak egyszer szerepelnie kell. A csökkenő α -ák sorrendjében a következő megoldás adódik:

A/BCDEF; BCDE/F; BC/DE; B/C; D/E.

Ez a megoldás kiegyensúlyozatlan megoldásokat tartalmaz. Az α relatív illékonyság hatását az F_b terheléssel súlyozva vesszük figyelembe az *ALFA* célfüggvény esetében:

$$ALFA = \sum_{b=1}^{B(N)} E_b F_b \frac{1}{\alpha} \rightarrow \min. \quad (20)$$

Az optimális desztillációs hálózat ezek szerint az F_b terhelés és az α_b relatív illékonyság hányadosa szerint rendezi a megoldásba bevont elválasztásokat. A nehéz elválasztások helye a szekvencia végén van, ahol már az F_b terhelés súlya kicsiny. Az optimális desztillációs hálózat:

ABC/DEF; A/BC; DE/F; B/C; D/E.

Ez a megoldás a *LOAD* célfüggvénnyel kapott öt minimális összerterhelésű szekvencia közül az első. Vagyis $2 \cdot 2$ elválasztás integrációja lehetséges.

6. A *KOMPLEX* célfüggvényt oly módon konstruáltuk, hogy egyrészt kompromisszumot eredményezzen az *ALFA*, a

LOAD, illetve *BALANCE* és a *DIST* egymásnak ellentmondó követelményei között, másrészt a (3) egyenlettel is összhangban legyen:

a) A szeparáció szabadentalpiája nem túlságosan érzékeny x -re a 0,25 ... 0,75 tartományban, és kívánatos az $x = 0,5$ körüli kiegyensúlyozott elválasztás. Ezért a $\Delta G[x]$ függvény értéket a $\Delta G[0,5]$ konstanssal helyettesíthetjük (18) számlálójában:

$$q \simeq \frac{\Delta G[0,5]}{\ln \alpha} + x \Delta H. \quad (21)$$

b) Az egyenlet mindkét oldalát osszuk el $\Delta G[0,5]$ -el, hogy így dimenziómentessé tegyük. A bal oldal azt fejezi ki, hogy a szeparációs munka hányszorosát kell a desztillációs elválasztásba hasznosítható hőenergiaként befektetni.

c) Tételezzük fel, hogy $\Delta H/\Delta G = 2$. Ekkor írhatjuk (21) jobb oldalán szereplő összeg helyett ugyanazon tendenciát kifejező szorzatot:

$$q^* \simeq \frac{1}{\ln \alpha} (1 + 2x). \quad (22)$$

Ezt azért tesszük, mert az $(1+2x)$ szorzófaktor jobban büntet, mint a $2x$ additív tag. Ezzel a büntető faktoriala a kis fejtermék hányadú elválasztásokat preferáljuk.

d) A *LOAD*, illetve *BALANCE* célfüggvénnyel arra jutotunk, hogy ha energiatakarékos megoldásra törekszünk, akkor kiemelkedő jelentősége van a szekvencia elágazó struktúrájának. Preferálni kell az elágazó struktúrára vezető kiegyensúlyozott elválasztásokat. Más szóval, büntetni kell a kiegyensúlyozatlan elválasztásokat. Alkalmas büntető faktor a következő:

$$(1 + 2|0,5 - x|). \quad (23)$$

e) Ezek szerint egy dimenziómentes *KOMPLEX* célfüggvény együttható (22) és (23) faktorok szorzatából állítható össze:

$$KOMPLEX = (1 + 2|0,5 - x|) \frac{1 + 2x}{\ln \alpha}. \quad (24)$$

A (24) képletből látható, hogy a *KOMPLEX* célfüggvény együttható

- azonos x -nél drámaian növekszik α csökkenésével,
- bármelyik α -nál minimuma van $x = 0,5$ esetén,
- nemszimmetrikus $x = 0,5$ -re és e fölött az x fejtermék-hányad növekedésével erősen növekszik.

Az energiacentrikus (2) helyettesítése (24)-gyel mindenesetre azt jelenti, hogy egyrészt "éles" célfüggvény együtthatókat "életlenekkel" cseréltünk ki, másrészt a (23) büntetőfaktor bevezetésével a kiegyensúlyozott elválasztásokat preferáljuk és ezzel az energiaintegrálás struktúrális előfeltételét biztosítjuk.

Az 1.példa megoldása a *KOMPLEX* célfüggvénnyel a következő szekvenciát adja:

ABC/DEF; A/BC; DE/F; B/C; D/E .

Ez láthatólag azonos azzal a megoldással, amelyet termikus integráció esetén kaptunk (6.táblázat). A 8.ábrán megmutatjuk, hogy a célfüggvényekkel hogyan lehet az optimális desztillációs hálózat struktúráját vezérelni.

A 7.táblázat tartalmazza az 1.példa különböző célfüggvényekkel kapott megoldásainak összehasonlítását.

A *KOMPLEX* célfüggvény használata tehát integrálható megoldásra vezet anélkül, hogy az oszloppárok változóit előzetesen kellett volna generálni és a modellbe felvenni. Így kétlépéses megoldásra jutunk.

- Az első lépés: optimális 0-1 programozással,
- a második lépés: integrálás az így kapott megoldáson.

Kétlépéses megoldást már STEPHANOPOULOS, LINHOFF és SOPHOS [2], valamint FONYÓ [3],[4] is javasolt. A mi érvelésünk eltér az említett szerzőkétől. Mi ugyanis úgy jutunk a kétlépéses megoldáshoz, hogy a *KOMPLEX* célfüggvényt használjuk, melyel első lépésben kikényszerítjük az elágazó struktúrát. Az elágazó struktúra ugyanis a termikus integrálás kulcsa a második lépésben.

6. táblázat

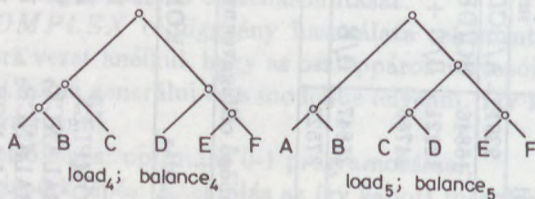
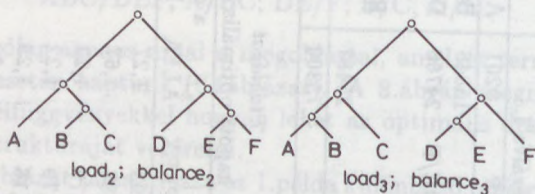
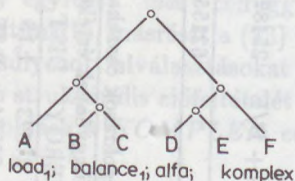
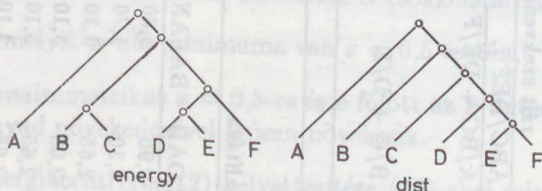
Integrálás lehetőségei

Integrálás nélkül	Előző szekvencia integrálva I.	Előző szekvencia integrálva II.	Optimális integrált szekvencia
A/BCDEF 9201	A/BCDEF 9201	A/BCDEF 9201	ABC/DEF 21966
BC/DEF 15846	BC/DEF 15846	BC/DEF 15846	A/BC + DE/F 12221
DE/F 12221	B/C + DE/F 24766	DE/F 12221	
B/C 24766			
D/E 25847	D/E 25487	B/C + D/E 25487	B/C + D/E 25487
ENERGY 87529	75300	62155	59675

7. táblázat

Különböző célfüggvénnyel kapott optimális megoldások összehasonlítása

a megoldás	KOMPLEX	ALFA	ENERGY	DIST	LOAD	BALANCE
ENERGY	11,98	1,27	87523	1,15	2,90	3,80
DIST	18,85	1,67	99274	0,85	3,20	4,70
ALFA ; KOMPLEX	11,79	1,22	91892	1,35	2,65	3,10
LOAD ₁ ; BALANCE ₁	11,79	1,22	91892	1,35	2,65	3,10
LOAD ₂ ; BALANCE ₂	13,16	1,29	95407	1,20	2,65	3,10
LOAD ₃ ; BALANCE ₃	16,16	1,33	105237	1,55	2,65	3,10
LOAD ₄ ; BALANCE ₄	17,53	1,40	108752	1,40	2,65	3,10
LOAD ₅ ; BALANCE ₅	21,84	1,70	142699	1,25	2,65	3,10



8. ábra. Az optimális megoldások struktúrája

- [1] THOMPSON, R. W. – KING, C. J. : Systematic Synthesis of Separation Schemes. AIChE J. **18**, 941 (1972).
- [2] STEPHANOPOULOS, G. – LINHOFF, B. – SOPHOS, A. : Synthesis of Heat Integrated Distillation Sequences. in Understanding Process Integration. The Institution of Chem. Eng. Symp. Ser. **74**, 111 (1982).
- [3] FONYÓ ZSOLT : Desztilláló folyamatok tervezésének stratégiája: Energetika és rendszerszemlélet. Doktori értekezés. Budapest, 1985.
- [4] FONYÓ Zs. – RÉV A. : A korlátozás és szétválasztás módszerének alkalmazása vegyipari vegyes paraméterű programozási feladatok megoldására. Magyar Kémiai Folyóirat **85**, 255 (1979).

XIX. HEURISZTIKUS SZABÁLYOK DESZTILLÁCIÓS HÁLÓZAT TERVEZÉSÉRE

A vegyészmérnöki gyakorlat nem feltétlenül honorálja az optimális, vagyis egyetlen megoldást szolgáltató módszereket. Valóban szükség lehet a közel optimális megoldások átvizsgálására is. Többek között azért is, mert a programozáskor használt célfüggvény együtthatók "életlenek" és a közel optimális megoldások ugyanazon halmazba tartoznak. Nem nehéz feladat ezeket megtalálni, ha programozás helyett heurisztikus szabályokat – vagyis bizonyos prioritásokat – alkalmazunk és ezek segítségével döntünk arról, hogy valamely elválasztást beiktatunk a desztillációs hálózatba vagy sem.

Ezeket a heurisztikus szabályokat azonban meg kell fogalmazni. Találhatók ilyenek a szakirodalomban. Ebben a fejezetben nemcsak néhány heurisztikus szabálygyűjteményt fogunk analizálni, hanem generáljuk egy elég nagyméretű feladat összes lehetséges megoldását, hogy e szimulált kísérleti adathalmaz analízisével jussunk el heurisztikus szabályokhoz.

1. IRODALOMBAN TALÁLHATÓ HEURISZTIKUS SZABÁLYGYŰJTEMÉNYEK ÖSSZEHASONLÍTÓ ELEMZÉSE

A szakirodalomban több szerző ad meg heurisztikus szabálygyűjteményt. Ezek a gyűjtemények gyakran

- nem tartalmazznak elegendő szabályt, és akkor a feladat határozatlan, vagy
- túl sok szabályt tartalmazznak és ezzel túlhatározottá teszik a feladatot.

A következőkben a szakirodalomból idézett négy szabálygyűjteményt tekinthetünk át.

Nem foglalkozunk a Cheng és Liu féle M1, M2, M3, valamint a Barnicki és Fair (1) és (2) szabállyal, mert ezek a mi vizsgálódásunk hatókörén kívül esnek.

Két olyan szabályt találunk, amelyek mind a négy gyűjteményben szerepelnek:

– (4) = M4 = d = R1: *Nehéz elválasztásokat hagyd a szekvencia végére;*

– (6) = M6 = c = R2: *Kiegyensúlyozott elválasztásokat válassz.*
Találunk olyan szabályt, amely három gyűjteményben szerepel:

– (5) = M5 = R3: *Vedd előre a nagytöménységű komponenseket.*

Találunk olyan szabályt, amely két gyűjteményben szerepel:

– e = R4: *Részesítsd előnyben a direkt szekvenciát.*

Az eddig nem említett szabályok egy-egy gyűjteményben fordulnak elő: (3), (7), M7, a és b.

Fogadjuk el azt a két szabályt, amelyek mind a négy gyűjteményben előfordulnak. Akkor a megmaradó szabályok közül *redundáns*:

– (5) = M5 = R3, mert kiegyensúlyozott elválasztások esetén amúgy is teljesül a nagytöménységű komponensek előre sorolása;

– a, mert kiegyensúlyozott elválasztások esetén a szekvencia összterhelése kicsi;

– M7, mert kiegyensúlyozott elválasztások esetén amúgy is teljesül a szekvencia hátralevő részének kevésbé terhelése;

– b, mert ha a nehéz elválasztásokat a szekvencia végére soroljuk, a nagy α -jú elválasztások nyilván előre kerülnek;

– (3), mert ha a nehéz elválasztásokat a szekvencia végére soroljuk, akkor az azeotrópok $\alpha = 1$ miatt valóban a szekvencia legvégére kerülnek.

M1 Atmoszferikus desztillációt részesítsd előnyben és a segédkomponenst távolítsd el először.

M2 Kerüld a vákuumdesztillációt és a hűtést.

(1) Távolítsd el a korrozív és veszélyes komponenseket.

M3 Távolítsd el a korrozív és veszélyes komponenseket.

(2) Távolítsd el a reagáló komponenseket

(3) Azeotrópok elválasztását hagyd a szekvencia végére.

(4) Nehéz elválasztásokat hagyd a szekvencia végére, de az azeotrópok elé.

M4 Nehéz elválasztásokat hagyd a szekvencia végére.

(5) Vedd előre a nagy töménységű komponenseket.

M5 Vedd előre a nagy töménységű komponenseket.

(6) Kiegyensúlyozott elválasztásokat válassz.

M6 Kiegyensúlyozott elválasztásokat válassz.

(7) Ha minden egyéb azonos, részesítsd előnyben azt az elválasztást, amelyhez kisebb *CDS tartozik.

M7 Azonos **CES értékű szétválasztások közül részesítsd előnyben azt, amely kevésbé terheli a szekvencia hátralevő részét.

a) Törekedj a szekvencia
összterhelésének csökkentésére.

b) Részesítsd előnyben az
elválasztásokat nagy α -val.

c) Nehéz elválasztásokat
hagyd a szekvencia végére.

R1 Nehéz elválasztásokat
hagyd a szekvencia végére.

R3 Vedd előre a nagy tö-
ménységű komponenseket.

d) Kiegyensúlyozott
elválasztásokat válassz.

R2 Kiegyensúlyozott
elválasztásokat válassz.

e) Részesítsd előnyben
a direkt szekvenciát.

R4 Részesítsd előnyben
a direkt szekvenciát.

Nem redundáns az $e=R4$ ajánás, de csak akkor használható, ha két kiegyensúlyozott és nagyjából azonos α -jú elválasztás közötti választásról van szó.

Az irodalmi ajánlások kritikája elvezet két független szabályhoz, melyek a kiegyensúlyozottságon, illetve az elválasztási tényezőn alapszanak. Az első a desztillációs hálózat struktúráját adja meg, a második a struktúrán belüli sorrendet.

2. HEURISZTIKUS SZABÁLYOK MEGFOGALMAZÁSA SZIMULÁCIÓVAL ELŐÁLLÍTOTT SZEKVENCIÁK MEGFIGYELÉSE ALAPJÁN

Heurisztikus szabályokat lehet találni számos eset megfigyelésével. A felismert szabályok száma és mondanivalója nagymértékben függ a megfigyelések körével.

A XVIII. fejezetben tárgyalt 1.példában a lehetséges hálózatok száma $F(N)=F(6)=42$. Valamennyit a 1. táblázat tartalmazza, mégpedig a *KOMPLEX* minősítő függvény által adott sorrendben. A táblázat a XVIII. fejezetben kidolgozott további öt célfüggvény értékét is tartalmazza.

$$*CDS = \frac{\ln \left(\frac{x_{LK}}{1-x_{LK}} \frac{x_{HK}}{1-x_{HK}} \right)}{\ln \alpha_{LK, HK}} \left(\frac{D}{D+B} \right) \left| 1 - \frac{D-B}{D+B} \right|$$

ahol B, D a fenék-, ill. fejtermék anyagmennyiségárama,
 LK, HK a könnyű, ill. a nehéz kulcskomponens indexe

$$**CES = \frac{f \Delta}{\log \left[\left(\frac{B}{B} \right)_{HK} \left(\frac{B}{B} \right)_{LK} \right]}$$

ahol $f = B/D$, vagy D/B attól függően, melyik kisebb egynél
 $\Delta = \Delta T$ a két elválasztandó komponens forrpont különbsége, vagy
 $\Delta = 100 (\alpha - 1)$.

1. táblázat

Hatkomponensű elegy elválasztásának összes lehetséges szekvenciája

No.	Elválasztások				Célfüggvény értékek						
	1.	2.	3.	4.	5. KOMPL.	ALFA	ENERGY	DIST	LOAD	BAL.	
1	ABC/DEF	A/BC	DE/F	D/E	B/C	11.79	1.22	91892	1.35	2.65	3.10
2	A/BCDEF	BC/DEF	B/C	DE/F	D/E	11.98	1.27	87523	1.15	2.90	3.80
3	ABC/DEF	A/BC	D/EF	B/C	E/F	13.16	1.29	95407	1.20	2.65	3.10
4	A/BCDEF	BC/DEF	B/C	D/EF	E/F	13.35	1.35	91038	1.00	2.90	3.80
5	A/BCDEF	BCDE/F	BC/DE	B/C	D/E	13.58	1.33	95583	1.50	3.10	4.30
6	ABCDE/F	A/BCDE	BC/DE	B/C	D/E	14.39	1.36	100304	1.70	3.15	4.40
7	ABCDE/F	ABC/DE	A/BC	D/E	B/C	14.91	1.35	104511	1.90	3.05	4.20
8	ABC/DEF	AB/C	A/B	DE/F	D/E	16.16	1.33	105237	1.55	2.65	3.10
9	A/BCDEF	BCDE/F	B/CDE	C/DE	D/E	17.15	1.53	101194	1.35	3.25	4.80
10	A/BCDEF	B/CDEF	C/DEF	DE/F	D/E	17.48	1.59	95759	1.00	3.20	4.70
11	ABC/DEF	AB/C	A/B	D/EF	E/F	17.53	1.40	108752	1.40	2.65	3.10
12	ABCDE/F	A/BCDE	B/CDE	C/DE	D/E	17.96	1.55	105915	1.55	3.30	4.90
13	A/BCDEF	B/CDEF	CDE/F	C/DE	D/E	18.14	1.60	100383	1.20	3.25	4.80
14	AB/CDEF	A/B	C/DEF	DE/F	D/E	18.69	1.57	120233	1.20	2.75	3.50
15	A/BCDEF	B/CDEF	C/DEF	D/EF	E/F	18.85	1.67	99274	0.85	3.20	4.70
16	ABCDE/F	AB/CDE	A/B	C/DE	D/E	19.10	1.58	127473	1.75	3.00	4.00
17	ABCDE/F	ABC/DE	AB/C	A/B	D/E	19.28	1.45	117855	2.10	3.05	4.20
18	AB/CDEF	A/B	CDE/F	C/DE	D/E	19.35	1.58	124857	1.40	2.80	3.60
19	A/BCDEF	BCD/EF	BC/D	B/C	E/F	19.90	1.52	120517	1.35	2.95	4.00
20	AB/CDEF	A/B	C/DEF	D/EF	E/F	20.06	1.65	123748	1.05	2.75	3.50
21	A/BCDEF	B/CDEF	CD/EF	C/D	E/F	20.63	1.72	118225	1.05	3.10	4.30
22	A/BCDEF	BCD/EF	B/CD	E/F	C/D	21.14	1.59	122695	1.20	2.95	4.00
23	AB/CDEF	A/B	CD/EF	C/D	E/F	21.84	1.70	142699	1.25	2.65	3.10
24	A/BCDEF	BCDE/F	B/CDE	CD/E	C/D	22.59	1.64	114332	1.55	3.30	5.00
25	ABCDE/F	A/BCDE	B/CDE	CD/E	C/D	23.40	1.66	119053	1.75	3.35	5.10
26	A/BCDEF	B/CDEF	CDE/F	CD/E	C/D	23.58	1.71	113521	1.40	3.30	5.00
27	A/BCDEF	BCDE/F	BCD/E	BC/D	B/C	23.98	1.57	116111	1.85	3.30	5.00
28	ABCDE/F	AB/CDE	A/B	CD/E	C/D	24.54	1.69	140611	1.95	3.05	4.20
29	ABCDE/F	A/BCDE	BCD/E	BC/D	B/C	24.79	1.59	120832	2.05	3.35	5.10
30	AB/CDEF	A/B	CDE/F	CD/E	C/D	24.79	1.69	137994	1.60	2.85	3.80
31	ABCD/EF	A/BCD	E/F	BC/D	B/C	25.19	1.60	132589	1.55	2.85	3.80
32	A/BCDEF	BCDE/F	BCD/E	B/CD	C/D	25.22	1.64	118288	1.70	3.30	5.00
33	ABCDE/F	A/BCDE	BCD/E	B/CD	C/D	26.03	1.66	123009	1.90	3.35	5.10
34	ABCD/EF	ABC/D	A/BC	E/F	B/C	26.06	1.64	136598	1.75	2.90	3.90
35	ABCD/EF	A/BCD	E/F	B/CD	C/D	26.43	1.67	134766	1.40	2.85	3.80
36	ABCD/EF	AB/CD	A/B	E/F	C/D	27.40	1.74	152747	1.60	2.70	3.20
37	ABCD/EF	ABC/D	AB/C	A/B	E/F	30.43	1.74	149942	1.95	2.90	3.90
38	ABCDE/F	ABCD/E	A/BCD	BC/D	B/C	30.64	1.71	129449	2.25	3.40	5.20
39	ABCDE/F	ABCD/E	ABC/D	A/BC	B/C	31.51	1.74	133458	2.45	3.45	5.30
40	ABCDE/F	ABCD/E	A/BCD	B/CD	C/D	31.88	1.78	131626	2.10	3.40	5.20
41	ABCDE/F	ABCD/E	AB/CD	A/B	C/D	32.85	1.85	149607	2.30	3.25	4.60
42	ABCDE/F	ABCD/E	ABC/D	AB/C	A/B	35.88	1.85	146802	2.65	3.45	5.30

A 1. táblázat vizsgálata a heurisztikus szabályok kidolgozása szempontjából igen tanulságos. Akármelyik értékelő függvényről lett legyen szó, a sorrend szerinti válogatást akár leszámláláson alapuló módszernek is tekinthetjük. Azonban már 42 szekvencia generálása is sok a műszaki gyakorlatban a további vizsgálódások céljára. A leszámlálás tehát nem okos módszer. Amikor fel tesszük azt a kérdést, hogy miképpen találjuk meg a *néhány legjobb szekvenciát* leszámlálás nélkül, akkor a legjobbnak minősíthető szekvenciák megfigyelésével kell a heurisztikus szabályokat keresnünk.

Az öt legjobb szekvenciát a többi értékelő függvény szerint is kikerestük, és ezeket a táblázatban vastag betűvel kiemeltük. Ebből rögtön látható, hogy valóban elegendő az első öt szekvenciával foglalkozni, mert ezek az *ALFA* és *ENERGY* minősítés szerint is az első öt között vannak. A sorrend szerinti 1. és a 3. szekvencia összterhelése (*LOAD*) és kiegyensúlyozottsága (*BALANCE*) kitűnő és a másik háromé is kedvező. A *DIST* szempontjából a 2. és a 4. szekvencia bizonyul kedvezőnek.

A *KOMPLEX* minősítő függvény szerint 1. és 2. desztillációs hálózat csupán a C/D, illetve az A/B elválasztás sorrendjében különbözik:

ABC/DEF;	A/BC;	DE/F;	D/E;	B/C
A/BCDEF;	BC/DEF;	DE/F;	D/E;	B/C

Hasonlóképpen a 3. és 4. szekvencia is csupán a C/D, illetve A/B elválasztás sorrendjében különbözik:

ABC/DEF;	A/BC;	D/EF;	E/F;	B/C
A/BCDEF;	BC/DEF;	D/EF;	E/F;	B/C

Az összevetés tehát azt mutatja, hogy az azonnali elágazásra vezető C/D elválasztás kedvezőbb az A/B elválasztásnál a szekvencia elején. Ez utóbbi az *ENERGY* és *ALFA* minősítőfüggvény szerint is jellemző.

Az 1. és 3. szekvencia csupán az E/F és D/E elválasztás sorrendjében különbözik:

ABC/DEF; A/BC;	DE/F; D/E; B/C
ABC/DEF; A/BC;	D/EF; E/F; B/C

Ugyanez vonatkozik a 2. és 4. szekvenciára is:

A/BCDEF; BC/DEF;	DE/F; D/E; B/C
A/BCDEF; BC/DEF;	D/EF; E/F; B/C

A D/E, ill. E/F sorrendcsere nem okoz strukturális változást, azonban rontja a *KOMPLEX*, az *ALFA* és az *ENERGY* minősítő függvények értékét.

Az elmondottak azt mutatják, hogy egy szekvencia akkor optimális, ha valamennyi benne előforduló alszekvencia is optimális (Bellman-elv). Ebből következik, hogy adott szekvencia javítására az egymás melletti elválasztások sorrendcseréjével kell próbálkozni. Ezt evolúciós szabályként ajánljuk fel, amelyre optimális desztillációs hálózatot kereső algoritmus dolgozható ki.

A 1. táblázat élén található szekvenciák további megfigyelése azt mutatja, hogy a B/C elválasztás minden esetben a szekvencia végén helyezkedik el, a D/E elválasztás elég gyakran, és ha ez helyet cserél az E/F elválasztással, akkor ez a helycsere lerontja a szekvencia minősítését.

Vizsgáljuk, hogy hol helyezkednek el a legjobb szekvenciákban bizonyos elválasztások. Az első csoportba tartoznak azok az elválasztások, amelyek mindig a szekvencia elején vannak, a másodikba a szekvencia végén levők. Az első csoportba kerülnek a legalább három komponensű elegyek A/B, C/D és E/F elválasztásai, a másodikba pedig mindig kétkomponensű elegyek B/C és D/E elválasztásai. Az előbbiekre α elválasztási tényezője rendre 3,7, 2,7 és 3,0, az utóbbiaké 1,2 és 1,21.

Azt látjuk tehát, hogy

a) Ha az első elválasztás (vagy az első két elválasztás együtt) kiegyensúlyozott, még akkor is, ha ez nem a lehetséges legnagyobb elválasztási tényezőjű elválasztás, akkor elágazó szerkezet adódik.

Ez azt jelenti, hogy a szekvencia elején nem az *elválasztás nehézsége* szerinti sorolás a mérvadó, hanem a *kiegyensúlyozottság* szerinti. Ez teljesen érthető. Ha ugyanis az első (vagy az első két) elválasztás (együtt) kiegyensúlyozott, akkor két párhuzamos al-szekvencia alakul ki, amelyekben a terhelés kedvezően kicsi.

b) A terhelés mindkét al-szekvencia végére minimálisra csökken, ezért kerül ide a két legnehezebb elválasztás minden olyan értékelő függvény szerint kialakított sorrendben, amely a relatív illékonyságot tartalmazza (*ENERGY, KOMPLEX, ALFA*).

3. AZ INTEGRÁLÁS HEURISZTIKUS SZABÁLYAI

Meg kell vizsgálnunk a 1.táblázatban szereplő megoldásokat a *termikus integrálás* szempontjából is (2.táblázat). A 42 szekvenciát két csoportba oszthatjuk aszerint, hogy két lepárló oszlop vagy kétszer két lepárló oszlop integrálását teszik lehetővé.

Az előbbi esetben a javulás akkor lehet 25000 J/szekvencia körüli érték, ha a B/C és D/E elválasztás, vagyis a két legnehezebb elválasztás van integrálva. Ekkor ugyanis csak az egyik termikus igényét kell az oszloppár alsó reboilerében fedezni. Ellenben ha két kollonapár van integrálva a szekvenciában, még nagyobb termikus energiamegtakarítás érhető el. Ilyenkor ugyanis nemcsak a két nehéz elválasztás integrálható, hanem két könnyebb is (A/B és E/F vágás). Ez további 5-6000 J/szekvencia csökkenéssel jár, mert csak az egyik oszlop termikus igényét kell közvetlenül fedezni, vagyis a teljes megtakarítás 32000 J/szekvencia körül van. Ilyen szekvenciák előfeltétele az elágazó szerkezet, más szóval a kiegyensúlyozott oszlopok jelenléte.

Láthatólag csak azoknál a szekvenciáknál van lehetőség a ki-merítő integrálásra, amelyeknek a szerkezete elágazó. A 2., 4. és 5. esetben az első elválasztás az A komponens eltávolításával jár, s olyan ötkomponensű elegy keletkezik, amelynek nincs integrációs partnere, a maradó három oszlopból pedig csak egy oszloppár képezhető. Ugyanez a helyzet a 6. és 7. szekvenciánál is. Elég világos tehát a helyzet: az első oszlopnak kulcsszerepe van integrálásra alkalmas struktúra kialakításában.

2. táblázat
Integrált szekvenciák összehasonlítása

No.	Szekvencia		J / szekvencia	
1	ABC/DEF;	A/BC+DE/F;	91892	59675 32217
2	A/BCDEF;	BC/DEF; DE/F;	87523	62155 25368
3	ABC/DEF;	A/BC+D/EF;	95407	62283 32124
4	A/BCDEF;	BC/DEF; D/EF;	91038	75300 15738
5	A/BCDEF;	BCDE/F; BC/DE;	95583	70816 24767
6	ABCDE/F;	A/BCDE; BC/DE;	100304	75536 24768
7	ABCDE/F;	ABC/DE; A/BC;	104511	79743 24768
8	ABC/DEF;	AB/C+D/E;	105237	73818 31419
11	ABC/DEF;	AB/C+D/EF;	108752	68953 39799

3. táblázat

A kiegyensúlyozottság vizsgálata $x/(1-x)$

HAT	ÖT	NÉGY	HÁROM	KETTŐ
A/BCDEF	0,25	A/BCD	A/BC	A/B
AB/CDEF	0,54	AB/CD	AB/C	B/C
ABC/DEF	1,22	ABC/D	B/CD	C/D
ABCD/EF	2,33	B/CDE	BC/D	D/E
ABCDE/F	5,67	BC/DE	C/DE	E/F
		BCD/E	CD/E	
		C/DEF	D/EF	
		CD/EF	DE/F	
		CDE/F		

4. táblázat

Elválasztási tényező vizsgálata (α_b)

HAT	ÖT	NÉGY	HÁROM	KETTŐ
AB/CDEF	1,20	AB/CD	A/BC	A/B
ABC/DEF	2,70	BC/DE	AB/C	B/C
		CD/EF	C/DE	C/D
		BCD/EF	D/EF	D/E
			DE/F	E/F

4. OPTIMÁLIS DESZTILLÁCIÓS SZEKVENCIA TERVEZÉSE HEURISZTIKUS SZABÁLYOK SEGÍTSÉGÉVEL

Bemutatunk a példa adataival egy olyan szűrési eljárást, amely az előzőekben levezetett két heurisztikus szabály alapján (integrálható) szekvencia (szekvenciák) generálására alkalmas.

A 3. táblázatban összegyűjtöttük a példa adatai alapján valamennyi elválasztást az input elegyek komponensszáma szerinti csoportosításban és feltüntettük az $x/(1-x)$ hányadot is, ami a kiegyensúlyozottság mértéke. Vastag betűvel jelöltük azokat, melyek eleget tesznek a kiegyensúlyozottság

$0,5 < x/(1-x) < 2$ kritériumának. Itt x a fejtermék "moltörtjét", $(1-x)$ a fenéktermék "moltörtjét" jelenti.

A 4. táblázatban már csak azok szerepelnek, amelyek eleget tesznek a kiegyensúlyozottsági kritériumnak. Itt tehát egy szűrésről van szó, mégpedig igen radikális szűrésről.

Valamennyi, az első szűrés után megmaradt elválasztás mellett feltüntettük a vágáshoz tartozó α_b relatív illékonyságot és vastag betűvel kiemeltük azokat, amelyeknél $\alpha > 1,5$. Mivel a B/C és a D/E elválasztás nem felel meg ennek a kritériumnak, ezek a komponenspárok pseudo egykomponensként viselkednek ebben a szűrési fázisban, vagyis a kialakuló két alszekvencia végére kerülnek. A megmaradó elválasztások kerülnek át az 5. táblázatba.

5. táblázat

Az első két szűrés után megmaradt elválasztások és a megoldás

HAT	ÖT	NÉGY	HÁROM	KETTŐ
ABC/DEF (1)	ABC/DE BC/DEF	BC/DE	A/BC (2) C/DE DE/F (3)	B/C (4) D/E (5)

Az 5. táblázat azt mutatja, hogy a példában megadott feladatnak már nincs szabadsági foka az elválasztások két egymást követő szűrése után.

A példa megoldása a kiegyensúlyozottsági majd a relatív illékonysági kritérium alkalmazása után a következőképpen alakul:

ABC/DEF; A/BC; DE/F; B/C; D/E .

Ez a szekvencia megfelel a *KOMPLEX* célfüggvény szerinti optimumnak, s ez áll a 1. táblázatban a sorrend élén.

IRODALOM

- BARNICKI, SCOTT, D. – FAIR, JAMES, R. : Separation System Synthesis: A Knowledge Base Approach. 1. Liquid Mixture Separations. Ind. Eng. Chem. Res. **29**, 421 (1990).
- CHENG, SHUEH-HEN – LIU, Y. A.: Studies in Chemical Process Design and Synthesis. 8. A Simple Heuristic Method for the Synthesis of Initial Sequences for Sloppy Multi-component Separations. Ind. Eng. Chem. Res. **27**, 2304 (1988).
- LIU, M. L. – MOTARD, R. L.: A Strategy for the Synthesis of Separation Sequences. in Understanding Process Integration. The Institution of Chem. Eng. Symp. Ser. **74**, 141 (1982).
- MÉSZÁROS, I. – FONYÓ, Z. : Rules of Thumb for Assigning Heat Integrated Distillation Schemes. Hung. J. of Ind. Chem. **15**, 47 (1987).
- NISHIDA, N. – STEPHANOPOULOS, G. – WESTERBERG, A., W. : Review of Process Synthesis. AIChE J. **27**, 321 1981.
- SEADER, J. D. – WESTERBERG, A. W.: A Combined Heuristic and Evolutionary Strategy for Synthesis of Simple Separation Sequences. AIChE J. **23**, 951 (1977).
- THOMPSON, R. W. – KING, C. J.: Systematic Synthesis of Separation Schemes. AIChE J. **18**, 941 (1972).

A kiadásért felelős az Akadémiai Kiadó és Nyomda Vállalat
igazgatója
A nyomdai munkálatokat az Akadémiai Kiadó és Nyomda Vállalat
végezte

Felelős vezető: Zöld Ferenc
Budapest, 1994

Felelős szerkesztő: Nagy Tibor
Műszaki szerkesztő: Marton Andor

A fedéltervet készítette: Urai Erika

Nyomdai táskaszám: 23234

Megjelent 14,99 (A/5) ív terjedelemben

Kiadványszám:

HU ISSN 0075-5397

Az ő. táblázat azt mutatja, hogy a példában megadott feladatok már azelőtt megoldási feladatok voltak, mint ahogy azt a következő táblázatból is látni lehet.

A példák megoldása a következő táblázatban látni lehet a relatív illékonysági kritérium alkalmazása után a következő táblázatban látni lehet.

ABC/DEF, A/B/C, DE/E, B/C, D/E

Es a megoldás megadja a KOMPLEX elválasztási rendszert, amely a következő táblázatban látni lehet.

IBODALOM

BARNICKI, S. D. - PAIR, R. L. Separation Systems Synthesis: A Knowledge Base Approach. I. Liquid Mixture Separations. Ind. Eng. Chem. Res. 29, 431 (1990).

CHENG, S. Y. - Hsu, Y. A. Synthesis of Chemical Process Design and Synthesis. A Simple Heuristic Method for the Synthesis of Initial Sequences for Simple Multi-component Separations. Ind. Eng. Chem. Res. 27, 2304 (1988).

LEE, M. L. - MOFFAT, R. L. A Strategy for the Synthesis of Separation Sequences. In Understanding Process Integration. The Institution of Chem. Eng. Symp. Ser. 75, 141 (1982).

MISZAKOS, I. - FÜZÖ, A. A Simple Heuristic Method for the Synthesis of Initial Sequences for Simple Multi-component Separations. Ind. Eng. Chem. Res. 27, 2304 (1988).

NANDA, N. - SINGH, A. P. A Simple Heuristic Method for the Synthesis of Initial Sequences for Simple Multi-component Separations. Ind. Eng. Chem. Res. 27, 2304 (1988).

SEADER, R. D. - KENNEDY, J. E. A Simple Heuristic Method for the Synthesis of Initial Sequences for Simple Multi-component Separations. Ind. Eng. Chem. Res. 27, 2304 (1988).

THOMAS, R. W. - KENNEDY, J. E. A Simple Heuristic Method for the Synthesis of Initial Sequences for Simple Multi-component Separations. Ind. Eng. Chem. Res. 27, 2304 (1988).



A KÉMIA ÚJABB EREDMÉNYEI

78. kötet

SZERKESZTI

CSÁKVÁRI BÉLA

A kötet szerzőjét, *Benedek Pál* professzort nem kell a hazai szakmai közönségnek bemutatni. 1945 óta tanít kémikusokat és vegyészmérnököket itthon és néha az Egyesült Államokban is. Ebben a kötetben részben már publikált dolgozatokat, részben új kutatási eredményeket közöl. A könyv címében megadja azt az általános filozófiai álláspontját: az energia, a kémiai értelemben vett anyag és az információ három önálló szubsztancia. Sok vonatkozásban éppen a közöttük levő kapcsolat konkrét megnyilvánulása válik e kötet tanulmányaiban a tárgyalás témájává. Az utóbbi fél évszázad alatt e konkrét megnyilvánulásokban is új szemléletmódok jelentek meg: a Bertalanffy-féle rendszerszemlélet, Wiener kibernetikai szemlélete, Shannon információelméletének kisugárzása és Forrester dinamikus rendszerszemlélete. Ilyen vagy olyan arányban ez a négy szemléletmód uralja a kötet termodinamikai, reakciókinetikai és vegyészmérnöki tárgyú tanulmányait.

A kérmia újabb eredményei

508862978