

BSC

Folyamattan

I. Modellezés

Dr. Rév Endre
egyetemi docens
BME

2014

BME VEBMK KKFT

Az ábrákat a szerző készítette PostScript ® forrásnyelven.
A szedést a szerző végezte L^AT_EX forrásnyelven.

Tartalomjegyzék

1. Flowsheeting és összetett folyamatok számítása	5
1.1. Flowsheeting	5
1.1.1. Egyenletmegoldó szemlélet	7
1.1.2. Szekvenciális moduláris szemlélet	8
1.1.3. Szimultán moduláris szemlélet	12
1.2. Tervezési és iterációs változók kijelölése	16
1.2.1. Tervezési változók	16
1.2.2. Tervezési változók kiválasztása és ciklusmentes számítási sorrend kijelölése	19
1.2.3. Tervezési és iterációs változók kiválasztása	24
1.3. Szétválasztó oszlopok állandósult állapota	25
1.3.1. Szétválasztó oszlopok állandósult állapotú modelljei	26
1.3.2. Tridiagonális együtthatómátrixú lineáris részrendszerek	29
1.3.3. Kezdeti becslések	30
1.3.4. Szimultán (globális) számítási eljárások	31
1.3.5. Szekvenciális (dekompozíciós) számítási eljárások	34
1.3.6. Egyéb eljárások	39
1.4. Költségbecslés	42
1.4.1. Költségbecslési szintek és a tervezés költségei	42
1.4.2. Költségbecslési modellek	43
1.5. Folyamattervezés	47
1.6. Ellenőrző kérdések	49
1.7. Javasolt irodalom	50
2. Fázisegyensúlyok modellezése és számítása	53
2.1. Az egyensúly feltételei	53
2.2. Tiszta anyagok formális termodinamikája	54
2.2.1. Globális instabilitás és elkülönülés	56
2.2.2. Fugacitás és fugacitási együttható	58
2.3. Néhány széles körben ismert állapotegyenlet	60
2.4. Tiszta anyagok pára-folyadék megoszlása	63
2.5. Elegyek formális termodinamikája	66
2.5.1. Ideális elegyek	66

2.5.2.	Nemelektrolitok reális elegyei	68
2.5.3.	Az aktivitási együttható közelítésének korrekciói	71
2.5.4.	Az aszimmetrikus aktivitási konvenció. Henry-állandó	73
2.5.5.	Elektrolit-oldatok. Ozmotikus tényező.	74
2.6.	Elegyek állapotegyenletei	76
2.7.	Elegyítési többlet modellek	78
2.7.1.	Empirikus sorfejtések	79
2.7.2.	Származtatás állapotegyenletből	80
2.7.3.	Rácsmodellek	80
2.7.4.	Cellás ("kétfolyadék-") modellek	85
2.7.5.	Csoport-járulék modellek	89
2.7.6.	A gyakorlatban alkalmazott modellek	91
2.7.7.	Elektrolit-oldatok	91
2.8.	Elegyek fázisegyensúlyi számításai	92
2.8.1.	Pára/folyadék egyensúlyszámítási feladatok	92
2.8.2.	φ/φ , φ/γ és γ/γ módszerek	96
2.8.3.	Pára/folyadék egyensúlyi számítások φ/γ módszer alkalmazásával	99
2.8.4.	Pára/folyadék egyensúlyi számítások φ/φ módszer alkalmazásával	106
2.8.5.	Pára/folyadék megoszlások számítása	108
2.8.6.	Folyadék/folyadék és pára/folyadék/folyadék megoszlások számítása	113
2.8.7.	Pára-oldali nemidealitás kezelése φ/γ módszer használata esetén	118
2.8.8.	Mért pára-folyadék egyensúlyi adatok termodinamikai ellenőrzése	121
2.9.	Modell-paraméterek illesztése és extrapoláció	125
2.10.	Fázisok stabilitásának ellenőrzése	126
2.11.	Ellenőrző kérdések	128
2.12.	Javasolt irodalom	129
3.	Numerikus módszerek	131
3.1.	Zérushelyek	131
3.1.1.	Tartományszűkítő módszerek	133
3.1.2.	Pontközelítő módszerek	135
3.1.3.	Átalakítás minimumkereséssé	145
3.2.	Optimalizálás folytonos változókon	146
3.2.1.	Lokális minimumok korlátlan tartományon	147
3.2.2.	Egyenlőség-típusú korlátok	154
3.2.3.	Egyenlőtlenség-típusú korlátok	155
3.3.	Illesztési feladatok	157
3.3.1.	Egyszerű regresszió	158
3.3.2.	Statisztikus regresszió	162

3.4.	Kezdetiérték-problémák	163
3.4.1.	Az Euler-módszer és változatai	164
3.4.2.	Merev ("stiff") egyenletek	166
3.4.3.	Runge-Kutta módszerek	168
3.4.4.	Változó lépéshossz	169
3.5.	Peremérték-problémák	171
3.5.1.	Célbalövés	172
3.5.2.	A véges differenciák módszere	173
3.5.3.	A súlyozott maradék módszerei	176
3.5.4.	Példa	179
3.5.5.	A véges elemek módszere	182
3.6.	Javasolt irodalom	183

1. fejezet

Flowsheeting és összetett folyamatok számítása

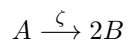
1.1. Flowsheeting

A technológiai folyamatábra (*flowsheet*, ejtsd: "flósít") hiányzó adatainak meghatározását "*flowsheeting*"-nek (ejtsd: "flósítig"-nek) is nevezzük, mert ez az angol kifejezés terjedt el az egész világon. Ez elsősorban a műveleti egységekből össz-szekapcsolt folyamat állandósult állapotának, részletes anyag- és energiamérlegének meghatározását jelenti, matematikai értelemben pedig egy (általában nagyméretű és nemlineáris) egyenletrendszer megoldása a feladat. Ezen kívül azonban ide tartozhat az egyes műveleti egységek hiányzó főbb műveleti, technológiai paramétereinek meghatározása is.

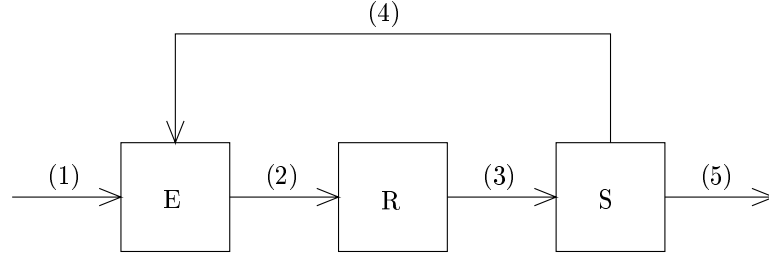
A flowsheet-számításra főleg az alábbi két esetben lehet szükség:

1. Egy működő üzem hiányzó, nem mért adatait szeretnénk becsülni, illetve matematikai modellt szeretnénk illeszteni az üzemhez, amivel majd az üzemi paraméterek változásának hatását szeretnénk előre kiszámítani.
2. Tervezésekor az egyes egységek bemenete ismeretlen, mert bonyolult kapcsolási rendben más egységekből érkezik. Értékére tervezéskor becslést adunk, majd a folyamat megtervezése után ellenőrizzük e becslések helyességét, illetve az egyes egységek paramétereinek és áramainak értékét egymással összehangba hozzuk.

A megoldás módszereit egy (nagyon egyszerű) mintapélda alapján mutatjuk be, melynek egyszerűsített folyamatábrája látható az **1.1. ábrán**. A folyamat egy áram-egyesítőből azaz keverőből (E), egy reaktorból (R) és egy egyensúlyi gőz-folyadék szétválasztó egységből (S) áll. A reaktorban valamilyen, A -val jelzett anyagot B -vé alakítunk át az



egyenlet szerint, ahol ζ az A -ra vonatkozó konverziófokot jelöli. A tápáram tiszta A . A reaktor kimenetén, vagyis a (3) áramban mindkét komponens megtalálható.



1.1. ábra. Egyszerűsített mintafolyamat

Az (S) egységben választjuk el a terméket a nyersanyagtól. Esetünkben a nyersanyag illékonyabb, ezért a folyadékfázisban lesz a végtermék (5), a gőzfázist pedig (4) visszavezetjük a folyamat elejére, ahol az (1) táppal az egyesítő egységben (E) keveredik, és így kapjuk a reaktor bemeneti áramát (2). Mivel az egyensúlyi szétválasztás nem tökéletes, a visszavezetett áramban (4) és így a reaktor tápáramában (2) is lesz B anyag. Ugyanezért a folyamat terméke (5) sem tiszta, hanem A -val szennyezett.

Az egyszerűség kedvéért csak anyagmérleg-számítást végzünk. Az egyes áramokat a bennük található A és B anyagok komponensáramaival, illetve ezek kétkomponensű vektorával jellemezzük ($\mathbf{X}_i$).

Feladat:

Adott a folyamat bemeneti árama: $X_{1,A} = 100$ kmol/h, $X_{1,B} = 0$ kmol/h. A reaktor nyomása $p_R = 4$ bar, hőfoka: $T_R = 320$ K. A desztilláló egység hőfoka $T_S = 345$ K, és az A komponens kinyerési törtje a gőzben legyen $\eta_A = 0.98$ (vagyis a desztilláló egység tápjában levő A -nak 98 %-a kerüljön a gőzfázisba). Az alább adott reaktor- és V/L -modellel számítsuk ki a rendszer összes $X_{i,A}$, $X_{i,B}$ komponensáramát, a reaktorban elért ζ konverziófokot, és a desztilláló egység szükséges p_S üzemi nyomását állandósult állapotban!

Fizikai-kémiai-műveleti összefüggések:

A reaktorbeli konverzióra az alábbi közelítő összefüggést használjuk:

$$\zeta = 0.93 \exp \left(-0.76 \frac{p_R}{T_R} - 0.22 \frac{x_B}{x_A} \right)$$

ahol p_R és T_R a reaktor nyomása és hőfoka, x_A és x_B mólfrakciók a reaktor bemenetén.

A gőz-folyadék egyensúlyt a módosított *Raoult-Dalton* összefüggéssel számítjuk:

$$Py_A = \gamma_A x_A p_A^\circ$$

$$Py_B = \gamma_B x_B p_B^\circ$$

ahol az x mennyiségek mólfrakciók a folyadékfázisban, az y mennyiségek mólfrakciók a gőzfázisban, a tiszta anyagok felső karikával jelzett tenzióit az adott hőmérsékleten

a

$$\lg p_A^\circ = 2.033 - \frac{77.4246}{T - 230}$$

$$\lg p_B^\circ = 1.0044 - \frac{123.14}{T - 230}$$

(nem Antoine, csak hasonlít!), a γ -val jelzett aktivitási együtthatókat pedig a

$$\lg \gamma_A = \frac{0.176}{\left(1 - \frac{x_A}{x_B}\right)^2}$$

$$\lg \gamma_B = \frac{0.176}{\left(1 - \frac{x_B}{x_A}\right)^2}$$

összefüggések szolgálatják.

1.1.1. Egyenletmegoldó szemlélet

Az egyenletmegoldó szemlélet alkalmazása esetén felírjuk a folyamat összes meghatározó egyenletét, és matematikai módszerek alkalmazásával megkeressük az egyenlet alkalmas gyökét. Ehhez a **Függelék** kötet 1. fejezetének bármely módszere használható.

Esetünkben a műveleti egységek közti kapcsolatokat is figyelembe véve az alábbi egyenletrendszert írtuk fel, melyben az összes változó előfordul baloldala kifejezve, vagyis $\mathbf{x} = \mathbf{g}(\mathbf{x})$ alakú:

1. $X_{2,A} = X_{1,A} + X_{4,A}$
2. $X_{2,B} = X_{1,B} + X_{4,B}$
3. $X_{3,A} = (1 - \zeta)X_{2,A}$
4. $X_{3,B} = X_{2,B} + 2\zeta X_{2,A}$
5. $\zeta = 0.93 \exp\left(-0.76 \frac{p_R}{T_R} - 0.22 \frac{X_{2,B}}{X_{2,A}}\right)$
6. $X_{4,A} = X_{3,A} - X_{5,A}$
7. $X_{4,B} = X_{3,B} - X_{5,B}$
8. $X_{5,A} = (1 - \eta_A)X_{3,A}$
9. $X_{5,B} = X_{5,A} \frac{p_A^\circ \gamma_A}{p_B^\circ \gamma_B} \frac{X_{4,B}}{X_{4,A}}$
10. $p_A^\circ = 10^{2.033 - \frac{77.4246}{T_S - 230}}$
11. $p_B^\circ = 10^{1.0044 - \frac{123.14}{T_S - 230}}$
12. $\gamma_A = 10^{\frac{0.176}{\left(1 - \frac{X_{5,A}}{X_{5,B}}\right)^2}}$

1.1. táblázat. Az egyenletmegoldó számítás eredményei

n	$X_{2,A}$	$X_{2,B}$	$X_{3,A}$	$X_{3,B}$	$X_{4,A}$	$X_{4,B}$	$X_{5,A}$	$X_{5,B}$
0	140.00	240	54.33	470.28	53.24	233.05	1.000	199
5	151.76	249.42	66.96	483.98	56.45	232.22	1.150	200.58
10	166.22	230.71	66.61	434.33	65.88	250.95	1.340	187.35
15	162.58	248.21	63.54	443.58	62.54	247.89	1.277	201.65
20	162.64	244.72	63.87	442.11	62.68	243.08	1.280	198.76
25	162.57	243.52	63.72	441.61	62.48	243.47	1.275	197.79
30	162.40	243.42	63.66	441.08	62.39	243.44	1.273	197.72

$$13. \quad \gamma_B = 10 \frac{0.176}{\left(1 - \frac{X_{5,B}}{X_{5,A}}\right)^2}$$

$$14. \quad p_S = \frac{\gamma_A p_A^\circ X_{5,A} + \gamma_B p_B^\circ X_{5,B}}{X_{5,A} + X_{5,B}}$$

Az egyenletrendszerben minden szükséges egyenlet és ismeretlen szerepel, sőt, több is. Például a 14. egyenletet elvehetnénk, s a 13 ismeretlenes egyenletrendszer megoldása után is alkalmazhatnánk. Ugyanígy a 10. és 11. egyenleteket alkalmazhatnánk egyetlen egyszer is, mivel a szétválasztó egység hőmérséklete adott. Ekkor a megoldandó maradék rendszer egyenleteinek száma 11-re csökkenne.

A megoldáshoz becslést adunk az összes ismeretlen értékére. Legyenek az áramok becsült értékei az **1.1. Táblázat** 0-jelű sorában adott értékek, az aktivitási együtthatók becsült értéke legyen 1.0, a tenziók becsült értéke 0.5 bar, a becsült konverzió pedig 0.8.

70%-os csillapított behelyettesítéssel és 0.05 % megengedett relatív hiba mellett az iteratív számítás 30 lépésben konvergált, az **1.1. Táblázat** adataival. A szétválasztó egység számított nyomása 1.071 bar.

1.1.2. Szekvenciális moduláris szemlélet

Először megadjuk az egyes műveleti egységek bemenet→kimenet összefüggéseit:

Egyesítő modul számítása:

1. $X_{ki,A} = X_{be1,A} + X_{be2,A}$
2. $X_{ki,B} = X_{be1,B} + X_{be2,B}$

Reaktor modul számítása:

1. $\frac{x_B}{x_A} = \frac{X_{be,B}}{X_{be,A}}$
2. $\zeta = 0.93 \exp\left(-0.76 \frac{p_R}{T_R} - 0.22 \frac{x_B}{x_A}\right)$
3. $X_{ki,A} = (1 - \zeta) X_{be,A}$
4. $X_{ki,B} = X_{be,B} + 2\zeta X_{be,A}$

V/L egyensúlyi szétválasztó modul számítása:

1. $p_A^\circ = 10^{2.033 - \frac{77.4246}{T_S - 230}}$
2. $p_B^\circ = 10^{1.0044 - \frac{123.14}{T_S - 230}}$
3. Folyadékfázis mólörtjeinek becslése: $x_A, x_B = 1 - x_A$
4. $V_A = \eta_A X_{be,A}$
5. $L_A = (1 - \eta_A) X_{be,A}$
6. $L_B = \frac{x_B}{x_A} L_A$
7. $V_B = X_{be,B} - L_B$
8. $\gamma_A = 10^{\frac{0.176}{\left(1 - \frac{x_A}{x_B}\right)^2}}$
9. $\gamma_B = 10^{\frac{0.176}{\left(1 - \frac{x_B}{x_A}\right)^2}}$
10. $y_A = \frac{V_A}{V_{ki,A} + V_B}$
11. $y_B = 1 - y_A$
12. $\varepsilon = |y_A \gamma_B p_B^\circ x_B - y_B \gamma_A p_A^\circ x_A|$
13. Ha $\varepsilon < \text{kicsi szám}$, akkor ugorj 17-re!
14. $x_A^{(új)} = \frac{L_{ki,A}}{L_{ki,A} + L_{ki,B}} ; x_B^{(új)} = 1 - x_A^{(új)}$
15. $x_A = \text{Új becslés}(x_A, x_A^{(új)}) ; x_B = 1 - x_A$
16. Ugorj vissza 4-re!
17. $p_S = \gamma_A p_A^\circ x_A + \gamma_B p_B^\circ x_B$

Ezután számítjuk a hálózat áramait:

Becslést adunk a (4) visszavezetett (recirkulációs) áram értékeire. Kezdetben legyen $X_{4,A} = 141.64 \text{ kmol/h}$, $X_{4,B} = 95.655 \text{ kmol/h}$.

Az egyesítő modullal számítjuk a (2) áramot. A reaktor modullal számítjuk a (3) áramot. A szétválasztó modullal számítjuk a (4*) módosított áramot és az (5) áramot, valamint a szétválasztó egység nyomását. Eztán ellenőrizzük, hogy a (4) becsült és (4*) számított áramok közel azonosak-e. Ha nem, akkor módosítjuk a (4) áram értékeit, pl. helyettesítjük a számított értékekkel. Csillapítás nélküli közvetlen behelyettesítéssel, 0.05%-os relatív hibahatárral kapott eredményeket mutat az **1.2. Táblázat**. A számítás 9 lépésben konvergált. A szétválasztó egység nyomására 1.072 bar-t kaptunk.

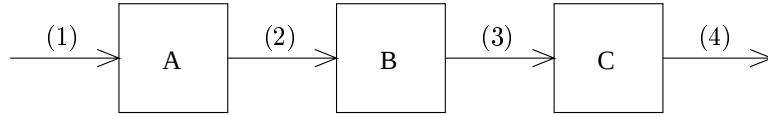
Körök és iterációs áramok

A szekvenciális moduláris szemlélet előnye, hogy ha nincs ciklus a folyamatban, akkor az előlről kezdve azonnal végigszámítható, és (a hálózat szintjén) iterá-

1.2. táblázat. A szekvenciális moduláris számítás eredményei

n	$X_{2,A}$	$X_{2,B}$	$X_{3,A}$	$X_{3,B}$	$X_{4,A}$	$X_{4,B}$	$X_{5,A}$	$X_{5,B}$
0	241.64	95.66	54.33	470.28	53.29	246.53	1.086	233.76
3	161.06	237.76	62.62	434.64	61.36	238.72	1.252	195.92
6	161.67	239.81	63.01	437.13	61.75	240.09	1.260	197.04
9	161.84	240.39	63.12	437.82	61.86	240.47	1.262	197.35

cióra nincs szükség. Például a **1.2 ábrán** mutatott hálózat számítása a műveleti egységek (A), (B), (C) sorrendjében, illetve az áramok (1), (2), (3), (4) sorrendjében végezhető el.



1.2. ábra. Ciklusmentes folyamat

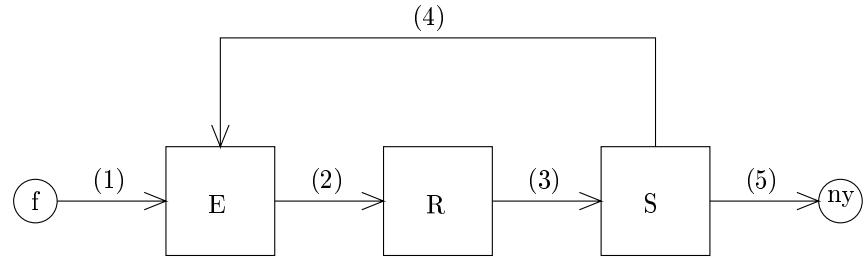
A **1.1 ábra** folyamatát azért nem lehet így számítani, mert az első (E) műveleti egységnek nem minden bejövő árama ismert. Egyszerű hálózatoknál azonnal látható, hol vannak áram-visszavezetések, és mely áramokat kell (vagy lehet) iterációs árammá kijelölni. Bonyolultabb esetekben föl kell deríteni a hálózat ciklusait, és lehetőleg a legkevesebb iterációs áramot kell kijelölni.

A ciklusok felderítéséhez az irányított gráfok matematikai elméletét használhatjuk föl. A technológiai folyamat műveleti egységeit, valamint a bejövő áramok forrásait és a termékek nyelőit *csomópontoknak*, az áramokat pedig a csomópontokat összekötő irányított *éleknek* tekintve irányított gráfot kapunk. Például a **1.1 ábra** folyamatának irányított gráfja lehet az, amit a **1.3 ábra** mutat.

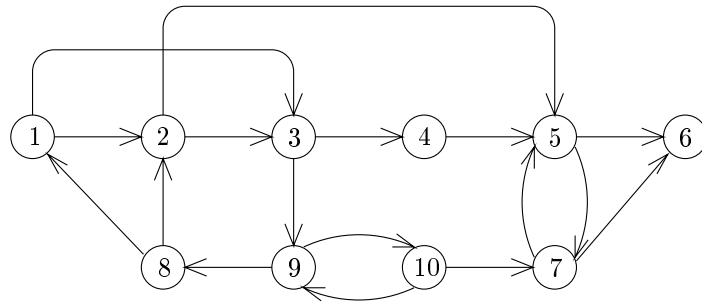
A ciklusok felderítésének egyik lehetséges módja a gráf feszítő fájának felépítése. Fának nevezzük a ciklusmentes gráfot, illetve a ciklus- és megkerülésmentes irányított gráfot. Egy gráf feszítő fája olyan fa-gráf, melynek az eredeti gráf összes csomópontjából és az eredeti gráf éleinek egy részhalmazából áll. Például a **1.4 ábrán** látható irányított gráf egy lehetséges feszítő fáját mutatja a **1.5 ábra**.

A feszítő fa megalkotásához az eredeti gráf egyes éleit el kell hagyni. Az elhagyott élek megkerüléseket és/vagy ciklusokat szakítanak meg. A vizsgált gráf ciklusai: [5,7], [9,10], [2,3,9,8], [2,3,(9,10),8], [1,3,9,8], [1,3,(9,10),8], [1,2,3,9,8], [1,2,3,(9,10),8].

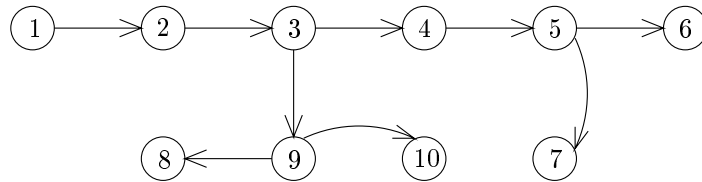
Konvergencia. A ciklusok ismeretében kijelölhetők az iterációs áramok. Jobb híján a lehető legkevesebb iterációs (felújítandó) áramot jelölünk ki, azonban egyál-



1.3. ábra. Mintafolyamat irányított gráfja



1.4. ábra. Bonyolult irányított gráf



1.5. ábra. Bonyolult irányított gráf feszítő fája

talán nem biztos, hogy ezzel a választással kedvező konvergencia-tulajdonságokat kapunk. Előnye csupán az egyszerűbb kezdeti becslés.

Bonyolult műveleti egységeket tartalmazó összetett, ciklusos folyamatok konvergáltatása szekvenciális moduláris modellezéssel nagyon nehéz is lehet. Ennek egyik oka, hogy a nem megfelelő bemenet esetén a bonyolult egységek esetleg ön-

maguk sem konvergálnak, illetve hibás eredményt adnak. Egy másik oka, hogy a ciklusba tartozó egyes összekötő áramok nagyságát a ciklusbeli műveleti egységek műveleti paraméterei megszabják ugyan, de ha a becslés messze van a helyes eredménytől, akkor az illető áram nullához konvergál (ehhez is tartozhat megoldás!), vagy divergál.

1.1.3. Szimultán moduláris szemlélet

A szimultán moduláris szemléletben az egyes modulokhoz lineáris és nemlineáris részmodelleket rendelünk. A lineáris részmodellek a bemenet és a kimenet között lineárisak, a nemlineáris részmodellek pedig a lineáris részmodell együtthatóit számítják.

Egyesítő modul modellje:

Lineáris részmodell:

$$\text{L1. } X_{ki,A} = X_{be1,A} + X_{be2,A}$$

$$\text{L2. } X_{ki,B} = X_{be1,B} + X_{be2,B}$$

Nemlineáris részmodell: Nincs.

Reaktor modul modellje:

Lineáris részmodell:

$$\text{L3. } X_{ki,A} = (1 - \zeta)X_{be,A}$$

$$\text{L4. } X_{ki,B} = X_{be,B} + 2\zeta X_{be,A}$$

Nemlineáris részmodell:

$$1. \quad \zeta = 0.93 \exp \left(-0.76 \frac{p_R}{T_R} - 0.22 \frac{X_{be,B}}{X_{be,A}} \right)$$

Egyensúlyi szétválasztó modul modellje:

Lineáris részmodell:

$$\text{L5. } V_A = \eta_A X_{be,A}$$

$$\text{L6. } L_A = (1 - \eta_A)X_{be,A}$$

$$\text{L7. } V_B = \eta_B X_{be,B}$$

$$\text{L8. } L_B = (1 - \eta_B)X_{be,B}$$

Nemlineáris részmodell:

$$1. \quad p_A^\circ = 10^{\frac{2.033 - \frac{77.4246}{T_S - 230}}{0.176}}$$

$$2. \quad p_B^\circ = 10^{\frac{1.0044 - \frac{123.14}{T_S - 230}}{0.176}}$$

$$3. \quad \text{Folyadékfázis moltörtjeinek becslése: } x_A, x_B = 1 - x_A$$

$$4. \quad \gamma_A = 10^{\frac{0.176}{\left(1 - \frac{x_A}{x_B}\right)^2}}$$

$$5. \quad \gamma_B = 10^{\frac{0.176}{\left(1 - \frac{x_B}{x_A}\right)^2}}$$

6. $\alpha = \frac{\gamma_A p_A^\circ}{\gamma_B p_B^\circ}$
7. $\eta_B = \frac{1}{1 + \alpha \left(\frac{1}{\eta_A} - 1 \right)}$
8. $V_A = \eta_A X_{be,A}$
9. $L_A = (1 - \eta_A) X_{be,A}$
10. $V_B = \eta_B X_{be,B}$
11. $L_B = (1 - \eta_B) X_{be,B}$
12. $y_A = \frac{V_A}{V_A + V_B}$
13. $y_B = 1 - y_A$
14. $\varepsilon = |y_A \gamma_B p_B^\circ x_B - y_B \gamma_A p_A^\circ x_A|$
15. Ha $\varepsilon < \text{kicsi szám}$, akkor ugorj 19-re!
16. $x_A^{(új)} = \frac{L_{ki,A}}{L_{ki,A} + L_{ki,B}} ; x_B^{(új)} = 1 - x_A^{(új)}$
17. $x_A = \text{Új becslés}(x_A, x_A^{(új)}) ; x_B = 1 - x_A$
18. Ugorj vissza 6-ra!
19. $p_S = \gamma_A p_A^\circ x_A + \gamma_B p_B^\circ x_B$
20. A nemlineáris részmodell eredménye a nyomás és az η_B kinyerési tört.

Lineáris hálózatmodell:

A lineáris részmodellek (L1-L8) lineáris egyenleteiből összeállítható a teljes hálózat linearizált modellje:

$$\begin{bmatrix}
 1 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\
 -(1-\zeta) & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 -2\zeta & -1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & -\eta_A & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & -\eta_B & 0 & 1 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & -(1-\eta_A) & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & -(1-\eta_B) & 0 & 0 & 0 & 1
 \end{bmatrix} * \begin{bmatrix} X_{2,A} \\ X_{2,B} \\ X_{3,A} \\ X_{3,B} \\ X_{4,A} \\ X_{4,B} \\ X_{5,A} \\ X_{5,B} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} X_{1,A} \\ X_{1,B} \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

A hálózat számítása:

A szimultán moduláris eljárás matematikai szempontból nézve fokozatos linearizálás. Először becslést adunk az együttthatómátrix határozatlan paramétereire. Legyen ζ becsült értéke 0.7, és legyen η_B becsült értéke 0.5. Ezzel az együttthatómátrix teljesen határozott. Megoldjuk a lineáris egyenletrendszert, és ezzel megkapjuk a komponensáramok első becslését. Eztán a nemlineáris részmodellekkel tetszőleges sorrendben, illetve egymástól függetlenül kiszámítjuk az együtttható-mátrix határozatlan elemeit. A reaktor modul nemlineáris részmodelljével kiszámítjuk ζ -t, a szétválasztó modul nemlineáris részmodelljével kiszámítjuk η_B -t. Ezt a lineáris - nemlineáris számítás-párt addig ismételjük, míg a kapott értékek nem konvergálnak. A számítás eredményét az **1.3. Táblázat** mutatja. A számított nyomás: 1.071 bar.

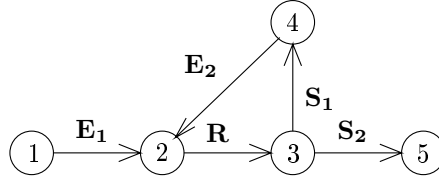
1.3. táblázat. A szimultán moduláris számítás eredményei

n	$X_{2,A}$	$X_{2,B}$	$X_{3,A}$	$X_{3,B}$	$X_{4,A}$	$X_{4,B}$	$X_{5,A}$	$X_{5,B}$
0	141.64	198.30	42.49	396.60	41.64	198.30	0.850	198.30
1	158.95	241.18	60.16	438.77	58.95	241.18	1.203	197.59
2	162.56	240.62	64.26	438.05	62.97	240.62	1.285	197.43
3	161.56	240.61	62.82	438.09	61.56	240.61	1.256	197.48
4	162.00	240.61	63.27	438.08	62.00	240.61	1.256	197.46

Jel-folyam gráfok

A szimultán moduláris szemlélettel kapott lineáris egyenletrendszer együttható-mátrixa tetszőleges alakú lehet, ezért a megoldásnál a teljes együtthatómátrixot szerepeltetni kell a *Gauss*- vagy *Gauss-Jordan*-féle kiküszöbölési eljárásban. A folyamat kapcsolási rendjét kihasználva azonban egyszerűbb kiküszöbölési eljárást is végezhetünk.

Ehhez definiáljuk a folyamat *jel-folyam gráfját*, amit úgy kapunk, hogy a műveleti egységeket mint az áramok állapotainak átalakítóit tekintjük. Ennek megfelelően az áramokat tekintjük csomópontnak, és az átalakításokhoz rendelünk irányított éleket. Az élekhez olyan szorzótényezőket rendelünk, melyekkel az él támpontját megszorozva megkapjuk azt az értéket, amivel az él az általa mutatott csomópont értékéhez hozzájárul.



1.6. ábra. Mintapéllda jel-folyam gráfja

A mintapéllda jel-folyam gráfját a **1.6 ábra** mutatja. Az egyes áramokat (csomópontokat) mátrix értékű szorzótényezők kötik össze, mert az áramok vektor-értékűek. Az egyesítő $\mathbf{E}_1$ és $\mathbf{E}_2$ szorzótényezői 2×2 -es egységmátrixok, a reaktor $\mathbf{R}$ szorzója:

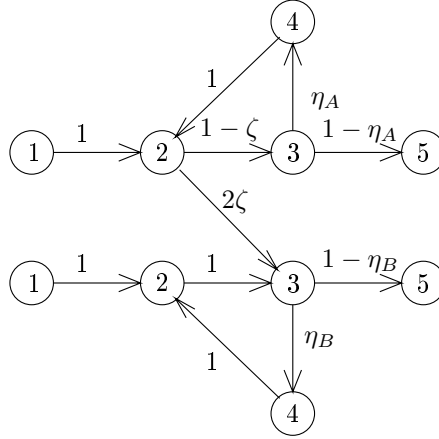
$$\mathbf{R} = \begin{pmatrix} 1 - \zeta & 0 \\ 2\zeta & 1 \end{pmatrix}$$

a szétválasztó egység szorzói

$$\mathbf{S}_1 = \begin{pmatrix} \eta_A & 0 \\ 0 & \eta_B \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{S}_1 = \begin{pmatrix} 1 - \eta_A & 0 \\ 0 & 1 - \eta_B \end{pmatrix}$$

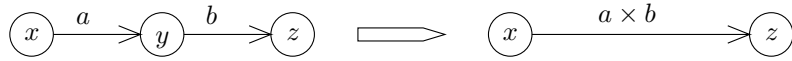
A jel-folyam gráf komponensenként is elkészíthető, ekkor az élekhez skalár szorzókat rendelünk. A mintapélda komponensenkénti jel-folyam gráfját mutatja a **1.7 ábra**.



1.7. ábra. Mintapélda komponensenkénti jel-folyam gráfja

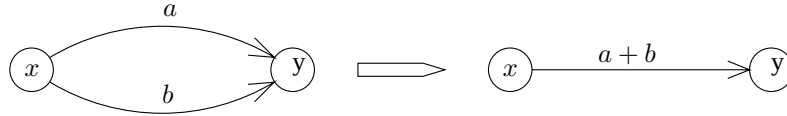
A jel-folyam gráfok olyan ekvivalens átalakításai, melyek a csomópontok és élek számának csökkenésével járnak, a kiküszöbölés lépéseinek feleltethetők meg. Az ekvivalens átalakítások 3 alap-átalakításból építhetők föl:

- 1 **Közbenső csomópont kiküszöbölése.** Ezt a **1.8 ábra** mutatja. Nyilvánvaló, hogy ha $y = ax$ és $z = by$, akkor $z = abx$.



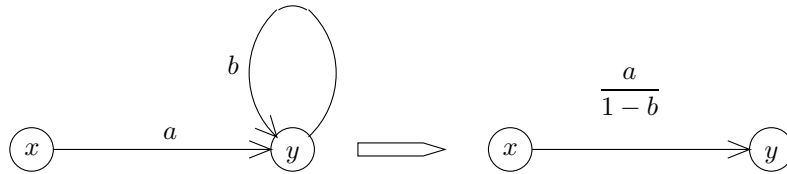
1.8. ábra. Jel-folyam gráf ekvivalens átalakításának 1. szabálya

- 2 **Megkerülő él kiküszöbölése.** Ezt a **1.9 ábra** mutatja. Nyilvánvaló, hogy ha $y = ax + bx$, akkor $z = (a + b)x$.



1.9. ábra. Jel-folyam gráf ekvivalens átalakításának 2. szabálya

3 Hurokél kiküszöbölése. Ezt a **1.10 ábra** mutatja. Ha $y = ax + by$, akkor $y = \frac{a}{1-b}x$. Ennél a szabálynál a vektoros alak esetében ügyelni kell a szorzás sorrendjére is: $\mathbf{y} = (\mathbf{I} - \mathbf{B})^{-1} \mathbf{A} \mathbf{x}$.



1.10. ábra. Jel-folyam gráf ekvivalens átalakításának 3. szabálya

A **1.6. ábra** megoldása ezzel a módszerrel: $\mathbf{X}_2 = (\mathbf{I} - \mathbf{E}_2 \mathbf{S}_1 \mathbf{R})^{-1} \mathbf{E}_1 \mathbf{X}_1$, $\mathbf{X}_3 = \mathbf{R} \mathbf{X}_2$, $\mathbf{X}_4 = \mathbf{S}_1 \mathbf{X}_3$, $\mathbf{X}_5 = \mathbf{S}_2 \mathbf{X}_3$.

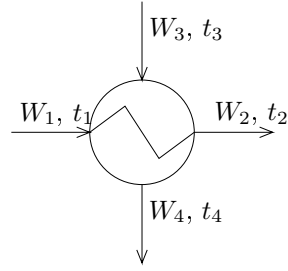
1.2. Tervezési és iterációs változók kijelölése

1.2.1. Tervezési változók

Gyakran előfordul, sőt, tipikus eset, hogy egy műveleti egység modelljében több változó szerepel, mint ahány független korlátozó összefüggés adott a változókra. A korlátozó összefüggések közé nem csak a fizikai modelleket, hanem az egyes változók értékére vagy több változó viszonyára vonatkozó műveleti előírásokat ("specifikációkat") is beleértjük. Például ha előírjuk, hogy a nyomás értéke 5 bar legyen, akkor egy $p = 5$ egyenlőséget adunk meg. Jelöljük a változók számát V -vel, a független egyenletek számát E -vel, akkor a műveleti egységet leíró modell *szabadsági foka* definíció szerint:

$$F = V - E$$

Az egyenletrendszer megoldása általában akkor egyértelmű, ha $F = 0$. Ha $F > 0$, akkor még további F számú változónak is értéket kell adnunk. Ezek az ún. *tervezési változók*.



1.11. ábra. Hőcserélő kapcsolatai

Például az alábbiakban megadjuk egy termékáram előírt lehűtésére szolgáló folyadék-folyadék hőcserélő (**1.11 ábra**) állandósult állapotának egyszerűsített modelljét.

Változók:

1. β a hőcserélő típusa
2. Q hőteljesítmény
3. A hőátadó felület
4. k hőátbocsátási tényező
5. W_1 belépő hidegáram tömegárama
6. W_2 kilépő hidegáram tömegárama
7. W_3 belépő melegáram tömegárama
8. W_4 kilépő melegáram tömegárama
9. t_1 belépő hidegáram hőmérséklete
10. t_2 kilépő hidegáram hőmérséklete
11. t_3 belépő melegáram hőmérséklete
12. t_4 kilépő melegáram hőmérséklete
13. Δt_{ln} logaritmikus átlag-hőfokkülönbség
14. c_m melegáram fajhője
15. c_h hidegáram fajhője

Egyszerűsített modell-egyenletek:

1. $Q = kA\Delta t_{ln}$
2.
$$\Delta t_{ln} = \frac{(t_1 - t_4) - (t_2 - t_3)}{\ln \frac{t_1 - t_4}{t_2 - t_3}}$$
3. $W_1 = W_2$
4. $W_3 = W_4$
5. $Q = W_1 c_m (t_1 - t_2)$
6. $Q = W_3 c_h (t_4 - t_3)$
6. $Q = W_3 c_h (t_4 - t_3)$

$$7. \quad k = k(W_1, W_2, W_3, W_4, t_1, t_2, t_3, t_4, \beta)$$

Elő van írva a következő változók értéke:

$$8. \quad W_1 = \dots$$

$$9. \quad t_1 = \dots$$

$$10. \quad t_2 = \dots$$

$$11. \quad t_3 = \dots$$

$$12. \quad c_m = \dots$$

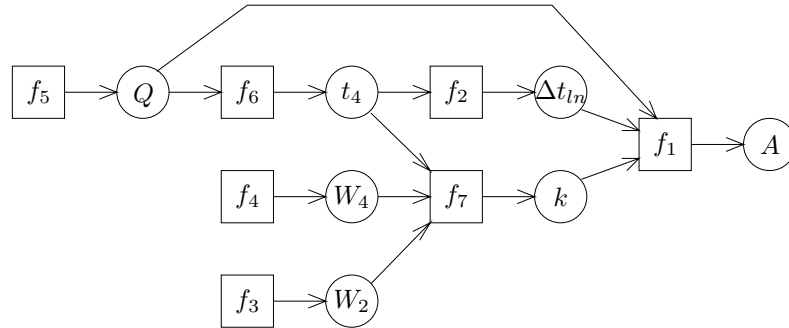
$$13. \quad c_h = \dots$$

A 7 modell-egyenlet és 6 specifikáció együtt 13 korlátozó összefüggést ad, vagyis $E = 13$. A változók száma $V = 15$, tehát a feladat szabadsági foka $F = 15 - 13 = 2$. A nem specifikált változók közül kettőt a tervezőnek kell megadnia. Ilyen tervezési változó elvben bármelyik kettő lehet a nem-specifikált β , Q , A , k , W_2 , W_3 , W_4 , t_4 , Δt_{ln} változók közül.

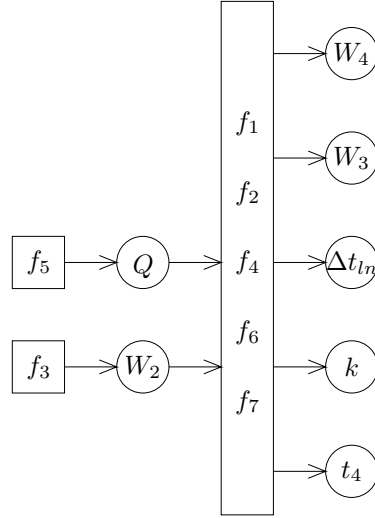
A tervezési változók terhére lehet a műveleti egységet (valamilyen cél szerint) optimalizálni.

Ha nem-folytonos változó is van, akkor célszerű azt tervezési változónak választani, hiszen nem kaphatjuk meg valamilyen számítás eredményeként. A példában ilyen változó a β típus, ami lehet cső-a-csőben hőcserélő, lemezes hőcserélő, csőköteges hőcserélő, utóbbi esetben egy, két, vagy négyjáratú, úszófejes vagy hajlított csöves, stb.

Ha β -t kijelöltük tervezési változónak, akkor még mindig marad egy kijelölendő. Egyáltalán nem mindegy, melyiket jelöljük. Ha választásunk az W_3 hűtővíz tömegáramra esik, akkor a hőcserélő könnyen tervezhető, mert minden további ismeretlen változót egyetlen egyenletből számíthatunk, ha megfelelő sorrendben számítjuk őket. Az alkalmas sorrendet mutatja a **1.12. ábra**. Ha ellenben az A felületet választjuk, akkor csak W_2 és Q számítható egyszerűen, a többi ismeretlent egy ötváltozós egyenletrendszer szimultán megoldásával kell meghatározni (**1.13. ábra**).



1.12. ábra. A hőcserélő ciklusmentes tervezése β és W_3 tervezési változókkal

1.13. ábra. A hőcserélő tervezése β és A tervezési változókkal

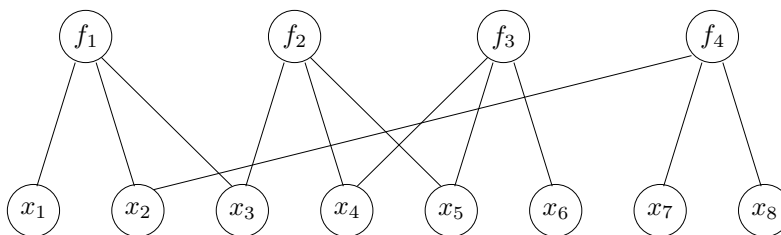
Itt azzal a kérdéssel foglalkozunk, hogyan lehet célszerűen kiválasztani a tervezési változókat.

1.2.2. Tervezési változók kiválasztása és ciklusmentes számítási sorrend kijelölése

Ha minden változó minden egyenletben előfordul, akkor a választástól függetlenül egy E -változós egyenletrendszer kell szimultán megoldani. Az ennél egyszerűbb megoldásokat az teszi lehetővé, hogy nem minden változó fordul elő minden egyenletben. Például vizsgáljuk meg az alábbi egyenletrendszert ($V = 8$, $E = 4$, $F = 4$):

$$\begin{aligned}
 f_1(x_1, x_2, x_3) &= 0 \\
 f_2(x_3, x_4, x_5) &= 0 \\
 f_3(x_4, x_5, x_6) &= 0 \\
 f_4(x_2, x_7, x_8) &= 0
 \end{aligned} \tag{1.1}$$

A változók és az egyenletek *párosíthatók*, aszerint, hogy a változó előfordul-e az egyenletben. Ezt a párosítást vagy *páros gráffal* (**1.14. ábra**), vagy az öt reprezentáló (1.2) *előfordulási mátrix*-szal (vagy *megjelenési mátrix*-szal) jelölhetjük.

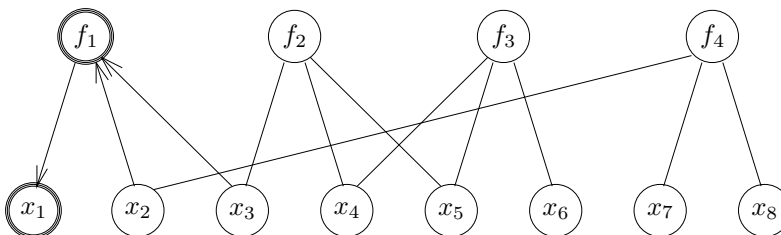


1.14. ábra. A (1.1) egyenletrendszer páros gráfja

	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	x_7	x_8
f_1	1	1	1					
f_2			1	1	1			
f_3				1	1	1		
f_4		1					1	1

(1.2)

Ha az előfordulási mátrix eléggé "üres", akkor érdemes ciklusmentes számítási sorrendet, és az annak megfelelő tervezési változók kijelölését keresni. Ehhez megkeresünk egy olyan változót, amely csak egyetlen egyenlethez tartozik. Ezt a változót ki lehet fejezni ebből az egyetlen egyenletből. Ilyen például x_1 a mi esetünkben. Ehhez az egyenlet többi változóját ismernünk kell. A gráf éleit megfelelően irányítjuk. (**1.15. ábra**).



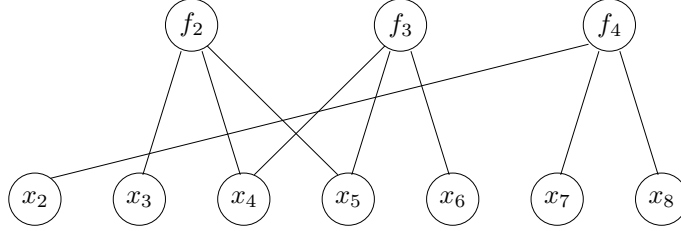
1.15. ábra. Az első egyenlet és változó kijelölése

A hozzárendelési mátrixban ennek az felel meg, hogy olyan változót keresünk, melynek oszlopában egyetlen "1" (azaz "igen") bejegyzés található ((1.3)).

	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	x_7	x_8
f_1	1	1						
f_2			1	1	1			
f_3				1	1	1		
f_4		1					1	1

(1.3)

Ezután töröljük a kijelölt változót és a kijelölt egyenletet ((1.4) és **1.16. ábra**).



1.16. ábra. Az első egyenlet és változó törlése után maradó gráf

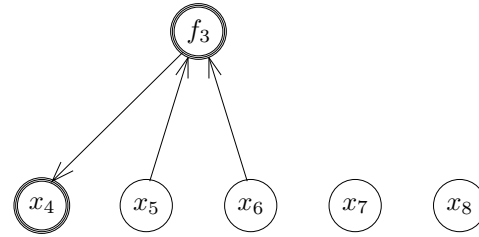
	1.							
	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	x_7	x_8
1.	f_1	1	1	1	1	1	1	1
	f_2	1		1	1	1		
	f_3	1			1	1	1	
	f_4	1	1					1

(1.4)

A megmaradt gráfon vagy a megmaradt mátrixon megismételjük az előző lépést ((1.5) és **1.17. ábra**):

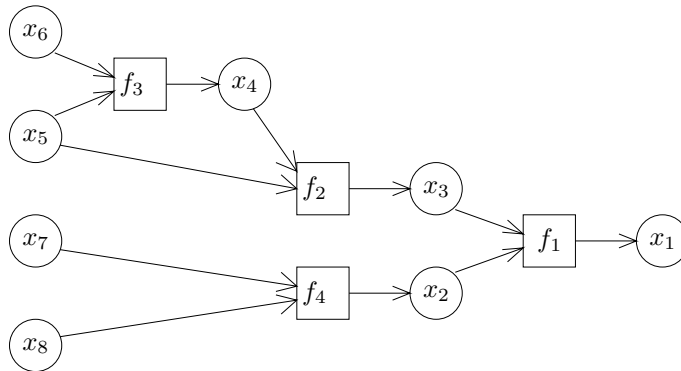
	1.	2.						
	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	x_7	x_8
1.	f_1	1	1	1	1	1	1	1
	f_2	1		1	1	1		
	f_3	1			1	1	1	
2.	f_4	1						1

(1.5)



1.19. ábra. A negyedik lépés

Az eljárás végén megmaradó változókat egyik egyenletből sem számítjuk, tehát azokat választjuk tervezési változóknak: x_5 , x_6 , x_7 , x_8 . Az egyenletek és a belőlük számítandó változók kiválasztásának sorrendje alapján felírhatjuk az alkalmas számítási sorrendet is, ezt mutatja a **1.20. ábra**.



1.20. ábra. A kijelölt ciklusmentes számítási sorrend

Az egyes lépésekben mindig a legelső olyan változót választottuk ki, ami éppen 1 egyenlethez csatlakozott. Ha több ilyen változó van, többféleképpen választhatunk, ennek megfelelően több alkalmas tervezési változó halmaz és több alkalmas számítási sorrend is létezhet.

Előfordulhat, hogy valamelyik lépésben nem találunk olyan változót, ami éppen 1 egyenlethez tartozik. Ekkor vissza kell lépni, és egy korábbi lépésben más, ugyancsak 1 egyenlethez tartozó változót kell kiválasztani, mert lehet, hogy azzal a választással ciklusmentes számítási sorrend érhető el.

1.2.3. Tervezési és iterációs változók kiválasztása

Előfordul, hogy ciklusmentes számítási sorrendet nem lehet meghatározni, mert az előző fejezetben leírt algoritmusban mindig eljutunk egy olyan állapothoz, amiben nincs alkalmasan választható változó. Ha minden változó legalább $1 + k$ ($k > 0$) egyenlethez csatlakozik, és k kicsi szám (lényegesen kisebb, mint ahány egyenlet van), akkor érdemes olyan számítási sorrendet keresni, amiben egyidejűleg csak 1 egyenletet kell megoldani, viszont a teljes egyenletrendszer k változó becslésével és felújításával oldjuk meg.

Legyen a változók száma V , az egyenletek (megkötések) száma E , vagyis a szabadsági fok $F = V - E$. Akkor nem csak F tervezési változót, hanem még k iterációs változót is ki kell jelölni. Ennek alkalmas útja, hogy először elhagyunk k egyenletet, ehhez ciklusmentes számítási sorrendet és $F + k$ tervezési változót jelölünk ki, majd az elhagyott egyenleteket figyelembe az így kapott tervezési változókból jelölünk ki k iterációs változót.

Például vizsgáljuk meg az alábbi előfordulási mátrixszal jellemzett feladatot:

	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6
f_1	1	1				
f_2	1		1	1		
f_3		1	1	1	1	1
f_4				1	1	1

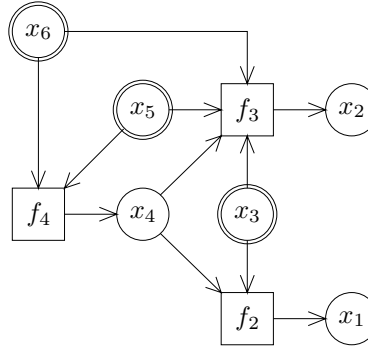
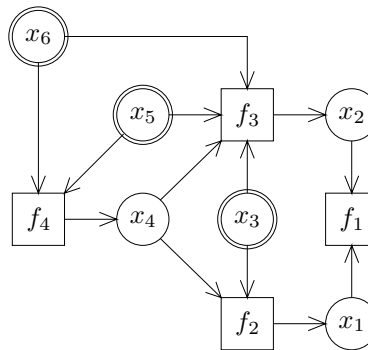
Itt $V = 6$, $E = 4$, $F = 2$. Ciklusmentes számítási sorrend nem határozható meg, és minden változó legalább 2 egyenlethez tartozik, vagyis $k = 1$. Ennek megfelelően elhagyunk egy egyenletet, például a legelsőt:

	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6
f_2	1		1	1		
f_3		1	1	1	1	1
f_4				1	1	1

Egy ciklusmentes számítási sorrendet mutat a **1.21. ábra** az x_3 , x_5 és x_6 tervezési változókkal.

Figyelembe kell venni azonban az ideiglenesen elhagyott f_1 egyenletet is. Ennek kapcsolatait a **1.22. ábra** mutatja.

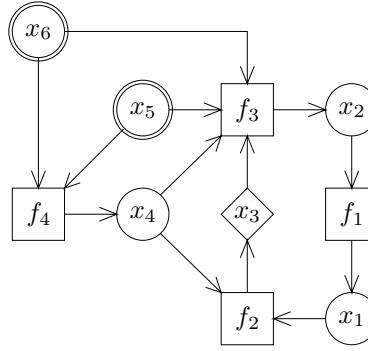
Látható, hogy f_1 mindkét változója bemenő változó, és egyiket sem számítjuk f_1 -ből. Ezért a (találomra kiválasztott) egyik változó kapcsolatát visszafelé irányítjuk. Ekkor viszont a szomszédos egyenletnek nincs kimenő változója, és annak egy másik változóját irányítjuk vissza, stb. Ezt az irányításváltást addig görgetjük, míg egy tervezési változóhoz nem érünk. Egy ilyen állapotot mutat a **1.23. ábra**. Az x_3 változót jelöltük ki felújítandó ("iterációs") változóvá, míg x_5 és x_6 tervezési változók maradtak.

1.21. ábra. Ciklusmentes számítási sorrend f_1 nélkül1.22. ábra. Ciklusmentes számítási sorrend f_1 kapcsolataival

1.3. Szétválasztó oszlopok állandósult állapota

A folyékony fázist tartalmazó, fázisegyensúlyi megoszláson alapuló többfokozatú ellenáramú szétválasztó eljárások, elsősorban a rektifikálás (dúsítás és/vagy kiforrálás), abszorpció, deszorpció és extrakció állandósult állapotának modelljei olyan bonyolultak és nagyméretűek, hogy érdemes külön foglalkozni velük.

A továbbiakban csak az ún. tányéros (v. tálcás) modellekkel foglalkozunk, az anyagátadáson alapuló ún. "nemegyensúlyi" modellek, melyek a komponens-transzport differenciálegyenleteit alkalmazzák, más kezelésmódot igényelnek. (A tányéros modellek is lehetnek "nemegyensúlyi" modellek, amennyiben nemegyensúlyi fokozatokat is kezelnek, azonban ezek akkor is az egyensúlyi modellből indulnak el, és az attól való eltérést valamilyen hatásfokkal fejezik ki.)

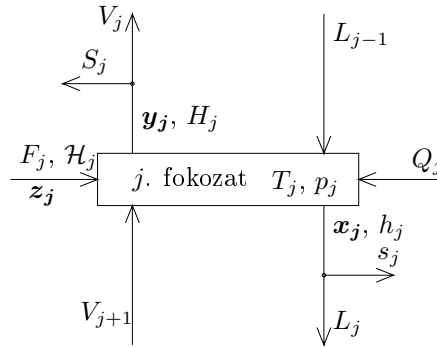


1.23. ábra. Iterációs számítási sorrend az irányok megfordításával

1.3.1. Szétválasztó oszlopok állandósult állapotú modelljei

Az akár elméleti (egyensúlyi), akár gyakorlati (hatásfokot is figyelembe vevő) modellek központi fogalma az egyensúlyi vagy gyakorlati *fokozat*, amit egyszerűen *tányér*-nak is nevezünk. A továbbiakban, ha csak másként nem említjük, mindig elméleti tányérra gondolunk. Az elméleti tányérról felszálló könnyű fázis (pl. pára) termodinamikai egyensúlyban van a róla lecsurgó folyadékkal.

Az egyszerű esetekben egy tányéron csak két fázis tart egyensúlyt. Egyetlen ilyen tányér kapcsolatait és adatait mutatja a **1.24. ábra**.



1.24. ábra. Kétfázisú szétválasztó fokozat adatai

A modellezéskor a tányérokat általában fölülről lefelé számozzuk (míg az iparban gyakorlati okok miatt alulról fölfelé szoktak számozni). A j . tányér nyomása p_j , hőmérséklete T_j , a róla lecsurgó nehéz fázis (folyadék) moláris árama $L_j + s_j$, mólörtvektora $\mathbf{x}_j$, a fölfelé távozó könnyű fázis (gáz, pára, vagy könnyű folyadék-

fázis) moláris árama $V_j + S_j$, moltörtvektora $\mathbf{y}_j$. A tányérról lecsorgó áram fajlagos (moláris) entalpiája h_j , a róla felszálló áram fajlagos (moláris) entalpiája H_j . A tányérról távozó folyadék egy részét s_j *nehézfázis oldaltermék*-ként elvehetjük, így a következő tányérra vagy az oszlop fenekébe már csak L_j áram jut. Ugyanígy lehetséges a könnyű fázisból is S_j *könnyűfázis oldaltermék*-et elvenni, ami után a fölöttes tányérra vagy az oszlop fejébe már csak V_j áram jut.

A j . tányérra fölülről lecsurog az előző tányérról vagy az oszlop fejéből L_{j-1} folyadékáram, és felszáll az alatta levő tányérról vagy a forralóból V_{j+1} könnyűfázis áram, a megfelelő összetételekkel és entalpiákkal.

Bármely j . tányérra érkezik F_j tápáram, melynek összetétel-vektora $\mathbf{z}_j$. A tápáram hőmérséklete és nyomása az állandósult állapot modellezése szempontjából csak annyiban érdekes, amennyiben ezek szerencsés esetben az összetétellel együtt meghatározzák az áram fajlagos entalpiáját. Ezért a táp hőfoka és nyomása helyett egyszerűen annak $\mathcal{H}_j$ fajlagos entalpiáját adjuk meg.

A tányérra a bejövő áramokkal hozott entalpiát kiegészítheti a tányér Q_j fűtése. (Negatív Q érték a tányér hűtését jelenti.)

Ha az oszlopban C komponens áramlik, akkor e modellben bármely tányért $3C + 9$ skalár változó ír le. (A fölülről és alulról érkező áramok adatai nem a j ., hanem a $j - 1$. és a $j + 1$. tányér adatai.)

Az állandósult állapot modellje 4 fő egyenletcsoportból (az ún. MESH-egyenletekből) és további, ún. kiegészítő egyenletcsoportokból áll. Ezek N fokozat esetén a következők:

MESH-egyenletek. A tányéronként felírt komponens- (anyag-) mérlegek, egyensúlyi összefüggések, moltörtösszegzések és entalpiamérlegek angol kezdőbetűiből képződik a "MESH" betűszó.

("M"): A tányéronkénti komponensmérlegek

$$\begin{aligned} L_{j-1}x_{i,j-1} + V_{j+1}y_{i,j+1} + F_jz_{i,j} \\ - (L_j + s_j)x_{i,j} - (V_j + S_j)y_{i,j} = 0 \quad (i = 1 \dots C; \quad j = 1 \dots N) \end{aligned} \quad (1.6)$$

amiket az oszlop végein ($j = 1$ és $j = N$) megfelelően módosítani kell ha nincs 0. áram és/vagy nincs $N + 1$. áram.

("E"): Az egyensúlyi összefüggések jelzés-szerű felírása a $K_{i,j}$ egyensúlyi arányokkal

$$y_{i,j} = K_{i,j}x_{i,j} \quad (i = 1 \dots C; \quad j = 1 \dots N) \quad (1.7)$$

("S"): A moltört-összegzési (szummázási) egyenletek mindkét fázisra (azaz S_x és S_y egyenletek)

$$-1 + \sum_{i=1}^C x_{i,j} = 0 \quad (j = 1 \dots N) \quad (1.8)$$

$$-1 + \sum_{i=1}^C y_{i,j} = 0 \quad (j = 1 \dots N) \quad (1.9)$$

("H"): A tányéronkénti entalpiamérlegek

$$\begin{aligned} L_{j-1}h_{j-1} + V_{j+1}H_{j+1} + F_j\mathcal{H}_j + Q_j \\ - (L_j + s_j)h_j - (V_j + S_j)H_j = 0 \quad (j = 1 \dots N) \end{aligned} \quad (1.10)$$

Teljes anyagmérleg. Tányéronkénti teljes anyagmérleg is felírható:

$$L_{j-1} + V_{j+1} + F_j - (L_j + s_j) - (V_j + S_j) = 0 \quad (j = 1 \dots N) \quad (1.11)$$

azonban ez már nem független az eddigiektől. Ha ezt használjuk, akkor vagy az S_x , vagy az S_y egyenleteket, vagy az egyik komponensre vonatkozó $\mathbf{M}$ egyenleteket el kell hagyni.

Kiegészítő egyenletek. Ezek elsősorban a $K_{i,j}$ egyensúlyi arányokat adják meg a nyomás, a hőmérséklet, és az összetételek függvényében, a 2. fejezet szerint,

$$K_{i,j} = K(T_j, p_j, \mathbf{x}_j, \mathbf{y}_j, i) \quad (i = 1 \dots C; \quad j = 1 \dots N) \quad (1.12)$$

és az egyensúlyi fázisok entalpiáit szolgáltatják:

$$h_j = h(T_j, p_j, \mathbf{x}_j) \quad (j = 1 \dots N) \quad (1.13)$$

$$H_j = H(T_j, p_j, \mathbf{y}_j) \quad (j = 1 \dots N) \quad (1.14)$$

Megadhatók azonban további egyenletek is.

A tányéronkénti változók száma a $K_{i,j}$ egyensúlyi arányokkal együtt $4C + 9$, összesen tehát $N(4C + 9)$, az egyenletek száma pedig $N(3C + 5)$, tehát az egyenletrendszer szabadsági foka $N(C + 4)$.

Ha nem adunk meg összefüggést a tányéronkénti nyomásesés függésére az oszlop áramaitól (mint ahogy a most felírt egyenletek között sem szerepel ilyen), akkor rögzíteni kell az egyes tányérok p_j nyomását (N tervezési változó). Általában ismert az összes F_j tápáram, azok $\mathbf{z}_j$ összetétele és $\mathcal{H}_j$ entalpiája, ami együtt $N(C + 2)$ adat. További tervezési adatok az egyes Q_j fűtések (N) adat. Ezek az adatok együtt $N(C + 4)$ megkötést jelentenek. Ezeket is figyelembe véve az egyenletrendszer maradék szabadsági foka 0, vagyis az egyenletrendszer (szerencsés esetben) határozott.

A gyakorlatban általában csak 1 vagy csak néhány tápáram, és 0 vagy csak néhány közbenső fűtés-hűtés szerepel. Az oszlop végein a kondenzátorban elvont hőt és/vagy a forralóban közölt hőt desztilláció esetében legtöbbször anyagmenyiségekkel és arányokkal, pl. a desztillátumárammal (D) és a refluxaránnal (R) adjuk meg. Az egyenletek ekkor megfelelően módosulnak.

Az egyes számítási módszerek különféleképpen írják elő a változók felosztását tervezési és számított változókra, és az egyenletek konkrét alakja is módosul ennek megfelelően.

Előfordulhat, hogy egy-egy tányéron három fázis egyensúlya alakul ki, ha pl. azeotrop desztilláció esetén két egyensúlyi folyadékfázis képződik. Ekkor a tányérmodellt és az egyenletrendszert is megfelelően módosítani kell.

1.3.2. Tridiagonális együttthatómátrixú lineáris részrendszerek

A (1.6) $\mathbf{M}$ egyenletek a moltörtekben és a (1.10) $\mathbf{H}$ egyenletek az anyagáramokban olyan lineáris egyenletrendszereket alkotnak, melyek egyenleteiben mindig legfeljebb 3 szomszédos tényér vonatkozó ismeretlenjei szerepelnek. A j . egyenletben szerepelnek a $j - 1$., j . és a $j + 1$. tényér adatai. A nemlineáris egyenletek ideiglenes linearizálásakor is ilyen tridiagonális együttthatómátrixú egyenletrendszerhez jutunk.

Ez azért érdekes, mert ezeket a rész-egyenletrendszereket könnyen és gyorsan megoldhatjuk. Jelöljük az egyenletrendszert az alábbi módon:

$$\begin{bmatrix} b_1 & c_1 & & & \\ a_2 & b_2 & c_2 & & \\ & \ddots & \ddots & \ddots & \\ & & a_j & b_j & c_j \\ & & & \ddots & \ddots & \ddots \\ & & & & a_{N-1} & b_{N-1} & c_{N-1} \\ & & & & & a_N & b_N \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_j \\ \vdots \\ x_{N-1} \\ x_N \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} d_1 \\ d_2 \\ \vdots \\ d_j \\ \vdots \\ d_{N-1} \\ d_N \end{bmatrix}$$

akkor az egyenletrendszer a Gauss-féle kiküszöbölési eljárással bidiagonális alakúvá transzformálható:

$$\begin{bmatrix} 1 & g_1 & & & \\ & 1 & g_2 & & \\ & & \ddots & \ddots & \\ & & & 1 & g_j \\ & & & & \ddots & \ddots \\ & & & & & 1 & g_{N-1} \\ & & & & & & 1 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_j \\ \vdots \\ x_{N-1} \\ x_N \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} u_1 \\ u_2 \\ \vdots \\ u_j \\ \vdots \\ u_{N-1} \\ u_N \end{bmatrix}$$

Ez utóbbi egyenletrendszerből viszont azonnal kifejezhetők az x_j ismeretlenek. A megoldáshoz helyet kell foglalni a g_j és az u_j segédváltozóknak, majd ezeket, illetve

végül az x_j ismeretleneket az alábbi sorrendben közvetlenül kiszámíthatjuk:

$$g_1 = \frac{c_1}{b_1}$$

$$u_1 = \frac{d_1}{b_1}$$

$$g_j = \frac{c_j}{b_j - a_j g_{j-1}} \quad (j = 2, \dots, N-1)$$

$$u_j = \frac{d_j - a_j u_{j-1}}{b_j - a_j g_{j-1}} \quad (j = 2, \dots, N)$$

$$x_N = u_N$$

$$x_j = u_j - g_j x_{j+1} \quad (j = N-1, \dots, 1)$$

1.3.3. Kezdeti becslések

Akármilyen eljárást használjuk is, az ismeretlen változók értékét becsülni kell a számítás elkerüléséhez. Sokszor nincs előzetes ismeretünk e változók valószínű értékeiről, és ekkor is el kell kezdeni a fokozatos közelítő számítást valamilyen kezdeti értékről. Ilyenkor az alábbi egyszerűsítő feltételezésekkel élhetünk, melyeket desztillálás esetére adunk meg. Abszorpció, deszorpció és extrakció esetében analog eljárás alkalmazható.

Hőmérséklet. A kívánt termékösszetételek ismeretében becsülhetők az oszlop végein és az oldalmerkéknél is a forráspontok (vagy pára termék esetén a harmatpontok), majd legegyszerűbben oszlopszakaszonként lineáris hőfokprofil becsülhetünk.

Megoszlási hányadosok. Ha szükség van a egyensúlyi "állandók" becslésére, akkor azokat csak a hőmérséklet függvényének tekintjük (ideális elegy közelítés), vagy csak (szakaszonként) állandó relatív illékonyságot adunk meg.

Összetételek. Az a termék-tisztasági előírások miatt általában ismerjük a főbb komponensek várható moltörtjeit a termék-áramokban. A táplálási tényezőkon az összetétel a tápösszetétel közelében várható, az egyes oszlopszakaszokban pedig legegyszerűbben a tányérszám függvényében lineáris összetétel-profil becsülhetünk. Ha ezek a becslések – mint legtöbbször – a folyadékösszetételre vonatkoznak, és a páramoltörteket is becsülni kell (desztillálás esetén), akkor legegyszerűbb az $\alpha_i \equiv \alpha_{i,*}$ állandó relatív illékonyságok használata:

$$y_{i,j} = \frac{\alpha_i x_{i,j}}{\sum_{k=1}^C \alpha_k x_{k,j}}$$

Erősen nemideális folyadékkegely esetében szakaszonként állandó relatív illékonyságokkal lehet számolni.

Belső anyagáramok. Desztillálás esetében általában tervezési változó a desztillátum D molárama és az R refluxarány, ahonnan meghatározhatók az oszlop fejében kialakuló áramok:

$$L_0 = RD$$

$$V_1 = (R + 1)D$$

A többi anyagáram az *állandó moláris túlfolyás* feltételezésével becsülhető, a moláramokat oszlopszakaszonként állandónak tekintve:

$$L_j = L_{j-1} + q_j F_j - s_j \quad (j = 2, \dots, N)$$

$$V_{j+1} = L_j + s_j + V_j + S_j - L_{j-1} - F_j \quad (j = 1, \dots, N - 1)$$

ahol q_j a j . tápáram becsült folyadékhányada a táplálási tányér hőmérsékletén és nyomásán. Ez a folyadékhányad nullánál kisebb vagy 1-nél nagyobb is lehet, ha a táplálási entalpia ismeretében becsült állapot túlhevített pára vagy forrpont alá hűtött folyadék, mert ez a belső áramok elforralásával vagy visszakondenzálásával jár együtt.

1.3.4. Szimultán (globális) számítási eljárások

Az úgynevezett *szimultán* vagy *globális* számítási eljárások a szekvenciális (dekompozíciós) eljárásokkal szembeállítva kapták összefoglaló nevüket. Közös bennük, hogy az egyenletrendszert fokozatos linearizálással, *Newton*-eljárással oldják meg, vagyis valóban, a teljes egyenletrendszert "egyidejűleg" kezelik. Azért tettük mégis zárójelbe az "egyidejűleg" ("szimultán") szót, mert a hatékonyság növelése céljából kihasználják az egyenletek speciális alakját.

Ha megadjuk azokat a tervezési változókat vagy az azokra vonatkozó, egyenlőség-típusú megkötéseket, amiket a 1.3.1. *alfejezetben* ismertettünk, akkor is még ismeretlen és meghatározandó a T_j , L_j , V_j , h_j , H_j , $x_{i,j}$, $y_{i,j}$, $K_{i,j}$ ($i=1, 2, \dots, C$) ($j=1, 2, \dots, N$) változók értéke, azaz $N(3C + 5)$ változó, vagyis épp annyi, ahány egyenlet van. Ez nagyon nagy szám lehet. Például $C = 5$ és $N = 70$ esetében (ami szokványos, mérsékelt méretű számítási feladat) ez egy 1400-változós egyenletrendszert jelent. Ennek mérete jelentősen csökkenthető, ha a kiegészítő egyenleteket függvényeknek tekintjük, és a MESH egyenletekbe helyettesítjük. Ekkor a független változók száma $N(2C + 3)$ -ra csökken ($x_{i,j}$, $y_{i,j}$, T_j , L_j , V_j).

Még ez is nagyon nagy méret, példánkban 910×910 . Még ha a *Jacobi*-mátrix elemeinek túlnyomó többsége nulla is, nagyon sok parciális deriváltat kell így felhasználni, melyek többsége nagyon nehezen és csak nagy bizonytalansággal számítható. Például az egyensúlyi hőmérséklet összetétel-függése nem explicit függvényként ismert, hanem a hőfokot az 2. *fejezet* buborék- vagy harmatpontszámító rutinjaival

állítjuk elő, ráadásul bonyolult fugacitási és aktivitási együtttható modellek felhasználásával.

A számításigény csökkenthető egyes változócsoporthoz kifejezésével és behelyettesítésével, ami csökkenti a független változók számát. További könnyítést jelenthet, ha a sok parciális derivált számításának elkerüléséhez bizonyos (ideiglenes) elhanyagolásokat alkalmazunk, melyek következtében az egyes *Newton*-lépésekben nem a valódi *Jacobi*-mátrixszal számolunk. Például az egyensúlyi arány

$$K_{i,j} = \frac{\gamma_{i,j}(T_j, \mathbf{x}_j) x_{i,j} p_i^\circ(T_j)}{p_j}$$

hőfok szerinti parciális deriváltjának számításánál elhanyagoljuk $\gamma_{i,j}$ hőfokfüggését, vagyis

$$\frac{\partial K_{i,j}}{\partial T_j} \approx \frac{\gamma_{i,j}}{p_j} \left(\frac{dp_i^\circ}{dT_j} \right)_{T_j}$$

Ugyancsak könnyítést jelenthet, ha a *Newton*-iteráció nem minden lépésében számítjuk újra a *Jacobi*-mátrixot, hanem azt több, egymást követő lépésben változatlan értékkel használjuk föl.

A két legismertebb eljárásnak is csak a vázlatát ismertetjük.

Naphtaly-Sandholm-féle számítás

Ez a legáltalánosabb, és legszélesebb körben használható eljárás (először *Naphtaly* és *Sandholm* ismertette 1971-ben). Nagy számításigényű, sikere erősen függ a kezdeti becsléstől, viszont a megoldás közelében gyorsan konvergál.

A módszer a moltörtek helyett független változóknak tekinti az

$$l_{i,j} = L_j x_{i,j}$$

$$v_{i,j} = V_j y_{i,j}$$

folyadék- és pára-komponensáramokat, a moltört-összegző S_x, S_y egyenleteket helyett pedig az

$$L_j = \sum_{i=1}^C l_{i,j}$$

$$V_j = \sum_{i=1}^C v_{i,j}$$

és az

$$x_{i,j} = \frac{l_{i,j}}{L_j}$$

$$y_{i,j} = \frac{v_{i,j}}{V_j}$$

kifejezéseket a többi egyenletbe helyettesítve csökkenti a feladat méretét. Ezzel az $\mathbf{M}$, $\mathbf{E}$ és $\mathbf{H}$ egyenletek alakja:

$$l_{i,j-1} + v_{i,j+1} + F_j z_{i,j} - \left(1 + \frac{s_j}{\sum_{k=1}^C l_{k,j}}\right) l_{i,j} - \left(1 + \frac{S_j}{\sum_{k=1}^C v_{k,j}}\right) v_{i,j} = 0 \quad (\mathbf{M}_{i,j})$$

$$v_{i,j} \sum_{k=1}^C l_{k,j} - K_{i,j} l_{i,j} \sum_{k=1}^C v_{k,j} = 0 \quad (\mathbf{E}_{i,j})$$

$$h_{j-1} \sum_{i=1}^C l_{i,j-1} + H_{j+1} \sum_{i=1}^C v_{i,j+1} + \mathcal{H}_j F_j + Q_j - h_j \left(s_j + \sum_{i=1}^C l_{i,j}\right) - H_j \left(S_j + \sum_{i=1}^C v_{i,j}\right) = 0 \quad (\mathbf{H}_j)$$

Ha a kiegészítő egyenletekkel számolandó $K_{i,j}$, h_j és H_j változókat a megfelelő függvényekkel helyettesítjük, akkor csak a fenti $N(2C+1)$ egyenletet kell megoldani ugyanennyi független változóval, melyek: $l_{i,j}$, $v_{i,j}$ és T_j . A deriváltak száma így is nagyon nagy, benne az entalpiafüggvények és az egyensúlyi arányok deriváltjaival, a láncszabály szerint, vagyis a moltörtek és a hőmérséklet szerinti deriváltak továbbra is szükségesek.

A módszer tovább egyszerűsíthető állandó moláris túlfolyás (pontosabban állandó L_j és V_j) feltételezésével, amivel a v_j változók is kiküszöbölhetők. Ezzel a *Jacobi*-mátrix tridiagonális hipermátrix-szá alakul, ami viszonylag könnyen kezelhető. Az állandó moláris túlfolyás sokszor jó közelítés, még erősen nemideális elegyek esetében is.

Ishi-Otto-féle számítás

Az először (1973)-ban *Ishi* és *Otto* által közölt eljárás az $x_{i,j}$, T_j és a V_j változókat tekinti függetlennek. A pára-moltörteket az (1.7)-beli egyensúlyi arányokkal veszi figyelembe, a folyadékáramokat pedig a teljes anyagmérleggel fejezi ki:

$$L_j = V_{j+1} - V_1 + \sum_{k=1}^j (F_k - s_k - S_k) \quad (*)$$

majd az $\mathbf{M}$, $\mathbf{S}$ és $\mathbf{H}$ egyenletek (1.6), (1.8) és (1.10) alakjába helyettesíti a (1.7) és (*) kifejezéseket. Ezzel a független változók száma $N(C+2)$ -re csökken.

A $K_{i,j}$ egyensúlyi arányoknak csak a T_j hőfok és $x_{i,j}$ azonos komponens szerinti parciális deriváltjait, a h_j és a H_j entalpiáknak pedig csak a T_j hőfok szerinti parciális deriváltjait számítja, a többi parciális deriváltat elhanyagolja. Az így kapott közelítő *Jacobi*-mátrix speciális alakú. A *Newton*-lépés $\Delta x_{i,j}$, ΔT_j és ΔV_j eltérésekre felírt lineáris egyenletrendszerében szerepelnek a legutolsó közelítése $\mathbb{M}_{i,j}$, $\mathbb{S}_j$ és $\mathbb{H}_j$ maradékai is, ezek közül a $\mathbb{S}_j$ maradékokra felírt egyenletcsoport alakja a legegyszerűbb:

$$\sum_{i=1}^C \Delta x_{i,j} = -\mathbb{S}_j$$

A komponensmérlegekből származó egyenletek a komponensek szerint csoportosíthatók, és alakjuk:

$$\begin{aligned}
 & \begin{bmatrix} * & * & & & \\ * & * & * & & \\ & \ddots & \ddots & \ddots & \\ & & * & * & * \\ & & & \ddots & \ddots & \ddots \\ & & & & * & * & * \\ & & & & & * & * \\ & & & & & & * & * \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \Delta x_{i,1} \\ \Delta x_{i,2} \\ \vdots \\ \Delta x_{i,j} \\ \vdots \\ \Delta x_{i,N-1} \\ \Delta x_{i,N} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} * & * & & & \\ & * & * & & \\ & & \ddots & \ddots & \\ & & & * & * \\ & & & & \ddots & \ddots & \\ & & & & & * & * \\ & & & & & & * & * \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \Delta T_1 \\ \Delta T_2 \\ \vdots \\ \Delta T_j \\ \vdots \\ \Delta T_{N-1} \\ \Delta T_N \end{bmatrix} \\
 & + \begin{bmatrix} * & * & & & \\ * & * & * & & \\ & * & \ddots & \ddots & \\ & * & & * & * \\ & * & & & \ddots & \ddots \\ & * & & & & * & * \\ & * & & & & & * & * \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \Delta V_1 \\ \Delta V_2 \\ \vdots \\ \Delta V_j \\ \vdots \\ \Delta V_{N-1} \\ \Delta V_N \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} \mathbb{M}_{i,1} \\ \mathbb{M}_{i,2} \\ \vdots \\ \mathbb{M}_{i,j} \\ \vdots \\ \mathbb{M}_{i,N-1} \\ \mathbb{M}_{i,N} \end{bmatrix} \quad (i = 1, 2, \dots, C)
 \end{aligned}$$

Az entalpiamérlegekből származó egyenletek alakja:

$$\begin{bmatrix} * & * & & & \\ * & * & * & & \\ & \ddots & \ddots & \ddots & \\ & & * & * & * \\ & & & \ddots & \ddots & \ddots \\ & & & & * & * & * \\ & & & & & * & * \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta T_1 \\ \Delta T_2 \\ \vdots \\ \Delta T_j \\ \vdots \\ \Delta T_{N-1} \\ \Delta T_N \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} * & * & & & \\ * & * & * & & \\ & * & \ddots & \ddots & \\ & * & & * & * \\ & * & & & \ddots & \ddots \\ & * & & & & * & * \\ & * & & & & & * \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta V_1 \\ \Delta V_2 \\ \vdots \\ \Delta V_j \\ \vdots \\ \Delta V_{N-1} \\ \Delta V_N \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} \mathbb{H}_{i,1} \\ \mathbb{H}_{i,2} \\ \vdots \\ \mathbb{H}_{i,j} \\ \vdots \\ \mathbb{H}_{i,N-1} \\ \mathbb{H}_{i,N} \end{bmatrix}$$

Ez olyan, speciális alak, amiből először a $\Delta x_{i,j}$ változók kiküszöbölhetők, majd az úgy kapott $2N$ méretű lineáris egyenletrendszer *viszonylag* könnyen megoldható.

1.3.5. Szekvenciális (dekompozíciós) számítási eljárások

A szekvenciális eljárások 1.2. *alfejezetben* kapott számítási eljárásokhoz hasonlóan felújítandó iterációs változókat jelölnek ki, és csak azokat újítják föl egy-egy ciklusban, mert a többi változót alkalmas sorrendben ki lehet számítani a felújított változó becslött értékének ismeretében.

A desztilláció számításához a BP, az abszorpció és a kiforrálás számításához az SR, az extrakciós számításokhoz az ISR módszereket érdemes használni.

Az egyes módszerek nem csak a tervezési és iterációs változók kijelölésében, hanem a becslési és felújítási módszerekben is különböznek. A legfontosabb eljárások alapváltozatait vázoljuk, melyeknek még számos javított változata ismert.

BP-számítás

A (lehetőleg közeli forráspontú komponenseket szétválasztó) desztillációs oszlop számítására szolgáló BP eljárás két, egymásba ágyazott ciklusból áll. A külső ciklusban az oszlop belső moláramai (L_j , V_j), a belső ciklusban a T_j hőmérsékletek a becsülendő és felújítandó változók. A belső ciklusban a hőmérsékletek felújítása *tányéronként* külön-külön, az összetételek ismeretében **buborékpont**-számítással történik, az eljárás innen kapta a nevét. A buborékpont-számítás eredményeképp kapjuk a $K_{i,j}$ egyensúlyi arányokat is, amik ismeretében a külső ciklusban a komponensmérlegekből számítjuk az összetételeket, azokból a fajlagos entalpiákat, innen a kondenzálási és forralási igényeket, és végül ezekből a hőmérleggel és az anyagmérleggel felújítjuk a moláramokat.

Az eljárás bloksémáját a **1.25. ábra** mutatja. A $K_{i,j}$ egyensúlyi arányok becslésére azért van szükség, mert ezek szerepelnek a komponensmérlegekben. A komponensmérlegekből egy-egy i komponensnek minden j tányéron levő moltipörtjét kapjuk (adott i , kapjuk: $x_{i,1}, x_{i,2}, \dots, x_{i,j}, \dots, x_{i,N}$), vagyis egy-egy tányér moltipörtjeit C különböző számítás adja. Mindaddig, amíg az állandósult állapot adatait el nem értük, az így kapott moltipörtök összege egy-egy tányéron nem 1. A buborékpont-számításhoz és az entalpiaszámításhoz azonban olyan folyadékmoltipörtökre van szükség, amik összege valóban 1, és ezért iktatjuk be a normalizálást (S_x egyenletek):

$$x_{i,j}^{\text{normalizált}} = \frac{x_{i,j}}{\sum_{k=1}^C x_{k,j}} \quad (j = 1, 2, \dots, N)$$

A buborékpont-számításokat tányéronként, egymástól függetlenül végezzük. Az egyes buborékpont-számítások eredményeként a kapott $y_{i,j}$ moltipörtök összege 1, vagyis itt használjuk föl az S_y egyenleteket.

D és R ismeretében rögzített V_1 és a refluxáram L_0 értéke. A (1.11) teljes anyagmérleg és a (1.10) hőmérleg kombinálásával a V_{j+1} és L_j ($j=1, 2, \dots, N-1$) moláramokat váltakozva sorban lehet számítani:

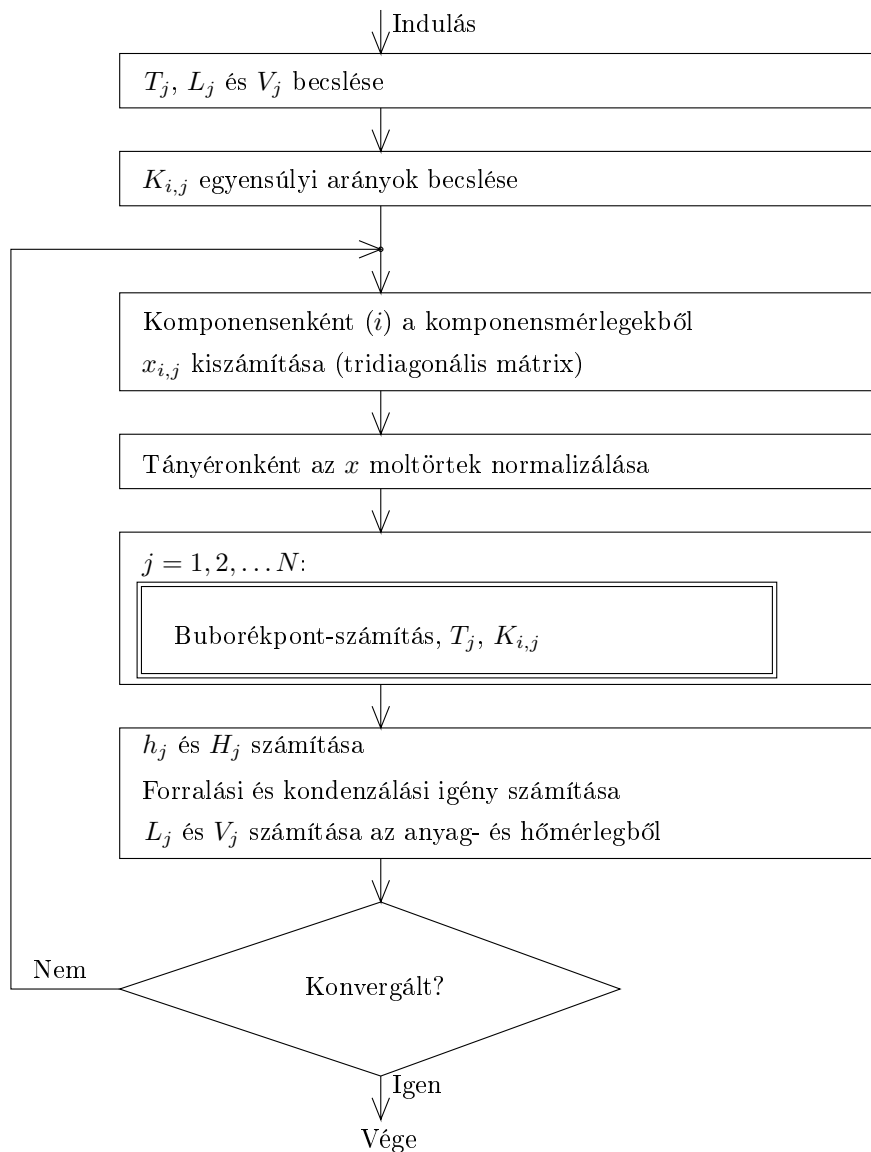
$$V_{j+1} = L_j + s_j + V_j + S_j - F_j - L_{j-1}$$

$$L_j = \frac{(H_{j+1} - h_{j-1})L_{j-1} + (H_{j+1} - \mathcal{H}_j)F_j - (H_{j+1} - h_j)s_j - (H_{j+1} - H_j)(V_j + S_j)}{H_{j+1} - h_j}$$

(Az N . tányér a forraló).

A BP-számítás kezdetben viszonylag gyors, de a megoldás közelében a konvergencia lassul, és rendszerint vagy nagyon lassú, vagy oscillál. Számos megoldási javaslat született a konvergencia javítására, melyek egyes esetekben valóban javítanak, de a módszer általános jellegét nem változtatják meg.

A BP számításnál az összes termék moláramát meg kell adni, nincs mód adott moltipörthöz keresni a termékmennyiséget. Ugyanígy, vagy refluxarányt (és esetleg



1.25. ábra. BP eljárás vázlata

reflux aláhűtést), vagy kondenzálási hőteljesítményt meg kell adni (esetleg ezek helyett visszaforralási arányt vagy forralási hőteljesítményt).

A BP számítás belső ciklusában a hőmérséklet nagyon érzékeny a folyadék-összetétel változásaira, ezért távoli forráspontú komponensek jelenléte esetén (ami előfordul abszorber, deszorber, kiforráló oszlopoknál) nem konvergál, hanem oszcillálásra hajlamos.

SR-számítás

Széles forráspont-tartományú elegyek szétválasztása, abszorpció és kiforrálás számításakor alkalmas eljárás az SR-módszer, ami a hőmérsékleteket az entalpiamérleg alapján újítja föl, és az összegzési egyenleteket a folyadék moláramok felújítására használja.

Az eljárás bloksémáját a **1.25. ábra** mutatja. A folyadék-moltörtek számítása után azokat *normalizálás nélkül* az L_j moláramok felújítására használjuk föl:

$$L_j^{\text{új}} = L_j \sum_{i=1}^C x_{i,j}$$

Innen kapta a módszer a nevét, mert az $L_j x_{i,j}$ szorzatok a komponens moláramok, és ezek összegét számítjuk ("sum of rates"). A V_j moláramokat a teljes anyagmérlegből fejezzük ki:

$$V_{j+1} = L_j + s_j + V_j + S_j - F_j - L_{j-1}$$

A páramoltörtek számításához felhasználjuk $K_{i,j}$ becsült értékét, de a számítást már *normalizált* x moltörtekkel végezzük el, és utána az y moltörteket is normalizáljuk, mert erre szükség van az entalpiák és a $K_{i,j}$ arányok újraszámításához.

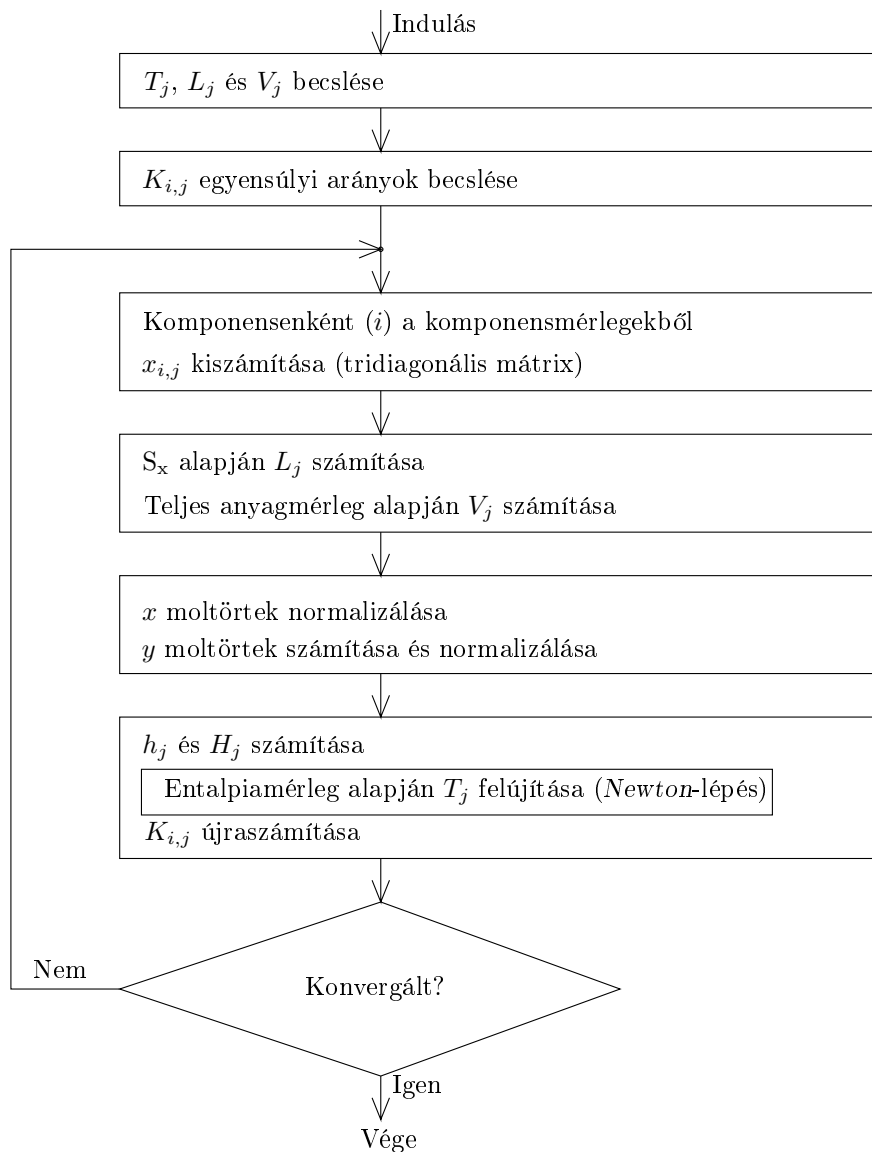
A belső ciklusban a hőmérsékleteket elvben *Newton*-iterációval újítjuk föl az entalpiamérleg alapján. A gyakorlatban egyetlen *Newton*-lépést végzünk, és az így módosított hőmérsékletekkel a külső ciklust folytatjuk. Mivel a hőmérlegben a szomszédos tényérok összetételéhez és hőmérsékletéhez tartozó entalpiák szerepelnek, tridiagonális *Jacobi*-mátrixot kapunk, így a számítás nagyon egyszerű (eltekintve az entalpiák hőfok szerinti parciális deriváltjainak meghatározásától, ami bonyolult lehet).

A $K_{i,j}$ egyensúlyi arányokat a felújított hőmérséklettel és összetételekkel számítjuk újra.

Tapasztalat szerint megfelelő elegy esetén az SR módszer gyorsan konvergál.

ISR-számítások

Extrakciós művelet esetében módunk van az egyes fokozatokban kívánt hőmérsékletet tartani. Az ehhez szükséges hőteljesítmények az állandósult állapot ismeretében utólag számíthatók, így nincs szükség arra, hogy a komponensmérlegek és az egyensúlyi összefüggések mellett egyidejűleg az entalpiamérleget is figyelembe vegyünk. Ezért a MESH egyenletek helyett elegendő a MES egyenleteket szimultán megoldani.



1.26. ábra. SR eljárás vázlata

Mivel a hőmérsékleteket nem kell számítani, a BP-módszerrel analog számításnak nincs értelme. Ehelyett az SR-módszer módosított változata, az ún. izoterm SR-, azaz ISR-módszer használható.

Bár itt fokozatonként két fázis egyensúlyát számítjuk, az egyszerűség kedvéért a könnyű (kisebb fajsúlyú) fázis moláramát továbbra is V -vel, moltörtjeit y -nal jelöljük.

Az extrakciós számításokhoz meg kell adni a táp- és az (esetleges) oldaltermék-áramokat, a nyomásokat és a hőmérsékleteket. Kezdeti becslést kell adni a V_j és L_j moláramokra és a $K_{i,j}$ egyensúlyi arányokra. A moláramok becslése szakaszonként állandó V/L fázisarány feltételezésével lehetséges, esetleg a két fázisképző oldószer kölcsönösen tökéletes oldhatatlanságát is feltételezhetjük. Az egyensúlyi arányok becslésére nincs olyan közelítő eljárás, mint ami desztillációnál vagy abszorpciónál használható, hanem becslött megoszlások alapján kell számítani arányokat.

Az eredeti SR-eljárásban a hőmérsékleteket és a komponens-moláramokat kell felújítani a megfelelő egyenletek szerint. A hőmérsékletek felújítása a hőmérleg szerint belső ciklus lenne, és csak azért nem ismételjük, mert egy lépésben is nagyon javul értéke, és jól konvergál az eljárás. Az extrakció esetében a hőmérleg és a hőmérséklet kimaradása miatt egy ciklussal kevesebb lenne, mégis két ciklusra van szükség, mert a folyadék-folyadék egyensúlyi arányok erősen összetetlenségűek.

A *Tsuboka-Katayama*-féle ISR eljárás (1976) vázlatát mutatja a **1.27. ábra**. A belső ciklusban a *normalizálás előtti* $x_{i,j}$ moltörtek állandóságára iterálunk, de a γ aktivitási együtthatókat normalizált moltörtekkel kell számítani. Ha a moltörtek már nem változnak, akkor az SR módszer névadó lépéseként felújítjuk V_j értékeit, majd az anyagmérlegből számítjuk az L_j áramokat. (A fázisok szerepe felcserélhető.)

A *Renon-Assileneau-Cohen-Raimbault*-féle ISR eljárás (1971) vázlatát mutatja a **1.28. ábra**. A belső ciklusban nem egyik vagy másik fázis moláramára alkalmazuk az SR-lépést, hanem eleve a fázisarányokat újítjuk föl:

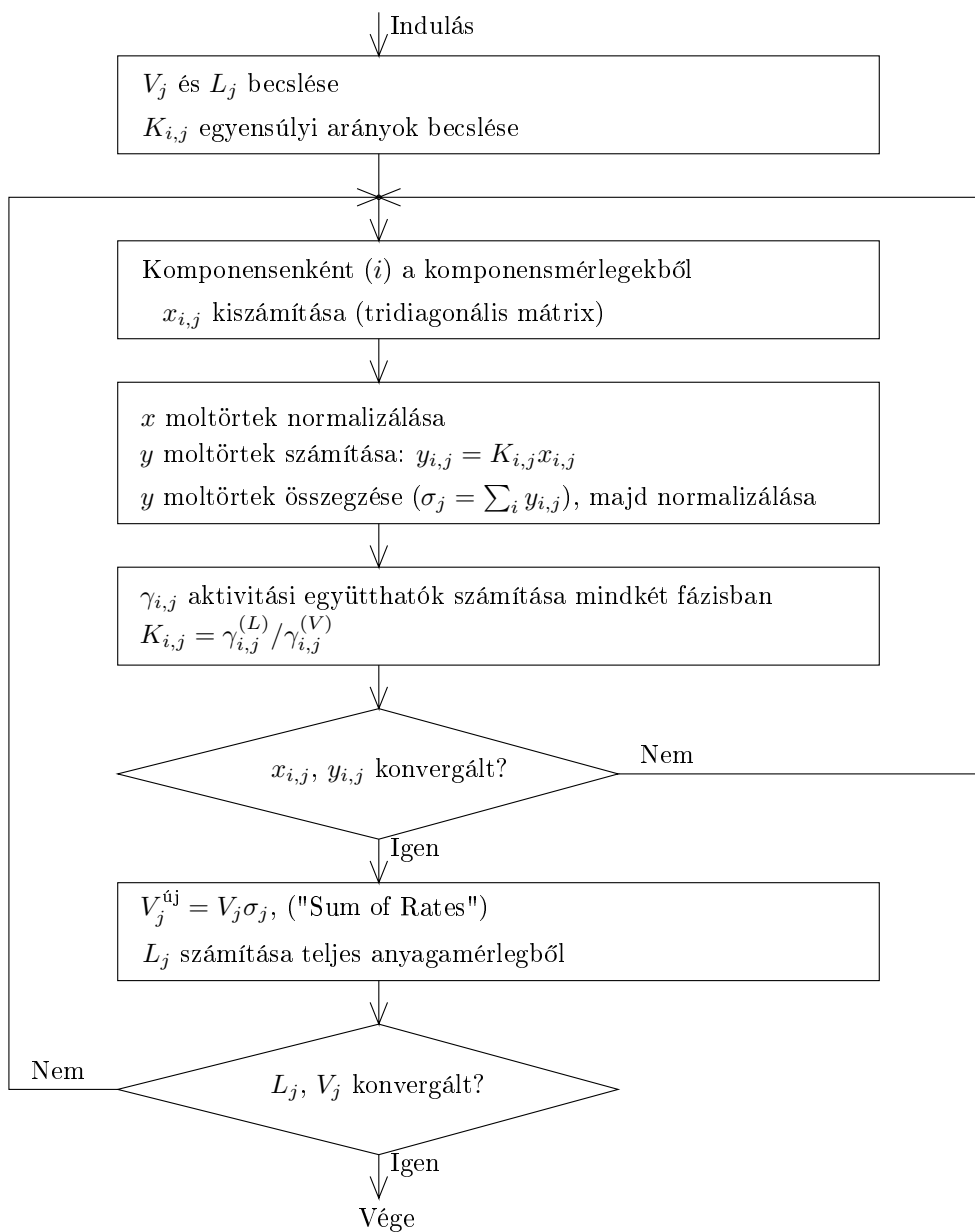
$$A_j = \frac{V_j^{\text{új}}}{L_j^{\text{új}}} = \frac{V_j \sigma_j^{(V)}}{L_j \sigma_j^{(L)}}$$

Az így felújított fázisarányokat az anyagmérlegbe helyettesítve az egyik fázis moláramai (pl. V_j) kiküszöbölhetők. Ezzel a másik fázis moláramaira (L_j) tridiagonális együtthatómátrixú lineáris egyenletrendszert kapunk, ami az ismert módszerrel gyorsan megoldható. Ezután az A_j fázisarányokkal szorozva kapjuk a másik fázis áramait. A külső ciklusban normalizálunk, számítjuk a γ aktivitási együtthatókat, és konvergáltatjuk a $K_{i,j}$ egyensúlyi arányokat.

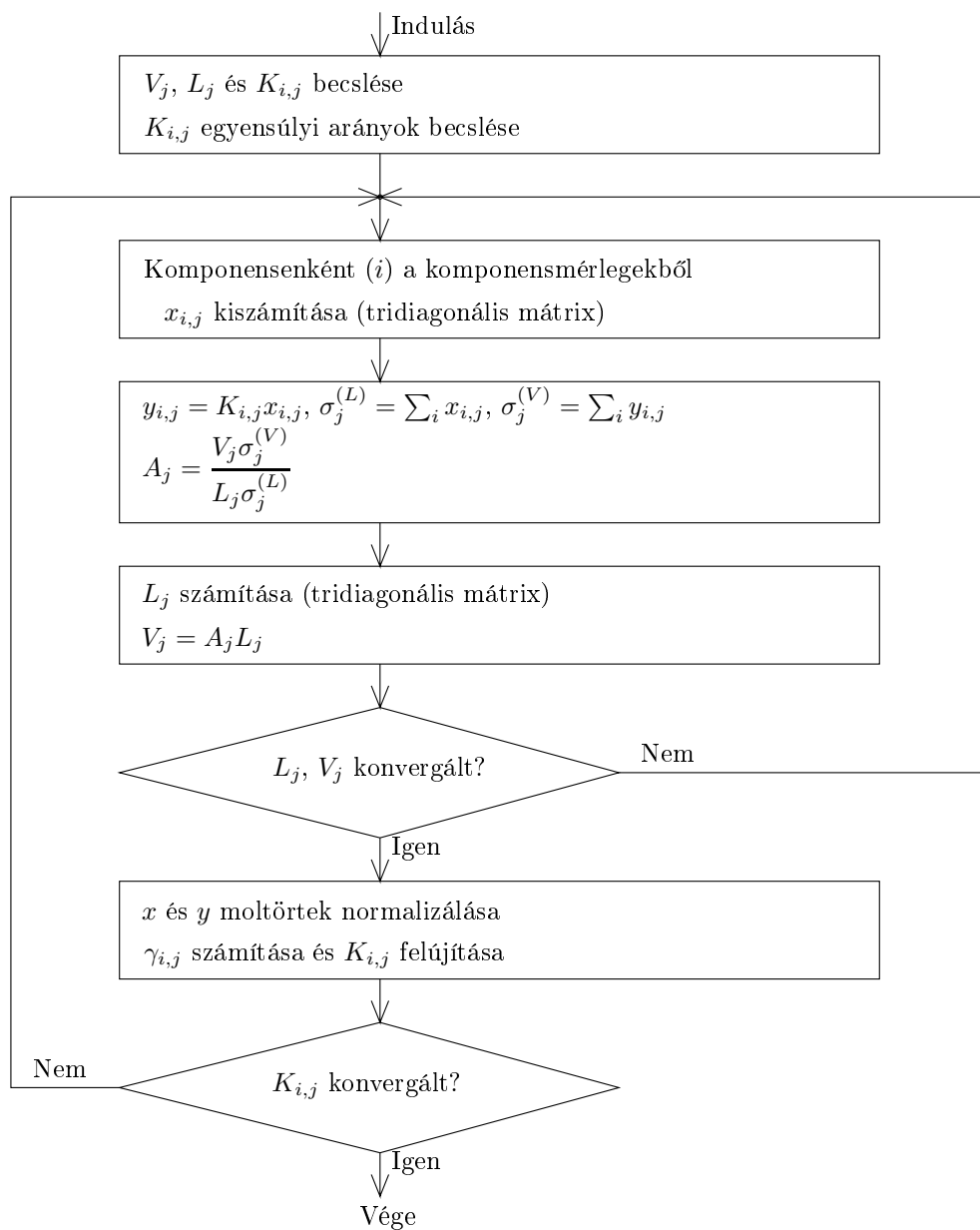
1.3.6. Egyéb eljárások

Számos további szimultán és szekvenciális eljárás ismert.

A szekvenciális (dekompozíciós) csoporthoz tartoznak a **tányérról-tányérra számító eljárások** is. Ezeknél becslést adunk az oszlop egyik végén kialakuló



1.27. ábra. ISR - Tsuboka-Katayama eljárás vázlatja



1.28. ábra. ISR - Renon-féle eljárás vázlatja

termékösszetételre, és innen kiindulva végigszámíthatók az oszlop adatai. Természetesen hibás becslés mellett valamelyik egyenletösszcsoport nem teljesül, és ennek alapján felújítjuk a termékösszetételt.

A BP-módszer egyik változatában a komponensmérlegeket nem komponensenként külön-külön, hanem egyszerre oldjuk meg, ezt a **szimultán korrekció** módszerének hívják ("szimultán $x_{i,j}$ -korrekció").

A teljesen szimultán eljárások és az ismertetett dekompozíciós eljárások közt helyezkednek el azok a **részleges dekompozíciós eljárások**, melyek két egyenletcsoportot oldanak meg szimultán, és a MESH egyenleteket e kettőre és a másik kettőre lebontva hajtának végre szekvenciális iterációs számítást. Így pl. szimultán megoldhatók az S-H, M-S, M-H egyenletcsoport-párok.

Ha dinamikus műveleti modellt írunk föl, és tetszőleges kezdeti állapotból kiindulva számítjuk a rendszer állapotát az idő függvényében, akkor állandó külső körülmények (műveleti paraméterek) mellett a szimuláció várhatóan a rendszer állandósult állapota felé halad. Az ún. **relaxációs eljárások** egyszerűsített dinamikus modellt alkalmaznak, aminek nem célja a folyamat időbeli lezajlásának pontos követése, de alkalmas az állandósult állapot viszonylag gyors megközelítésére.

1.4. Költségbecslés

A tervezett beruházás költségei csak a beruházás befejezésekor válnak ismertté. Ebben benne vannak olyan költségelemek is, mint pl. telekvásárlás, helyi adók, szervezett munkabeszüntetés, elemi csapások. A műszaki jellegű költségek legjobb előrebecslését árajánlat-kéréssel nyerhetjük, de a tervezés korai szakaszaiban ez nem járható út, mivel még nem tudjuk, milyen elemekre kell ajánlatot kérni, és túl sok elemre kellene. Vannak aztán olyan jellegű költségek, melyekre nehéz, vagy lehetetlen ajánlatot kérni, vagy eleve tudjuk, hogy lényegesen olcsóbb saját erőből megoldani. Ilyen lehet pl. a vásárolt elem beépítése és beüzemelése, vagy az ügyintézés költségei.

Nagy ipari üzemek és tervezőintézetek katalógust tartanak fenn az általuk korábban beszerzett műszaki berendezések árairól és a különféle járulékos költségekről (pl. szállítás, alapozás, festés, állványozás, próbaüzem, alkatrészcsere). Gyakran ezek a katalógusok sem állnak rendelkezésre, vagy nem adnak kellő tájékoztatást. Ezért aztán különféle, és a tervezés különböző szakaszaira vonatkozó költségbecslő eljárásokat dolgoztak ki.

1.4.1. Költségbecslési szintek és a tervezés költségei

Durván az alábbi tervezési szinteket szokás megkülönböztetni:

1. **Nagyságrendi becslés.** Más néven: Aránybecslés. Hasonló folyamatok korábbi költségadatain alapul, várható pontossága: $\pm 40\%$. Ehhez durva közelítő képleteket, idexeket használnak föl.

2. **Tanulmányterv.** Más néven: Faktoros becslés. A folyamatábra és a főbb berendezések ismeretén alapul, várható pontossága: $\pm 25\%$.
3. **Előzetes becslés.** Más néven: Költségkeret jóváhagyó előirányzat. Olyan adathalmazon alapul, mely elegendő a költségkeret jóváhagyásához, várható pontossága: $\pm 12\%$.
4. **Döntéshozó becslés.** Más néven: Műszaki terv alapján készült költség-előirányzat. Csaknem teljes tervdokumentáción alapul, melyből még hiányoznak a műszaki rajzok és egyes specifikációk, várható pontossága: $\pm 6\%$.
5. **Vállalkozói becslés.** Más néven: Részletes költség-előirányzat. Teljes tervdokumentáción alapul, beleértve az összes műszaki rajzot, specifikációkat, helyi bejárást, stb; várható pontossága: $\pm 3\%$.

Magának a *költségbecslésnek a költsége* függ nem csak a terv mélységétől (milyen szintű tervet kell készíteni), hanem a feladat méretétől is, melyet legdurvábban a tervezett beruházás várható költségével jellemezhetünk. A **1.4 Táblázat** 1977-es, 1 millió USD és 50 millió USD közötti beruházásokról, a tervezés költségeit ezer dollárban adja meg.

1.4. táblázat. A tervezés költségei 1977-ben, millió \$-ban

mélység	< 1 MM \$	1 MM - 5 MM \$	5 MM – 50 MM \$
tanulmány	5–15	12–30	20–40
előzetes	15–35	30–60	50–90
döntéshozó	25–60	60–120	100–230

1.4.2. Költségbecslési modellek

Kapacitásarányok

Azonos időszakban (azonos évben, vagy időben közel épült üzemek esetében) a különböző kapacitású de azonos típusú berendezések vagy akár teljes technológiák költségei között egyszerű, bár durván közelítő hatványösszefüggés állapítható meg. Ha a költséget K -val, a kapacitást C -vel jelöljük, akkor durva közelítésként vehető:

$$\frac{K_1}{K_2} = \left(\frac{C_1}{C_2} \right)^a$$

ahol az egyes berendezések a kitevőit tapasztalati adatokhoz illesztjük. Például berendezések kapacitásarány-kitevőit mutatja a **1.5 Táblázat**, egyes teljes technológiák kapacitásarány-kitevőit a **1.6 Táblázat**.

Ha egy adott fajtajú berendezés vagy technológia költsége adott kapacitáson ismert, és más kapacitású berendezést kell tervezni, akkor annak költsége az *ismert berendezés gyártásának időszakában* ezzel a módszerrel becsülhető.

1.5. táblázat. Egyes berendezések kapacitásarány-kitevői

berendezés	kitevő
harangsapkás tányér	1.20
vákuum dobszáritó	0.20
csőköteges hőcserélő	0.44
centrifugálszivattyú	0.61
keverő nélküli bélelt reaktor	0.41

1.6. táblázat. Egyes technológiák kapacitásarány-kitevői

berendezés	kitevő
katalitikus krakkolás	0.85
katalitikus polimerizáció	0.70
oxigéngyártás	0.47
acetiléngyártás	0.75
nagynyomású polietiléngyártás	0.90

Költségindex

Azonos típusú és azonos kapacitású, de különböző időben készült gyártások, beruházások összehasonlítására, költségeik átszámítására évtizedek óta *költségindexeket* vezetnek a főbb szakfolyóiratok. Ezek az indexek valamely bázisévhez viszonyítva közlik egyes szerkezeti anyagok és egyes adott kapacitású technológiák költségarányait az inflációrátához vagy a tőzsdeindexekhez hasonlóan. Ha ismert a berendezés költsége (K_1) egy korábbi évben, és ismert mind annak az évnek, mind a jelen évnek a költségindexe (I_1 , I_2), akkor a mai költség egyszerű arányossággal számítható:

$$\frac{K_2}{K_1} = \frac{I_2}{I_1}$$

A kapacitásarány-kitevők és a költségindexek segítségével együtt tetszőleges kapacitású berendezés vagy technológia mai költsége nagyságrendileg becsülhető, ha a vizsgált időtartam nem hosszabb, mint 10 év.

Különböző költségindexeket vezetnek a szerelvényekről, adott típusú berendezésekről, anyagokról, bizonyos technológiákról, illetve más, speciális területek költségéről. A legáltalánosabb költségindexek a következők:

Marshall & Swift Equipment Index (M&S). Ennek két fajtája az (a) *all-industry index*, ami az ipar, a kereskedelem, és a háztartási gépek 47 különböző indexének számtani átlagával képződik, és (b) *process-industry index*, ami az említett 47 index közül a 8 legfontosabb, különböző iparágakhoz tartozó indexeknek

(cement, vegyi anyagok, agyagtermékek, üveg, festék, papír, petróleum, gumi) a megfelelő iparágak teljes termelésével súlyozott átlaga. Kezdőév: 1926.

Engineering News-Record Construction Index (ENR). Az ipari fejlesztések összetett indexeléséhez a bér- és anyagköltségek változását mutatja. Kezdőév: 1976.

Nelson Refinery Construction Index (NRC). Ez nevének megfelelően az olajipari fejlesztések indexe. Összetevői: szakmunka, segédmunka, vas és acél, építőanyag, egyéb tételek (szerelvények). Kezdőév: 1946.

Chemical Engineering Plant Cost Index (CE). Ez a vegyi üzemek építésének összetett költségindexe. Főbb összetevői: berendezés, gépek, tartozékok (61 %), beüzemelés (22 %), építési anyag és munka (7 %), mérnöki munka (10 %). A berendezés, gépek, tartozékok részt további komponensekre bontják. Kezdőév: 1959.

forrás	gyakoriság	M&S	ENR	NRC	CE
Chemical Engineering	heti	X			X
Engineering News-Record	heti		X		
Oil and Gas Journal	kétheti			X	

Költségbecslő függvények

A nagyságrendinél pontosabb becslésekhez az egyes berendezések főbb műveleti paraméterei függvényében illeszteni lehet a tapasztalati költségeket. Ezt diagramokban vagy közelítő analitikus függvényekben szokás megadni. Például néhány ilyen egyszerű összefüggést sorol föl a **1.7 Táblázat**, ahol K : költség, H : hosszúság, magasság, D : átmérő, p : terhelési nyomás, A : hőátadó felület (\$, m, bar, m²).

1.7. táblázat. Egyes hengeres egységek közelítő költségfüggvénye

berendezés	költségfüggvény
tányéros oszlop köpenye	$K = 460H^{0.91}D^{0.88}p^{0.18}$
töltött oszlop köpenye	$K = 1260H^{0.68}D^{0.96}$
ülepítő	$K = 8H^{0.24}D^{0.5}p^{0.18}$
csőköteges hőcserélő	$K = 240A^{0.59}$
katalitikus reaktor	$K = 100H^{0.57}D^{1.72}p^{0.76}$

A közelítő költségfüggvények messze alulbecsülik a költségeket a járulékos tagok figyelembe vétele nélkül. Attól függően, hogy a járulékos tagokat hogyan csoportosítjuk, és hogyan rakjuk össze őket, a durvábban becslő *faktor-tehnikáról* és a finomabban becslő *modul-tehnikáról* beszélünk.

Faktor-technika

Akkor beszélünk faktor-tehnikáról, ha a járulékos költségeket a technológiában szereplő berendezések árainak összegéhez viszonyítjuk. Vagyis, ha egy technológiában az egyes i . berendezések ára K_i , akkor a teljes költség számítása a

$$K = f \sum_i K_i$$

képlettel történik.

A legegyszerűbb (és a legelső) faktor-típus a *Lang*-féle halmazállapot-faktortáblázat, mely a technológia egészére vonatkozik (**1.8 Táblázat**).

1.8. táblázat. *Lang*-faktorok

folymat típusa	faktor (f)
szilárd	4.6
szilárd és folyadék	4.9
folyadék	5.7

Számos kísérlet történt az egyetlen f költségfaktor felbontására, hogy pontosabb becslést kapjunk. Ilyen pl.:

$$f = f_t f_p f_m$$

ahol f_t hőmérsékletfüggő, f_p nyomásfüggő, f_m szerkezeti anyagtól függő faktorok.

Modul-technika

Akkor beszélünk modul-tehnikáról, ha a járulékos költségeket a technológiában szereplő berendezésekhez külön-külön rendeljük hozzá, vagyis a teljes költség számítása a

$$K = \sum_i f_i K_i$$

képlettel történik. Ez lehetővé teszi, hogy az egyes járulékos költségeket (csatlakozások, összekötő csövek, szigetelés, festés, alapozás, műszerezés) nem átlagosan, hanem az egyes berendezés-típusoktól függően adjuk meg.

Legismertebb *Guthrie* költségfelbontása. Az egyes berendezések költsége lebontható (1) közvetlen munkaköltségre, (2) közvetlen anyagköltségre, (3) közvetett költségekre, ezek az ún. *elsődleges költségelemek*, ezekből áll össze a netto modulköltség, amit további járulékok (ún. *másodlagos költségelemek*) teljes modulköltséggé egészítenek ki. *Guthrie* az egyes készülékcsoportokon belül viszonyítási alapként készüléktípusokat, azokhoz jellemző paramétereket is definiált (méret, anyag, hőfok, nyomás stb.), és az 1968-ban, az USA keleti partvidékén gyártott készülékek árát tekinti referenciaértéknek.

A másodlagos költségelemek:

- (1) mellékanyagok, segédanyagok költségei: csővezeték, alapozás, kisebb elemek, műszerek, elektromos hálózat, hőszigetelés, mázolás
- (2) építési költségek: anyag beépítése, berendezés elhelyezése, alapozás stb.
- (3) közvetett költségek: fuvarozás, biztosítás, adó, építkezés rezsije, mérnöki munka, biztonsági tényező, alvállalkozási díjak

A viszonyítási alapköltséget *Guthrie* az egyes készüléktípusokhoz tartozó összefüggésekkel módosítja a készülék konkrét tulajonságai (paraméterei) szerinti faktorokkal. Így például a következő képleteket alkalmazza:

Nyomástartó edény:	$K = K_B f_m f_p$
Léghűtő:	$K = K_B (f_S + f_t + f_m)$
Desztilláló oszlop tányérja:	$K = K_B (f_S + f_t + f_m)$
Hőcserélő:	$K = K_B (f_t + f_p) f_m$

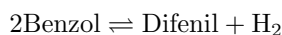
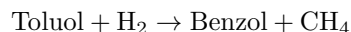
ahol K_B a viszonyítási alapköltség, f_m készülék szerkezeti anyagától függő faktor, f_p nyomásfüggő faktor, f_t készülék típusától függő faktor, f_S a tányértávolságtól függő faktor.

1.5. Folyamattervezés

Mint láttuk, a részletes költségbecslés, beleértve a tervezést, nagyon költséges tevékenység, ezen felül időigényes is. Tapasztalat szerint azonban a beruházási ötleteknek csak kb. 1 százalékát valósítják meg. Ezért nem érdemes minden ötletet és a megvalósítás minden változatát részletesen megtervezni és kiértékelni, hanem olyan döntések sorozatát szokás végrehajtani, melyek már a kezdeti szakaszban kiszűrik a nagyon gazdaságtalannak látszó megoldásokat, és csak az ígéreteseket juttatják el a részletes tervezés és költségbecslés szakaszába.

A folyamattervezés bonyolultságát és döntési szintjeit *Douglas* nyomán a benzol $\Rightarrow$ toluol hidrodalkilezési folyamat példáján érzékeltetjük.

A folyamat lényege a toluol hidrogénezése benzollá és metánná, magas hőmérsékleten és nyomáson. E körülmények között káros mellékreakcióként a benzol dimerizációja is számottevő mértékben játszódik le:



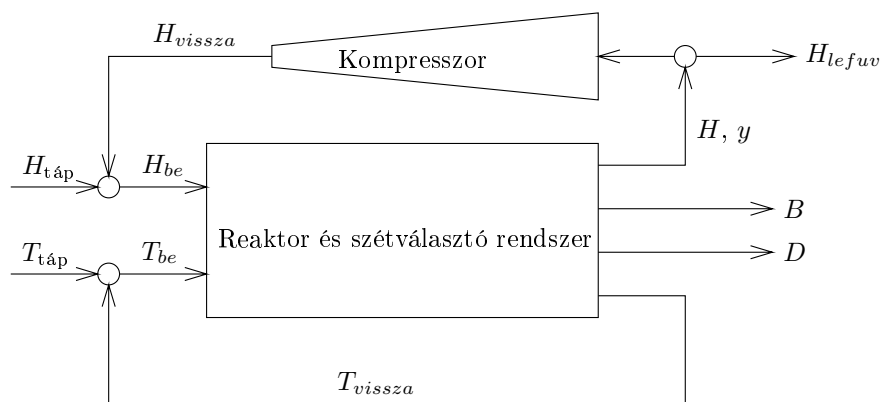
A reakció katalizátor nélkül, homogén gázfázisban játszódik le kb. 35 bar nyomáson, 620 C és 700 C közti hőmérsékleten. Ennél hidegebb közegben a reakció túl lassú, magasabb hőmérsékleten hidrokraakolódás következik be. A reaktorbeli koksizolódás megakadályozásához 5:1 arányú hidrogénfölöslegre van szükség, a reaktor utáni koksizolódás megelőzésére a reaktorból távozó gázelegyet gyorsan 620 C alá kell hűteni.

Rendelkezésre áll elegendő mennyiségű tiszta toluol légköri nyomáson és hőmérsékleten, valamint 38 bar nyomású, szobahőfokú, 5 % metán szennyezést tartalmazó hidrogén gáz.

Általában a következő döntési hierarchia vázolható föl:

1. Szakaszos vagy folyamatos üzem
2. Előzetes anyagmérleg
3. Reaktor és visszaforgatás
4. Szétválasztó rendszer általában
 - a. Gázvisszanyerő rendszer
 - b. Folyadékviszanyerő rendszer
5. Energiavisszanyerő hálózat
6. Egyéb segédrendszerek, szabályozás
7. elhelyezés, vezetékek, stb.

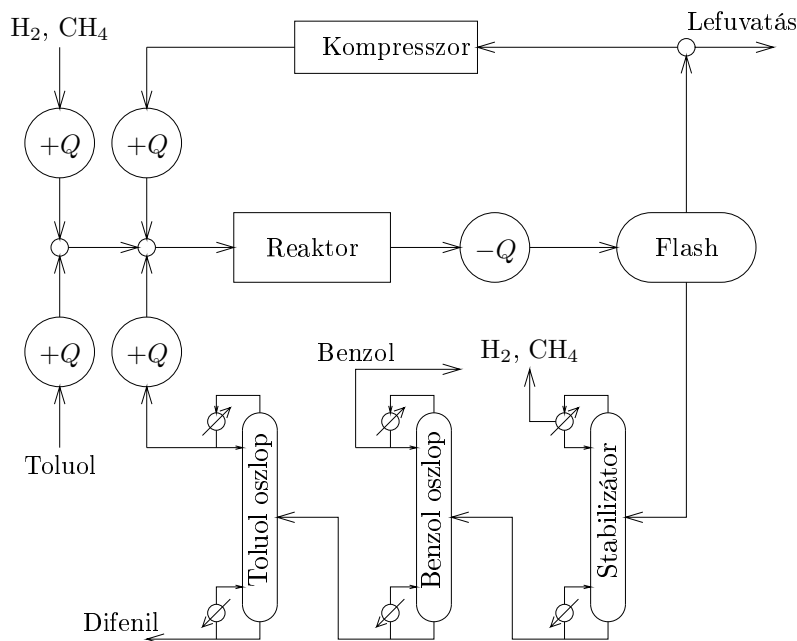
A műveleti tervezés nagyjából az első 6 pontot érinti.



1.29. ábra. Első vázlat

Az első elképzelést a **1.29 ábra** mutatja. A difenil (D) melléktermék. A visszavezetett gázáramot kompresszor nyomja fel a kívánt nyomásra, és az áramból egy részt lefúvatunk, különben a metán felhalmozódna a ciklusban. A metánt a hidrogéntől csak nagyon drágán lehetne elválasztani.

A toluol dealkilezésének folyamata *első közelítésben* a **1.30 ábra** szerinti lehet. A reagenseket előmelegítjük, a reaktor után gyors hőelvonást alkalmazunk. A flash egységben a komponensek szétválása messze nem elég éles, de a párába került benzolt és toluolt nem nyerjük vissza, gázviszanyerő rendszert nem alkalmazunk, hanem lefúvatunk. A szokásos ún. *stabilizáló* oszlopban a folyadékfázisban oldott gázkomponensektől szabadulunk meg. Ezt követi legkönnyebb komponensként a



1.30. ábra. Hidrodealkilező rendszer, 1. változat

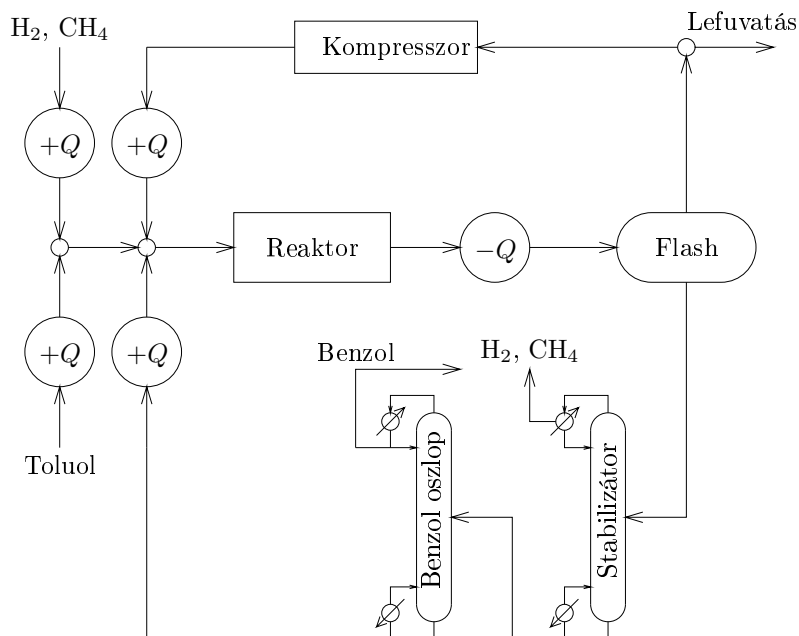
benzol, mint főtermék kinyerése. A harmadik oszlop fejében visszanyerjük az el nem reagált toluolt, és fenéktermékként kapjuk a melléktermék difenilt.

A folyadékkomponensek tisztítása és visszavezetése többféle is lehet. Lehetőség van például a difenil visszavezetésére, mivel az reverzibilis reakcióban visszaalakul. Ekkor a difenil–toluol elegyet nem kell szétválasztani, és a harmadik oszlop elhagyható (**1.31 ábra**).

A toluol hidrodealkilezési példájában a végső (de még mindig egyszerűsített) technológiai folyamatára a **1.32 ábrához** hasonló lehet. A tápot ellenáramban a reakciótermékkel előmelegítjük és kemencében a reakció hőmérsékletére hevítjük. A desztilláló oszlopokat is a reakciótermékkel forraljuk ki, illetve integráljuk a toluol oszlop kondenzátorát a benzol oszlop kiforralásával. Az e folyamatábrának megfelelő folyamat állandósult állapotát kiszámítani, az egyes egységeket alkalmasan méretezni nem triviális feladat (ez a tulajdonképpeni flowsheeting). Ugyanezt a feladatot el kell végezni az összes ígéretes változatra is.

1.6. Ellenőrző kérdések

1. Ismertesse a flowsheeting feladatát és megoldási szemléleteit!
2. Mi az a jel-folyam gráf? Miben különbözik a technológiai folyamatábrától?

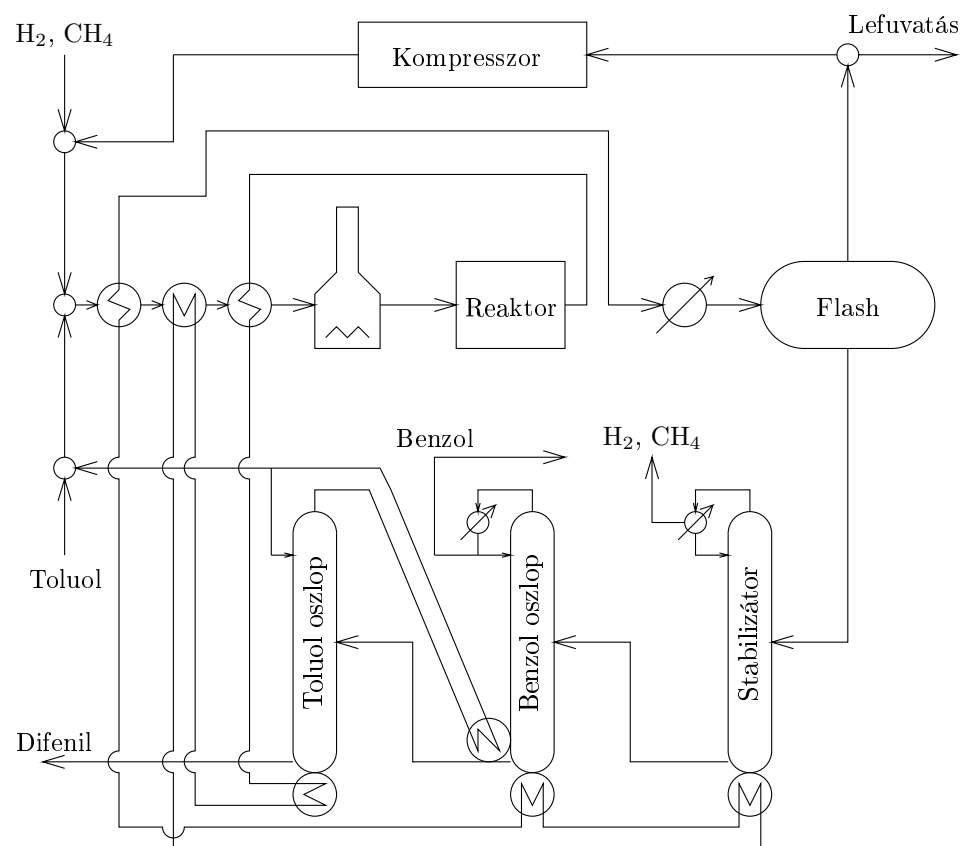


1.31. ábra. Hidrodealkilező rendszer, difenil-visszavezetési változat

3. A szimultán moduláris számítás matematikailag mit jelent?
4. Mik a tervezési változók? Hány van belőlük adott feladatnál?
5. Ciklusmentes számítási sorrend hogyan jelölhető ki?
6. Írja föl a MESH-egyenleteket!
7. Sorolja föl az ismertett oszlopszámító algoritmusokat! (Ellenáramú desztillálás, abszorpció–deszorpció, folyadék–extrakció). Melyik hol és mikor alkalmazható?
8. Ismertesse a BP és az SR algoritmusok blokkvázlatát!
9. Milyen költség-számító szemléleteket ismer? Ismertesse ezek lényegét!

1.7. Javasolt irodalom

WESTERBERG A. W., HUTCHINSON H. P., MOTARD R. L., AND WINTER P.: *Process Flowsheeting*. Cambridge Universities Press, 1979.



1.32. ábra. Hidrodealkilező rendszer, integrált változat

VEVERKA V. V., AND MADRON, F.: *Material and Energy balancing in the Process Industries*. Elsevier, 1997.

PETERS, M. S., TIMMERHAUS, K. D.: *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*. McGraw-Hill, 1969.

FÖLDES P., FONYÓ Zs.: *Rektifikálás*. Műszaki, 1978.

KING, C. J.: *Separation Processes*. McGraw-Hill, 1971+.

DOUGLAS, J. M.: *Conceptual Design of Chemical Processes*. McGraw-Hill, 1988.

PETERS, M. S., TIMMERHAUS, K. D.: *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*. McGraw-Hill, 1969.

2. fejezet

Fázisegyensúlyok modellezése és számítása

2.1. Az egyensúly feltételei

Egymással érintkező (fallal el nem választott) fázisok egyensúlya szükségképpen termikus és mechanikus egyensúllyal jár együtt, ezért a fázisegyensúly szükséges feltétele a hőmérsékletek és a nyomások egyenlősége:

$$T^I = T^{II} \quad (2.1)$$

$$p^I = p^{II} \quad (2.2)$$

A T és p változók megadása mellett a termodinamikai egyensúlyt a szabadentalpia szélsőértéke jellemzi, ezért a fázisegyensúlyok számítását a $G(T, p)$ moláris szabadentalpia-függvény szélsőérték-tulajdonságára vezetjük vissza.

Ha egymással érintkező fázisok moláris szabadentalpiája különbözne, akkor a fázisok arányának megváltoztatásával csökkenteni lehetne a teljes rendszer moláris szabadentalpiáját. Innen következik, hogy a szabadentalpia csak úgy lehet minimális, ha a fázisok moláris szabadentalpiája megegyezik:

$$G^I = G^{II} \quad (2.3)$$

Elegyek esetén a komponensenkénti parciális moláris szabadentalpia (kémiai potenciál) azonossága is szükséges feltétel

$$\mu_i^I = \mu_i^{II} \quad (i = 1, 2, \dots, c) \quad (2.4)$$

melyből az (2.3) moláris feltétel teljesülése viszont következik. **Az (2.1)- (2.4) feltételek szükségesek, de nem mindig elégségesek.** A legtöbb gyakorlati esetben mégis csak ezek teljesülését szokás ellenőrizni, mert a szélsőérték-feltétel

ellenőrzése nagyon bonyolult. Ennek ellenére egyre gyakrabban ellenőrzik a fázisok stabilitását szélsőérték-kereséssel, elsősorban folyadék-folyadék megoszlások és nagynyomású fázisegyensúlyok esetében.

2.2. Tiszta anyagok formális termodinamikája

A tiszta anyag összefüggő egyensúlyi P – V – T adatai ezen változók háromdimenziós terében az ún. egyensúlyi állapotfelületet alkotják. A **termikus állapotegyenletek** az állapotfelület leírására szolgáló összefüggések. p és T rögzítése mellett az egyensúlyi V értéke nem egyértelmű, ezért az állapotegyenleteket nyomásra szoktuk kifejezni:

$$p = p(V, T) \quad (2.5)$$

A kalorikus tulajdonságok (U , S , A , G) abszolút értéke részben (az S entrópia kivételével) csak egy referencia-állapottól való eltérésként értelmezhető, másrészt pedig a gyakorlatban érdektelen. A referencia-állapot célszerűen valamilyen jól ismert ideális állapot, pl. tökéletes gáz vagy tökéletes kristály, melynek tulajdonságait már ismerjük.

Gyakran alkalmazott referenciaállapot a tökéletes gáz valamely állapota. A tökéletes gáz termikus állapotegyenlete:

$$p^\square = \frac{NkT}{v} \equiv \frac{nN_A kT}{v} \equiv \frac{RT}{V}$$

Ha a tiszta anyagok kalorikus tulajdonságainak meghatározását a tökéletes gáztól való eltérés számítására vezetjük vissza, akkor az anyag U egyensúlyi moláris belső energiáját, S egyensúlyi moláris entrópiáját, H egyensúlyi moláris entalpiáját, A egyensúlyi moláris szabadenergiáját és G egyensúlyi moláris szabadentalpiáját a tökéletes gáz megfelelő adatának és a számított eltérésnek az összege adja:

$$X = X^\square + \Delta X$$

ahol X tetszőleges kalorikus tulajdonságot jelöl. Az eltérést azonban többféleképpen is definiálhatjuk, azaz a tulajdonságok felbontása a referencia-állapotú tökéletes gáz tulajdonságára plusz eltérésre többféle megállapodás szerint is történhet.

Célszerű lehet pl. az *aktuális nyomás referencia-konvenció*, ahol a p^* referencianyomás az aktuális p nyomással egyenlő ($p^* = p$):

$$X(T, p) = X^\square(T, p) + \Delta_{Tp}X$$

vagyis ahol az eltérés definíciója:

$$\Delta_{Tp}X \equiv X(T, p) - X^\square(T, p)$$

A potenciálfüggvények számításához a termodinamika alábbi, általánosan érvényes összefüggéséből lehet kiindulni:

$$(dA)_T = -p(T, V) dV$$

A szabadenergia eltérését megkapjuk, ha a nyomást állandó hőmérsékleten integráljuk moltérfogat szerint a referenciaállapottól a reális gáz állapotáig:

$$\Delta A = - \int_{\text{referencia-állapot}}^{\text{aktuális állapot}} p(T, v) dv$$

Itt v az integrálás közbeni (index) moltérfogatot, V pedig az adott moltérfogatot jelöli.

E két határ közti integrálás nem megy közvetlenül, mert a referencia-állapot a tökéletes gáz valamely állapota, és a gáz tökéletességét vagy reálisságát nem tudjuk változtatni a térfogat függvényében. Ellenben végtelen moltérfogat mellett minden anyag tökéletes gázként viselkedik. Az integrált két részre bontjuk: integrálunk a tökéletes gáz egyenlete szerint a referenciaállapottól végtelen moltérfogattól, majd ehhez hozzáadjuk a reális egyenlet szerinti integrált végtelen moltérfogattól az adott moltérfogattig.

Rögzített nyomás referencia-konvenció esetében:

$$\Delta_{Tp^*} A = - \int_{\infty}^V p(T, v) dv - \int_{V^*}^{\infty} p^{\square}(T, v) dv$$

ahol

$$V^* = \frac{RT}{p^*}$$

vagyis a referencianyomásnak megfelelő moltérfogatú tökéletes gáztól integrálunk az adott állapotú reális anyagig. A tökéletes gáz egyenlete szerinti integrál azonban nem konvergens. Ezt az akadályt úgy hidaljuk át, hogy a jobboldalhoz hozzá is adjuk az

$$\int_{\infty}^V \frac{RT}{v} dv$$

integrált, meg le is vonjuk belőle:

$$\Delta_{Tp^*} A = - \int_{\infty}^V \left[p(T, v) - \frac{RT}{v} \right] dv - \int_{\infty}^V \frac{RT}{v} dv - \int_{V^*}^{\infty} \frac{RT}{v} dv$$

Az eredmény:

$$\Delta_{Tp^*} A = - \int_{\infty}^V \left[p(T, v) - \frac{RT}{v} \right] dv - RT \ln \frac{V}{V^*}$$

$$\Delta_{Tp^*} S = - \left(\frac{\partial \Delta_{Tp^*} A}{\partial T} \right)_V = \int_{\infty}^V \left[\frac{\partial p(T, v)}{\partial T} - \frac{R}{v} \right] dv + R \ln \left(\frac{V}{V^*} \right) - R$$

ahol

$$\frac{V}{V^*} = \frac{Vp^*}{RT} = Z \frac{p^*}{p}$$

és Z az ún. kompresszibilitás:

$$Z \equiv \frac{pv}{NkT} \equiv \frac{pv}{nN_A T} \equiv \frac{pV}{RT}$$

Aktuális nyomás referencia-konvenció esetében annyi a változás, hogy a referencianyomás helyébe az aktuális nyomás értékét írjuk:

$$\Delta_{Tp}A = - \int_{\infty}^V \left[p(T, v) - \frac{RT}{v} \right] dv - RT \ln Z \quad (2.6)$$

$$\Delta_{Tp}S = - \left(\frac{\partial \Delta_{Tp}A}{\partial T} \right)_V = \int_{\infty}^V \left[\frac{\partial p(T, v)}{\partial T} - \frac{R}{v} \right] dv + R \ln Z - R$$

A szabadenergia és az entrópia ismeretében az összes többi kalorikus állapotjelző előállítható:

$$\Delta U = \Delta A + T \Delta S$$

$$\Delta H = \Delta U + RT(Z - 1)$$

$$\Delta G = \Delta A + RT(Z - 1)$$

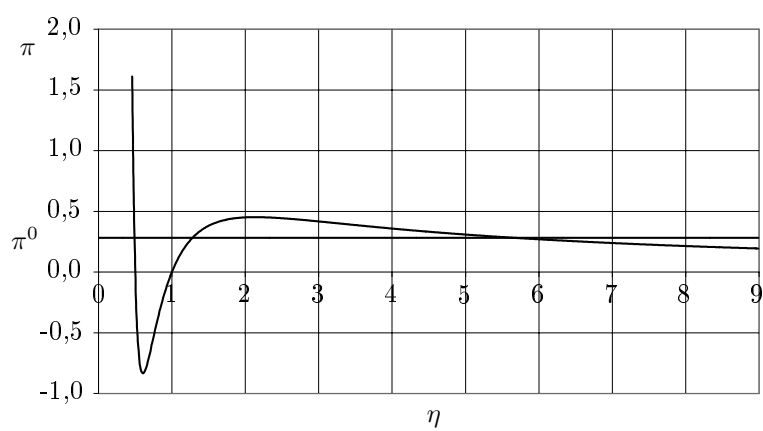
2.2.1. Globális instabilitás és elkülönülés

A mintapéldában a *van der Waals*-egyenlet redukált alakját használjuk:

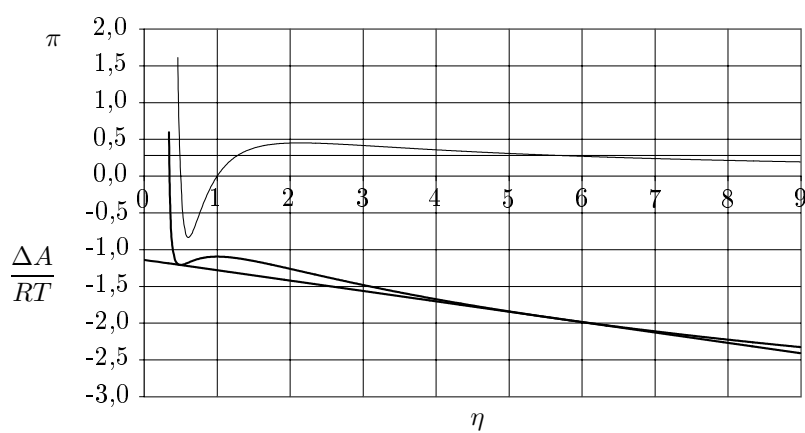
$$\pi = \frac{8\vartheta}{3\eta - 1} - \frac{3}{\eta^2}$$

Ennek $\vartheta = 0,75$ relatív hőmérsékletű izotermáját mutatja az **2.1 ábra**. Az izotermához tartozó egyensúlyi redukált nyomás $\pi^\circ = 0,282463$. Az ábrán behúztuk azt a vízszintes egyenest, mely ezen a nyomáson a két egyensúlyi fázis (L ="Liquid"=folyadék, V ="Vapor"=pára) megfelelő redukált moltérfogatát ($\eta_L = 0,489631$ és $\eta_V = 5,64305$) metszi ki az izotermából. A vízszintes összekötő szakasz a számított izoterma alatt és fölött azonos területeket határol el. Ezt könnyű belátni, de ez az ismeret utólagos: ha tudjuk, hogy két fázis különül el, akkor a szabálynak teljesülnie kell. Azonban ez a szabály a fázisok elkülönülését nem indokolja.

A fázisok szétválását az egyensúlyi termodinamika törvényei szerint csak az indokolhatja, hogy valamilyen potenciálfüggvény értéke kedvezőbbé válik. Vegyünk szemügyre egy olyan redukált moltérfogatot, mely a $\pi = 0,282463$ redukált nyomású vízszintes összekötő (egyensúlyi) vonal, vagyis a valódi izoterma-szakasz két végpontja között van! Ha a (redukált) hőmérsékletet és a (redukált) *moltérfogatot*



2.1. ábra. Redukált állapotegyenlet izotermája



2.2. ábra. Redukált szabadenergia és egyensúlyi megoszlás

rögzítjük, akkor az egyensúlyi állapotra jellemző az A (*Helmholtz-féle*) szabadenergia minimuma. Az **2.2 ábrán** felrajzoltuk a $\vartheta = 0,75$ relatív hőmérséklethez tartozó számított (redukált) szabadenergia-többlet ($\Delta_{TV}A/RT$)

$$\frac{\Delta_{TV}A}{RT} = -\frac{9}{8\vartheta\eta} - \ln(\eta - 1/3)$$

görbét. Jól látható, hogy az $\eta_L = 0,489631$ és $\eta_V = 5,64305$ redukált moltérfogatokhoz közös érintő húzható, és hogy a vizsgált szakaszon a számított szabadenergia mindenhol nagyobb, mint ami a két szélső pont kombinációjából nyerhető, vagyis a homogén rendszer moltérfogat szerinti fázis-szétválásával az átlagos moláris szabadenergia csökken. Ezért a vizsgált szakaszon a homogén rendszer a sűrűség-ingadozásokkal szemben instabil. A valódi szabadenergia-függvény a vizsgált szakaszon a közös érintőnek az a része, ami a két szélső pontot összeköti.

A közös érintő az $\eta = 0$ redukált moltérfogathoz a függőleges tengelyből a $-1,13839$ értéket metszi ki. Az általános érvényű

$$p = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T$$

összefüggés felhasználásával ellenőrizhető, hogy a kimetszett érték éppen az $\eta_L = 0,489631$ és $\eta_V = 5,64305$ redukált moltérfogatokhoz tartozó redukált szabadentalpia-többlet ($\Delta_{TV}G/RT$):

$$\frac{\Delta_{TV}G}{RT} = -\frac{9}{4\vartheta\eta} + \frac{3\eta}{3\eta - 1} - \ln(\eta - 1/3)$$

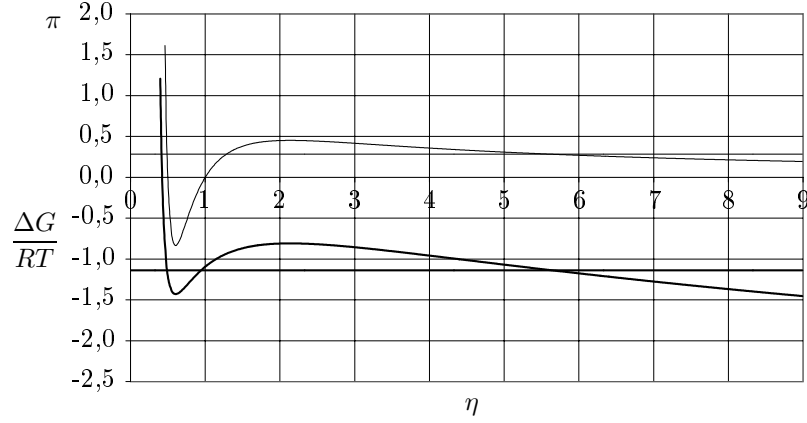
Az **2.3. ábrán** felrajzoltuk a $\vartheta = 0,75$ relatív hőmérséklethez tartozó számított (redukált) szabadentalpia-többlet görbét is, valamint a $-1,13839$ értékű vízszintes egyenest, mely a szabadentalpia görbét éppen az $\eta_L = 0,489631$ és $\eta_V = 5,64305$ redukált moltérfogathoz metszi. Ez tökéletesen megfelel annak az ismeretnek, hogy mivel az egyensúlyi fázisok hőmérsékletei és nyomásai megegyeznek, a rögzített nyomáshoz és moltérfogathoz kapcsolt szélsőérték-kritérium, vagyis a moláris szabadentalpia értéke a két fázisban azonos. A moláris **szabadentalpiák egyenlősége** a fázisegyensúly szükséges feltétele; az összes moláris **szabadenergia minimuma** adott hőfok és moltérfogat mellett a fázisegyensúly elégséges feltétele.

2.2.2. Fugacitás és fugacitási együttható

Az (2.3) feltétel teljesülésének ellenőrzéséhez számítani kell a fázisok moláris szabadentalpiáit. Az ilyen jellegű *számítások alapja mindig valamilyen állapotegyenlet*.

Mivel célszerűen ugyanazt a referenciaállapotot alkalmazzuk a két fázisnál, elegendő az eltérések azonosságának ellenőrzése. Mivel a két fázis hőmérséklete egyensúlyban megegyezik, teljesülnie kell az alábbi egyenlőségnek is:

$$\frac{\Delta G^I}{RT} = \frac{\Delta G^{II}}{RT} \quad (2.7)$$



2.3. ábra. Redukált szabadentalpia és egyensúlyi megoszlás

Tökéletes gáz esetében a szabadentalpia változása állandó hőmérsékleten:

$$(dG^\square)_T = \frac{RT}{p} dp = RT d(\ln p)$$

Ezért a tökéletes gáz szabadentalpiája így is kifejezhető:

$$G^\square(T, p) = G^\square(T, p) - G^\square(T, p^*) = RT (\ln p - \ln p^*) = RT \ln \frac{p}{p^*} \quad (2.8)$$

A tökéletes gáztól való eltérő viselkedés *formálisan* úgy is kifejezhető, hogy a p nyomás helyébe egy attól eltérő f tulajdonságot írunk, amit (*Lewis* javaslatára) **fugacitásnak** nevezünk:

$$G(T, p) \equiv RT \ln \frac{f}{p^*} \quad (2.9)$$

A (2.9) összefüggés a fugacitás *definíciója*.

(2.8) és (2.9) összevetéséből látható, hogy a fugacitás (logaritmusa) szoros összefüggésben áll a $\Delta_{TP}G$ szabadentalpia-eltéréssel:

$$\Delta_{TP}G \equiv G(T, p) - G^\square(T, p) = RT \ln \frac{f}{p} \equiv RT \ln \varphi \quad (2.10)$$

A (2.10) összefüggés egyben a φ **fugacitási együttható** definíciója:

$$\varphi \equiv \frac{f}{p}$$

Az egyensúly (2.7) szükséges feltétele tehát így is írható:

$$f^I = f^{II} \quad (2.11)$$

vagy

$$\ln \varphi^I = \ln \varphi^{II} \quad (2.12)$$

A (2.12) alakot tiszta anyagok fázisegyensúlyának számításához, a (2.11) alakot megfelelő kifejtés után (2.5.1. és 2.5.2. alfejezetek) elegyek fázisegyensúlyának számításánál alkalmazzuk.

Az eltérés-számítások alapján a fugacitási együttható logaritmusát könnyen kifejezhetők:

$$\ln \varphi \equiv \ln \frac{f}{p} \equiv \frac{\Delta_{TPG}}{RT} \equiv \frac{\Delta_{TPA}}{RT} + (Z - 1) \quad (2.13)$$

Behelyettesítve az (2.6) összefüggést, megkapjuk a fugacitási együttható logaritmusának számítási képletét:

$$\ln \varphi(V, T) = - \int_{\infty}^V \left[\frac{p(T, v)}{RT} - \frac{1}{v} \right] dv - \ln Z + Z - 1 \quad (2.14)$$

Megfelelő alakú állapotegyenlet esetében az integrál zárt összefüggést szolgáltat, mellyel a fugacitási együttható logaritmusát a V mólterfogat és a T hőmérséklet függvényében számítható.

2.3. Néhány széles körben ismert állapotegyenlet

Köbös egyenletek

A legelső köbös állapotegyenlet *van der Waals* híres egyenlete (*van der Waals*, 1873):

$$\text{vdW:} \quad p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \quad (2.15)$$

Ez merev gömböt tételez fel, aminek következtében az elfoglalt térfogathányad b/V (ebből kiszámítható a megfelelő σ merevgömb-sugár és a b paraméter közti összefüggés), míg a második tag vonzó potenciál hatását fejezi ki. A paraméterek és a *kritikus adatok* között a következő összefüggés érvényes:

$$a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^2}{p_c}$$

$$b = \frac{RT_c}{8p_c}$$

$$Z_c = \frac{3}{8}$$

Ezeket behelyettesítve megkapjuk az egyenlet redukált alakját:

$$\text{vdWr:} \quad \pi = \frac{8\vartheta}{8\eta - 1} - \frac{3}{\eta^2}$$

ami a megfelelő állapotok tételének egyik gyakorlati megvalósítása. A tapasztalat szerint azonban az a paraméter hőmérsékletfüggő: $a = a(T)$.

Az egyenlet a nempoláros anyagok viselkedéséről kvalitatív leírást nyújt. Számos kísérlet történt az egyenlet javítására, hogy növeljék az egyenlet pontosságát, használhatóságát, és képessé tegyék kvantitatív számításokra is. Ezek közül leginkább elterjedt az alábbi kettő:

Peng és Robinson (1976) egyenlete :

$$\text{PR:} \quad p = \frac{RT}{V-b} + \frac{a(T)}{V^2 + 2bV - b^2}$$

A *Soave (1972)* által módosított *Redlich - Kwong (1949)* egyenlet (RKS vagy SRK egyenlet):

$$\text{SRK:} \quad p = \frac{RT}{V-b} + \frac{a(T)}{V^2 + bV}$$

Mindkét egyenletben az $a = a(T)$ függvény felbontható

$$a(T) = a_c \alpha(T)$$

alakban, és az a_c , b paraméterek kifejezhetők a kritikus adatokkal. Például az SRK egyenletben:

$$a_c = 0.42748 \frac{R^2 T_c^2}{p_c}$$

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{p_c}$$

Nempoláros anyagokra a hőfokfüggés körülbelüli értéke:

$$\alpha(T) = \left[1 + \left(1 - \sqrt{T_r} \right) f(\omega) \right]^2$$

ahol ω az ún. *acentricitási tényező* (egy anyagi állandó), melynek definíciójában a kritikus hőmérséklet 70%-ának megfelelő hőmérsékleten mért tenzió és a kritikus nyomás hányadosa szerepel:

$$\omega \equiv -\log_{10} \left(\frac{p_{T=0.7T_c}^\circ}{p_c} \right) - 1$$

az $f(\omega)$ függvény alakja pedig:

$$f(\omega) = 0.48 + 1.57\omega - 0.17\omega^2$$

Poláros komponensekre más függvényalak használatos.

A köbös egyenletek jól használhatók a kritikus pont környékén és alatta, illetve esetenként lényegesen magasabb nyomáson is. A kritikus görbe alatti szakaszon alkalmasak a tenziógörbe és az egyensúlyi pára moltérfogatának követésére, de a folyadék moltérfogatát (sűrűségét) általában nagy hibával becsülik. A velük számított folyadéksűrűséget korrigálni kell.

Viriálegyenletek

Nem túl sűrű gázok közel tökéletes gázként viselkednek, és nemidealitásuk (reális gáz jellegük) a tökéletes gáz állapota körüli, sűrűség szerinti sorfejtéssel leírható. Szokásos alakjában a

$$Z \equiv \frac{pV}{RT}$$

kompresszibilitást fejtjük sorba a $\rho = 0$ ($V = \infty$) hely körül, ρ szerint:

$$Z \equiv \frac{pV}{RT} = 1 + \sum_{n=2}^{\infty} B_n \left(\frac{1}{V} \right)^{n-1}$$

A furcsa együttható-számozást és kitevőt az alábbi, átalakított változat indokolja:

$$\textbf{Virial:} \quad \frac{p}{RT} = \sum_{n=1}^{\infty} B_n \left(\frac{1}{V} \right)^n \equiv \frac{1}{V} + \sum_{n=2}^{\infty} B_n \left(\frac{1}{V} \right)^n$$

A viriálegyenlet együtthatói, vagyis az ún. **virialegyütthatók** a $\rho = 0$ ($V = \infty$) körüli sorfejtés miatt függetlenek ρ -tól (V -től), így csak a hőmérséklet függvényei. Az első virialegyüttható értéke természetesen $B_1 = 1$, ez a tökéletes gáz egyetlen együtthatója. A többi együttható értéke a sorfejtés szabályai szerint

$$B_n \equiv \frac{1}{n-1} \left(\frac{\partial^{n-1}}{\partial \rho^2} \left(\frac{p}{\rho RT} \right) \right)_{\rho=0}$$

vagyis az empirikus p - V - T (azaz p - ρ - T) adatokból az együtthatók értéke és hőfokfüggése meghatározható. Egyszerű modellek (pl. merevgömb modell) esetén az együtthatók értéke számítható. Az együtthatók hőmérsékletfüggők: $B_n(T)$. Különös jelentősége van a $B_2(T)$ második virialegyütthatónak, mert ez az első olyan tényező, amelyik a tökéletes gáz viselkedéstől való eltérést fejezi ki, és ezért nem túl nagy sűrűségeken ennek befolyása a legnagyobb.

A viriálegyenlet tetszés szerinti kitevőig kifejthető, és együtthatóinak különféle alakú hőfokfüggésével lehet kísérletezni. A BWR egyenlet (*Benedict-Webb-Rubin*, 1940) még egy exponenciális taggal is kiegészíti a viriálsort:

BWR:

$$p = \frac{RT}{V} + \frac{B_0 RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2}}{V^2} + \frac{bRT - a}{V^3} + \frac{a\alpha}{V^6} + \frac{C}{T^2 V^3} \left(1 + \frac{\gamma}{V^2}\right) \exp\left(-\frac{\gamma}{V^2}\right)$$

Ennek az empirikus egyenletnek 7 illesztendő paramétere van, ennek következtében nagyobb sűrűségen, és poláros molekulák esetén is jól illeszkedik a mért adatokhoz.

Merevgömb és merevtest alapú egyenletek

Nagy sűrűségű közegek, folyadékok szinte összenyomhatatlanok, ezért ezekre jól használható a merevgömb modell. A *Percus-Yevick* állapotegyenlet:

$$\text{PY(a):} \quad \frac{p}{RT} = \frac{6}{\pi} \left[\frac{\zeta_0}{1 - \zeta_3} + \frac{3\zeta_1\zeta_2}{(1 - \zeta_3)^2} + \frac{3\zeta_2^3(1 - \zeta_3)}{(1 - \zeta_3)^3} \right]$$

A *Percus-Yevick* modell egy másik változata szerint enyhén eltérő egyenlet kapható:

$$\text{PY(b):} \quad \frac{p}{RT} = \frac{6}{\pi} \left[\frac{\zeta_0}{1 - \zeta_3} + \frac{3\zeta_1\zeta_2}{(1 - \zeta_3)^2} + \frac{3\zeta_2^3}{(1 - \zeta_3)^3} \right]$$

A *Carnahan-Starling* állapotegyenlet:

$$\text{CS:} \quad \frac{p}{RT} = \frac{6}{\pi} \left[\frac{\zeta_0}{1 - \zeta_3} + \frac{3\zeta_1\zeta_2}{(1 - \zeta_3)^2} + \frac{\zeta_2^3(3 - \zeta_3)}{(1 - \zeta_3)^3} \right]$$

A fenti egyenletekben

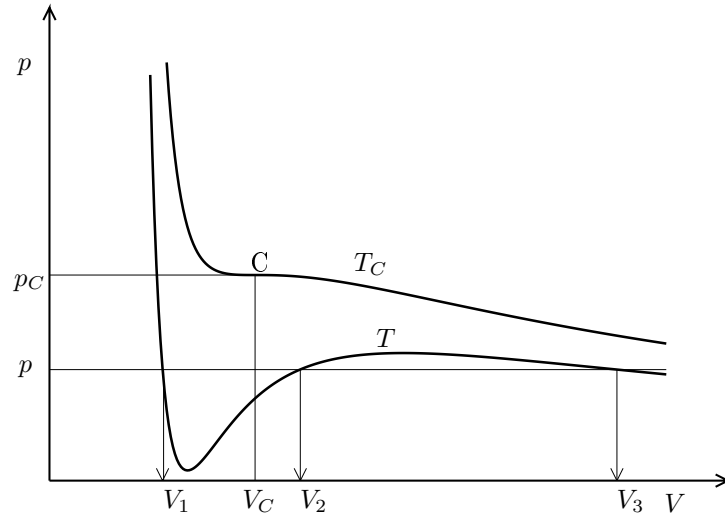
$$\zeta_n \equiv \frac{\pi \sigma^n}{6V} \equiv \frac{\pi \sigma^n \rho}{6}$$

Az egyenletek egyetlen anyagi paramétere a merev gömb σ sugara. Más hasonló egyenletek is ismeretesek.

2.4. Tiszta anyagok pára-folyadék megoszlása

A nyomásra kifejezett, (2.5) alakú állapotegyenlet által leírt modellből egyszerű esetekben hamar eldönthető, hogy egy megadott $[p, T]$ állapothoz tartozhat-e fázis-megoszlás (**2.4 ábra**). Ha ugyanis az adott T hőmérsékleten csak egyetlen V valós (képzetes részt nem tartalmazó) moltérfogat megoldáshoz tartozik a megadott p nyomás, akkor nincs moltérfogat szerinti fáziskülönülés.

Az ún. köbös állapotegyenletek, vagyis azok, melyek nullára kifejezve V szerint harmadfokú polinom alakúak (ilyen pl. a *van der Waals* egyenlet is) többek között azért népszerűek, mert adott T és p értékekhez analitikus képlettel meghatározható a három V gyök. Ezek közül egy mindig tiszta valós érték; a maradék kettő pedig vagy két újabb valós érték, vagy két konjugált komplex érték. Tehát vagy egyetlen valós gyök van, vagy három. Az is előfordulhat, hogy két vagy három valós

2.4. ábra. Köbös állapotegyenlet izotermájának adott p -hez tartozó V -gyökei

gyök értéke megegyezik. Ekkor kevesebb valós gyök-értékről beszélhetünk, de kissé pongyolán ekkor is azt mondjuk, hogy kevesebb valós gyök van.

Ha csak egyetlen V valós gyök van, akkor a modell szerint az adott T és p mellett az anyag egyetlen homogén fázisban, $[p, T, V]$ állapotban van jelen. Ha három ($V_1 < V_2 < V_3$) vagy két ($V_1 < V_3$) különböző valós gyök van, akkor megvizsgálandó, hogy az anyag szétválik-e $[p, T, V_1]$ állapotú (folyadék) és $[p, T, V_3]$ állapotú (pára) fázisokra, és ha igen, akkor milyen arányban. A köbös állapotegyenlet izotermáinak alakja olyan, hogy csak a két szélső moltérfogat-gyök tartozhat stabil állapothoz, és természetesen a kisebb moltérfogatú (nagyobb sűrűségű) fázis a folyadékfázis. (Vigyázat: folyadék-szilárd fázisegyensúlynál ez nem szükségszerűen van így. Például a jég kisebb sűrűségű, mint a vele egyensúlyt tartó víz.)

Hogy a két, $[p, T, V_1]$ és $[p, T, V_3]$ állapotú hipotetikus fázis egyensúlyt tart-e egymással, azt az (2.3) ill. (2.11) és (2.12) kritériumokkal, a (2.13) fugacitási együttható-számítási egyenlet felhasználásával ellenőrizhetjük. A számítás és ellenőrzés tehát a következő lépésekből áll:

VL0 Algoritmus: Tiszta anyag pára-folyadék megoszlásának ellenőrzése

Adott: T hőmérséklet és p nyomás

Keresett: fázisok száma és V moltérfogata

1. Ha $T > T_c$ (a kritikus hőmérséklet), akkor egyetlen, szuperkritikus ho-

mogén fázis van jelen, és a számítást befejezzük.

Ellenkező esetben:

2. Adott p és T mellett számítjuk az állapotegyenlet V gyökeit. Kőbös egyenlet esetében vagy egyetlen V valós gyököt kapunk, vagy a $V_1 < V_2 < V_3$ valós gyököket, vagy esetleg csak a $V_1 < V_3$ valós gyököket kapjuk.
3. Ha egyetlen V valós gyök van, akkor nincs fázis elkülönülés. Ha V kisebb, mint a kritikus V_c , akkor a homogén fázist folyadéknak, ellenkező esetben gáznak vagy párának tekintjük. A számítást befejezzük.
Ha több valós gyök van, akkor:
4. A V_1 gyököt folyadék-moltérfogatnak, a V_3 gyököt pára moltérfogatnak feltételezzük.
5. A (2.13) egyenletnek az aktuálisan használt állapotegyenlethez tartozó alakját felhasználva számítjuk a

$$\ln \varphi_1 \Leftarrow \ln \varphi(V_1, T) \quad (2.16a)$$

$$\ln \varphi_3 \Leftarrow \ln \varphi(V_3, T) \quad (2.16b)$$

hipotetikus folyadék- és pára- fugacitási együttható logaritmusokat.

6. Ha a két számított fugacitási együttható egy előre elhatározott hiba-határon belül megegyezik, akkor a V_1 és V_3 gyököket az összetartozó egyensúlyi folyadék és pára moltérfogatainak elfogadjuk.

A fázisok arányát az adott p és T értékek önmagukban nem határozzák meg. A fázisarány meghatározásához ismerni kell a vizsgált rendszer valamely extenzív tulajdonságát is, például a brutto moltérfogatot, vagy entalpiát, vagy belső energiát. A számítást befejezzük.

7. Ha ellenben a két fugacitási együttható különbözik, akkor a modell szerint az adott p és T mellett az anyag nem válik szét folyadék- és pára fázisra. (A kapott moltérfogat-gyökök nincsenek egyensúlyban egymással.) Ha $\varphi_1 < \varphi_3$, akkor a homogén fázist folyadéknak, ellenkező esetben gáznak vagy párának tekintjük. A számítást befejezzük.

Ha az állapotegyenlet nem kőbös, akkor a moltérfogat-gyököket általában numerikusan kell meghatározni.

A **VLO Algoritm**ust önmagában nem szoktuk alkalmazni. Rész-algoritmusként szerepelhet a forráspont (vagy ami tiszta anyag esetében ugyanazt jelenti: a harmatpont) meghatározásában. Adott p nyomáson a keresett T_B forrásponti (harmatponti) hőmérséklet a **T0 Algoritm**ussal határozható meg:

T0 Algoritmus: Tiszta anyag forrásponti hőmérsékletének meghatározása

Adott: p nyomás

Keresett: T_B forrásponti (harmatponti) hőmérséklet

1. Ha $p > p_C$ (a nyomás a kritikusnál nagyobb), akkor nincs forráspont, a számítást befejezzük.
2. Egy $T < T_C$ (kritikus hőmérsékletnél kisebb) értékkel becsüljük a forrásponti hőmérsékletet.

3. Végrehajtjuk a **VL0 Algoritmust**.
4. Ha a **VL0 Algoritmus** egyensúlyi fázismegoszlást igazolt, akkor $T_B \Leftarrow T$; a számítást befejezzük.
5. Ellenkező esetben módosítjuk T értékét, és visszatérünk a 3. pontra.

A **T0 Algoritmus** nyitott kérdése az 5. pontban említett módosítás. A keresett gyök közelében a (2.16a) és (2.16b) képletekkel számított fugacitási együtthatók különbsége vagy aránya, ill. a logaritmusok különbsége a T hőmérséklet függvényében monoton változik, és ennek alapján a legegyszerűbb felező eljárás használható.

Kereshetjük adott T hőmérséklet mellett a forrásponti (harmatponti) p_B nyomást is. Ekkor p_B értékét becsüljük valamilyen $p < p_C$ értékkel, és p függvényében ellenőrizzük a fugacitások egyenlőségét:

P0 Algoritmus: Tiszta anyag tenziójának meghatározása

Adott: T hőmérséklet

Keresett: p_B forrásponti (harmatponti) nyomás

1. Ha $T > T_C$, akkor nincs forráspont, a számítást befejezzük.
2. Egy $p < p_C$ értékkel becsüljük a forrásponti nyomást.
3. Végrehajtjuk a **T0 Algoritmust**.
4. Ha a **T0 Algoritmus** egyensúlyi fázismegoszlást igazolt, akkor $p_B \Leftarrow p$; a számítást befejezzük.
5. Ellenkező esetben módosítjuk p értékét, és visszatérünk a 3. pontra.

A gyakorlatban a fenti számításokat ritkán alkalmazzák, mert tiszta anyagok esetében az egyensúlyi forráspontgörbe, illetve tenziógörbe (gőznyomásgörbe) egyváltozós függvénnyel közelíthető. A legismertebb ilyen közelítés a *Clausius-Clapeyron* egyenletből némi módosítással származtatott *Antoine*-összefüggés:

$$\text{Antoine:} \quad \ln p = A - \frac{B}{T + C}$$

ahol A , B és C az adott tiszta anyag mért tenziógörbéjére illesztett állandók.

Ennek ellenére a fenti algoritmusok fontosak, mert elegyek esetében is ezekhez hasonló algoritmusokkal határozhatjuk meg a forrásponti (buborékponti) és harmatponti hőmérsékletet ill. nyomást.

2.5. Elegyek formális termodinamikája

2.5.1. Ideális elegyek

Reális anyagok (nem tökéletes gázok) **ideális elegyét** azzal a tulajdonsággal *definiáljuk*, hogy az egyes komponensek tökéletes gáz viselkedéstől való eltérését nem befolyásolja a többi komponens mássága. Ez azt jelenti, hogy adott N összes molekulaszám esetén az N_i darab i -típusú molekula viselkedése nem függ attól, hogy a

többi $N - N_i$ darab molekula milyen típusú. Ennek következtében adott moltérfogaton és hőmérsékleten a komponens ugyanazt a (rész-)nyomást és belső energiát mutatja, mint tiszta állapotban. Ennek megfelelően a belső energia és a nyomás a tiszta komponensek szerinti értékek összege, illetve a belső energia fajlagos értéke a tiszta komponensek megfelelő értékeinek moltört szerinti átlaga:

$$U^{id}(V, T, \mathbf{y}) = \sum_i^c y_i U_i^\circ(V, T)$$

$$p^{id}(V, T, \mathbf{y}) = \sum_i^c y_i p_i^\circ(V, T)$$

ahol a felső $^\circ$ index a tiszta anyagra, mint *elegyítési referenciaállapotra* utal. *Nem-elektrolitok elegyeinél és nem nagyon kis oldékonyságok esetében ez legtöbbször a tiszta anyagot jelenti, azonban abszorpció és szilárd anyagok, elsősorban elektrolitok oldatainak vizsgálatánál ez a referenciaállapot nem feltétlenül a tiszta anyag (lásd: 2.5.4. és 2.5.5. alfejezet)!*

Fordítva, rögzített nyomás mellett a térfogatok összegződnek:

$$V^{id}(p, T, \mathbf{y}) = \sum_i^c y_i V_i^\circ(p, T)$$

Az entrópiának azonban még tökéletes gázelegyenben is van elegyítési járuléka. Ideális elegyenben az elegyítési járulék ettől nem térhet el, ezért ideális elegy entrópiája, szabadenergiája és szabadentalpiája így adható meg:

$$S^{id} = \sum_i^c y_i S_i^\circ - R \sum_i^c y_i \ln y_i$$

$$A^{id} = \sum_i^c y_i A_i^\circ + RT \sum_i^c y_i \ln y_i$$

$$G^{id} = \sum_i^c y_i G_i^\circ + RT \sum_i^c y_i \ln y_i$$

és mivel a szabadentalpia a kémiai potenciálok összege, vagyis a moláris szabadentalpia a kémiai potenciálok átlaga, ideális elegyenben a komponens kémiai potenciálja:

$$\mu_i^{id} = \mu_i^\circ + RT \ln y_i$$

ahol a tiszta komponens kémiai potenciáljára a (2.9) összefüggés szerint írhatjuk:

$$\mu_i^\circ \equiv G_i^\circ \equiv RT \ln \frac{f_i^\circ}{p^*}$$

(A számlálóban a tiszta komponens fugacitása szerepel az aktuális hőfokon és nyomáson.)

A komponensek **ideális elegyben érvényes f_i^{id} parciális fugacitását** ezért így definiálhatjuk:

$$\mu_i^{id} \equiv RT \ln \frac{f_i^{id}}{p^*} \equiv RT \ln \frac{f_i^\circ}{p^*} + RT \ln y_i \equiv RT \ln \frac{y_i f_i^\circ}{p^*} \quad (2.17)$$

Ennek megfelelően **ideális elegyben** a parciális fugacitás így írható:

$$f_i^{id} = y_i f_i^\circ \equiv y_i \varphi_i^\circ p$$

Innen következik, hogy **ideális elegyben** a φ_i^{id} **parciális fugacitási együttható** megegyezik a tiszta anyag fugacitási együtthatójával:

$$\varphi_i^{id} \equiv \frac{f_i^{id}}{y_i p} = \frac{f_i^\circ}{p} \equiv \varphi_i^\circ$$

Tökéletes gázok ideális elegyében, vagyis tökéletes gázelegyben a tiszta komponens fugacitása helyett a nyomás áll, és ekkor a fugacitási együttható értéke egységnyi:

$$f_i^{\square, id} = y_i p$$

$$\varphi_i^{\square, id} = \varphi_i^{\square, \circ} \equiv 1$$

2.5.2. Nemelektrolitok reális elegyei

A komponens kémiai potenciálját **reális elegyben** is a (2.17) szerinti:

$$\mu_i \equiv RT \ln \frac{f_i}{p^*} \quad (2.18)$$

alakban írjuk föl, de most az id felső index elmaradása jelzi, hogy a reális elegyben érvényes f_i **parciális fugacitást** alkalmazzuk (ez f_i definíciója). A p^* nyomás mindig az aktuális referencianyomás (ez akár az aktuális nyomás is lehet). A gyakorlat szempontjából lényeges kérdés, hogy a p - V - T - y adatokból milyen modellel kapunk parciális fugacitást, mint a felsorolt változók függvényét. A (2.18) összefüggés által definiált parciális fugacitást két eltérő úton is származtathatjuk:

1. A tiszta anyag φ_i° fugacitási együtthatója és az ideális elegyben érvényes φ_i^{id} fugacitási együttható *helyett* bevezetjük a reális elegyben érvényes φ_i **parciális fugacitási együtthatót**:

$$f_i \equiv y_i \varphi_i p$$

A reális elegyben érvényes f_i parciális fugacitás (közvetetten tehát a kémiai potenciál) számításához jó kiindulási pont, vagy az elegyítéssel járó hatások számításának jó referencia-pontja *lehetne* az ideális elegyben számított

parciális fugacitás, f_i^{id} . (Az aktivitási együttható módszer, lásd alább, ezt ki is használja.) A φ_i parciális fugacitási együttható bevezetésével azonban megszűnik a hivatkozás az ideális elegyre mint alkalmas referencia-pontra, és helyette a tökéletes gázhoz viszonyítunk.

A parciális fugacitási együtthatónak nem csak a térfogat és hőmérséklet, hanem az összetétel hatását is figyelembe kell vennie (éppen ezért vezetjük be). A parciális fugacitási együttható számításához olyan állapotegyenletre van szükség, amiben az összetétel is változóként szerepel:

$$p = p(V, T, \mathbf{y})$$

A (2.14) összefüggéssel analog kifejezés a következő:

$$\ln \varphi_i(V, T, \mathbf{y}) = - \int_{\infty}^V \left[\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial [np(T, v, \mathbf{y})]}{\partial n_i} \right)_{T, (nv), \widehat{n}_i} - \frac{1}{v} \right] dv - \ln Z \quad (2.19)$$

ahol a moltörtek helyébe a definíció szerinti

$$y_i \equiv \frac{n_i}{\sum_{j=1}^c n_j} \equiv \frac{n_i}{n}$$

kifejezést helyettesítjük. A differenciálás közben nem a v moltérfogatot, hanem az nv össztérfogatot kell állandó értéken tartani, ahol most v az integrálási változót jelenti.

A fugacitási együttható alkalmazhatósága azon múlik, hogy milyen állapotegyenletet, mint modellt tudunk alkotni. Az egyenletek alakját általában az összetételtől független megfontolások alapján alkotják meg, és néhány kivételtől (mint pl. a merevgömb állapotegyenletektől) eltekintve semmilyen útmutatást nem kapunk belőlük az összetételi függésre nézve. Általánosan, bár nem kizárólagosan alkalmazott szemlélet szerint ezért az egyenletek alakját változatlanul hagyva a modell paramétereinek összetételfüggését vezetjük be. Vagyis, ha a tiszta anyag állapotegyenlete az a , b , c , ... stb. illesztendő paramétereket tartalmazza, alakja tehát valójában

$$p = p(V, T; a, b, c, \dots) \quad (2.20)$$

akkor az a , b , c , ... stb. paramétereket tekintjük összetételfüggőnek:

$$a = a(\mathbf{y}), \quad b = b(\mathbf{y}), \quad c = c(\mathbf{y}), \quad \text{stb.} \quad (2.21)$$

Ezen függvények alakját közelítően becsülni lehet, sőt, bizonyos anyaggpárok és nem túl sűrű gázok esetében értékét a tiszta anyagok megfelelő a , b , c , ... stb. illesztendő paraméterei alapján közelítően számítani is lehet. A (2.20) és (2.21) képletekkel jellemzett szemlélet lényegében az adott $\mathbf{y}$ összetételhez

rendeli az $a, b, c, \dots$ stb. paraméterek aktuális értékét, és ezzel egy fiktív tiszta anyagot rendel az $\mathbf{y}$ összetételhez, melynek saját, (2.20) alakú állapot-egyenlete van. Ezért a fenti szemléletmódot ill. kezelésmódot **egyfolyadékmodellnek** vagy **konformis oldat** modellnek is nevezzük.

2. Az idealitástól való eltérés mértékéül bevezetjük a γ_i **aktivitási együtthatót**:

$$f_i \equiv \gamma_i f_i^{id} \equiv \gamma_i y_i f_i^\circ \quad (2.22)$$

Közvetlenül látható, hogy az aktivitási együttható a reális anyagok ideális elegyétől való eltérést fejezi ki. Ennek megfelelően, általánosan alkalmazott szemlélet szerint a γ_i aktivitási együttható feladata csak az összetétel hatásának leírása, és nem kell számot adnia a p - V - T összefüggésről, pontosabban a térfogatváltozásnak az elegy tulajdonságaira gyakorolt hatásáról. Ez olyan egyszerűsítés, ami elsősorban a kis térfogatváltozásokat felmutató **folyadékelegyek** (és ritkábban: *szilárd elegyek*) leírására alkalmas.

A hőmérséklet hatását nem lehet elhanyagolni, de mivel tapasztalat szerint az aktivitási együttható alacsony nyomásokon vagy nem túl széles nyomástartományban viszonylag kicsiny nyomásfüggést mutat, az aktivitási együttható modellek csak az összetétel és a hőmérséklet hatását fejezik ki:

$$\gamma_i \approx \gamma_i(\mathbf{x}, T) \quad (2.23)$$

ahol a gáz ill. pára állapotól való megkülönböztetésül a folyadékbeli moltörteket $\mathbf{x}$ -szel jelöltük, és később is ezt a jelölést alkalmazzuk.

Az aktivitási együttható modellek az elegyítési többlet-szabadentalpia

$$\Delta^E G \equiv G - G^{id} = G - \sum_{i=1}^c x_i G_i^\circ - RT \sum_{i=1}^c x_i \ln x_i$$

modelljeiből vezethetők le, ahol az E felső index az excess (többlet) szóra utal.

A parciális fugacitási együttható és az aktivitási együttható ugyanazon parciális fugacitás leírására szolgál, és értékük nem független:

$$y_i \gamma_i f_i^\circ \equiv f_i \equiv y_i \varphi_i p$$

Alkalmas állapotegyenletből tehát aktivitási együtthatót lehet számolni, illetve alkalmas aktivitási együttható modellből és a tiszta komponens fugacitásának alkalmas modelljéből parciális fugacitást lehet számolni.

A vizsgált komponens aktivitásának nevezik a parciális fugacitás és a referenciáállapot (legtöbbször tiszta anyag) fugacitásának hányadosát:

$$a_i \equiv \frac{f_i}{f_i^\circ}$$

ami kifejezhető, mint az aktivitási együttható és a mólört szorzata:

$$a_i \equiv \gamma_i x_i$$

A kémiai potenciál ezzel így is írható:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$$

2.5.3. Az aktivitási együttható közelítésének korrekciói

Amikor a folyadékelegyenben valamely komponens fugacitását aktivitási együtthatóval fejezzük ki, akkor általában kétféle elhanyagolást alkalmazunk:

1. Az aktivitási együttható modellek (2.23) alakja miatt a modellek nem fejezik ki az együttható nyomásfüggését. Ehelyett a modell paramétereit valamilyen p^{ref} referencia-nyomáson (pl. atmoszférikus nyomáson) határozzuk meg, és az aktivitási együtthatót csakis ezen a nyomáson számítjuk. Eltérő aktuális nyomás esetében a p^{ref} referencia-nyomáson számított

$$f_i^L(T, p^{ref}, \mathbf{x}) \equiv \gamma_i(T, \mathbf{x}) x_i f_i^{\circ, L}(T, p^{ref}) \quad (2.24)$$

fugacitást számítjuk át az aktuális nyomásra:

$$f_i^L(T, p, \mathbf{x}) \equiv f_i^L(T, p^{ref}, \mathbf{x}) \xi \quad (2.25)$$

ahol a ξ korrekció elvben az alábbi integrállal számítható:

$$\ln \xi = \int_{p^{ref}}^p \frac{V_i^L(T, \pi, \mathbf{x})}{RT} d\pi \quad (2.26)$$

A ξ korrekció számításához állapotegyenletre lenne szükség, ehelyett azonban közelítést alkalmazunk, lásd alább.

2. Mivel az aktivitási együttható módszerét folyadékok esetében alkalmazzuk, a tiszta komponens fugacitását célszerű először a rendszer hőmérsékletén és a tiszta komponens egyensúlyi gőznyomásának (tenziójának) megfelelő nyomáson számítani, majd ezt az értéket átszámítani az (2.24) - (2.26) összefüggésekben alkalmazott p^{ref} referencia-nyomásra. Az adott T hőmérséklet-nél mérhető p_i° **egyensúlyi gőznyomáson** ugyanis a tiszta folyadék éppen egyensúlyban van párájával, és így a pára fugacitását helyettesíthetjük be:

$$f_i^{\circ, L}(T, p_i^\circ(T)) = f_i^{\circ, V}(T, p_i^\circ(T)) = \varphi_i^{\circ, V}(T, p_i^\circ(T)) p_i^\circ(T)$$

$$f_i^L(T, p^{ref}) = \eta f_i^{\circ, L}(T, p_i^\circ(T))$$

ahol az η korrekció elvben az alábbi integrállal számítható:

$$\ln \eta = \int_{p_i^\circ}^{p^{aref}} \frac{V_i^{\circ L}(T, \pi)}{RT} d\pi \quad (2.27)$$

Az átszámításhoz állapotegyenletre lenne szükség, azonban ehelyett is közelítést alkalmazunk.

A (2.26) $\ln \xi$ és a (2.27) $\ln \eta$ összefüggésekben szereplő térfogatokat folyadékalapotban közelítően állandónak tekinthetjük, és így az integrálás elvégezhető. További közelítésként feltehetjük, hogy a (2.26) összefüggésben szereplő V_i^L elegybeli parciális moláris térfogat nem nagyon különbözik a tiszta anyag (2.27) összefüggésében szereplő $V_i^{\circ L}$ moltérfogatától, így az $\ln \xi$ képletébe is a tiszta anyag $V_i^{\circ L}$ moltérfogatát helyettesíthetjük. Ezzel kapjuk a két korrekció összevont közelítő alakját, melyet megalkotójáról **Poynting**-korrekciónak hívunk:

$$\ln \eta \xi \approx \int_{p_i^\circ}^p \frac{V_i^{\circ L}(T, \pi)}{RT} d\pi \approx \frac{(p - p_i^\circ(T)) V_i^{\circ L}(T, p)}{RT}$$

$$\ln \mathcal{P} \equiv \frac{(p - p_i^\circ) V_i^{\circ L}(T, p)}{RT}$$

Ezzel a reális folyadékelegybeli komponens parciális fugacitása:

$$f_i^L(T, p, \mathbf{x}) \approx \gamma_i(T, \mathbf{x}) x_i \varphi_i^{\circ, V}(T, p_i^\circ(T)) p_i^\circ(T) \mathcal{P} \quad (2.28a)$$

vagy röviden:

$$\boxed{f_i^L \approx \gamma_i x_i \varphi_i^\circ p_i^\circ \mathcal{P}} \quad (2.28b)$$

A *Poynting*-korrekcióban alkalmazott elhanyagolás korrekciója maga is egy korrekció korrekciója lenne, ezért használható a közelítés. A referencianyomás a (2.28a)-(2.28b) összefüggésben nem szerepel, mert integráláskor kiesett. Ezért számolni nem kell vele, hanem csak az aktuális nyomással és a vizsgált komponens tenziójával. A pára fugacitási együtthatója az aktuális hőmérsékleten és a megfelelő tenzió nyomásán értendő, és értéke alacsony nyomásokon (közel tökéletes gáz viselkedés mellett, nemasszociáló gőzök esetében) elhanyagolható, egységnyiinek vehető. A gyakorlatban kb. 5 bar nyomás alatt és nemasszociáló pára esetében szoktuk értékét elhanyagolni. A tenzió a hőmérséklet függvénye. A *Poynting*-korrekció akkor hanyagolható el, ha nem túl nagy az aktuális nyomás és a tenzió közti különbség. Kis nyomásokon a különbség is kicsi. Közöséges hőmérsékleteken RT viszonylag nagy érték, a V_i° folyadékmoltérfogat pedig kicsi. A *Poynting*-korrekció alkalmazására kis nyomásokon, közöséges komponensek esetében ritkán van szükség.

2.5.4. Az aszimmetrikus aktivitási konvenció. Henry-állandó

Folyadékelegyenben a komponens parciális fugacitásának (2.28b) egyenlet szerinti számításához ismerni kell a tiszta komponens p_i^o egyensúlyi gőznyomását a hőmérséklet függvényében. Ez a gőznyomás (tenzió) csak a kritikus hőmérséklet alatt létezik, mivel tiszta anyag csak a kritikus hőmérséklet alatt oszlik meg folyadékra és párára (gőzre). Elegyek esetében azonban előfordul, hogy párájával egyensúlyt tartó folyadékban olyan komponensek is vannak, melyeknek kritikus hőmérséklete alacsonyabb az aktuális hőmérsékletnél (*nemkondenzálódó gázok*). Tipikusan ilyen eset a kritikus hőmérséklet feletti gázok oldódása folyadékokban, például a levegő alkotórészei is így oldódnak a vízben légköri nyomáson és hőmérsékleten.

Ilyen esetekben nem célszerű a nemkondenzálódó komponens reális elegybeli tulajdonságait a tiszta komponens tulajdonságaitól való eltérésként számítani, mert a tiszta komponens nem létezik folyadékállapotban. Ehelyett használható az a módszer, hogy az ellenkező véglethez, a komponens jelen-nem-létének állapotához viszonyítunk. Ezt az állapotot célszerű határértékként, az ún. végtelen hígítás állapotának tekinteni. Míg tehát az aktivitási együttható (2.22) egyenlet szerinti definíciója (ún. *szimmetrikus konvenció*) esetében az együttható a tiszta folyadék esetének határértékében veszi föl az egységnyi értéket:

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} \gamma_i = 1 \quad (2.29)$$

addig az ún. **aszimmetrikus konvenció** esetében a végtelen hígítású határesetben lesz értéke egységnyi:

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} \hat{\gamma}_i = 1 \quad (2.30)$$

Ez egyben azt jelenti, hogy a felső $^\circ$ indexszel jelzett referencia-állapot helyett a felső $^\infty$ indexű f_i^∞ végtelen hígítású elegyítési referencia-állapotot vezetjük be.

Mivel ezt a konvenciót éppen híg oldatok leírására alkalmazzák, az aktivitási együttható értéke legtöbbször egységnyiinek vehető.

A nemkondenzálódó gázok folyadékbeli oldódásának leírásakor $f_i^{\circ,L}$ helyett $f_i^{\infty,L}$ -t használunk, amit hagyományosan a H_i -vel jelölünk. Ez a H_i a (hőmérséklet- és kismértékben összetétel-függő) *Henry*-"állandó", amit az alábbi határértékkel definiálunk:

$$f_i^{\infty,L} \equiv H_i \equiv \lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{f_i^L}{\hat{\gamma}_i x_i} \equiv \lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{f_i^L}{x_i}$$

A *Henry*-"állandó" összetétel-függése nem azt jelenti, hogy a vizsgált komponens (töbnyire nagyon kicsi) koncentrációjától, hanem hogy a **kondenzálódó** komponensek (vagyis az oldószer-komponensek) molarányaitól függ, ha egyszerre több oldószer-komponens van jelen. Ugyanúgy, ahogy a szimmetrikus konvenció esetében nem ismert, az aszimmetrikus definíciójú aktivitási együttható esetében sem ismert a nyomásfüggés alakja, ezért a *Henry*-"állandót" valamilyen p^{aref} referencianyomáson lehetne első közelítésben meghatározni. A parciális fugacitás tehát legyszerűbben a p^{aref} referencianyomáson írható föl:

$$f_i^L(p^{aref}) = \hat{\gamma}_i x_i H_i(p^{aref}) \quad (2.31)$$

A *Henry*-"állandót" azonban adott hőmérsékleten mérjük, ami egyben meghatározza a **kondenzálódó j komponensek tenziójának megfelelő együttes parciális nyomást**, tehát a *Henry*-"állandót" ezen a nyomáson ismerjük:

$$H_i(T) = H_i(p_{\forall j}^{\circ})$$

ahol

$$p_{\forall j}^{\circ}(T) \equiv \sum_{\forall j: \text{kond.}} x_j p_j^{\circ}(T)$$

(j az összes kondenzálódó komponens indexén fut végig.) A nemkondenzálódó gáz kis koncentrációja ellenére nagy tenziót képviselhet a folyadékelegy fölötti térben, vagyis a $p_{\forall j}^{\circ}$ tenzió nagymértékben eltérhet a rendszer nyomásától. Ezért a T hőmérsékleten mért vagy számolt *Henry*-"állandót" a $p_{\forall j}^{\circ}$ tenzióról át kell számítani a (2.31) egyenletben szereplő p^{aref} referencia-nyomásra:

$$\ln f_i^L(p^{aref}) = \ln \hat{\gamma}_i + \ln x_i + \ln H_i(T) + \int_{p_{\forall j}^{\circ}}^{p^{aref}} \frac{V_i^{\infty}}{RT} d\pi$$

Az integrál alatt a nemkondenzálódó komponens végtelen hígítású határesetben kapott parciális molterfogata szerepel. Az aktuális nyomásra a szokott módon számíthatjuk át a parciális fugacitást, és az integrálok összevonásával a következő eredményre jutunk:

$$\ln f_i^L(p) = \ln \hat{\gamma}_i + \ln x_i + \ln H_i(T) + \int_{p_{\forall j}^{\circ}}^p \frac{V_i^{\infty}}{RT} d\pi$$

A p^{aref} referencia-nyomás most sem szerepel az összefüggésben. A nemkondenzálódó gázkomponens koncentrációja általában nagyon kicsi, és (2.30) értelmében az aktivitási együttható értéke egységnyinek vehető. A végtelen hígításban vett parciális molterfogot konstanssal közelíthetők. Így végül:

$$\boxed{\ln f_i^L(p) \approx \ln x_i + \ln H_i(T) + \frac{(p - p_{\forall j}^{\circ}) V_i^{\infty}}{RT}}$$

ahol az utolsó tag az aszimmetrikus konvenciónak megfelelő *Poynting*-korrekció.

2.5.5. Elektrolit-oldatok. Ozmotikus tényező.

Az elektrolit oldatoknak, a gyakorlatban elsősorban elektrolitok vizes oldatainak koncentrációját hagyományosan nem moltörtekkel, hanem az m_i molalításokkal fejezik ki:

$$m_i \equiv \frac{n_i}{n_W M_W}$$

ahol a $_W$ index az oldószerre, általában a vízre (water, Wasser) utal, és M_W az oldószer molekulásúlya kg/mol egységben. Vagyis a molalitás dimenziója: (mol oldott anyag)/(kg oldószer). A kémiai potenciálban

$$\mu_i = \mu_i^{ref} + RT \ln a_i$$

most az aktivitást

$$a_i = \tilde{\gamma}_i m_i \quad (2.32)$$

alakban fejezzük ki, ahol a felső hullámvonás jelzi, hogy az aktivitás molalitáshoz, és nem molfrakciónak tartozik. Az oldott komponens kémiai potenciáljának referenciaállapota nem a tiszta anyag (ami legtöbbször nem létezik az adott hőfokon és nyomáson), hanem a végtelen hígítású állapot:

$$\lim_{m_i \rightarrow 0} \tilde{\gamma}_i = 1 \quad (2.33)$$

Ennek megfelelően az ideális elegyben érvényes aktivitás így fejezhető ki:

$$\mu_i^{id} = \mu_i^\infty + RT \ln m_i$$

ahol a felső $^\infty$ index a végtelen hígítású oldat állapotára utal.

Az oldószernek nincs molalitása, mert az a definíció szerint állandó, $1/M_W$ lenne. Ezért az oldószer aktivitását a (2.29), molfrakciónak kötött szimmetrikus konvencióval definiálhatjuk, vagyis

$$\mu_W^{id} = \mu_W^\circ + RT \ln x_W$$

$1 - h$ logaritmus $|h| \ll 1$ esetében jól közelíthető $-h$ -val:

$$\ln x_W = \ln \left(1 - \sum_{i \neq W} x_i \right) \approx - \sum_{i \neq W} x_i \quad [= -(1 - x_W)]$$

ezért kis koncentrációk esetében az oldószer ideális elegybeli kémiai potenciálja így írható:

$$\mu_W^{id} = \mu_W^\circ - RT(1 - x_W) = \mu_W^\circ - RT \sum_{i \neq W} x_i$$

Kis koncentrációk esetében közelítően, a végtelen hígítás határesetében pedig egzaktul igaz az alábbi egyenlőség:

$$x_i \approx \frac{n_i}{n_W}$$

ezért a nagyon (végtelenül) híg ideális elektrolit-oldatban az oldószer kémiai potenciálját

$$\mu_W^{id} = \mu_W^\circ - RT \frac{1}{n_W} \sum_{i \neq W} n_i$$

alakban, az ilyen oldat szabadentalpiáját pedig a molszámok függvényében a következő alakban lehet felírni:

$$g^{id} = n_W \left[\mu_W^\circ - RT \frac{1}{n_W} \sum_{i \neq W} n_i \right] + \sum_{i \neq W} \left[n_i \left(\mu_i^\infty + RT \ln \frac{n_i}{n_W M_W} \right) \right]$$

Azt a tényt, hogy az aktuális oldat sem nem végtelenül híg, sem nem ideális, az oldott komponensek esetében a (2.32) és (2.33) összefüggésekkel definiált, molalitáshoz kapcsolt (felső hullámvonallal megkülönböztetett) aktivitási együttható, az oldószer esetében pedig hagyományosan egy ún. ϕ **ozmotikus tényező** fejezi ki:

$$\mu_i = \mu_i^\infty + RT \ln(\tilde{\gamma}_i m_i)$$

$$\mu_W = \mu_W^\circ - RT \frac{\phi}{n_W} \sum_{i \neq W} n_i$$

$$g = n_w \left[\mu_W^\circ - RT \frac{\phi}{n_W} \sum_{i \neq W} n_i \right] + \sum_{i \neq W} \left[n_i \left(\mu_i^\infty + RT \ln \frac{\tilde{\gamma}_i n_i}{n_W M_W} \right) \right]$$

Az elegyítési többlet-szabadentalpia modellek alapján a fenti aktivitási együttható és ozmotikus tényező hőmérséklet- és összetételfüggését lehet meghatározni.

2.6. Elegyek állapotegyenletei

Merevgömb elegyek

Merev gömbök esetén az egyenletek különböző átmérőjű gömböket tartalmazó elegyekre is levezethetők. Csak az egyenletekben szereplő ζ kifejezések változnak meg:

$$\zeta_n = \frac{\pi}{6} \sum_i \frac{\sigma_i^n}{V_i} \equiv \frac{\pi}{6} \sum_i (\sigma_i^n \rho_i)$$

Konformis oldatok, elegyparaméterek

Konformis oldatokról beszélünk, ha az adott összetételű elegy viselkedése jól leírható ugyanolyan alakú állapotegyenlettel, mint komponenseinek viselkedése. Ez nyilván akkor lehetséges, ha a komponensek viselkedése is leírható egyforma alakú állapotegyenlettel. Ez konkrétan azt jelenti, hogy ha az egyes i komponensek állapotegyenletében az a_i , b_i , c_i , stb. paraméterek szerepelnek, akkor megadhatók az elegy állapotegyenletében érvényes a , b , c , stb., ún. elegyparaméterek az összetétel függvényében. Az elegyparaméterek összetételfüggését leíró egyenleteket **elegyítési szabály**-nak nevezik.

Ez a közelítés várhatóan akkor alkalmazható, ha az egyes komponensek közti kölcsönhatások (beleértve az azonos és különböző fajtájú molekulák közti kölcsönhatásokat is) nem nagyon különböznek egymástól, vagyis az elegy viselkedése nem nagyon tér el az ideális elegy viselkedéstől.

A *köbös egyenletek* b paramétere merev gömbre jellemző, térfogat-dimenziójú paraméter, ezért jól alkalmazható a számtani átlag, *van der Waals* javaslata szerint:

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (2.34)$$

Ha azonban a molekulák mégsem viselkednek merev gömbként, és összenyomhatóságuk párfüggő, akkor páronkénti b_{ij} paramétereket kell bevezetni, pl. így:

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij}$$

A köbös egyenletek a paraméterére ugyancsak *van der Waals* a következő szabályt javasolta:

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (2.35)$$

ahol az a_{ij} páronkénti vonzási paraméterek szerepelnek.

Közel ideális elegyekben a vegyes indexű (ún. kereszt-) paraméterek a tiszta anyagok paramétereiből becsülhetők (ún. **keverési szabályok**). A becslésre is különféle javaslatok merültek fel. Így pl. a b paraméter becslésére alkalmazhatjuk a négyzetes vagy köbös átlagot:

$$b_{ij} = \left(\frac{\sqrt{b_i} + \sqrt{b_j}}{2} \right)^2$$

$$b_{ij} = \left(\frac{\sqrt[3]{b_i} + \sqrt[3]{b_j}}{2} \right)^3$$

vagy hasonló közelítést. Számtani átlagot alkalmazva a (2.34) összefüggéshez jutunk.

Az a paraméter szokásos becslése:

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j}$$

(bár itt is lehetne mást alkalmazni). Ha az elegy viselkedése ettől enyhén eltér, akkor a kereszthatásokat egy k_{ij} , ún. *kölcsönhatási paraméterrel* lehet figyelembe venni:

$$a_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{a_i a_j} \quad (2.36)$$

Ezt a kölcsönhatási paramétert az elegy mért adataihoz kell illeszteni.

Elegyek fázisegyensúlyainak számításánál különösen fontos az összetétel hatása. Ezért a kölcsönhatási paraméter összetétel függésére különféle közelítésekkel próbálkoztak. Ilyenek pl:

$$\begin{aligned}k_{ij} &= k_{ij}^\circ + m(x_i - x_j) \\k_{ij} &= x_i h_{ij} + x_j h_{ji} \\k_{ij} &= k_{ij}^\circ + n_{ij}(x_i + x_j) \frac{h_{ij}x_i - h_{ji}x_j}{h_{ij}x_i + h_{ji}x_j}\end{aligned}$$

Az utóbbi egyenlet alkalmasnak bizonyult arra, hogy biner kölcsönhatási paraméterekkel megjósolja terner rendszer pára-folyadék egyensúlyi viselkedését.

Ugyancsak a koncentrációfüggés leírását célozza az ún. lokális koncentrációk alkalmazása az (2.35) összefüggés módosításával:

$$\begin{aligned}a &= \sum_i \sum_j x_i w_{ji} a_{ji} \\w_{ji} &\equiv \frac{\tau_{ij} x_j}{\sum_k \tau_{ik} x_k}\end{aligned}$$

A különféle előállítású elegyparaméterekhez természetesen különféle szabadentalpia- és fugacitási összefüggések tartoznak. Például ha az eredeti (2.15) vdW állapotegyenletben a (2.34) és (2.36) szabályokat alkalmazzuk, akkor a parciális fugacitási együtthatóra az alábbi alakot kapjuk:

$$\ln \varphi_i = -\ln \left(Z \frac{V-b}{V} \right) + \frac{b_i}{V-b} - \frac{2\sqrt{a_i}}{VRT} \sum_j [x_j (1 - k_{ij}) \sqrt{a_j}]$$

A viriálegyenlet is felírható többváltozós alakban, azonban egyszerűbb a konformis oldatok elmélete szerint közös elegyparamétereket előállítani. A második viriálegyüttható a (2.35) egyenlet mintájára adható meg:

$$B_2(T) = \sum_i \sum_j x_i x_j B_{2,ij}(T)$$

2.7. Elegyítési többlet modellek

Az elegyítési többlet és az aktivitási együttható között az alábbi összefüggés teremt kapcsolatot:

$$RT \ln \gamma_i = \left(\frac{\partial n \Delta^E G}{\partial n_i} \right)_{T,p,\hat{N}}$$

Általános elképzelés szerint *első közelítésben a sűrűségfüggés elhanyagolható*, mivel a folyadékok sűrűsége a nyomással és a hőmérséklettel sokkal kevésbé változik, mint a gázoké. *Az elegyítési szabadentalpia-többlet ekkor közelítően megegyezik az elegyítési szabadenergia-többséggel.* Mindkettő az elegyítési hővel és az elegyet

alkotó komponensek térbeli elrendeződésével hozható kapcsolatba. Az elegyítési hő annak következtében lép föl, hogy az egyes molekulák a sűrű közegben nem csak az azonos, hanem a különböző típusú molekulákkal is kölcsönhatásba lépnek, és a kölcsönhatás energiája különbözik. A térbeli elrendeződés azt jelenti, hogy bár a molekulák együttesen homogén módon töltik ki a rendelkezésre álló teret, az egyes molekulafajták egymás körüli sűrűsége eltérő lehet. Egy-egy molekulafajta körül a molekulák fajta szerinti eloszlása elvben lehet tökéletesen egyenletes (teljesen, azaz *tökéletesen rendezetlen*), vagy lehet ettől különböző (részben vagy "tökéletesen" *rendezett*). Tökéletes rendezettség folyadékok esetében nem valósulhat meg.

2.7.1. Empirikus sorfejtések

Az egyik szemlélet szerint az elegyítési szabadentalpia-többletet a q_i ún. *effektív moltérfogatok* arányai határozzák meg. Az "effektív moltérfogat" a koordinációs számmal arányos mennyiség, a molekula méretével nő, de nem feltétlenül arányos vele. Ezekből az effektív moltérfogatokból a moltörtekkel való súlyozással kapjuk a Φ_i ún. *effektív térfogattörteket*:

$$\Phi_i \equiv \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j}$$

Wohl (1946) szerint ezekkel a többlet sorfejtésként írható:

$$\frac{\Delta^E G}{RT \sum_i q_i \Phi_i} = \sum_{ij} a_{ij} \Phi_i \Phi_j + \sum_{ijk} a_{ijk} \Phi_i \Phi_j \Phi_k + \dots$$

ahol az effektív térfogattörtek mellett a két, három, stb. indexű a kölcsönhatási paraméterek illesztendőek a mérési adatokhoz. Ha megállunk a háromindexű tagoknál, akkor biner elegyre az egyenlet alakja:

$$\frac{\Delta^E G}{RT} = (q_A x_A + q_B x_B)(2\Phi_A \Phi_B a_{AB} + 3\Phi_A^2 \Phi_B a_{AAB} + 3\Phi_A \Phi_B^2 a_{ABB})$$

vagyis a konstansok (paraméterek) transzformációjával:

$$\frac{\Delta^E G}{RT} = A_{AB} \Phi_B^2 x_A + A_{BA} \Phi_A^2 x_B$$

Az effektív térfogatok arányát becsülni lehet. Ha a q_B/q_A hányadost az A_{BA}/A_{AB} hányadossal közelítjük (helyettesítjük), akkor a (2.38) *van Laar* formulát kapjuk vissza. Ha a q_B/q_A hányadost a tiszta folyadékok valódi V_B/V_A térfogathányadosával közelítjük (helyettesítjük), akkor a *Scatchard-Hammer* formulát kapjuk (1935):

$$\ln \gamma_A = \Phi_B^2 \left[A_{AB} + 2\Phi_A \left(A_{BA} \frac{\rho_B}{\rho_A} - A_{AB} \right) \right]$$

$$\ln \gamma_B = \Phi_A^2 \left[A_{BA} + 2\Phi_B \left(A_{AB} \frac{\rho_A}{\rho_B} - A_{BA} \right) \right]$$

Ha a q_B/q_A hányadost 1-gyel közelítjük (helyettesítjük), akkor a *Margules* formulát kapjuk (1895):

Margules:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_A &= x_B^2 [A_{AB} + 2x_A (A_{BA} - A_{AB})] \\ \ln \gamma_B &= x_A^2 [A_{BA} + 2x_B (A_{AB} - A_{BA})] \end{aligned}$$

Többindexű tagok figyelembe vételével több paramétert tartalmazó egyenletekhez juthatunk.

A fentiekkel szemben *Guggenheim* nyomán *Redlich és Kister (1948, 1952)* mindenféle fizikai megfontolás nélkül, matematikai sort ír fel, és annak paramétereit illeszti a mérési adatokhoz. Biner elegyre:

$$\frac{\Delta^E G}{RT} = x_A x_B \left[A_{AB} + B_{AB} (x_A - x_B) + C_{AB} (x_A - x_B)^2 + D_{AB} (x_A - x_B)^3 + \dots \right] \quad (2.37)$$

Többkomponensű elegyekre hasonló, de jóval több illesztendő paramétert tartalmazó képlet írható föl.

2.7.2. Származtatás állapotegyenletből

Van Laar szerint az elegyítési többlet-energia *van der Waals* (2.15) állapotegyenletének felhasználásával egyszerűsítésekkel meghatározható (lásd: *Benedek–Olti, 1985*), aminek alapján az aktivitási együtthatók kifejezése:

van Laar:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_A &= \frac{A_{AB} x_B^2}{\left(\frac{A_{AB}}{A_{BA}} x_A + x_B \right)^2} \\ \ln \gamma_B &= \frac{A_{BA} x_A^2}{\left(x_A + \frac{A_{BA}}{A_{AB}} x_B \right)^2} \end{aligned} \quad (2.38)$$

Ez a formula (modell) nagyon durva feltevéseken alapul. A modell A_{AB} és A_{BA} paramétereit nem érdemes számítani, hanem célszerű inkább az elegy pára-folyadék mérési adataihoz illeszteni. Ekkor sok esetben jó illeszkedést kapunk, és a modell alkalmas egyensúlyok becslésére interpolációval.

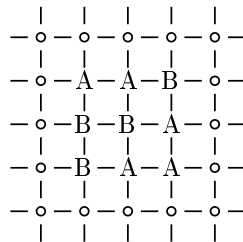
2.7.3. Rácsmodellek

A folyadékok szerkezete nagy sűrűségük következtében hasonlít a szilárd kristályok rácsszerkezetére, amennyiben bizonyos fokú, elsősorban rövid távolságon belül megnyilvánuló rendezettség észlelhető. A folyadékok ugyan a gázokra is hasonlítanak, amennyiben a rendezettség hosszú távon elmosódik, és a molekulák állandóan és gyorsan változtatják kölcsönös helyzetüket, azonban mégis érdemesnek

látszik megkísérelni a kölcsönös rendezettség leírását úgy, mintha a folyadék is kristályos szerkezetű lenne. Eszerint a molekulák távolsága egy bizonyos rácshossz egész számú többszöröse. A rácsmodellekben azt a lényeges elhanyagolást is alkalmazzuk, hogy csak a közvetlenül szomszédos molekulák közti kölcsönhatást vesszük figyelembe, vagy a távolabbiakkal való kölcsönhatást is ezekbe foglalva vesszük figyelembe. A rácsmodellen belül változhat az egyes molekulák szomszédjainak száma, az ún. **koordinációs szám**, ezen belül pedig az egyes különféle molekulák aránya. A modell szerint az egyes molekulák belső állapota független a szomszéd molekulák fajtájától, ezért a szabadentalpia változása pusztán a szomszéd-párok átrendeződésének, így a párenergia-fajták eltérő számának következménye.

Azonos méretű molekulák elegye

A legegyszerűbb esetben azonos méretű molekulák alkotnak közös rácsot, úgy, hogy a tiszta folyadékokban és az elegyben azonos a koordinációs szám. A térbeli rácsot síkban érzékelteti a **2.5 ábra**. Az ábra négyzetes síkrácsot mutat, ahol a koordinációs szám $z = 4$. (Az átlós irányú szomszédokat nem számítjuk.)



2.5. ábra. Négyzetes síkrács, A és B komponensekkel

Ha (az egyszerűség kedvéért biner) folyadékot N_A A -típusú és N_B B -típusú molekula alkotja, akkor a molekulák elhelyezkedése egyértelműen megadja a párok N_{AA} , N_{BB} , N_{AB} számát is, és páronként összegezhetők az egyes szomszédok u_{AA} , u_{BB} , és u_{AB} kölcsönhatási energiái, vagyis meghatározható a rács energiája.

Tökéletes rendezetlenség esete (Guggenheim-féle nulladik közelítés). E modellnél feltételezzük, hogy a molekulák kölcsönös elhelyezkedése független a köztük fellépő párenergiaik értékétől (Guggenheim, 1952). Ez nyilván nem lehet igaz, ha a párenergiaik különbözők, tehát csak akkor elfogadható közelítés, ha a párenergiaik közti különbség kicsi (közel ideális elegy). A modell szerint a rácspontok betöltésének valószínűsége független a molekula fajtájától, de annak valószínűsége, hogy egy rácspontot A típusú molekula foglal el, nyilván arányos az

A-molekulák számával. Az elegyítési többlet:

$$\Delta^E G \approx W x_A x_B \quad (2.39)$$

Ennek alapján az aktivitási együttható:

$$\gamma_A = \exp\left(\frac{W x_B^2}{RT}\right)$$

$$\gamma_B = \exp\left(\frac{W x_A^2}{RT}\right)$$

Ez a legegyszerűbb, kombinatorikus elméleti modellel megalapozott aktivitási együttható formula. A (2.39) összefüggés egyben értelmezi a (2.37) *Redlich-Kister* sorfejtés első tagjának együtthatóját.

Nem tökéletes rendezetlenség, kvázikémiai modell (*Guggenheim*-féle első közelítés). A rendezettség-rendezetlenség mértékéül definiálhatunk egy κ paramétert:

$$N_{AB}^* = \kappa z \frac{N_A N_B}{N_A + N_B}$$

$$\kappa \equiv \frac{N_{AB}^* (N_A + N_B)}{z N_A N_B}$$

A kvázikémiai modell szerint (*Guggenheim, 1952*) a molekulapárok egymás mellé kerülése a vegyes molekulák képződésével analog jelenség, és ezért felírható a tömeghatás törvénye (a kvázi "kémiai" egyensúlyi állandó):

$$\frac{N_{AB}^2}{(z N_A - N_{AB})(z N_B - N_{AB})} = \exp\left(-\frac{2w}{zRT}\right)$$

Biner elegy esetén az N_{AB} -ben másodfokú egyismeretlenes egyenlet analitikusan megoldható (N_{AB} kifejezhető):

$$\frac{2}{\kappa} = 1 + \left(1 + 4x_A x_B \left[-1 + \exp\left(\frac{2w}{zRT}\right)\right]\right)^{1/2}$$

és innen az elegyítési többlet:

$$\Delta^E G \approx RT \frac{z}{2} \left(x_A \ln \frac{1 - \kappa x_B}{x_A} + x_B \ln \frac{1 - \kappa x_A}{x_B} \right)$$

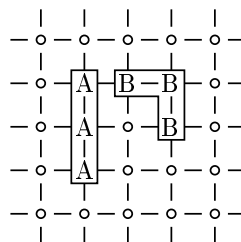
$$\ln \gamma_A = \frac{z}{2} \ln \frac{1 - \kappa x_B}{x_A}$$

$$\ln \gamma_B = \frac{z}{2} \ln \frac{1 - \kappa x_A}{x_B}$$

Többkomponensű elegyek esetén a kvázikémiai egyensúly egyenletéből a párok nem fejezhetők ki analitikusan, hanem ott numerikusan kell gyököt keresni.

Különböző méretű molekulák elegye

A molekulákat több, hasonló vagy különböző jellegű, de azonos méretű alkotórészből, ún. szegmensekből álló összetett objektumoknak tekintjük. Például nagyjából azonos méretű és hasonló részekből áll a (hatszegmensű) n -hexán, ha a végponti CH_3 csoportok és a közbelső CH_2 csoportok közti különbségtől eltekintünk. Különböző részekből áll viszont pl. a (háromszegmensű) 2-propanon (dimetil-ke-ton vagy aceton), amiben két CH_3 és egy CO csoport található. A rácsmo-dell szerint a molekulák egyenlő méretűnek tekintett szegmensei foglalják el a rácspontokat (pl. CH_2 , CO , NH_2 , COO csoportok). Hajlékony molekulák különböző alakzatokat vehetnek fel a rácson (pl. háromszegmensű molekulák egyenes és tört alakban jelennek meg a rácson).



2.6. ábra. Háromszegmensű AAA és BBB molekulák a rácson

A felvett alaktól függően más lehet a molekula szomszédságában elhelyezkedő rácspontok száma. Ha például (az egyszerűség kedvéért) négyzetes síkrácsot tekintünk és átlós irányban található szomszédokat nem tekintünk, akkor az egyenes alakú háromszegmensű molekula szomszédságában 8 rácspont van, a tört alakúéban csak 7 (**2.6 ábra**). A rácstípusra jellemző z koordinációs szám mellett a molekulát jellemzi külső szegmens-kapcsolatainak száma is, amit a molekula mérete és alakja is befolyásol.

A különböző méretű molekulák kölcsönös elhelyezkedésével kapcsolatos rendezettség-rendezetlenség nehezebben modellezhető, mint az azonos méretű molekuláké. Mivel itt pusztán a lehetséges elhelyezkedési változatok leszámblálása is nehéz feladat, a modellekben célszerűen különválasztják *egyrésről* a tökéletes rendezetlenség állapotához tartozó hatást, *másrészről* a kölcsönhatási energiáknak a rendezettséget növelő hatását, mint a tökéletes rendezetlenség állapotához viszonyított korrekciót. Ennek megfelelően az elegyítési szabadentalpia- (vagy szabadenergia-) többletet két tag: egy, a tökéletes rendezetlenség (egyenletes eloszlás) állapotához tartozó ún. **kombinatorikus (avagy atermikus vagy termoneutrális) rész**, és egy, a kölcsönhatási energia-különbségek következményeit kifejező, ún. **reziduális**

(**maradék**) **rész** összegeként írják föl:

$$\Delta^E G = \Delta_{komb}^E G + \Delta_{rez}^E G \quad (2.40a)$$

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{komb} + \ln \gamma_i^{rez} \quad (2.40b)$$

Az atermikus, termoneutrális (vagyis az energia-különbségek hatását figyelmen kívül hagyó, nulla elegyedési hővel és nulla egyedési térfogatváltozással járó) részt azért hívják (hagyományosan) kombinatorikus résznek, mert az elrendeződések egyenletes eloszlású (tökéletesen rendezetlen) halmazán az elrendeződések valószínűségeit a kombinatorika szabályaival lehet meghatározni. A termikus hatások ehhez képest módosítják a molekulák elrendeződési változatainak valószínűségeloszlását.

Azonos szegmensekből álló (vagyis homogén) molekulák esetében az atermikus (kombinatorikus, $\kappa = 1$) elegyítési részre a következő alak vezethető le:

$$\Delta_{komb}^E G = RT \left(\sum_i x_i \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_i q_i x_i \ln \frac{\Phi_i}{\theta_i} \right) \quad (2.41)$$

$$\ln \gamma_i^{komb} = 1 - \frac{\Phi_i}{x_i} + \ln \frac{\Phi_i}{x_i} - \frac{z}{2} q_i \left(1 - \frac{\Phi_i}{\theta_i} + \ln \frac{\Phi_i}{\theta_i} \right)$$

Itt Φ_i az ún. szegmens-tört, és θ_i az ún. felület-tört, ahol r_i a (homogén) szegmensek száma az i . típusú molekulában:

$$\Phi_i \equiv \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (2.42)$$

$$\theta_i \equiv \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad (2.43)$$

A reziduális rész becslésének céljából a kvázikémiai egyensúly alakja:

$$\frac{N_{AB}^2}{(zN_A q_A - N_{AB})(zN_B q_B - N_{AB})} = \exp \left(-\frac{2w_{AB}}{zRT} \right) \quad (2.44)$$

Innen biner elegyre levezethető a reziduális rész is:

$$\Delta_{rez}^E G \approx RT \frac{z}{2} \left(x_A q_A \ln \frac{1 - \kappa \theta_B}{\theta_A} + x_B q_B \ln \frac{1 - \kappa \theta_A}{\theta_B} \right)$$

$$\ln \gamma_A^{rez} = \frac{z}{2} q_A \ln \frac{1 - \kappa \theta_B}{\theta_A}$$

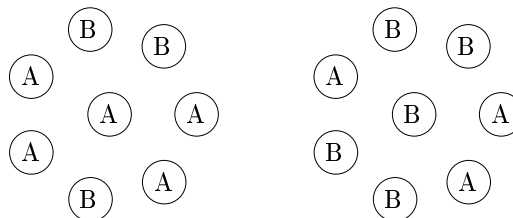
$$\ln \gamma_B^{rez} = \frac{z}{2} q_B \ln \frac{1 - \kappa \theta_A}{\theta_B}$$

ahol κ a (2.44) másodfokú egyenletből kifejezett érték.

A homogén (azonos szegmensekből álló) molekula legtöbbször csak fikció, illetve különböző szegmensekből álló molekulák egyszerűsített, átlagolt modellje.

Különböző szegmensekből álló (vagyis heterogén) molekulák esetében az egyes szegmens-pár típusok előfordulási gyakoriságait kellene tekintetbe venni. Ez olyan bonyolult, hogy inkább a *csoport-járulék modellek* használhatók (2.7.5 alfejezet).

2.7.4. Cellás ("kétfolyadék-") modellek



2.7. ábra. Cellás modell: A- és B-középpontú cellák

Ha az *A*-típusú molekula szomszédságában a molekulatípusok eloszlása független a *B*-típusú molekula szomszédságában levők eloszlásától, akkor tökéletes a rendezetlenség, egyébként valamilyen mértékű rendezettségéről beszélünk. Ez a szemlélet úgy is fenntartható, ha nem követeljük meg, hogy a molekulák rácpontokon üljenek. Véletlenszerűen kiválasztott *A*-típusú molekulák közvetlen közelében vizsgálhatjuk a molekulafajták eloszlását, és statisztikusan értelmezhetjük az egyes fajták gyakoriságát. Ugyanezt tehetjük *B*-típusú molekulák közelében is. Ennek megfelelően beszélünk *A*-középpontú és *B*-középpontú "cellárol", melyben az illető *A*- vagy *B*-típusú molekula elhelyezkedik (**2.7 ábra**). Egy *A*-középpontú cella ("A-cella") a középponti *A*-molekulából, és az öt nagyjából gömb alakú héjként körülvevő molekularétegből áll. A héjat vegyesen *A*- és *B*-molekulák alkotják, és a cella belsejében, a héjmolekulák erőterében mozog az *A*-molekula. A modell szerint az *A*-molekulára ható potenciál a héjon végtelenül nagy (a bezárt molekula nem jut ki a cellából). Egy *B*-cella ugyanígy épül föl, csak a cellában *B*-molekula mozog. A cellák átfednek egymással, hiszen a *B*-középpontú cella héjában elhelyezkedő minden *A*-molekula és *B*-molekula ugyancsak egy-egy cella belső molekulájának tekinthető. Ennek ellenére a modell szerint az elegy tulajdonságait az egyes cellatípusok tulajdonságaiból állíthatjuk össze, mintha lenne egy csupa *A*-cellából álló folyadék, meg egy csupa *B*-cellából álló folyadék. Ezért hívják e modellt **két-folyadék modellnek** is.

A kétfajta középpont körül kialakuló eloszlások különbözhetnek (mint ahogy általában különböznek is) egymástól, illetve az elegy átlagos összetételétől. Ezt

szavakban úgy fejezzük ki, hogy az egyes molekulatípusok körül **a lokális összetételnek** megfelelő a típuseloszlás. Tökéletes rendezetlenség esetén az egyes cellatípusok héjában a típuseloszlás független a középponti molekula típusától, és ezért a lokális moltörtek megegyeznek az átlagos moltörtekkel. Az egyes modellek a lokális moltörtekre vagy egyéb lokális törtekre (pl. lokális térfogattörtekre) vonatkozó feltevésekben különböznek egymástól. Föltehető, hogy ha az AA kölcsönhatás potenciálja alacsonyabb, mint az AB kölcsönhatásé, akkor az A -molekulák körüli héjban nagyobb az A -molekulák aránya, mint átlagosan. Ugyanígy értelmezhető a B -molekulák nagyobb vagy kisebb aránya az egyes molekulafajták közül.

Azonos méretű molekulák elegye

Tökéletes rendezetlenség esetén a párok N_{AB}^* száma megegyezik az egyes cellafolyadékokban észlelt N_{AB} és N_{BA} számokkal, ezért

$$N_{AB} = N_{AB}^* = N_{BA} = z \frac{N_A N_B}{N_A + N_B}$$

Bonyolult levezetés szerint

$$\Delta^E G \approx \Delta^E A = RT \frac{z}{2} [x_A \ln(x_A + x_B A_{BA}) + x_B \ln(x_B + x_A A_{AB})]$$

$$\ln \gamma_A = -\frac{z}{2} x_A \ln(x_A + x_B A_{BA}) + \frac{z}{2} x_B \left[\frac{A_{BA}}{x_A + x_B A_{BA}} - \frac{A_{AB}}{x_B + x_A A_{AB}} \right]$$

$$\ln \gamma_B = -\frac{z}{2} x_B \ln(x_B + x_A A_{AB}) + \frac{z}{2} x_A \left[\frac{A_{AB}}{x_B + x_A A_{AB}} - \frac{A_{BA}}{x_A + x_B A_{BA}} \right]$$

Különböző méretű molekulák elegye

(Wilson, 1964) abból indult ki, hogy a molekulák által ténylegesen elfoglalt (egyébként egzaktul nem definiálható) térfogatok hányadosát számítsuk a Boltzmann-faktorok hányadosából. További feltételezésekkel:

$$\frac{\Delta G^E}{RT} = -x_A \ln(x_A + \Lambda_{AB} x_B) - x_B \ln(x_B + \Lambda_{BA} x_A)$$

Wilson biner:

$$\boxed{\begin{aligned} \ln \gamma_A &= -\ln(x_A + \Lambda_{AB} x_B) + x_B \left(\frac{\Lambda_{AB}}{x_A + \Lambda_{AB} x_B} - \frac{\Lambda_{BA}}{x_B + \Lambda_{BA} x_A} \right) \\ \ln \gamma_B &= -\ln(x_B + \Lambda_{BA} x_A) + x_A \left(\frac{\Lambda_{BA}}{x_B + \Lambda_{BA} x_A} - \frac{\Lambda_{AB}}{x_A + \Lambda_{AB} x_B} \right) \end{aligned}}$$

Ennek többkomponensű alakja:

Wilson:
$$\frac{\Delta G^E}{RT} = - \sum_i x_i \ln \sum_j \Lambda_{ij} x_j$$

Wilson:
$$\ln \gamma_i = - \ln \left(\sum_j \Lambda_{ij} x_j \right) + 1 - \sum_k \frac{\Lambda_{ki} x_k}{\sum_j \Lambda_{kj} x_j}$$

ahol

$$\Lambda_{ij} \equiv \exp \left(- \frac{u_{ii} - u_{jj}}{RT} \right)$$

A *Wilson*-egyenletnek ismertek különféle változatai, pl. egyparaméteres egyenlet, háromparaméteres egyenlet, entalpiával felírt egyenlet, stb., de a fenti két-paraméteres változatot használják elterjedten. A kétparaméteres *Wilson*-egyenlet használatakor az $A_{ij} = u_{ij} - u_{ii}$ paramétereket illesztik mérési adatokhoz.

Renon és Prausnitz (1968) abból indult ki, hogy a lokális moltörtek megadásánál a *Boltzmann*-faktorokban a belső energia helyett a szabadentalpia megváltozását szerepeltették, és ezt még megszorozták egy, a rendezettséget-rendezetlenséget empirikusan kifejező α paraméterrel. Modelljüket NRTL-modellnek nevezték ("Non-Random Two-Liquids", azaz nem tökéletes rendezetlenségű két-folyadék modell). Bevezetve a

$$\tau_{ij} \equiv \frac{g_{ij} - g_{jj}}{RT}$$

$$G_{ij} \equiv \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij})$$

jelöléseket, az egyenletek (többkomponensű esetben) így írhatók:

NRTL:
$$\frac{\Delta G^E}{RT} = \sum_i x_i \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k}$$

NRTL:
$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} + \sum_j \frac{G_{ij} x_j}{\sum_k G_{kj} x_k} \left[\tau_{ij} - \frac{\sum_m \tau_{mj} G_{mj} x_m}{\sum_k G_{kj} x_k} \right]$$

Az NRTL egyenlet illesztendő paraméterei az $A_{ij} = g_{ij} - g_{jj}$ paraméterek és az α paraméter, azonban szokásos eljárás az α paraméter előzetes rögzítése is 0.2 - 0.3 érték körül.

Prausnitz és munkatársai (1975, 1978) visszatértek a rácsmodelleknél is alkalmazott kombinatorikus rész - reziduális rész felosztáshoz (2.40a)–(2.40b), ahol

a kombinatorikus rész fejezi ki a tökéletes rendezetlenség feltételezésével nyert elegyítési többlet-hatásokat. A kombinatorikus rész számításához a (2.41) egyenletet, a reziduális rész számításánál a *Guggenheim*-féle kvázi-kémiai közelítést alkalmazták.

Az így nyert egyenletből elhanyagolásokkal, illetve alkalmas közelítésekkel viszakapható a legtöbb ismert egyenlet. Erre való tekintettel UNIQUAC (univerzális kvázikémiai) egyenletnek nevezték el, melynek alakját az alábbi sorozat együttesen adja meg:

UNIQUAC:

$$\begin{aligned}\Delta^E G &= \Delta_{komb}^E G + \Delta_{rez}^E G \\ \Delta_{komb}^E G &= RT \left(\sum_i x_i \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_i q_i x_i \ln \frac{\Phi_i}{\theta_i} \right) \\ \frac{\Delta G_{rez}^E}{RT} &= - \sum_i \left[q_i x_i \ln \left(\sum_j \tau_{ji} \theta_j \right) \right] \\ \ln \gamma_i &= \ln \gamma_i^{komb} + \ln \gamma_i^{rez} \\ \ln \gamma_i^{komb} &= 1 - \frac{\Phi_i}{x_i} + \ln \frac{\Phi_i}{x_i} - \frac{z}{2} q_i \left(1 - \frac{\Phi_i}{\theta_i} + \ln \frac{\Phi_i}{\theta_i} \right) \\ \ln \gamma_i^{rez} &= q_i \left[- \ln \left(\sum_j \tau_{ji} \theta_j \right) + 1 - \sum_k \frac{\tau_{ki} \theta_k}{\sum_j \tau_{jk} \theta_j} \right]\end{aligned}$$

ahol

$$\tau_{ji} \equiv \exp \left(- \frac{u_{ji} - u_{ii}}{RT} \right)$$

A kombinatorikus rész alternatív alakja:

$$\ln \gamma_i^{komb} = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} - \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\Phi_i}{\theta_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j$$

ahol

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1)$$

(z a koordinációs szám).

A UNIQUAC egyenlethez tartozó r és q anyagi állandókat komponensenként lehet megadni, és tapasztalat szerint ezek nagyrészt függetlenek attól, hogy a komponens milyen elegyben található. A z koordinációs szám értékét általában 10-nek veszik és rögzítik, és az $A_{ji} = u_{ji} - u_{ii}$ paramétereket illesztik mérési adatokhoz.

Különböző méretű *heterogén molekulák* elegyének leírásakor ugyanaz a nehézség merül föl, mint amit a rácsmodelleknél láttunk. Az ilyen típusú molekulák elegyei hatékonyabban kezelhetők csoport-járulék modellekkel.

2.7.5. Csoport-járulék modellek

Akár rácsmodellből, akár cellás modellből indulunk ki, tekintettel kell lennünk arra, hogy egy-egy molekulán belül eltérően viselkedő szegmensek találhatók. Ha a molekula különböző szegmensekből áll, akkor az egyes szegmenstípusokat eltérő térfogat (R) és felület (Q) jellemzi. Ha a molekulában található szegmenstípusok megkülönböztetésére pl. a k indexet alkalmazzuk, és az i típusú molekulában található k típusú szegmensek számát ν_{ki} -vel jelöljük, akkor akkor az i típusú molekula térfogatát és felületét az alábbi összegekkel definiálhatjuk a legegyszerűbben:

$$r_i \equiv \sum_k \nu_{ki} R_k \quad (2.45a)$$

$$q_i \equiv \sum_k \nu_{ki} Q_k \quad (2.45b)$$

A k típusú szegmensek összes felülete a molekulában (a molekula teljes, k -típusú felületrésze) pedig:

$$Q_k^i \equiv \nu_{ki} Q_k$$

A csoport-járulék modellek közös vonása, hogy a konkrét molekulától független, egységes R_k és Q_k csoportjellemzőkkel és a köztük érzékelhető egységes kölcsönhatásokkal rendelkező atomcsoportokat, molekularészeket keresnek. Ilyen csoport lehet pl. a CH_2 csoport, alifás részhez kapcsolódó NH_2 csoport, CO csoport, OH csoport, COO csoport, aromás gyűrű, stb. Természetesen e csoportok viselkedése nagymértékben függ a csatlakozó vagy csak közel eső egyéb csoportok jelenlététől, ezért a "független" csoport csak fikció. Mégis, sok esetben jó közelítés nyerhető univerzális R és Q csoportjellemzők és a csoportok között definiált univerzális kölcsönhatási együtthatók alkalmazásával. Bár a csoportok környezetfüggők, megkülönböztetésük lehetővé teszi a molekula részletesebb jellemzését, mint amire a homogén molekula-modell képes. A csoport-járulék modellek molekulától és elegytől független R_k , Q_k , és A_{km} tulajdonságokat illesztnek sok elegy mérési adatához egyidejűleg.

Wilson és Deal (1962) definiálta az ún. *csoportoldatok* módszerének alapelveit. Eszerint az elegyet nem egyszerűen különféle funkciós csoportokat tartalmazó anyagok elegyének, hanem *e csoportok elegyének* tekintjük. Az alapfeltevések a következők:

1. Az aktivitási együtthatót egy, a tökéletes rendezetlenség viszonyait kifejező kombinatorikus, és egy, az attól való eltérést, a csoportok közti energia-kölcsönhatást kifejező reziduális rész szorzataként írjuk fel:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{komb} + \ln \gamma_i^{rez}$$

2. Az egyes i molekulák γ_i aktivitási együtthatóinak számításához az egyes k csoportok az elegy összetételétől és a hőmérséklettől függő, de az illető i molekula fajtájától független Γ_k értékkel járulnak hozzá. A járulékokat a

T hőmérséklet és az elegybeli $\mathbf{w}$ csoportösszetétel, pontosabban csoporttörtek függvényeiként írjuk föl:

$$w_k \equiv \frac{\sum_i \nu_{ki} x_i}{\sum_i \sum_m \nu_{mi} x_i}$$

$$\Gamma_k = f_k(\mathbf{w}, T)$$

3. Az elegyítés reziduális hatásának számbavételéhez külön írjuk föl az egyes csoportok kölcsönhatásának az elegyben és a tiszta anyagokban észlelhető következményeit, és a két hatás különbségét tekintjük az elegyítés következményének. Az egyes csoportok elegybeli előfordulási gyakoriságukkal arányosan járulnak hozzá az aktivitási együttható logaritmusához:

$$\ln \gamma_i^{rez} = \sum_k \nu_{ki} \left(\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)} \right)$$

ahol az (i) felső index a tiszta i komponensre utal:

$$\Gamma_k^{(i)} = f_k(\mathbf{w}^{(i)}; T)$$

$$w_k^{(i)} \equiv \frac{\nu_{ki}}{\sum_m \nu_{mi}}$$

Ennek alapján fejlesztették ki az ASOG (angol betűszó: "analitikus csoportolat") modellt, ami sajnos nem terjedt el a gyakorlatban. Azonban *Frendenslund* és munkatársai (1975-től több közleményben) ugyanezen elveket követve, de a UNQUAC modellből indultak ki, és modelljüket UNIFAC-nak nevezik:

UNIFAC:

$$\ln \gamma_i^{komb} = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} - \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\Phi_i}{\theta_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j$$

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1)$$

ahol a z koordinációs szám értékét állandóan 10-nek veszik, a Φ és θ térfogat- és felülettörteket a (2.42) és (2.43) összefüggések, az r és q molekulajellemzőket a (2.45a)–(2.45b) összefüggések adják meg. A reziduális rész számítása az alábbi:

$$\ln \Gamma_k^{rez} = Q_k \left[-\ln \left(\sum_m \Psi_{mk} \Theta_m \right) + 1 - \sum_m \frac{\Psi_{km} \Theta_m}{\sum_n \Psi_{nk} \Theta_n} \right]$$

ahol az m és n indexek a csoportokon futnak végig, és a felületi tört számítása:

$$\Theta_m = \frac{w_m Q_m}{\sum_n w_n Q_n}$$

valamint a *Boltzmann*-faktor számítása az alábbi:

$$\Psi_{nm} = \exp\left(-\frac{A_{nm}}{RT}\right)$$

A UNIFAC modell széleskörűen elterjedt a gyakorlatban. Paraméterei az R_k és Q_k csoportjellemző értékek és az $A_{mn} \neq A_{nm}$ csoport-kölcsönhatási értékpárok. Számos paraméter-illesztést közöltek különféle szerzők, különféle csoport-definíciókkal. Ezek közös vonása, hogy a homolog sorok első tagjára vagy tagjaira nem illeszkednek jól a funkciós csoportok, így azokat külön csoportként kell definiálni. Például hiába illeszkedik jól a modell a metil-csoportokat, metilén-csoportokat és hidroxil-csoportokat tartalmazó több-szénatomos nyíltláncú alkohol-molekulák adataira, a metanolt külön csoportnak kell tekinteni, mert annak tulajdonságai nem állnak elő ezek kombinációjaként.

Újabban kísérletek történtek olyan csoport-járulék modellek megalkotására, melyekben egyes atomokat tekintenek csoportnak, illetve figyelembe veszik az egyes csoportok molekulán belüli kölcsönhatását is. Ezeket azonban, mivel még nem elég kiforrottak, itt nem tárgyaljuk.

Mivel a csoport-járulék módszerek sem bizonyultak alkalmasnak a gőz-folyadék és a folyadék-folyadék egyensúlyok egyidejű leírására, külön paraméterhalmazokat kellett illeszteni L/L és V/L egyensúlyok modellezésére.

2.7.6. A gyakorlatban alkalmazott modellek

A leginkább használt és ajánlható elegyítési többlet modellek, melyekhez az irodalomban és az adatbankokban mérésekhez illesztett paraméterek találhatók: a *van Laar*, *Margules*, *Wilson*, *NRTL*, *UNIQUAC* és a *UNIFAC*.

Számos hasonló elegyítési-többlet egyenlet ismert, azonban a fentiek a legelterjedtebbek. Közös előnyös tulajdonságuk, hogy a biner elegyekhez illesztett két paraméter jól használható terner és még több komponensű elegyek tulajdonságainak számításához is. Az *NRTL* és a *UNIQUAC* egyenlet folyadék-folyadék megoszlások számítására is alkalmas. A kétparaméteres *Wilson*-egyenlet erre alkalmatlan (alakja kizárja konkáv $\Delta^E G$ függvény kialakulását). A *UNIFAC* durva tájékoztató közelítést nyújt, de gyakran félrevezet azeotrópok jelenlétét és milyenségét illetően.

2.7.7. Elektrolit-oldatok

Az eddigiekben nemelektrolitok elegyeinek közelítő leírására alkalmas modelleket ismertettünk. Az elektrolit oldatok modellezése nehezebb feladat, mert az ionos disszociáció jelenségére is tekintettel kell lenni és közvetlen ionos kölcsönhatásokat is figyelembe kell venni. Az elektrolit-elegyek modellezésekor különbséget teszünk az oldószer (legtöbbször víz) és az oldott elektrolit(ok) viselkedése között.

Az *elektrolitos modellek nagyon, szinte riasztóan bonyolultak*, azokat itt nem ismertetjük.

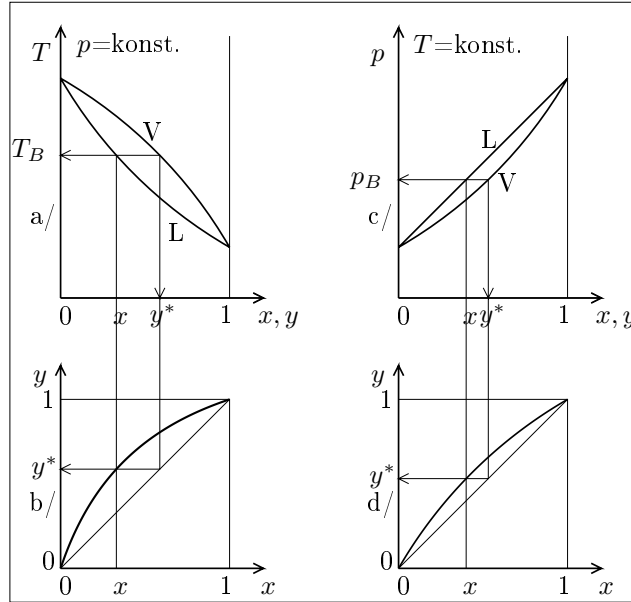
2.8. Elegyek fázisegyensúlyi számításai

2.8.1. Pára/folyadék egyensúlyszámítási feladatok

Elegyek pára-folyadék egyensúlyai azért bonyolultabbak a tiszta anyagok egyensúlyainál, mert az egyensúlyi fázisok összetétele különbözik egymástól. Biner elegyek esetében az egyik komponens mólörtje meghatározza a másik komponens mólörtjét is, ezért egyszerűen ábrázolható az állandó hőmérsékleten vagy állandó nyomáson kialakuló egyensúlyhoz tartozó két összetétel viszonya az ún. *fázisdiagramok* (vagy *fázisgörbék*) és a kevesebb információt hordozó, de éppen ezért egyes esetekben hasznosabb *egyensúlyi diagramok* segítségével. Biner elegyek fázisgörbéit és egyensúlyi görbéit mutatják a **2.8–2.9 ábrák**. Ezeken az ábrákon az illékonyabb komponens mólörtjeit használjuk, vagyis az illékonyabb (nagyobb gőznyomású, alacsonyabb forráspontú) komponens, mint tiszta anyag szerepel az $x = 1$ és az $y = 1$ helyeken, míg a kevésbé illékony (kisebb gőznyomású, magasabb forráspontú) komponens, mint tiszta anyag szerepel az $x = 0$ és az $y = 0$ helyeken.

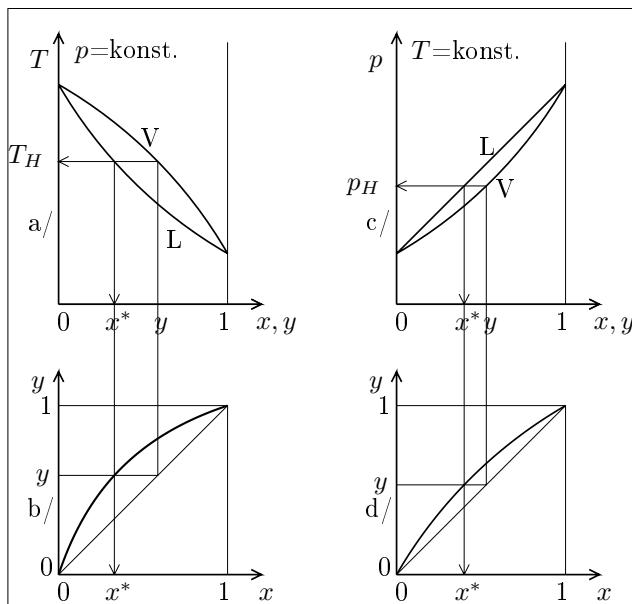
Egyszerű egyensúlyszámítási feladatok

Egyszerű egyensúlyi számításokról beszélünk, ha megadjuk az egyik fázis összetételét (x vagy y) és az egyik intenzív változó (T vagy p) értékét, és a fázisgörbe által kijelölt hiányzó adatokat keressük.



2.8. ábra. Buborékpont fázisdiagramon és egyensúlyi diagramon

A **2.8a-b. ábra** egy állandó (adott) p nyomású fázisgörbe-párt mutat. Ha megadjuk a folyadék x összetételét, akkor az x mólörthöz tartozó függőleges egyenes és az alsó (a folyadékra vonatkozó) fázisgörbe metszéspontja megadja az x összetételű folyadék T_B buborékponti hőmérsékletét. Az illető T_B hőmérséklethez tartozó vízszintes egyenes és a felső (a párára vonatkozó) fázisgörbe metszéspontja megadja az x összetételű folyadékkal egyensúlyt tartó pára y összetételét.



2.9. ábra. Harmatpont fázisdiagramon és egyensúlyi diagramon

A **2.8c-d. ábra** egy állandó (adott) T hőmérsékletű fázisgörbe-párt mutat. Ha megadjuk a folyadék x összetételét, akkor az x mólörthöz tartozó függőleges egyenes és a felső (a folyadékra vonatkozó) fázisgörbe metszéspontja megadja az x összetételű folyadék p_B buborékponti nyomását. Az illető p_B nyomáshoz tartozó vízszintes egyenes és az alsó (a párára vonatkozó) fázisgörbe metszéspontja megadja az x összetételű folyadékkal egyensúlyt tartó pára y összetételét.

Fordítva, ha megadjuk a pára y összetételét, akkor állandó nyomáson (**2.9a-b. ábra**) az y mólörthöz tartozó függőleges egyenes és a felső (a párára vonatkozó) fázisgörbe metszéspontja megadja az y összetételű pára T_H harmatponti hőmérsékletét. Az illető T_H hőmérséklethez tartozó vízszintes egyenes és az alsó (a folyadékra vonatkozó) fázisgörbe metszéspontja megadja az y összetételű párával egyensúlyt tartó folyadék x összetételét.

Ha a pára y összetételét állandó hőfokon adjuk meg (**2.9c-d. ábra**), akkor az y mólörthöz tartozó függőleges egyenes és az alsó (a párára vonatkozó) fázisgörbe metszéspontja megadja az y összetételű pára p_H harmatponti nyomását. Az illető

p_H nyomáshoz tartozó vízszintes egyenes és a felső (a folyadékra vonatkozó) fázisgörbe metszéspontja megadja az y összetételű párával egyensúlyt tartó folyadék x összetételét.

Többkomponensű rendszerek esetében az alapelv ugyanez, csak nem fázisgörbék, hanem fázisfelületek és fázis-hiperfelületek szerepelnek. Numerikusan nehezebb megkeresni egy többváltozós felület és az adott összetétel fölé húzott függőleges egyenes metszéspontját, de egyszerű pára/folyadék egyensúlyi számításnál mindig csak négyféle feladat lehetséges: adott nyomáson buborékponti hőmérséklet vagy harmatponti hőmérséklet, és adott hőmérsékleten buborékponti nyomás vagy harmatponti nyomás meghatározása.

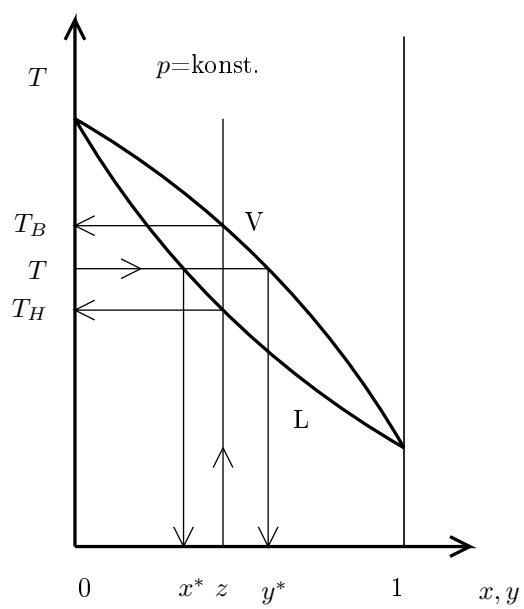
Fázismegoszlás-számítási feladatok

Megoszlási (vagy "flash"-) számításokról beszélünk, ha megadjuk az elegy bruttó z összetételét meg egy vagy több egyéb termodinamikai adatát, és keressük az anyag teljes állapotát. Az összetételek, hőfok és nyomás megfelelő kombinációit mutatja biner rendszerek esetében állandó nyomás mellett a **2.10 ábra**. A p - T - z pont elhelyezkedése a fázisdiagramon önmagában nem ad meg minden ismeret az anyag állapotáról. Ahogy adott p mellett T változásával vagy adott T mellett p változásával elmozdul a p - T - z pont a diagramon, úgy változik a rendszer bruttó fajlagos energiája (entalpiája, entrópiája, szabadenergiája, szabadentalpiája) is. Hagyományosan q -val jelöljük a z összetételű elegy ún. *hőállapotát* vagy kondenzálási állapotát, ami azt mutatja meg, hogy az elegy entalpiája a kondenzálási energiának hányszorosával tér el a harmatponti entalpiától. Ennek értéke harmatponton $q = 0$, buborékponton $q = 1$.

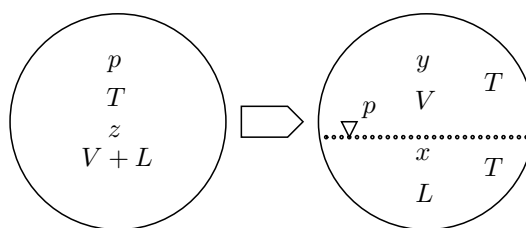
A **2.10 ábra** által mutatott számításokat a **2.11 ábra** szerint is értelmezhetjük. Megadjuk az elegy bruttó z összetételét, a p nyomást és a T hőmérsékletet, és keressük az anyag állapotát, hogy t.i. az folyadék, gáz, vagy két fázisra válik szét; illetve hogy az utóbbi esetben milyen arányban, és milyen összetételű fázisokat képez, valamint mi a rendszer (és fázisainak) fajlagos entalpiája (ez utóbbit az ábrán nem jelöltük). Azonban ez csak az egyik lehetséges kérdés. A nyomás vagy a hőmérséklet helyett adott lehet a rendszer fajlagos entalpiája, ekkor kérdés a megfelelő hiányzó nyomás vagy hőmérséklet értéke is.

A **2.11 ábra** a megoszlási számításoknak csak egy részét értelmezi. A pára-folyadék megoszlási számításokat legtágabban a **2.12 ábra**, az ún. flash-elrendezés szerint értelmezhetjük. A flash (angol szó, jelentése: villan, hirtelen elillan) eredetileg azt a folyamatos műveletet jelenti, melynek során a folyadékkal nyomás alatt energiát közölnek, majd fojtószelepen áteresztve kisebb nyomású térbe vezetik, ahol egy része hirtelen elpárolog.

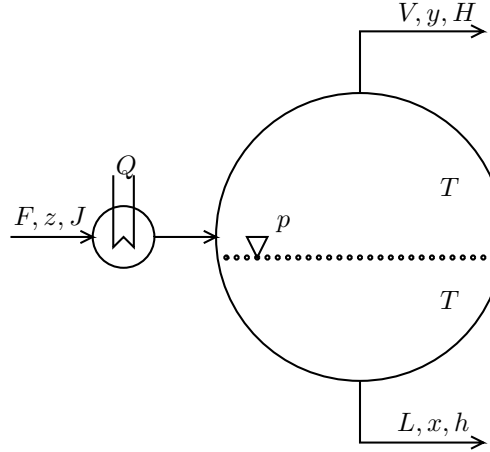
A flash-számítások nagyon sokfélék lehetnek. A fent jelzett számításokon kívül a folyamatos műveletben előírhatjuk a kívánt fázisarányt, egy komponens kívánt összetételét egy adott fázisban, egy komponens szétválasztási arányát a két fázis között (vagy kinyerési törtjét: mennyisége egy fázisban, osztva a tápbeli mennyiséggel). Éppen ezért legtágabb értelemben a flash-számításokhoz tartoznak az egyszerű egyensúlyi számítások is. Mindezekhez kereshetjük a tápbeli entalpia és



2.10. ábra. Flash-feladat fázisdiagramon



2.11. ábra. Statikus flash-feladat



2.12. ábra. Állandósult állapotú flash-feladat

a termékek entalpiája közti különbséget, vagyis a szükséges hőközlést is. Ha a hőközlést adjuk meg, az egyenértékű a brutto fajlagos entalpia megadásával.

Tipikus flash-számítási feladatokat sorol fel a **2.1. táblázat**. Ebben J a kiindulási (táp) anyag fajlagos entalpiáját, h a folyadékfázis fajlagos entalpiáját, H a pára fázis fajlagos entalpiáját, f , és v pedig a táp- és a pára-beli moláramokat jelöli.

2.8.2. φ/φ , φ/γ és γ/γ módszerek

Két fázis fugacitásainak összehasonlításakor háromféle párosítás alkalmazható:

1. **φ/φ módszer:** Ha mindkét fázist állapotegyenlettel modellezzük, akkor a nyomás algebrailag kiesik:

$$y_i^I \varphi_i^I = y_i^{II} \varphi_i^{II} \quad (2.46a)$$

Az egyes fázisokban a parciális fugacitási együtthatókat az adott nyomáson és hőmérsékleten, és az illető fázis $\mathbf{y}$ összetétele mellett számítjuk. Ekkor az egyensúlyi molfrakciók aránya, az ún. egyensúlyi arány (egyensúlyi "állandó", bár egyáltalán nem állandó):

$$K_i^{II/I} \equiv \frac{y_i^{II}}{y_i^I} = \frac{\varphi_i^{II}}{\varphi_i^I} \equiv \exp(\ln \varphi_i^{II} - \ln \varphi_i^I) \quad (2.46b)$$

Pára-folyadék egyensúly kialakulása esetén a megfelelő egyenletek:

$$y_i \varphi_i^V = x_i \varphi_i^L \quad (2.46c)$$

2.1. táblázat. Tipikus flash-számítások

Adott (előírt)	Keresett	Megjegyzés
z, p, T	$J, V/L, \mathbf{x}, \mathbf{y}, h, H$	izoterm-izobar ("izoterm") flash
z, p, J	$T, V/L, \mathbf{x}, \mathbf{y}, h, H$	izobar adiabatikus ("adiabatikus") flash
z, J, T	$p, V/L, \mathbf{x}, \mathbf{y}, h, H$	izoterm adiabatikus flash
$z, p, V/L, J$	$T, \mathbf{x}, \mathbf{y}, h, H$	fázisarányhoz hőfok
$z, T, V/L, J$	$p, \mathbf{x}, \mathbf{y}, h, H$	fázisarányhoz nyomás
z, p, x_i, J	$T, V/L, \mathbf{x}, \mathbf{y}, h, H$	adott tisztaság eléréséhez
z, T, x_i, J	$p, V/L, \mathbf{x}, \mathbf{y}, h, H$	adott tisztaság eléréséhez
z, p, y_i, J	$T, V/L, \mathbf{x}, \mathbf{y}, h, H$	adott tisztaság eléréséhez
z, T, y_i, J	$p, V/L, \mathbf{x}, \mathbf{y}, h, H$	adott tisztaság eléréséhez
$z, p, v_i/f_i, J$	$T, V/L, \mathbf{x}, \mathbf{y}, h, H$	adott kinyerés eléréséhez
$z, T, v_i/f_i, J$	$p, V/L, \mathbf{x}, \mathbf{y}, h, H$	adott kinyerés eléréséhez
$z, y_i, v_i/f_i, J$	$p, T, V/L, \mathbf{x}, \mathbf{y}, h, H$	adott tisztaság és kinyerés eléréséhez

ahol y_i a párábeli és x_i a folyadékbéli mólófrakt, és

$$K_i \equiv K_i^{V/L} \equiv \frac{y_i}{x_i} = \frac{\varphi_i^L}{\varphi_i^V} \equiv \exp(\ln \varphi_i^L - \ln \varphi_i^V) \quad (2.46d)$$

2. **φ/γ módszer:** Ha az egyik fázist állapotegyenlettel, a másikat elegyítési többlettel modellezzük, akkor a két oldal nem azonos alakú:

$$y_i \varphi_i^V p = \gamma_i x_i \varphi_i^\circ p_i^\circ \mathcal{P} \quad (2.47a)$$

Itt a jobboldalról feltételezzük, hogy kondenzált fázist (legtöbbször folyadékot) ír le (különben a tenzióknak nincs értelme), a baloldaltól pedig, hogy a pára fázist írja le. Baloldalon a rendszer össznyomása és a vizsgált nyomáson és hőmérsékleten, valamint a pára $\mathbf{y}$ összetételénél számítható parciális fugacitási együttható szerepel. A jobboldalon az adott hőmérsékleten és valamilyen referencianyomáson, valamint a folyadék $\mathbf{x}$ összetételénél számítható aktivitási együttható, a tiszta komponensnek az adott hőmérsékleten vett tenziója, és a tiszta komponensnek, mint párának ezen a hőmérsékleten és tenzióon vett fugacitási együtthatója szerepel. Ezeket egészíti ki a *Poynting*-korrekció. Az egyensúlyi arány kifejezése:

$$K_i \equiv \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i \varphi_i^\circ p_i^\circ \mathcal{P}}{\varphi_i^V p} \quad (2.47b)$$

3. **γ/γ módszer:** Ha mindkét (folyadék-)fázist elegyítési többlettel modellezzük, akkor a tenziók és a korrekciók algebrailag kiesnek:

$$x_i^I \gamma_i^I = x_i^{II} \gamma_i^{II} \quad (2.48a)$$

(A kieső tagokról: A tenzió csak a hőmérséklet függvénye, a tiszta komponens fugacitása pára-fázisban csak a hőmérséklet és a nyomás függvénye, így ezek egzaktul megegyeznek a két oldalon. Az aktivitási együtthatók nyomáskorrekciója nem egzaktul azonos, mert szerepel benne az elegybeli moltérfogat (parciális moláris térfogat), azonban a *Poynting*-korrekcióban ezek helyett a tiszta komponens folyadékbeli moltérfogata szerepel, ami szintén csak a hőmérséklet és a nyomás függvénye.)

Mindkét fázisban az adott hőfokon és az illető fázis $\mathbf{x}$ összetétele mellett kell számítani az aktivitási együtthatót. Az egyensúlyi arány kifejezése:

$$K_i^{II/I} \equiv \frac{x_i^{II}}{x_i^I} = \frac{\gamma_i^{II}}{\gamma_i^I} \equiv \exp(\ln \gamma_i^{II} - \ln \gamma_i^I) \quad (2.48b)$$

A φ/φ módszert és a φ/γ módszert pára-folyadék és folyadék-folyadék megoszlásra is alkalmazhatjuk, a γ/γ módszert csak folyadék-folyadék megoszlásra. A φ/φ módszer és a γ/γ módszer alkalmazása logikailag világos, egyszerű. A φ/γ módszer egzakt alkalmazásánál azonban olyan sok különféle értéket és modellt kell felhasználni és számítani, hogy lehetőség szerint egyszerűsített alakjait alkalmazzuk. A pára-oldalon alacsony nyomáson és nemasszociáló molekulák esetében elhanyagolhatjuk a parciális fugacitási együttható értékét, és a párát közel tökéletes gázok ideális elegyének tekinthetjük. A folyadék-oldalon ugyancsak alacsony nyomáson elhanyagolható a *Poynting*-korrekció és a tiszta komponens fugacitási együtthatója. Ezzel az ún. *módosított Raoult-Dalton* összefüggéshez jutunk:

$$\boxed{y_i p = \gamma_i x_i p_i^\circ} \quad (2.49a)$$

$$K_i \equiv \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i p_i^\circ}{p} \quad (2.49b)$$

A (2.46a)-(2.49b) egyenletek mind az általános

$$f_i^I = f_i^{II} \quad (i = 1, 2, \dots, c)$$

egyensúlyi kritérium esetei, ahol c a komponensek száma. Az egyensúlyi számításoknál mindig feltételezzük, hogy az egyik fázis összetétele és valamelyik intenzív paramétere (T vagy p) adott, és keressük a másik intenzív paramétert, valamint a másik (az adottal egyensúlyt tartó) fázis összetételét. Vagyis a keresett változók száma $c + 1$. Azonban a keresett összetételnek is ki kell elégítenie a moltört-összegzési feltételt (a moltörtek összege 1), ezért az ismeretlen értékű változók száma c -re csökkenthető. Öt komponensű elegy esetében tehát az egyensúlyi számítások matematikai szempontból nézve ötváltozós egyenletrendszer gyökének megkeresését jelentik. A megoszlási számítások esetében az intenzív paraméter vagy paraméterek és esetleges megoszlási előírások mellett a brutto összetétel adott, és keressük mindkét (vagy több) megoszló fázis összetételét. Ezért a megoszlási számításokban még több az ismeretlen értékű változók száma.

Ebből nem következik, hogy valóban c -változós, illetve megoszlási számítások esetén még több változó szerinti iterációt kell végrehajtani, mert esetenként a megoldandó egyenletrendszer megfelelő átalakítással lényegesen kevesebb változó szerinti függvénné is átalakítható, amint rögtön megmutatjuk. A gyökkeresés tetszőleges kereső eljárással történhet, azonban a bemutatott eljárások egyszerűek, átláthatók (vagyis ezek alapján a feladat és megoldása jól megérthető), és könnyen végrehajthatók.

2.8.3. Pára/folyadék egyensúlyi számítások φ/γ módszer alkalmazásával

Ideális elegy

Ekkor az egyensúlyi arány nem függ az összetételtől, hanem csak a hőmérséklet és a nyomás függvénye:

$$K_i = K_i(T, p) = \frac{p_i^\circ}{p}$$

ahol a tenzió a hőmérséklet függvénye. Ekkor az egyensúlyi számítások nagyon egyszerűek. Legegyszerűbb a buborékponti nyomás meghatározása adott hőmérsékleten:

BP-id Algoritmus: *Buborékponti nyomás meghatározása*

Adott: T hőmérséklet és $\mathbf{x}$ folyadékösszetétel

Keresett: p_B buborékponti nyomás és $\mathbf{y}$ egyensúlyi pára-összetétel

Becsles: -

1. A komponensek tenziógörbéinek ismeretében kiszámítjuk a p_i° tenziókat.
2. Kiszámítjuk a keresett p_B össznyomást:

$$p_B \Leftarrow \sum_i x_i p_i^\circ$$

3. Kiszámítjuk az egyensúlyi pára-moltörtet:

$$y_i \Leftarrow \frac{x_i p_i^\circ}{p_B}$$

4. A számítást befejezzük.

Ez az algoritmus egyszerű behelyettesítések sorozata, ciklust (numerikus gyökkeresést) nem tartalmaz. Az összes többi feladatokban numerikusan kell gyököt keresni.

HP-id-a Algoritmus: *Harmatponti nyomás meghatározása*

Adott: T hőmérséklet és $\mathbf{y}$ pára-összetétel

Keresett: p_H harmatponti nyomás és $\mathbf{x}$ egyensúlyi folyadék-összetétel

Becsles: p_H értékét alkalmas p -vel becsüljük.

1. A komponensek tenziógörbéinek ismeretében kiszámítjuk a p_i° tenziókat.

2. Kiszámítjuk a folyadék-moltörteket:

$$x_i \Leftarrow \frac{y_i p}{p_i^\circ}$$

3. Kiszámítjuk a kapott folyadék-moltörtek összegét:

$$\sigma \Leftarrow \sum_i x_i$$

4. Normalizáljuk a moltörteket:

$$x_i \Leftarrow \frac{x_i}{\sigma}$$

5. Kiszámítjuk a kapott folyadék-összetételhez tartozó buborékponti nyomást:

$$p_B \Leftarrow \sum_i x_i p_i^\circ$$

6. Ha a becsült p és a számított p_B nyomások egy előírt hibahatáron belül megegyeznek, akkor a becsült nyomást elfogadjuk harmatponti nyomásnak: $p_H \Leftarrow p$, és a számítást befejezzük.
7. Ellenkező esetben módosítjuk p értékét, és visszatérünk a 2. ponthoz.

A fenti algoritmus átfogalmazható a következő alakban:

HP-id-b Algoritmus: Harmatponti nyomás meghatározása

Adott: T hőmérséklet és $\mathbf{y}$ pára-összetétel

Keresett: p_H harmatponti nyomás és $\mathbf{x}$ egyensúlyi folyadék-összetétel

Becslés: p_H értékét alkalmas p -vel becsüljük.

1. A komponensek tenziógörbéinek ismeretében kiszámítjuk a K_i egyensúlyi arányokat:

$$K_i \Leftarrow \frac{p_i^\circ}{p}$$

2. Kiszámítjuk a folyadék-moltörteket:

$$x_i \Leftarrow \frac{y_i}{K_i}$$

3. Kiszámítjuk a kapott folyadék-moltörtek összegét:

$$\sigma \Leftarrow \sum_i x_i$$

4. Normalizáljuk a moltörteket:

$$x_i \Leftarrow \frac{x_i}{\sigma}$$

5. Ha σ értéke egy előírt hibahatáron belül megegyezik 1-gyel, akkor a becsült nyomást elfogadjuk harmatponti nyomásnak: $p_H \Leftarrow p$, és a számítást befejezzük.
7. Ellenkező esetben módosítjuk p értékét, és visszatérünk a 2. ponthoz.

Ha a számított buborékponti nyomás nagyobb, mint a becsült nyomás, vagy ha a számított moltört-összeg nagyobb, mint 1, akkor a becsült nyomás értékét csökkenteni, ellenkező esetben növelni kell. A nagy számított buborékponti nyomás ugyanis azt jelenti, hogy a számított folyadékban az egyensúlyi értéknél nagyobb az illékony komponensek aránya a nehezebben illó komponensek rovására.

BT-id-a Algoritmus: *Buborékponti hőmérséklet meghatározása*

Adott: p nyomás és $\mathbf{x}$ folyadék-összetétel

Keresett: T_B harmatponti hőmérséklet és $\mathbf{y}$ egyensúlyi pára-összetétel

Becslés: T_B értékét alkalmas T -vel becsüljük.

1. A becsült hőmérsékleten kiszámítjuk a p_i° tenziókat.
2. Számítjuk a parciális nyomásokat:

$$p_i \Leftarrow x_i p_i^\circ$$

3. Összegezzük a parciális nyomásokat:

$$\pi \Leftarrow \sum_i p_i$$

4. Ha π értéke egy előírt hibahatáron belül megegyezik p -vel, akkor a becsült hőmérsékletet elfogadjuk buborékponti hőmérsékletnek: $T_B \Leftarrow T$, és a 6. pontra lépünk.
5. Ellenkező esetben módosítjuk a T hőmérséklet értékét, és visszatérünk az 1. ponthoz.
6. Kiszámítjuk a pára-moltörtek értékét:

$$y_i \Leftarrow \frac{p_i}{\pi}$$

A számítást befejezzük.

Ha a π számított össznyomás kisebb a megadott p nyomásnál, akkor növelni kell a hőmérsékletet, ellenkező esetben csökkenteni kell. Az algoritmus átfogalmazható a következő alakban:

BT-id-b Algoritmus: *Buborékponti hőmérséklet meghatározása*

Adott: p nyomás és $\mathbf{x}$ folyadék-összetétel

Keresett: T_B harmatponti hőmérséklet és $\mathbf{y}$ egyensúlyi pára-összetétel

Becslés: T_B értékét alkalmas T -vel becsüljük.

1. A becsült hőmérsékleten kiszámítjuk a K_i egyensúlyi arányokat:

$$K_i \Leftarrow \frac{p_i^\circ}{p}$$

2. Számítjuk a pára moltörteket:

$$y_i \Leftarrow K_i x_i$$

3. Összegezzük a moltörteket:

$$\sigma \Leftarrow \sum_i x_i$$

4. Ha σ értéke egy előírt hibahatáron belül megegyezik 1-gyel, akkor a becsült hőmérsékletet elfogadjuk buborékponti hőmérsékletnek: $T_B \Leftarrow T$, és a 6. pontra lépünk.
5. Ellenkező esetben módosítjuk a T hőmérséklet értékét, és visszatérünk az 1. ponthoz.
6. Normalizáljuk a pára-moltörtek értékét:

$$x_i \Leftarrow \frac{x_i}{\sigma}$$

A számítást befejezzük.

Ha a σ számított összeg kisebb 1-nél, akkor növelni kell a hőmérsékletet, ellenkező esetben csökkenteni kell.

HT-id-a Algoritmus: *Harmatponti hőmérséklet meghatározása*

Adott: p nyomás és $\mathbf{y}$ pára-összetétel

Keresett: T_H harmatponti hőmérséklet és $\mathbf{x}$ egyensúlyi folyadék-összetétel

Becslés: T_B értékét alkalmas T -vel becsüljük.

1. A becsült hőmérsékleten kiszámítjuk a p_i° tenziókat.
2. Kiszámítjuk a folyadék-moltörteket:

$$x_i \Leftarrow \frac{y_i p}{p_i^\circ}$$

3. Kiszámítjuk a kapott folyadék-moltörtek összegét:

$$\sigma \Leftarrow \sum_i x_i$$

4. Normalizáljuk a moltörteket:

$$x_i \Leftarrow \frac{x_i}{\sigma}$$

5. Kiszámítjuk a kapott folyadék-összetételhez tartozó össz-gőznyomást:

$$\pi \Leftarrow \sum_i x_i p_i^{\circ}$$

6. Ha a megadott p és a számított π nyomások egy előírt hibahatáron belül megegyeznek, akkor a becsült hőmérsékletet elfogadjuk harmatponti hőmérsékletnek: $T_H \Leftarrow T$, és a számítást befejezzük.
7. Ellenkező esetben módosítjuk a T hőmérsékletet, és visszatérünk az 1. ponthoz.

Ha a π számított nyomás kisebb a megadott p nyomásnál, akkor növelni kell a hőmérsékletet, ellenkező esetben csökkenteni kell. Az algoritmus átfogalmazható a következő alakban:

HT-id-4b Algoritmus: *Harmatponti hőmérséklet meghatározása*

Adott: p nyomás és y pára-összetétel

Keresett: T_H harmatponti hőmérséklet és x egyensúlyi folyadék-összetétel

Becslés: T_B értékét alkalmas T -vel becsüljük.

1. A becsült hőmérsékleten kiszámítjuk a K_i egyensúlyi arányokat:

$$K_i \Leftarrow \frac{p_i^{\circ}}{p}$$

2. Kiszámítjuk a folyadék-moltörtet:

$$x_i \Leftarrow \frac{y_i}{K_i}$$

3. Kiszámítjuk a kapott folyadék-moltörtök összegét:

$$\sigma \Leftarrow \sum_i x_i$$

4. Ha a számított σ összeg egy előírt hibahatáron belül megegyezik 1-gyel, akkor a becsült hőmérsékletet elfogadjuk harmatponti hőmérsékletnek: $T_H \Leftarrow T$, és a 6. pontra lépünk.
5. Ellenkező esetben módosítjuk a T hőmérsékletet, és visszatérünk az 1. ponthoz.
6. Normalizáljuk a moltörtet:

$$x_i \Leftarrow \frac{x_i}{\sigma}$$

A számítást befejezzük.

Ha a σ számított összeg kisebb 1-nél, akkor növelni kell a hőmérsékletet, ellenkező esetben csökkenteni kell.

Tökéletes pára-fázis, nemideális folyadékelegy fázis

Ha a folyadék nem ideális elegy, de a párát tökéletes gázok ideális elegyének tekinthetjük, akkor csak az aktivitási együtthatóval bővülnek az összefüggések, meg esetenként korrekciókkal a folyadékdalon. Mivel az aktivitási együttható a folyadék-összetételtől függ (és nem a pára-összetételtől), a buborékpont-számítások egyszerűbbek, mint a harmatpont-számítások. Adott folyadékösszetétel mellett ráadásul ugyanúgy monoton nő a gőznyomás a hőmérséklettel, mint ideális elegyben.

BT- γ Algoritmus: Buborékponti hőmérséklet meghatározása

Adott: p nyomás és $\mathbf{x}$ folyadék-összetétel

Keresett: T_B buborékponti hőmérséklet és $\mathbf{y}$ egyensúlyi pára-összetétel

Becslés: T_B értékét alkalmas T -vel becsüljük.

1. A becsült hőmérsékleten kiszámítjuk a p_i° tenziókat és a γ_i aktivitási együtthatókat.
2. Számítjuk a K_i egyensúlyi arányokat:

$$K_i \Leftarrow \frac{\gamma_i p_i^\circ}{p}$$

3. Számítjuk a pára moltörteket:

$$y_i \Leftarrow K_i x_i$$

4. Összegezzük a moltörteket:

$$\sigma \Leftarrow \sum_i y_i$$

5. Ha σ értéke egy előírt hibahatáron belül megegyezik 1-gyel, akkor a becsült hőmérsékletet elfogadjuk buborékponti hőmérsékletnek: $T_B \Leftarrow T$, és a 7. pontra lépünk.
6. Ellenkező esetben módosítjuk a T hőmérséklet értékét, és visszatérünk az 1. ponthoz.
7. Normalizáljuk a pára-moltörtek értékét:

$$y_i \Leftarrow \frac{y_i}{\sigma}$$

A számítást befejezzük.

Ha a σ számított összeg kisebb 1-nél, akkor növelni kell a hőmérsékletet, ellenkező esetben csökkenteni kell.

BP- γ Algoritmus: Buborékponti nyomás meghatározása

Adott: T hőmérséklet és $\mathbf{x}$ folyadék-összetétel

Keresett: p_B buborékponti nyomás és $\mathbf{y}$ egyensúlyi pára-összetétel

Becslés: -

1. Kiszámítjuk a p_i° tenziókat és a γ_i aktivitási együtthatókat.
2. Kiszámítjuk a keresett p_B össznyomást:

$$p_B \Leftarrow \sum_i x_i p_i^\circ$$

3. Kiszámítjuk az egyensúlyi pára-moltörteket:

$$y_i \Leftarrow \frac{x_i p_i^\circ}{p_B}$$

A számítást befejezzük.

HT- γ Algoritmus: *Harmatponti hőmérséklet meghatározása*

Adott: p nyomás és $\mathbf{y}$ pára-összetétel

Keresett: T_H harmatponti hőmérséklet és $\mathbf{x}$ egyensúlyi folyadék-összetétel

Becslés: T_H értékét alkalmas T -vel becsüljük, a γ_i aktivitási együtthatók értékét 1-gyel becsüljük.

1. Számítjuk a p_i° tenziókat.
2. Számítjuk a folyadék-moltörteket:

$$x_i \Leftarrow \frac{y_i p}{\gamma_i p_i^\circ}$$

3. Kiszámítjuk a kapott folyadék-moltörtek összegét:

$$\sigma \Leftarrow \sum_i x_i$$

4. Normalizáljuk a moltörteket:

$$x_i \Leftarrow \frac{x_i}{\sigma}$$

5. Számítjuk a γ_i aktivitási együtthatókat.
6. Számítjuk a kapott folyadék-összetételhez tartozó össz-gőznyomást:

$$\pi \Leftarrow \sum_i \gamma_i x_i p_i^\circ$$

7. Ha a megadott p és a számított π nyomások egy előírt hibahatáron belül megegyeznek, akkor a becsült hőmérsékletet elfogadjuk harmatponti hőmérsékletnek: $T_H \Leftarrow T$, és a számítást befejezzük.
8. Ellenkező esetben módosítjuk a T hőmérsékletet, és visszatérünk az 1. ponthoz.

Ha a π számított nyomás kisebb a megadott p nyomásnál, akkor növelni kell a hőmérsékletet, ellenkező esetben csökkenteni kell.

HP- γ Algoritmus: Harmatponti nyomás meghatározása

Adott: T hőmérséklet és y pára-összetétel

Keresett: p_H harmatponti nyomás és x egyensúlyi folyadék-összetétel

Becsles: p_H értékét alkalmas T -vel becsüljük, a γ_i aktivitási együtthatók értékét 1-gyel becsüljük.

1. Számítjuk a p_i° tenziókat.
2. Számítjuk a folyadék-moltörteket:

$$x_i \Leftarrow \frac{y_i p}{\gamma_i p_i^\circ} \quad (2.50)$$

3. Kiszámítjuk a kapott folyadék-moltörtek összegét:

$$\sigma \Leftarrow \sum_i x_i$$

4. Normalizáljuk a moltörteket:

$$x_i \Leftarrow \frac{x_i}{\sigma}$$

5. Számítjuk a γ_i aktivitási együtthatókat.
6. Számítjuk a kapott folyadék-összetételhez tartozó össz-gőznyomást:

$$\pi \Leftarrow \sum_i \gamma_i x_i p_i^\circ$$

7. Ha a becsült p és a számított π nyomások egy előírt hibahatáron belül megegyeznek, akkor a becsült nyomást elfogadjuk harmatponti nyomásnak: $p_H \Leftarrow p$, és a számítást befejezzük.
8. Ellenkező esetben módosítjuk a p nyomást, és visszatérünk a 2. ponthoz.

Ha a π számított nyomás kisebb a becsült p nyomásnál, akkor növelni kell a nyomást, ellenkező esetben csökkenteni kell.

Általános φ/γ eset

Ha a pára oldalon is összetételfüggő tulajdonságokat (parciális fugacitási együtthatót) kell számítani, akkor a számításokban eggyel több ciklus fordul elő.

2.8.4. Pára/folyadék egyensúlyi számítások φ/φ módszer alkalmazásával

A fugacitási együtthatókat mindig az adott vagy becsült hőmérsékleten és nyomáson, és az adott vagy becsült összetétel mellett kell számítani, és a megfelelő térfogatgyök felhasználásával. Ha buborékpontot számítunk, akkor az x folyadék-összetétel mellett kapott három valós térfogatgyök közül a legkisebbet kell használni

a folyadékfázis-beli fugacitási együttható számításához, de a legnagyobb gyök nem használható az egyensúlyi párában érvényes fugacitási együttható meghatározására. Az egyensúlyi párában érvényes fugacitási együttható meghatározásához először becsülni kell a pára $\mathbf{y}$ összetételét, és ezen összetétel mellett kell számítani a valós térfogat-gyököket, melyek közül a legnagyobb használható a fugacitási együtthatók számításához. Harmatpont számításánál a helyzet éppen fordított.

Mivel a folyadék és a pára fázis nemideálisának modellje azonos, megadhatjuk mind a négy feladat számításának közös vázlatát:

BHTP- φ Algoritmus: Egyensúlyi számítás φ/φ módszerrel

Adott: T (vagy p) és $\mathbf{y}^I$ összetétel (folyadék vagy pára)

Keresett: p^* (vagy T^*) és $\mathbf{y}^{II}$ összetétel (pára vagy folyadék)

Becslés: p^* (avagy T^*) értékét alkalmas p -vel (T -vel) becsüljük; a φ^I és φ^{II} fugacitási együtthatókat 1-gyel vagy pontosabb módszerrel becsüljük, vagy ezek helyett a K_i egyensúlyi arányokat becsüljük.

1. Számítjuk a φ_i^I fugacitási együtthatókat.
2. Beállítjuk egy n számláló értékét $n \leftarrow 0$ -ra.
3. Számítjuk az egyensúlyi arányokat:

$$K_i \leftarrow \frac{\varphi_i^I}{\varphi_i^{II}}$$

4. Számítjuk az egyensúlyi moltörtek értékét:

$$y_i^{II} \leftarrow K_i y_i^I$$

5. Összegezzük a moltörteket:

$$\sigma \leftarrow \sum_i y_i^{II}$$

6. Normalizáljuk a moltörteket:

$$y_i^{II} \leftarrow \frac{y_i^{II}}{\sigma}$$

7. Számítjuk a φ_i^{II} fugacitási együtthatókat.
8. Számítjuk az egyensúlyi arányokat:

$$K_i \leftarrow \frac{\varphi_i^I}{\varphi_i^{II}}$$

9. Ha $n = 0$, akkor a 12. pontra lépünk.
10. Ellenkező esetben számítjuk az előzőleg és most számolt moltörtek eltérését (négyzetes vagy abszolút érték, mindegy, csak valamilyen értelmes norma legyen):

$$\Delta \leftarrow \sum_i |y_i^{II} - y_i^{II}|$$

11. Ha a számított Δ eltérés kisebb, mint egy előre megadott kicsiny pozitív δ , akkor a 14. pontra lépünk (kilépünk a belső ciklusból).
12. Ellenkező esetben tároljuk a kapott moltörtek értékét:

$$ye_i^{II} \leftarrow y_i^{II}$$

13. n értékét növeljük:

$$n \leftarrow n + 1$$

és visszlépünk a 3. pontra (belső ciklus).

14. Ha σ értéke egy előírt ε hibahatáron belül megegyezik 1-gyel, akkor a becsült nyomást (hőmérsékletet) elfogadjuk a keresett nyomásnak (hőmérsékletnek): $p^* \leftarrow p$ ($T^* \leftarrow T$), és a számítást befejezzük.
15. Ellenkező esetben módosítjuk a p nyomás (T hőmérséklet) értékét, és visszatérünk az 1. ponthoz (külső ciklus).

Ez a vázlat finomítandó annak megfelelően, hogy a kezdeti hőfok/nyomás becslés és az összetétel esetleg nem felel meg a kívánt fázisnak. Például folyadékfázis számításakor a becsült hőmérsékleten az adott összetétel mellett egyetlen valós gyököt kapunk, és az nagyobb, mint a kritikus térfogat: ez nem használható a folyadékbeli fugacitások becslésére. Az ilyen jellegű hibák felismerésére és kezelésére eseti, speciális megoldások alkalmazhatók.

2.8.5. Pára/folyadék megoszlások számítása

Az egyszerű egyensúlyi számítások esetében mindig ismerjük az egyik fázis összetételét, és az egyensúlyi arány alkalmas becslése után számíthatjuk a másik fázis becsült összetételét, annak alapján pedig fugacitását. Mivel a megoszlási feladatoknál egyik egyensúlyi fázis összetételét sem ismerjük, az egyensúlyi arány becslése nem elegendő a fázisok számításához. Ha viszont ismert a fázisarány, vagy jó becslésünk van róla, akkor a két fázis összetétele a következők alapján számítható:

Ha F , V és L jelöli sorra a táp, a pára és a folyadék mennyiségét, továbbá λ jelöli a $\lambda = L/F$ folyadékarányt, akkor az alábbi komponensmérlegek

$$Fz_i = Vy_i + Lx_i \quad (i = 1, 2, \dots, c)$$

és az

$$F = V + L$$

teljes anyagmérleg alapján felírható a folyadékaránnal kifejezett komponensmérleg:

$$z_i = (1 - \lambda)y_i + \lambda x_i \quad (i = 1, 2, \dots, c)$$

A K_i egyensúlyi arány ismeretében mindkét fázis összetétele kifejezhető:

$$x_i = \frac{z_i}{\lambda + (1 - \lambda)K_i} \quad (i = 1, 2, \dots, c) \quad (2.51)$$

$$y_i = \frac{K_i z_i}{\lambda + (1 - \lambda)K_i} \quad (i = 1, 2, \dots, c) \quad (2.52)$$

A moltört-összegeknek 1-et kell adniuk:

$$\sum_i \frac{z_i}{\lambda + (1 - \lambda)K_i} = 1 \quad (2.53)$$

$$\sum_i \frac{K_i z_i}{\lambda + (1 - \lambda)K_i} = 1 \quad (2.54)$$

Adott K_i egyensúlyi arányokhoz megkereshető az a λ folyadékarány, ami mellett vagy a folyadék-moltörtek vagy a pára-moltörtek összege 1-et ad. (A két feltétel egyszerre csak akkor teljesül, ha a λ és a K_i értékek összetartoznak.) Adott (becsült) K_i értékek mellett megkereshető akár (2.53), akár (2.54) λ -gyöke, amit (2.51)-ba és (2.52)-be helyettesítve megkapjuk a fázisok összetételeit. Az egyik fázisban (amelyre nézve a gyököt megkerestük) a moltörtek összege 1, a másikban a moltörteket normalizálni kell. A (2.53) és (2.54) egyenletek azonban nem monoton változnak a $0 \leq \lambda \leq 1$ tartományban, ami numerikus nehézséget okozhat. Ezért célszerű ezek helyett a kettő kombinációjából számítani a folyadékarányt:

$$\psi(\lambda) \equiv \sum_i y_i - \sum_i x_i = \sum_i \frac{(K_i - 1)z_i}{\lambda + (1 - \lambda)K_i} = 0 \quad (2.55)$$

Az így kapott moltörtek általában egyik fázisban sem elégítik ki az összegzési feltételt, ezért ezeket (mindkét fázisban) normalizálni kell. Viszonyásképpen a (2.55)-ben definiált $\psi(\lambda)$ függvény deriváltja, vagyis

$$\frac{d\psi(\lambda)}{d\lambda} = \sum_i \frac{(K_i - 1)^2 z_i}{[\lambda + (1 - \lambda)K_i]^2} > 0 \quad (2.56)$$

mindig pozitív, tehát $\psi(\lambda)$ szigorúan monoton növekvő függvény, ami megkönnyíti a gyökkeresést.

Az izoterm-izobar és az adiabatikus flash számításoknál nem tudhatjuk előre, hogy a rendszer valóban kétfázisú-e, illetve, hogy ha nem, akkor folyadék- vagy pára fázisban van-e. Akármelyik állapotban van is a rendszer a modell szerint, a számítás befejezése előtt csak becsült K_i egyensúlyi arányokat ismerünk, melyek esetleg olyan fázisállapothoz tartoznak, ami eltér a megoldáshoz tartozó értéktől. Például a modell szerint a rendszernek 98 molszázaléka folyadék és 2 molszázaléka pára, azonban az iteratív számítás közben a becsült L_i egyensúlyi arányok annyira kisebbek a valódi megoldásnál, hogy az 100 százalék folyadékra utal.

Annak feltétele, hogy az adott (becsült) K_i értékek mellett a (2.55) egyenlet gyöke 0 és 1 közé essen, vagyis hogy az egyenlet két fázist jelezzon, a monoton növekedés miatt az, hogy $\lambda = 0$ -nál negatív, $\lambda = 1$ -nél pedig pozitív értéke legyen a $\psi(\lambda)$ függvénynek (ekkor esik a gyök a kívánt tartományba). A **2.2. táblázat** mutatja a végponti értékek öt lehetséges kombinációját, és azok értelmezését.

Ha számítás közben a becsült K_i értékek mellett a (2.55) egyenlet gyöke nem esik 0 és 1 közé, akkor a **2.2. táblázat** értelmezése szerinti folyadék- vagy pára-állapotban kell újra számítani az egyensúlyi arányokat.

2.2. táblázat. A (2.55)-ban definiált $\psi(\lambda)$ függvény értékeinek értelmezése

$\psi(0)$	$\psi(1)$	fázisállapot	$\psi\psi \equiv \psi(0)\psi(1)$
< 0	< 0	aláhűtött folyadék	> 0
< 0	$= 0$	buborékponti folyadék	$= 0$
< 0	> 0	két fázis	< 0
$= 0$	> 0	harmatponti pára	$= 0$
> 0	> 0	túlhevített pára	> 0

Izoterm-izobar flash számítása

Ebben az esetben a megoszlást (vagy meg nem oszlást) a hőfok és a nyomás a brutto összetétellel együtt egyértelműen meghatározza, és az entalpiák a megoszlás (vagy meg nem oszlás) ismeretében utólag számíthatók. (Ha ismert a táp hőtartalma, akkor utólag kiszámítható, hogy mennyi fűtésre vagy hűtésre van szükség a kívánt hőfok és nyomás beállításához.)

VL-TP Algoritmus: Izoterm-izobar flash számítás φ/φ vagy φ/γ módszerrel

Adott: T , p , és z

Keresett: λ , $\mathbf{x}$ és/vagy $\mathbf{y}$, és megoszlás esetén $\mathbf{K}$

Becslés: $\mathbf{K}$

1. Számítjuk az összetételtől független adatokat (hőfokfüggő kölcsönhatási együtthatókat, aktivitási együttható modell alkalmazása esetén a tenziókat).
2. Számítjuk a $\psi(0)$ és $\psi(1)$ értékeket, valamint a $\psi\psi \leftarrow \psi(0)\psi(1)$ értéket.
3. Ha $\psi\psi \geq 0$, akkor egyetlen fázist találtunk és a számítást befejezzük.
4. Ha nem, akkor a (2.55) egyenletnek van köztes gyöke (két fázis lehet).
5. Megőrizzük a legutóbbi $\mathbf{K}$ -becslést:

$$K e_i \leftarrow K_i$$

6. Megkeressük a (2.55) egyenlet λ gyökét 0 és 1 között.
7. Számítjuk mindkét fázis összetételét a (2.53) és (2.54) egyenletekkel.
8. Normalizáljuk az összetételeket.
9. Számítjuk az egyes fázisok tulajdonságait a normalizált összetételekkel. Állapotegyenlet esetében számítjuk az elegy kevert paramétereit, számítjuk a térfogat-gyököket, kiválasztjuk a megfelelő gyököt, és számítjuk a parciális fugacitási együtthatókat. Aktivitási együttható modell alkalmazása esetén számítjuk az aktivitási együtthatókat és szükség esetén a korrekciókat.
10. A φ/φ vagy φ/γ módszer alkalmazásától függően, a 9. pontban számított

adatokból számítjuk a következő eltérést:

$$\sigma \Leftarrow \left| \frac{y_i^I \varphi_i^I - y_i^{II} \varphi_i^{II}}{y_i^{II} \varphi_i^{II}} \right|$$

vagy

$$\sigma \Leftarrow \left| -p + \sum_i \frac{\gamma_i x_i \varphi_i^{\circ, L} p_i^{\circ} \mathcal{P}}{y_i \varphi_i^V} \right|$$

illetve ennek megfelelően egyszerűsített alakját.

11. Ha σ értéke kisebb, mint egy előre rögzített ε hibakorlát, akkor két fázis van a számított $\mathbf{x}$, $\mathbf{y}$, és λ adatokkal. A számítást befejezzük.
12. Ha nem, akkor a φ/φ vagy φ/γ módszer alkalmazásától függően, a 9. pontban számított adatokból újraszámítjuk a K_i egyensúlyi arányokat.
13. Számítjuk a $\psi(0)$ és $\psi(1)$ értékeket, valamint a $\psi\psi \Leftarrow \psi(0)\psi(1)$ értéket.
14. Ha $\psi\psi \geq 0$, akkor egyetlen fázist találtunk és a számítást befejezzük.
15. Ha nem, akkor a (2.55) egyenletnek van köztes gyöke (két fázis lehet). Számítjuk a régi és a felújított egyensúlyi arányok eltérésének normáját:

$$\Delta \Leftarrow \sum_i |K e_i - K_i|$$

16. Ha Δ értéke kisebb, mint egy előre rögzített δ hibakorlát, akkor két fázis van a számított $\mathbf{x}$, $\mathbf{y}$, és λ adatokkal, bár a számítás pontossága nem érte el az ε korlátot. A számítást befejezzük.
17. Ha nagyobb, akkor visszalépünk az 5. pontra.

Izobar adiabatikus flash számítása

Ebben az esetben az entalpiamérleg határozza meg a rendszer állapotát, vele együtt az egyensúlyi hőmérsékletet.

Legegyszerűbb esetben úgy járhatunk el, hogy az izoterm-izobar flash számítást egy olyan ciklusba ágyazzuk, amiben a hőmérséklet az ismeretlen változó:

VL-PQ-szekv Algoritmus: Izobar adiabatikus flash számítás beágyazott ciklussal

Adott: p , J , és $\mathbf{z}$

Keresett: λ , T , $\mathbf{x}$ és/vagy $\mathbf{y}$, és megoszlás esetén $\mathbf{K}$

Becslés: $\mathbf{K}$ és T

1. A **VL-TP Algoritmus** végrehajtása.
2. H és/vagy h számítása a kapott fázisösszetételek mellett.
3. Az entalpia-mérleg hibájának számítása:

$$\sigma \Leftarrow |\lambda h + (1 - \lambda)H - J|$$

4. Ha a σ hiba kisebb, mint egy előre elhatározott ε korlát, akkor a számítást befejezzük.

5. Ellenkező esetben módosítjuk T értékét, és visszatérünk az 1. pontra.

Az entalpiamérleg hibájának előjeléből lehet következtetni arra, hogy a hőmérsékletet növelni vagy csökkenteni kell.

Gyorsabb számítást biztosít a folyadékarány és a hőmérséklet egyidejű felújítása, aminek egyik alkalmas módszere a kétváltozós *Newton*-iteráció. Ekkor a (2.55) egyenlet alábbi értelmezésének

$$\psi(\lambda, T) \equiv \sum_i \frac{(K_i - 1)z_i}{\lambda + (1 - \lambda)K_i} = 0 \quad (2.57a)$$

és az alábbi hőmérlegnek

$$\zeta(\lambda, T) \equiv \lambda h + (1 - \lambda)H - J = 0 \quad (2.57b)$$

az együttesét, mint λ és T kétváltozós kétértékű függvényét tekintjük. A *Newton*-módszer alkalmazásához szükség van mindkét függvény mindkét parciális deriváltjára. A (2.57a) függvény λ -szerinti parciális deriváltját megadja a (2.56) összefüggés. A (2.57b) függvény λ -szerinti parciális deriváltja közelíthető úgy, hogy H és h λ -függését elhanyagoljuk:

$$\left(\frac{\partial \zeta(\lambda, T)}{\partial \lambda} \right)_T \approx h - H$$

A (2.57b) függvény T -szerinti parciális deriváltja megkapható az entalpiafüggvények deriváltjaiból:

$$\left(\frac{\partial \zeta(\lambda, T)}{\partial T} \right)_\lambda = \lambda \frac{\partial h}{\partial T} - (1 - \lambda) \frac{\partial H}{\partial T}$$

A (2.57a) függvény T -szerinti parciális deriváltja pedig vagy elhanyagolható, vagy numerikus differenciálással számítható.

VL-PQ-szimu Algoritmus: Izobar adiabatikus flash számítás szimultán felújítással

Adott: p , J , és $\mathbf{z}$

Keresett: λ , T , $\mathbf{x}$ és/vagy $\mathbf{y}$, és megoszlás esetén $\mathbf{K}$

Becslés: $\mathbf{K}$, T és λ

1. Megőrizzük a legutóbbi $\mathbf{K}$ -becslést és λ -becslést:

$$K e_i \Leftarrow K_i$$

$$\lambda e \Leftarrow \lambda$$

2. Számítjuk a $\psi(\lambda, T)$ és a $\zeta(\lambda, T)$ függvényeket és parciális deriváltjaikat.
3. A *Newton*-módszer szerint felújítjuk λ és T értékét.
4. Számítjuk mindkét fázis összetételét a (2.53) és (2.54) egyenletekkel.
5. Normalizáljuk az összetételeket.

6. Számítjuk az egyes fázisok tulajdonságait a normalizált összetételekkel. Állapotegyenlet esetében számítjuk az elegy kevert paramétereit, számítjuk a térfogat-gyököket, kiválasztjuk a megfelelő gyököt, és számítjuk a parciális fugacitási együtthatókat. Aktivitási együttható modell alkalmazása esetén számítjuk az aktivitási együtthatókat és szükség esetén a korrekciókat.
7. A φ/φ vagy φ/γ módszer alkalmazásától függően, a 6. pontban számított adatokból számítjuk a következő eltérést:

$$\sigma \Leftarrow \left| \frac{y_i^I \varphi_i^I - y_i^{II} \varphi_i^{II}}{y_i^{II} \varphi_i^{II}} \right|$$

vagy

$$\sigma \Leftarrow \left| -p + \sum_i \frac{\gamma_i x_i \varphi_i^{\circ, L} p_i^{\circ} \mathcal{P}}{y_i \varphi_i^V} \right|$$

illetve ennek megfelelően egyszerűsített alakját.

8. Ha σ értéke kisebb, mint egy előre rögzített ε hibakorlát, akkor két fázis van a számított $\mathbf{x}$, $\mathbf{y}$, és λ adatokkal. A számítást befejezzük.
9. Ha nem, akkor a φ/φ vagy φ/γ módszer alkalmazásától függően, a 6. pontban számított adatokból újraszámítjuk a K_i egyensúlyi arányokat.
10. Számítjuk a $\psi(0)$ és $\psi(1)$ értékeket, valamint a $\psi\psi \Leftarrow \psi(0)\psi(1)$ értéket.
11. Ha $\psi\psi \geq 0$, akkor egyetlen fázist találtunk és a számítást befejezzük.
12. Ha nem, akkor számítjuk a régi és a felújított egyensúlyi arányok eltérésének normáját:

$$\Delta_1 \Leftarrow |\lambda e - \lambda|$$

$$\Delta_2 \Leftarrow \sum_i |K e_i - K_i|$$

13. Ha Δ_1 értéke kisebb, mint egy előre rögzített δ_1 hibakorlát és Δ_2 értéke kisebb, mint egy előre rögzített δ_2 hibakorlát, akkor két fázis van a számított $\mathbf{x}$, $\mathbf{y}$, és λ adatokkal, bár a számítás pontossága nem érte el az ε korlátot. A számítást befejezzük.
14. Ellenkező esetben visszalépünk az 1. pontra.

2.8.6. Folyadék/folyadék és pára/folyadék/folyadék megoszlások számítása

A pára-folyadék egyensúlyi számításoknál előforduló forráspont- és harmatpont-számításokkal analog feladatok a folyadék-folyadék egyensúlyok számításánál nem szoktak felmerülni. Általában az a kérdés merül föl, hogy adott nyomáson és hőmérsékleten az adott összetételű elegy megoszlik-e, és ha igen, akkor hogyan oszlik meg két (vagy több) folyadék-fázisra. Ennek megfelelően a folyadék-folyadék megoszlási számítások az izoterm-izobar flash számítás mintájára történnek. Az egyetlen eltérés az, hogy most γ/γ módszer is használható, sőt, ez a gyakoribb. A két folyadék-fázist ^I és ^{II} felső indexszel jelöljük az alábbi algoritmusban:

LL Algoritmus: Izoterm-izobar folyadék-megoszlási számításAdott: T , p , és z Keresett: λ , folyadékmegoszlási arány, $\mathbf{x}^I$ és/vagy $\mathbf{x}^{II}$ és megoszlás esetén $\mathbf{K}$ folyadékbeli megoszlási arányokBeclés: $\mathbf{K}$

1. Számítjuk az összetételtől független adatokat (hőfokfüggő kölcsönhatási együtthatókat, aktivitási együttható modell alkalmazása esetén a tenziókat).
2. Számítjuk a $\psi(0)$ és $\psi(1)$ értékeket, valamint a $\psi\psi \Leftarrow \psi(0)\psi(1)$ értéket.
3. Ha $\psi\psi \geq 0$, akkor egyetlen fázist találtunk és a számítást befejezzük.
4. Ha nem, akkor a (2.55) egyenletnek van köztes gyöke (két fázis lehet).
5. Megőrizzük a legutóbbi $\mathbf{K}$ -becslést:

$$Ke_i \Leftarrow K_i$$

6. Megkeressük a (2.55) egyenlet λ gyökét 0 és 1 között ($\mathbf{x}$ helyett $\mathbf{x}^I$ szerepel).
7. Számítjuk mindék fázis összetételét a (2.53) és (2.54) egyenletekkel ($\mathbf{x}$ és $\mathbf{y}$ helyett $\mathbf{x}^I$ és $\mathbf{x}^{II}$ szerepel).
8. Normalizáljuk az összetételeket.
9. Számítjuk az egyes fázisok tulajdonságait a normalizált összetételekkel. Állapotegyenlet esetében számítjuk az elegy kevert paramétereit, számítjuk a térfogat-gyököket, kiválasztjuk a megfelelő gyököt, és számítjuk a parciális fugacitási együtthatókat. Aktivitási együttható modell alkalmazása esetén számítjuk az aktivitási együtthatókat és szükség esetén a korrekciókat. γ/γ módszer alkalmazása esetén a korrekciók számítására nincs szükség.
10. A φ/φ vagy γ/γ módszer alkalmazásától függően, a 9. pontban számított adatokból újraszámítjuk a K_i egyensúlyi arányokat.
11. Számítjuk a $\psi(0)$ és $\psi(1)$ értékeket, valamint a $\psi\psi \Leftarrow \psi(0)\psi(1)$ értéket.
12. Ha $\psi\psi \geq 0$, akkor egyetlen fázist találtunk és a számítást befejezzük.
13. Ha nem, akkor a (2.55) egyenletnek van köztes gyöke (két fázis lehet). Számítjuk a régi és a felújított egyensúlyi arányok eltérésének normáját:

$$\Delta \Leftarrow \sum_i |Ke_i - K_i|$$

14. Ha Δ értéke kisebb, mint egy előre rögzített δ hibakorlát, akkor két fázis van a számított $\mathbf{x}^I$, $\mathbf{x}^{II}$ és λ adatokkal, bár a számítás pontossága nem érte el az ε korlátot. A számítást befejezzük.
15. Ha nagyobb, akkor visszalépünk az 5. pontra.

Az algoritmus gyenge pontja az egyensúlyi arányok alkalmas beclése. Könnyen előfordulhat, hogy a 3. pontban egyetlen fázist kapunk, pusztán a $\mathbf{K}$ értékek rossz beclése miatt. Ugyancsak gyakori hibája az **LL Algoritmusnak**, hogy gyakran

vezet a 12. pontban egyetlen fázishoz, míg a modell szerint az adott összetétel két fázisra válik szét (ez a szétvált fázisok összetételének ismeretében ellenőrizhető). Ez az ún. **"triviális megoldás"**. Ennek elkerüléséhez **célszerű úgy becsülni a K egyensúlyi arányokat, hogy azok a komponensek szétválását eltúlozzák**: ha várhatóan $K_i > 1$, akkor K_i értékét becsüljük túl, ha ellenben $K_i < 1$, akkor K_i értékét becsüljük alul. Ez sem teljesen biztos módszer, csak valószínűleg vezet jó eredményre. A probléma azzal a kérdéssel kapcsolatos, hogy az adott összetételű, nyomású és hőmérsékletű homogén fázis stabil-e, vagy különböző összetételű fázisokra válik szét, és hogy miként lehet erre a kérdésre megbízhatóan választ kapni. Ezzel a kérdéssel a 2.10. alfejezetben foglalkozunk.

A pára-folyadék-folyadék egyensúlyok számításának leggyakoribb (és szerencsére legegyszerűbb) esete a buborékpont-számítás esetleg kettéváló folyadékfázis mellett. E számításnál tekintettel kell lenni arra, hogy **a pára fázis nem valamilyen bruttó összetételű folyadékfázissal áll egyensúlyban, hanem külön-külön az egyes folyadékfázisokkal**. Ezért a pára-folyadék egyensúly ellenőrzéséhez ismerni kell az egyes folyadékfázisok összetételét, vagyis a folyadék megoszlását is.

A folyadékmegoszlás számítása elmulasztásának következményeit az 1 bar nyomású izobutanol-víz rendszer példáján mutatjuk be. Az egyensúlyokat módosított *Raoult-Dalton* összefüggéssel, az aktivitási együtthatókat UNIQUAC modellel számítjuk; a kölcsönhatási paraméterek: 493.100 és 87.888 cal/(mol K).

Ha a pára-folyadék egyensúlyokat bruttó folyadékösszetételhez számítjuk (vagyis ha nem vesszük tekintetbe, hogy a folyadék szétválhat), akkor a **2.13 ábra** szerinti eredményt kapjuk. Itt a harmatpontok görbéje rövid szakaszon "fecskefarok"-jellegű hőmérsékletátfedést, az egyensúlyi görbe pedig inflexiót és visszahajlást mutat. Ha ezzel szemben a számítás során tekintetbe vesszük a folyadékmegoszlás lehetőségét, kiszámítjuk a megoszlást, és az egyik vagy másik folyadékösszetételhez számítjuk az egyensúlyi párát, akkor a **2.14 ábra** szerinti heteroazeotrop jelegű, helyes eredményhez jutunk.

Mivel a két folyadékfázis egymással egyensúlyban van, elegendő a pára és csak az egyik folyadékfázis egyensúlyát ellenőrizni, ebből következik a pára egyensúlya a másik folyadékfázissal is. Egy lehetséges algoritmus a következő:

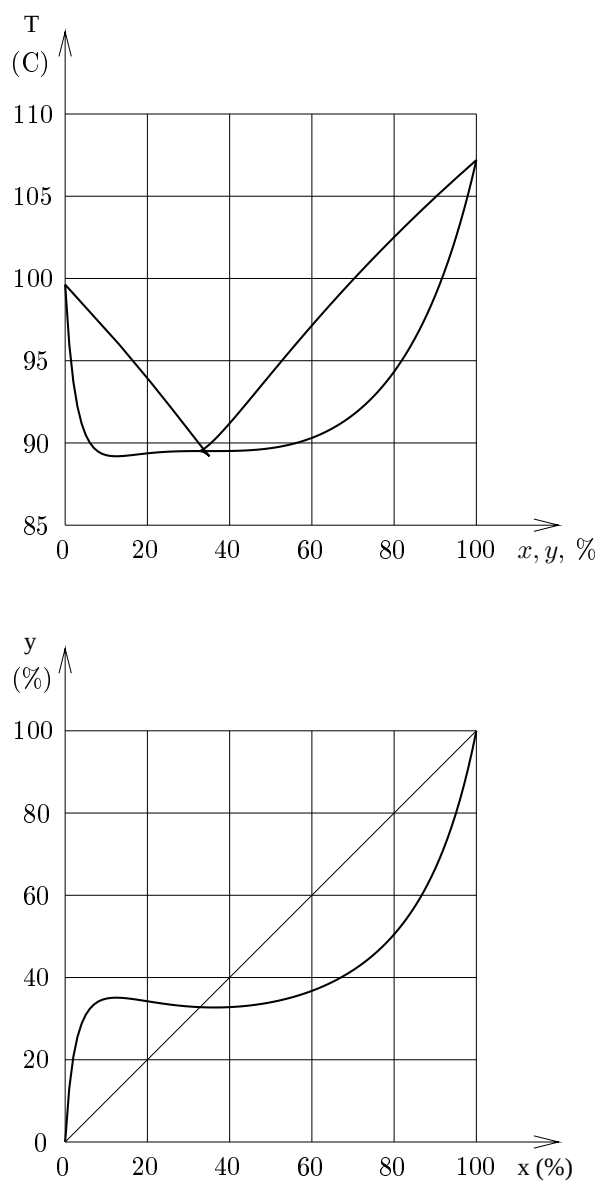
VLL Algoritmus: Buborékponti hőmérséklet meghatározása folyadék-megoszlás mellett

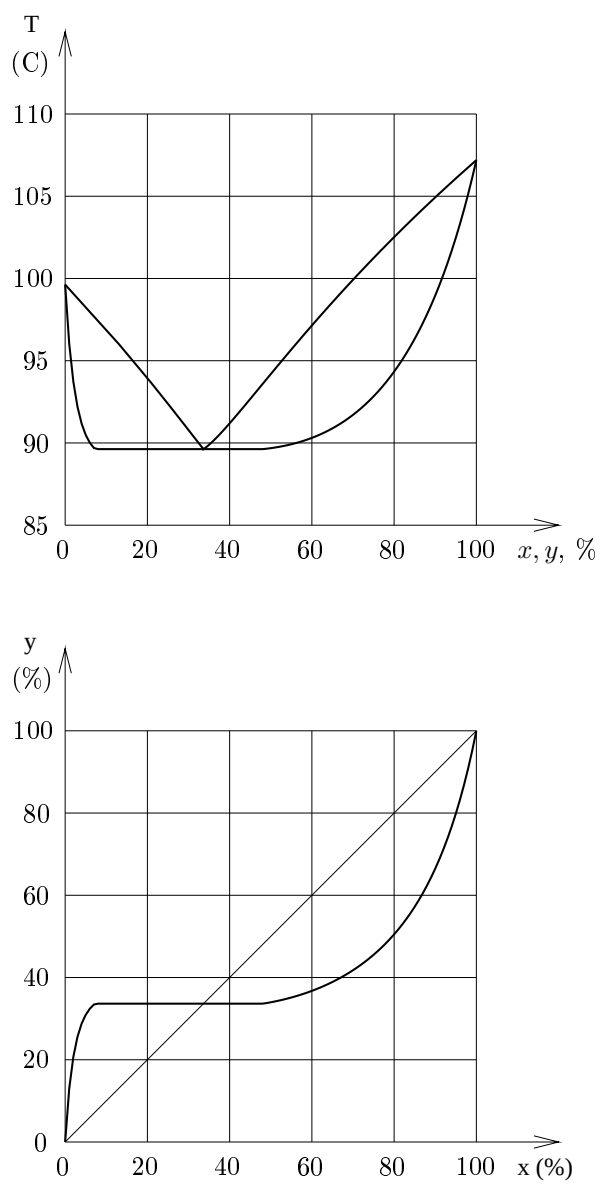
Adott: p nyomás és z bruttó folyadékösszetétel

Keresett: T_B buborékponti hőmérséklet, x^I és x^{II} egyensúlyi folyadékösszetételek, valamint y egyensúlyi páraösszetétel

Becslés: T_B értékét alkalmas T -vel becsüljük. A folyadékfázisbeli megoszlási arányokat alkalmas K arányokkal becsüljük. Szükség esetén a pára fázisban érvényes fugacitási együtthatókat is becsüljük (egyszerű esetben értékük: 1).

1. A becsült hőmérsékleten kiszámítjuk a hőfokfüggő adatokat (pl. a tenziókat).
2. Végrehajtjuk az **LL Algoritmust**.
3. Egy n számláló értékét nullázzuk.

2.13. ábra. Izobutanol-víz, 1 bar, brutto x



2.14. ábra. Izobutanol-víz, 1 bar, folyadékmegoszlással

4. Számítjuk az egyik folyadékfázis és a pára fázis közti $\mathbf{K}^*$ egyensúlyi arányokat.
5. Számítjuk a pára-fázis összetételét:

$$y_i \Leftarrow K_i^* x_i^I$$

6. Ha $n = 0$, akkor a 10. pontra lépünk. Egyébként:
7. Összegezzük a pára-moltörteket:

$$\sigma \Leftarrow \sum_i y_i$$

8. Számítjuk a kapott pára-moltörtek és a korábbi pára-moltört-bebecslések eltérését:

$$\Delta \Leftarrow \sum_i |y_i - ye_i|$$

9. Ha Δ értéke kisebb, mint egy előre rögzített hibakorlát, akkor a 15. pontra lépünk. Egyébként:
10. Tároljuk a kapott (nem normalizált) moltörteket:

$$ye_i \Leftarrow y_i$$

11. Normalizáljuk a pára-moltörteket:

$$y_i \Leftarrow \frac{y_i}{\sigma}$$

12. Növeljük a számláló értékét:

$$n \Leftarrow n + 1$$

13. Újraszámítjuk a pára fázis összetételfüggő adatait, ha a modell tartalmaz ilyeneket.
14. Visszalépünk a 4. pontra (belső ciklus).
15. Ha σ értéke egy előírt hibahatáron belül megegyezik 1-gyel, akkor a becsült hőmérsékletet elfogadjuk buborékponti hőmérsékletnek: $T_B \Leftarrow T$, és a 17. pontra lépünk.
16. Ellenkező esetben módosítjuk a T hőmérséklet értékét, és visszatérünk az 1. ponthoz (külső ciklus).
17. Normalizáljuk a pára-moltörteket:

$$y_i \Leftarrow \frac{y_i}{\sigma}$$

A számítást befejezzük.

2.8.7. Pára-oldali nemidealitás kezelése φ/γ módszer használata esetén

A parciális fugacitási együtthatót általában állapotegyenletből számíthatjuk. Érdeemes azonban az alábbi két speciális esetet külön tárgyalni.

Második viriálegyüttható alkalmazása

A pára-oldali nemidealitást legegyszerűbben a második tagig (B) csonkított viriálegyenlettel írhatjuk le.

Térfogatra kifejezett viriálegyenlet alkalmazása esetében ennek kompresszibilitásra átalakított formája:

$$Z \equiv \frac{pV}{RT} = 1 + \frac{B^{(V)}p}{RT} \quad (+ \dots)$$

Ekkor az adott nyomáson és hőmérsékleten a pára-oldali fugacitási együtthatót a második viriálegyüttható függvényében fejezhetjük ki. Tiszta anyag esetében a fugacitási együttható éppen:

$$\ln \varphi = \frac{B^{(V)}p}{RT}$$

Ha az elegy második viriálegyütthatóját

$$B^{(V)} = \sum_i \sum_j y_i y_j B_{ij}^{(V)}$$

alakban számítjuk, akkor a parciális fugacitási együttható a következő alakú:

$$\ln \varphi_i = \frac{p}{RT} \left(-B^{(V)} + 2 \sum_j y_j B_{ij}^{(V)} \right)$$

Nyomásra kifejezett viriálegyenlet esetében a csonkított egyenlet kompresszibilitásra átalakított formája:

$$Z \equiv \frac{pV}{RT} = 1 + \frac{B^{(p)}}{V} \quad (+ \dots)$$

Ekkor az adott nyomáson és hőmérsékleten a pára-oldali fugacitási együtthatót a második viriálegyüttható függvényében másképp fejezhetjük ki. A parciális fugacitási együttható (2.19) alapján:

$$\ln \varphi_i = -\ln Z + \frac{2}{V} \sum_j y_j B_{ij}^{(p)}$$

Tiszta anyag esetében a fugacitási együttható:

$$\ln \varphi = -\ln Z + \frac{2B^{(p)}}{V}$$

Pára fázisban asszociáló komponensek

Mivel az asszociáció tiszta komponens esetében is fellép, a mért (és illesztett) tenziógörbe csak látszólagos egyensúlyt ír le. Valójában a folyadékkal olyan pára tart

egyensúlyt, melyben monomer és dimer (vagy n -mer) molekulák is vannak. A folyadékbeli "monomer" valódi tenziója ezért kisebb, mint a látszólagos tenzió. A monomer $\leftrightarrow n$ -mer kémiai egyensúlyi reakció K egyensúlyi arányának és a látszólagos tenzióknak az ismeretében kifejezhetők a komponensek "valódi" moltörtjei, és ennek alapján felírható a fugacitási együttható értéke. Dimerizáció esetében a fugacitásokkal kifejezett egyensúlyi arány:

$$K = \frac{1}{p} \frac{z_{AA} \varphi_{AA}}{z_A^2 \varphi_A^2} \quad (2.58)$$

ahol z_A és z_{AA} a dimerizálódó A-komponens monomerjének és dimerjének "valódi" moltörtjei, φ_A és φ_{AA} a megfelelő fugacitási együtthatók. A dimerizáció többféle formalizmussal is kezelhető.

Az egyik lehetséges módszer szerint (Marek, 1955) a (2.58)-ben szereplő fugacitási együttható résztörtet exponenciális jellegű kifejezéssel közelítjük:

$$\frac{\varphi_{AA}}{\varphi_A^2} \approx \exp\left(-\frac{pB_V}{RT}\right)$$

Legyen K_z a "valódi" moltörtökkel kifejezett megfelelő arány:

$$K_z \equiv \frac{z_{AA}}{z_A^2} = p K \exp\left(-\frac{pB_V}{RT}\right) \quad (2.59)$$

Ennek alapján, ha az elegy asszociálót A és nemasszociálót B komponenseket tartalmaz, akkor a "valódi" moltörtök kifejezése az asszociálót A komponens esetében:

$$z_A = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4K_z y_A(2 - y_A)}}{2K_z(2 - y_A)} \quad (2.60)$$

a nemasszociálót B komponens esetében pedig:

$$z_B = y_B \frac{1 + 2K_z(2 - y_A) - \sqrt{1 + 4K_z y_A(2 - y_A)}}{2K_z(2 - y_A)^2} \quad (2.61)$$

Adott hőfokon és nyomáson a K_z arány K és B_V ismeretében (2.59) alapján számítható. A dimerizációs egyensúlyi arány *Arrhenius*-jellegű kifejezéssel közelíthető a hőmérséklet függvényében:

$$-\ln K = A - \frac{B}{T} \quad (2.62)$$

A (2.60) és (2.61) "valódi" moltörtök ismeretében a fugacitási együttható kifejezése:

$$\varphi_i = \frac{z_i}{y_i} \exp\left(-\frac{pB_{i,V}}{RT}\right)$$

Egy másik lehetséges módszer alacsony nyomáson (kb. 5 bar alatt) a "valódi" fugacitási együtthatók elhanyagolása, vagyis annak feltételezése, hogy az

n -merizációs kémiai egyensúly kialakulása után a monomer és n -mer molekulák a párában tökéletes gáz ideális elegyét alkotják (*Marek és Standart, 1954*). A parciális nyomásokkal kifejezett dimerizációs egyensúlyi arány definíciója:

$$K = \frac{p_{AA}}{p_A^2} \quad (2.63)$$

Az egyensúlyi állandót továbbra is (2.62) közelítheti. Az összes nyomást a monomer, dimer és a nemasszociáló komponensek parciális nyomásainak összege adja. Biner rendszerben (ha A mellett csak B komponens van):

$$p = p_A + p_{AA} + p_B$$

Tökéletes gáz ideális elegyében a látszólagos (mért) molfró a parciális nyomásokkal kifejezhető:

$$y_A = \frac{p_A + 2p_{AA}}{p + p_{AA}} \quad (2.64)$$

A parciális nyomás módosított *Raoult-Dalton* kifejezése

$$p_A = \gamma_A x_A p_A^\circ \quad (2.65)$$

a *monomer* parciális nyomását szolgáltatja, ha a képletben szereplő tenzió a hipotetikus nemdimerizálódó monomer tenziót jelenti. Ugyanakkor ez (2.63) szerint kapcsolatban áll a mérhető p_m tenzióval is:

$$(p_A^\circ)_m = p_A^\circ + K (p_A^\circ)^2$$

Ebből kifejezhető a hipotetikus monomer tenzió:

$$p_A^\circ = \frac{1 - \sqrt{1 - 4K (p_A^\circ)_m}}{2K}$$

Ezt (2.65)-ba helyettesítve megkapjuk a monomer parciális nyomását, abból (2.63)-mal a dimer parciális nyomását, és ezzel használható a (2.64) összefüggés.

A párában vegyes dimer molekulák is előfordul(hat)nak, ezek figyelembe vétele ugyanilyen formában történhet.

2.8.8. Mért pára-folyadék egyensúlyi adatok termodinamikai ellenőrzése

Ebben az alfejezetben csak biner elegyekre vonatkozó mérések ellenőrzésével foglalkozunk. Mielőtt a mért adatokhoz valamilyen aktivitási együttható modellt vagy állapot-egyenlet elegyítési modellt illesztenénk, célszerű ellenőrizni, hogy az adatrendszer kielégíti-e az illesztendő modelltől független, általános termodinamikai összefüggéseket. Ilyen összefüggések pl.:

$$RT \ln \gamma_i \equiv \left(\frac{\partial n \Delta^E G}{\partial n_i} \right)_{T, p, \hat{n}_i} \quad (2.66)$$

$$\sum_i x_i d \ln \gamma_i = \frac{\Delta^E V}{RT} dp - \frac{\Delta^E H}{RT^2} dT \quad (2.67)$$

Természetesen ezen összefüggések a mért adatokhoz soha nem illeszkednek tökéletesen, hanem csak a mérési hibák által okozott bizonytalansággal terhelve. Mivel éppen a mérési hibák pontosan nem ismertek, a gyakorlati tapasztalatok alapján tekintünk bizonyos illeszkedéseket elfogadhatónak vagy elvetendőnek. A konzisztencia-ellenőrzések elsősorban a *rendszeres* hibák által okozott eltérések kiszűrésére alkalmasak, de némi tájékoztatást adnak a *véletlen* hibák nagyságáról is.

A leginkább használatos ellenőrző módszerek a következők:

Terület-integrál ellenőrzés és lokális ellenőrzés

Biner elegyben $x_2 = 1 - x_1 \equiv 1 - x$. A (2.67) összefüggések alapján biner rendszerre felírható:

$$d \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{\Delta^E V}{RT} dp - \frac{\Delta^E H}{RT^2} dT \quad (2.68)$$

Közönséges folyadékelegyeknél az elegyítési térfogatváltozás nagyon kicsi az egyébtényezőkhöz viszonyítva, és ezért elhanyagolható.

Izoterm esetben (*Hála et al, 1967*) második tagja azonosan nulla, az első tag nagyon kicsi, ezért moltört szerint integrálva is közel nullát kell kapnunk:

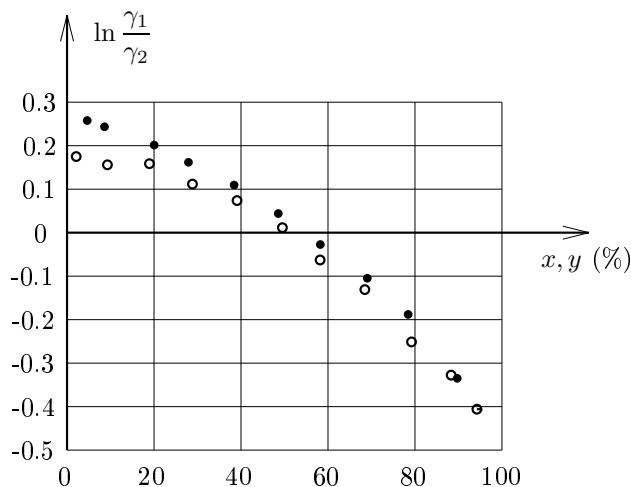
$$\int_0^1 \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx = \int_{p(x=0)}^{p(x=1)} \frac{\Delta^E V}{RT} dp \approx 0$$

Ez az eredeti, és könnyebben használható módszer. Az aktivitási együtthatók ugyanis alacsony nyomáson jól becsülhetők tökéletes gáz pára oldal feltételezésével (2.50 egyenlet):

$$\gamma_i = \frac{y_i p}{x_i p_i^\circ}$$

A becsült aktivitási együtthatók arányának logaritmusát x függvényében ábrázolva numerikusan vagy grafikusán integrálhatunk. Általában a $[0,1]$ szakasz egy részén a függvény pozitív, egy másik részén negatív, és az integrál akkor nulla, ha a függvény és az x tengely közti két részterület egyenlő. Ezért nevezik e módszert a **területintegrál** módszerének. *King (1969)* elemzi a benzol - n -heptán elegy két (irodalomban közölt) mérőssorát ezzel a módszerrel (**2.15 ábra**). Az üres körökkel jelzett adatok szerint a negatív tartományban lefedett terület lényegesen nagyobb a pozitív területnél; ez a mérőssor hibás. A teli körökkel jelzett adatok területintegrálja közel nulla, a mérőssor elfogadható.

Izobar esetben figyelembe kell venni az elegyítési hőket is, amiről általában nem áll rendelkezésünkre mérési adat. Szerves vegyületek elegyítési hői nem túl nagy és molárisan nem túlságosan különböző értékek, így az integrál értékére előzetes becslés adható (*Herington, 1951*).

2.15. ábra. Benzol – *n*-heptán, területintegrál-ellenőrzés, *King, 1969*

Lokális ellenőrzés: Az integrálást nem csak a két végpont között, hanem rövidebb szakaszokon is elvégezhetjük. Például $x_P > 0$ és $x_Q < 1$ között integrálva nem közel nullát, hanem az alábbi értéket kell kapnunk:

$$\int_{x_A=x_P}^{x_A=x_Q} \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx =$$

$$x_Q \ln \gamma_A(x_Q) + (1 - x_Q) \ln \gamma_B(x_Q) - x_P \ln \gamma_A(x_P) - (1 - x_P) \ln \gamma_B(x_P)$$

Az egész tartományon vett integrálás során a lokális hibák kiegyenlítődnek. Éppen ezért a területintegrál nem is teljesen megbízható jelzője a termodinamikai konzisztenciának, hiszen elfedheti az egyes kiugró lokális eltéréseket. A lokális részintegrálok ezzel szemben átfogó képet adnak a mért adatokról. Ugyanakkor a részintegrálok halmaza szükségszerűen nagyobb eltéréseket mutat, mint a területintegrál, és kiértékeléséhez a hibaterjedési törvényt figyelembe vevő matematikai statisztikai próbákra van szükség.

Maradékok módszere

Az általános termodinamikai összefüggések felhasználásával a mért adatok közül az egyik fajta (pl. a pára-moltört) a többi függvényében kifejezhető. Az így kifejezett (kiszámított) és a mért adatok közti eltérést nevezzük maradéknak. E maradékok elemzésével is ellenőrizhetjük az adatok termodinamikai konzisztenciáját. Egy ilyen módszert mutatunk be az alábbiakban.

Izoterm esetben az aktivitási együtthatók kifejezhetők, mint:

$$\ln \gamma_1 = \frac{\Delta^E G}{RT} + (1-x) \frac{d\left(\frac{\Delta^E G}{RT}\right)}{dx} \quad (2.69a)$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{\Delta^E G}{RT} - x \frac{d\left(\frac{\Delta^E G}{RT}\right)}{dx} \quad (2.69b)$$

A pára-oldali nemidealitás elhanyagolásával kifejezhető az össznyomás (módosított *Raoult-Dalton* összefüggés):

$$p(x) = x p_1^\circ \exp \left[\frac{\Delta^E G}{RT} + (1-x) \frac{d\left(\frac{\Delta^E G}{RT}\right)}{dx} \right] + (1-x) p_2^\circ \exp \left[\frac{\Delta^E G}{RT} - x \frac{d\left(\frac{\Delta^E G}{RT}\right)}{dx} \right] \quad (2.70)$$

A nagy szögletes zárójelben álló kifejezések az aktivitási együtthatókat adják meg, a (2.69a)–(2.69b) összefüggések szerint. A (2.70) összefüggés közösleges differenciálegyenlet, melynek megoldása a $\frac{\Delta^E G}{RT} \equiv \mathcal{G}(x)$ függvény. A $p(x)$ össznyomás mért adat, a vizsgált tartomány ($0 \leq x \leq 1$) peremén a nyomás megegyezik a tenzióval, a tenziók ismertek, ellenben ismeretlen a $\mathcal{G}(x)$ függvény. Ezt az ismeretlen függvényt kapjuk meg a differenciálegyenlet numerikus megoldásával.

Ha megkaptuk a $\mathcal{G}(x)$ függvény számított értékét az x pontokban, akkor a γ_1 és γ_2 aktivitási együtthatókat is számíthatjuk a (2.69a)–(2.69b) összefüggésekből. Ezután nincs akadálya a pára-moltörtek számításának minden ismert x pontban:

$$y_i^* = \frac{\gamma_i x_i p_i^\circ}{p}$$

A fenti módszerrel az y_i^* pára-moltörteket számítottuk, és e számításhoz csak a mért x , p , T adatokat használtuk fel. (A hőfokot a tenziók kiszámításánál használtuk.) E számított moltörtek összevethetők a mért pára-moltörtekekkel, és elvben azonosnak kell lenniük:

$$\Delta y \equiv y_i^* - y_i \approx 0$$

Ha a fent definiált Δy_i maradékokat ábrázoljuk x függvényében, akkor láthatjuk, hogy a maradék (a hiba) hogyan oszlik el a moltört-tengely mentén. Ha a hiba egyenletes eloszlású (pozitív-negatív irányban, illetve a tengely mentén hasonló mértékű), akkor a hibák véletlen hibáknak tekinthetők. Ha ellenben a hibák túlnyomórészt azonos előjelűek, vagy az x tengely mentén nagyságuk tendenciózan változik (pl. monoton csökken vagy nő az érték), az rendszeres hibára utal.

2.9. Modell-paraméterek illesztése és extrapoláció

(Ebben az alfejezetben csak kölcsönhatási paraméterekkel foglalkozunk, a tiszta anyagokra vonatkozó modellek paramétereivel nem. Azok hasonlóképpen kezelhetők.)

Csak akkor érdemes a modell (vagy modellek) paramétereit az adatokhoz illeszteni, ha a mért adatok kiállták a termodinamikai konzisztencia-próbákat (melyek közül kettőt mutattunk be a 2.8.8. alfejezetben).

A modell alakja általában olyan, hogy tartalmazza a mért T , p , $\mathbf{x}$, $\mathbf{y}$ változókat, és a konkrét anyagok jellemzőit valamilyen a , b , ... paraméterekkel veszi figyelembe. Ennek nullára kifejezett (implicit) alakja:

$$f(T, p, \mathbf{x}, \mathbf{y}; a, b, \dots) = 0$$

Ha megkaptuk a keresett paramétereket, akkor **értelmes elemezni az illesztett paraméterek szórását** a várható érték körül. A biner kölcsönhatási paraméterek **erősen korreláltak**, és a paraméterpár pontját az ellipszis hossz tengelye mentén elmozdíthatjuk anélkül, hogy a modellből számított eredmények lényegesen megváltoznának. (A célfüggvényben hosszú, közel egyenes nyomvonalú lapos árok fut a hossz tengely irányában, melynek minimuma csak bizonytalanul állapítható meg.) Ezért különböző illesztési módszerekkel, vagy akár azonos illesztőmódszerrel, de különböző mérésorokhoz illesztve látszólag teljesen **különböző paraméter-párokat kapunk, melyek azonban közel egyformán jól (vagy közel egyformán rosszul) írják le a mérési eredményeket**.

Az empirikus modellek illesztett paramétereit általában csak a vizsgált hőfok- és nyomástartományban érvényesek. *Elsősorban a hőfokra érzékenyek*, különösen a folyadék-folyadék megoszlást leíró paraméterek.

Extrapolálhatók azonban (tapasztalat szerint) a **biner** rendszerre illesztett paraméterek a **többkomponensű** rendszerek számítására, valószínűleg azért, mert a terner és többkomponensű kölcsönhatási energiák és elrendeződések hatása a pára-folyadék egyensúlyokra nagyságrenddel kisebbek a biner hatásoknál. Fordítva nem érdemes eljárni: ha terner mérésekre illesztünk paramétereket, akkor azok tapasztalat szerint nagyon rosszul írják le a biner rendszerek viselkedését. Ez valószínűleg azért van így, mert míg biner rendszerekre illesztés esetén a két végpont adatait a tenzió-összefüggések pontosan megadják, addig a terner rendszerekre illesztésnél az összetételi háromszög éleinek (széleinek) viselkedését ilyen összefüggés nem adja meg.

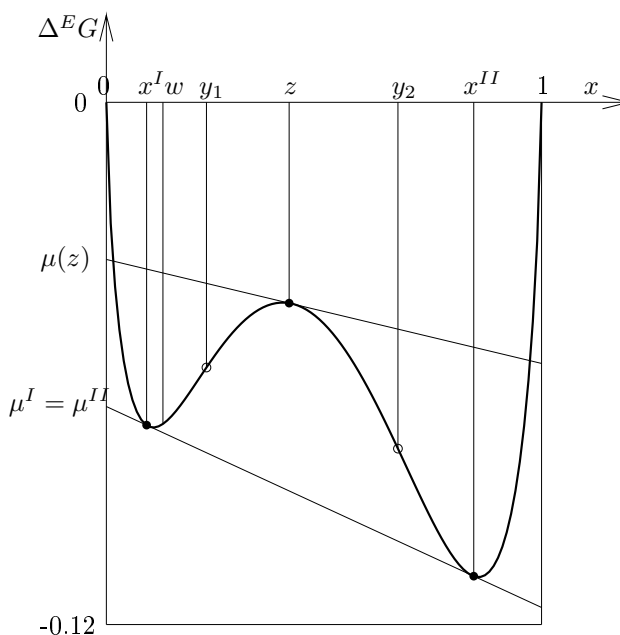
Nem extrapolálhatók a biner folyadék-folyadék megoszlási mérések eredményei terner megoszlásokra, de a **terner** rendszerre illesztett paraméterek **extrapolálhatók** a **többkomponensű** rendszerek számítására.

Nem extrapolálható folyadék-folyadék egyensúlyok leírására a pára-folyadék egyensúlyra illesztett modell, és viszont. Az empirikus modellek egyike sem olyan jó, vagyis nem áll olyan elméleti alapokon, hogy ezt biztosítaná. Sajnos, ugyanazon anyagrendszer esetében is **két külön paraméter-rendszert kell illeszteni és használni a pára-folyadék és a folyadék-folyadék egyensúly leírására**. Ez még a pára-folyadék-folyadék egyensúlyok számításánál is rendszerint így van.

2.10. Fázisok stabilitásának ellenőrzése

A homogén fázisok koncentráció- és térfogatingadozásokkal szembeni stabilitásának ellenőrzése részben a közönséges folyadék-folyadék egyensúlyok számításánál, részben nagynyomású fázisegyensúlyok számításánál okoz nehézséget. (Közönséges körülmények közti pára-folyadék egyensúlyok esetében a szokásos buborékpont- és harmatpont-számítások jól működnek.)

A folyadék-folyadék egyensúlyoknál kialakuló helyzetet biner rendszereken lehet jól szemléltetni, bár valódi numerikus probléma a többkomponensű rendszerek számításánál merül föl. A folyadék-folyadék egyensúlyt (vagy megoszlást) adott hőmérsékleten és nyomáson vizsgáljuk, ezért az egyik komponens x mólfrakciója az egyetlen független változó, melynek függvényében ábrázolhatjuk a számított $\Delta^E G$ szabadentalpia-többletet (**2.16 ábra**). A függvény valamely pontjához húzott érintő a kémiai potenciált metszi ki a megfelelő tengelyből. (Az $x = 0$ és az $x = 1$ helyen az egyik ill. a másik komponens kémiai potenciálja olvasható le.)



2.16. ábra. Metanol – ciklohexán elegy $\Delta^E G$ függvénye 20 C hőmérsékleten

A $\Delta^E G(x)$ függvény az x mólfrakció (hipotetikusan) homogén fázis szabadentalpia-többletét mutatja az adott hőfokon és nyomáson. A szabadentalpia egyensúlyi minimum-tulajdonsága miatt a z összetételű homogén fázis akkor stabil, ha szétválással nem képződhet két vagy több más, pl. x^I és x^{II} összetételű, egymással egyensúlyt

tartó homogén fázis úgy hogy

$$\lambda \Delta^E G(x^I) + (1 - \lambda) \Delta^E G(x^{II}) < \Delta^E G(z) \quad (2.71)$$

ahol $z = \lambda x^I + (1 - \lambda)x^{II}$. Ha a (2.71) egyenlőtlenség fennáll, akkor a z összetételű homogén fázis instabil. Ha az x^I és x^{II} összetételű homogén fázisok önmagukban stabilak és egymással egyensúlyban állnak, akkor z , x^I és x^{II} viszonya az anyagmérleggel együtt megadja a fázisok arányát. A z összetételű homogén fázist akkor tekintjük stabilnak, ha semmiféle x^I és x^{II} kombináció mellett nem teljesül a (2.71) egyenlőtlenség.

Vannak olyan összetételek, melyekről könnyen igazolható, hogy instabilak. Nyilvánvaló, hogy a z összetételű homogén fázis nem stabil, ha a $\Delta^E G(x)$ függvény a z helyen alulról homorú. Matematikailag: a z pont instabil, ha

$$\left(\frac{d^2 \Delta^E G(x)}{dx^2} \right)_{x=z} < 0 \quad (2.72)$$

A (2.72) feltétel megfordítása (fordított irányú egyenlőtlenség) nem elégséges feltétele a stabilitásnak. A **2.16. ábrán** a z pont kétségtelenül instabil, mert ott a $\Delta^E G(x)$ függvény homorú, vagyis teljesül a (2.72) feltétel. Ugyanakkor az w összetételűnél a (2.72) feltétel nem teljesül, az elegy mégis instabil, mert az x^I és x^{II} összetételű pontokhoz húzott közös érintő a $\Delta^E G(w)$ pont alatt húzódik, tehát ott a kombinált szabadentalpia kisebb, mint a megfelelő homogén fázisban. Jelöljük y_1 -gyel és y_2 -vel azokat az összetételeket, melyekben a második derivált elője megváltozik:

$$\left(\frac{d^2 \Delta^E G(x)}{dx^2} \right)_{x=y_1, y_2} = 0$$

Az y_1 és y_2 összetételű pontok között a (2.72) feltétel minden pontban teljesül. Ebben a tartományban a folyadékelegy **lokálisan instabil**. Az x^I és x^{II} összetételű pontok között a folyadékelegy **globálisan instabil**. Az x^I és y_1 illetve az x^{II} és y_2 pontok között **lokálisan stabil, de globálisan instabil**. A lokálisan stabil, de globálisan instabil összetételű pontokat **metastabil** pontoknak nevezzük.

A látszat ellenére az x^I és x^{II} összetételű pontok nem azonosak a $\Delta^E G(x)$ függvény q_1 és q_2 minimumhelyeivel, vagyis ahol

$$\left(\frac{d \Delta^E G(x)}{dx} \right)_{x=q_1, q_2} = 0$$

mivel a minimumhely érintője vízszintes, míg az x^I és x^{II} pontokhoz húzott közös érintő általában nem.

Ha az x^I és x^{II} összetételű homogén fázisok önmagukban stabilak és egymással egyensúlyban vannak, akkor komponensenként azonos a kémiai potenciál, amit az érintő metsz ki a megfelelő tengelyből, ezért közös az érintő. **A kémiai potenciálok azonossága, vagyis a közös érintő szükséges, de nem elégséges feltétele a fázisegyensúlynak.** Ha a $\Delta^E G(x)$ függvénynek háromnál több lokális

szélsőértéke van, akkor több olyan közös érintőt is behúzhatunk (*részoptimális megoldások*), melyek értéke a z pontban nagyobb, mint a minimum, melyet az x^I és x^{II} pontokhoz húzott közös érintő $x = z$ pontja ad meg. A kémiai potenciálok azonosságát az $x^I = z$ és $x^{II} = z$ pontokhoz (vagyis azonos összetételű pontokhoz) húzott közös érintő is kielégíti, ez az ún. **triviális megoldás**. Minden részoptimális megoldás a maga környezetében lokálisan optimális. A *stabilitási feladat megoldásához a globális minimumot kell megkeresni*.

Biner elegyeknél a feladat a tartomány végigjárásával, a $\Delta^E G(x)$ függvény összes lokális szélsőértékének és inflexiós pontjának felderítésével, majd a megfelelő tartományon a közös érintők megkeresésével és kiértékelésével megoldható. Többkomponensű elegyek esetében azonban nem egyetlen x mólórt a független változó, a tartomány gyakorlatban értelmes idő alatt nem járható be, nem kereshető meg az összes lokális szélsőérték és inflexiós pont, valamint a többértékű függvények egyéb jellemző pontjai és vonalai.

A többváltozós globális minimumkeresés **tetszőleges alakú** folytonos függvény esetére egészen a legutóbbi időkig (napjainkig) matematikailag megoldatlan volt. Egyes konkrét modell-alakokhoz külön-külön kell (kellett) kidolgozni azokat a konvex közelítéseket, melyek felhasználásával hosszadalmas keresés után garantálható a globális optimum megtalálása.

Ha az alkalmazott modellhez ilyen módszert még nem dolgoztak ki, vagy ha a keresés megengedhetetlenül hosszadalmas, akkor a gyakorlatban bevált olyan módszereket lehet alkalmazni, melyek nem garantálják ugyan a globális minimum megtalálását, de jó eséllyel mégis használhatók. Ilyen pl. az **LL Algoritmus** után írt megjegyzés az egyensúlyi szétválás túlbecsléséről.

Pára-folyadék fázisegyensúlyok esetében a feladat annyiban bonyolódik, hogy esetleg a kialakuló fázisokat jellegüktől függően eltérő modellel írjuk le, vagyis nem egyetlen $\Delta^E G(x)$ függvényt alkalmazunk, hanem két ilyen függvény közös érintőjét keressük. Általában nem csak két, hanem három vagy négy fázis is előfordulhat, és előre nem tudható az egyes fázisok várható összetétele.

Újabban az *intervallum-aritmetika* kifejlődésével lehetővé vált nemlineáris egyenletek összes gyökének megkeresése (pl. az ún. intervallum-Newton iterációval), és lehetővé vált általános alakú célfüggvény és korlátok mellett a globális optimum helyének megbízható numerikus keresése is. A fázisegyensúlyi feladatok számításában e módszerek felhasználása, az aktuálisan működő algoritmusok kutatása egészen új fejlemény.

2.11. Ellenőrző kérdések

1. Mi a fugacitás?
2. Sorolja föl a legismertebb állapotegyenleteket! Milyen fajtái vannak?
3. Adott hőfok és nyomás és tiszta anyag esetében a fázisegyensúly ellenőrzéséhez milyen termodinamikai adatokkal számíthatjuk azokat a fugacitási együtthatókat, melyeket össze kell hasonlítani?

4. Hogyan fejezhető ki a parciális fugacitás állapotegyenletből számított adattal? Hogyan fejezhető ki elegyítési többlet modellből számított adattal?
5. Mire való a *Poynting*–korrekció? Mikor hanyagolható el?
6. Mik azok az elegyítési modellek, és mik a keverési modellek?
7. Mi a különbség a rácsmodell és a cellás modell között?
8. Sorolja föl a legismertebb, ill. leginkább alkalmazott aktivitási együttható modelleket?
9. Mit nevezünk módosított *Raoult–Dalton* törvénynek?
10. Írja le a legegyszerűbb buborékpontszámító algoritmust adott nyomás és folyadékösszetétel esetén, ha a folyadék nemidealitását aktivitási együttható modellel írjuk le, a pára fázis nemidealitását pedig elhanyagoljuk!
11. Hogyan működik az izoterm–izobar flash számítás? Hogyan működik az izoterm folyadék–folyadék megoszlás számítása? Hogyan működik a legegyszerűbb háromfázisú buborékpont–számítás?
12. Mi a területintegrál–ellenőrzés?
13. Milyen mérésekre illesztett adatok alapján számíthatunk 3-komponensű és 4-komponensű pára–folyadék egyensúlyokat? És folyadék–folyadék egyensúlyokat?

2.12. Javasolt irodalom

Általános művek

HÁLA, E.; PICK, J.; FRIED, V.; VILIM, O. *Gőz-folyadék egyensúlyok*. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1965.

KEMÉNY SÁNDOR; THURY ÉVA; DEÁK ANDRÁS. *Állapotegyenletek fázis-egyensúlyok számítására*. Budapesti Műszaki Egyetem, Budapest, 1991.

REED, T.; GUBBINS, K. *Gázok és folyadékok statisztikus termodinamikája. Transzportjellemzők számítása statisztikus modellek alapján*. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1978.

REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; SHERWOOD, T. K. *The Properties of Gases and Liquids*, 3rd ed. McGraw-Hill, Inc., New York, 1977.

KING, M. B. *Phase equilibrium in mixtures*. Pergamon Press, Oxford, 1969.

PRAUSNITZ, J.; ANDERSON, T.; GRENS, E.; ECKERT, C.; HSIEH, R.; O'CONNELL, J. *Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria*. Prentice-Hall, Inc., NJ USA, 1980.

OONK, H. *Phase Theory. The Thermodynamics of Heterogenous Equilibria*, vol. 3 of *Studies in Modern Thermodynamics*. Elsevier Sci. Publ., Amsterdam, 1981.

GUGGENHEIM, E. *Mixtures. The theory of the equilibrium properties of some simple classes of mixtures solutions and alloys*. Oxford Univ. Press, London, 1952.

KEMÉNY, S.; THURY, É. Fluid phase equilibria for separation modelling. In *Studies in Computer-Aided Modelling, Design and Operation. Part A: Unit Operations*, P. I. and F. Zs., Eds. Akadémiai Kiadó - Elsevier, Budapest, 1992, ch. 6.

PRIGOGINE, I.; BELLEMANS, A.; MATHOT, V. *The molecular theory of solutions*. North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1957.

ROWLINSON, J.; SWINTON, F. *Liquids and Liquid Mixtures*, 3rd ed. Butterworth Sci., London, 1982.

WEI, Y. S.; SADUS, R. Equations of state for the calculation of fluid phase equilibria. *AIChE Journal*, vol. 46, (2000), 169-196.

Egyéb művek

GMELING, U.; ONKEN, U.; ARLT, W., ET AL. *Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection*. Chemistry Data Series, vol I. Eds: Behrens, D.; Eckermann, R. DECHEMA, Frankfurt a.M., 1977 ...

MCDONALD, C. M.; FLOUDAS, C. A. Global optimization and analysis for the Gibbs free energy function using the UNIFAC, Wilson, and ASOG equations. *Ind. Eng. Chem. Research*, vol. 34, (1995), 1674-1687.

MCDONALD, C. M.; FLOUDAS, C. A. Global optimization for the phase and chemical equilibrium problem: Application to the NRTL equation. *Comp. Chem. Eng.*, vol. 19, (1995), 1111-1139.

MICHELSSEN, M. L. The isothermal flash problem. Part I. Stability. Part II. Phase-split calculations. *Fluid Phase Equil.*, vol. 9, (1982), 1-19, 21-40.

PÉNELOUX, A.; RAUZY, E. A consistent correction for Redlich-Kwong-Soave volumes. *Fluid Phase Equil.*, vol. 8, (1982), 7-23.

3. fejezet

Numerikus módszerek

3.1. Zérushelyek

Differenciál- és integrálkifejezést nem tartalmazó egyenlőségek változóinak olyan értékét (vagy olyan értékeit) keressük, ahol az egyenlőség teljesül. Például kétváltozós egyenletrendszer az alábbi:

$$\sin(x + 2y)/x^2 = -28.3$$

$$x^2 + \cos(y) = 3.5xy$$

Azt mondjuk, hogy x és y együtt megoldása az egyenletrendszernek, ha mindkét egyenlőség teljesül. Vezessünk be két új változót (f és g), melyek x és y függvényei:

$$f(x, y) = \sin(x + 2y)/x^2 + 28.3$$

$$g(x, y) = x^2 - 3.5xy + \cos(y)$$

Az $f(x, y)$ és $g(x, y)$ függvények értéke általában nem nulla. Azt mondjuk, hogy x^* és y^* együtt *megoldása* az egyenletrendszernek, ha teljesül

$$f(x^*, y^*) = 0$$

$$g(x^*, y^*) = 0$$

Ekkor az $[x^*, y^*]$ együttest az *egyenlet(rendszer) zérushelyének* nevezzük. Nem minden egyenletnek van zérushelye, és egy-egy egyenletnek több zérushelye is lehet. Adott x és y mellett az $f(x, y)$ és $g(x, y)$ függvényértékeket e függvények *maradéknak* nevezzük. x^* és y^* együtt megoldása az egyenletrendszernek, ha ezen x és y értékeknél az $f(x, y)$ és $g(x, y)$ maradékok értéke nulla. A zérushelyet az $\{f(x, y), g(x, y)\}$ függvény(pár) zérushelyének is mondjuk.

Az egyenlet(rendszer) általános alakja:

$$f_1(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0$$

$$f_2(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0$$

$$\vdots$$

$$f_m(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0$$

Itt mind az m darab $f_1, f_2, \dots, f_m$ változó elvben függ(het) mind az n darab $x_1, x_2, \dots, x_n$ változótól. Az $x_1, x_2, \dots, x_n$ változókat *független változóknak*, az $f_1, f_2, \dots, f_m$ változókat *függő változóknak* hívjuk.

Az egyenletrendszer tömör írásmódjában mind az x , mind az f változókat tömbként (vektorként) jelöljük:

$$\mathbf{f}(\mathbf{x}) = \mathbf{0}$$

Az egyenlet zérushelyét mindig egy adott tartományon keressük, például egyváltozós esetben egy intervallumban. Általában azonban a vizsgált tartomány a teljes tér is lehet.

Az általános egyenletnek (egyenletrendszernek) létezhet megoldása akkor is, ha $m < n$ és akkor is, ha $m > n$.

1. Példa, $n = 1$, $m = 2$:

$$f(x, y) = 3x(y - 4)$$

Az $[x, y]$ páros $[0, 4]$ értékénél $f = 0$, tehát a $[0, 4]$ értékpár zérushelye az $f(x, y) = 0$ egyenletnek.

2. Példa, $n = 2$, $m = 1$:

$$f(x) = 3(x + 2)$$

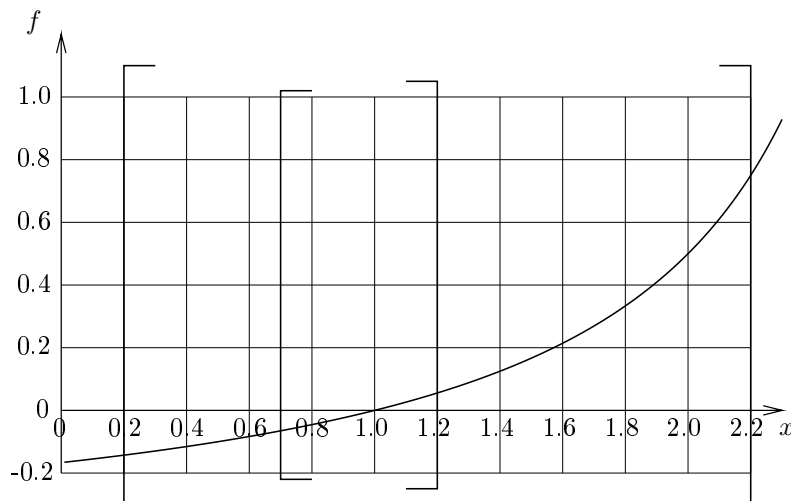
$$g(x) = 1 + x/2$$

Az $x = -2$ helyen mind $f(x)$, mind $g(x)$ értéke nulla, vagyis a -2 érték zérushelye az $\{f(x) = 0, g(x) = 0\}$ egyenletrendszernek.

A mérnöki gyakorlatban az $m = n$ eset a legfontosabb. A független változók n -dimenziós terében egy pontot (a zérushelyet) általában n független egyenlettel lehet kijelölni. Például az (x, y) síkon ($n = 2$) egy folytonos és sima vonalat (egyenest vagy görbét) egy kétváltozós $f(x, y) = 0$ egyenlet ír le (esetleg átrendezhető $y = f^*(x)$ alakba). Egy másik vonalat egy $g(x, y) = 0$ egyenlettel írhatunk le. Ha a két vonal metszi egymást, akkor a metszéspont az $\{f(x, y) = 0, g(x, y) = 0\}$ egyenletrendszer zérushelye.

Ha ezekből elveszünk egy egyenletet (pl. csak az $f(x, y) = 0$ egyenletet hagyjuk meg), akkor általában végtelenül sok megoldást kapunk. Folytonos $f(x, y) = 0$ vonalnak folytonosan végtelen sok megoldása van (t.i. a vonal minden pontja).

Ha ellenben az $\{f(x, y) = 0, g(x, y) = 0\}$ egyenletrendszerhez hozzáveszünk még egy véletlenszerűen kiválasztott harmadik, $h(x, y) = 0$ vonalat is ($m > n$),



3.1. ábra. Felező módszer

akkor nagyon kicsi a valószínűsége, hogy a $h(x, y) = 0$ vonal átmegy az $\{f(x, y) = 0, g(x, y) = 0\}$ egyenletrendszer zérushelyén. Természetesen lehet ilyen vonalat találni, sőt, végtelen sok ilyen vonal van, de a zérushely meghatározásához elegendő két egyenlet, a harmadik fölösleges. Még ha mindhárom egyenlet ugyanarra a valós műszaki problémára vonatkozik is, és helyesen van felírva, akkor is könnyen előfordulhat, hogy a mérési vagy számítási pontatlanság következtében a három egyenletnek nincs közös megoldása, míg bármely két egyenlet megoldása a helyes eredmény jó közelítését szolgáltatná.

Ebben a fejezetben az $m = n$ esetnek megfelelő nemlineáris egyenletek *numerikus megoldásával* foglalkozunk. A lineáris egyenletrendszerek megoldási módszereit ismertnek tekintjük.

3.1.1. Tartományszűkítő módszerek

Felező módszer

A felező módszer egyváltozós, a vizsgált tartományon szigorúan monoton növekvő vagy szigorúan monoton csökkenő függvények zérushelyének megkeresésére alkalmas.

Szigorúan monoton növekvő függvény pl. az $f(x) = 1/(3-x) - 0.5$. Ennek zérushelyét keressük pl. a $[0.2, 2.2]$ zárt intervallumban (**3.1. ábra**). A zérushely pontos értéke: 1.0. A felező módszer szerint megvizsgáljuk a függvény előjelét az intervallum két végén. Esetünkben a baloldalon a függvény értéke negatív (kb. -0.142857143), a jobboldalon értéke pozitív (pontosan 0.75). Csökkenő függvény es-

etén az előjelek ellenkezőek lennének. Ezután kiszámítjuk az intervallum felezőpontját. Esetünkben ennek helye: $x = (0.2 + 2.2)/2 = 1.2$. Megvizsgáljuk a függvény előjelét a felezőpontban. Ez esetünkben pozitív (értéke: 0.05555555...). Ha a felezőpontban vett előjel megegyezik a baloldali előjellel, akkor a felezőpont lesz az új baloldal, és így szűkítjük az intervallumot. Esetünkben ennek ellenkezője teljesül: a felezőpontban kapott előjel a jobboldali előjellel egyezik meg. Ezért a felezőpontot az új jobboldalnak tekintjük, és a zérushelyet most már csak a $[0.2, 1.2]$ intervallumban keressük. A következő lépésben ismét kiszámítjuk a felezőpontot (értéke: $(0.2 + 1.2)/2 = 0.7$), ebben vizsgáljuk a függvény előjelét (negatív), és a megegyező előjelű oldal határpontját a felezőpontba helyezzük.

Az eljárást ismételve egyre szűkebb intervallumban keressük a zérushelyet. A keresést akkor hagyjuk abba, ha a felezőpontban kapott függvényérték elegendően megközelíti a 0.0 értéket, vagy ha az intervallum elegendően szűk, vagy ha az intervallum két végén az előjelek megegyeznek.

Ha valamely lépésben azt tapasztaljuk, hogy a kereső intervallum két végén az előjelek megegyeznek, akkor vagy nem monoton változású a függvény (ekkor az eljárás nem használható), vagy monoton változású, de a zérushely nincs a vizsgált intervallumban (ekkor meg kell keresni azt az intervallumot, melynek két vége ellenkező előjelű).

Az eljárás azért működik, mert a megegyező előjelű pontok közti szakaszon a monoton változó függvény nem vált előjelet, tehát ott nullpontja (zérushelye) nem lehet. Az ilyen szakaszok kizárhatók a keresésből.

Általánosabb tartományszűkítő módszerek

Nem monoton változású függvények, és többdimenziós tér fölötti egyenletek tartományszűkítő megoldásának két módszercsoportja ismert.

Az ún. *intervallum-algebra* az egydimenziós intervallumokkal és többdimenziós téglalapokkal a valós számokra alkalmazott műveletekhez hasonló összeadást, kivonást, szorzást és osztást definiál, és ezek felhasználásával megbízhatóan túlbecsüli a vizsgált $\mathbb{X}$ tartományon ($x \in \mathbb{X}$) az $f(x)$ függvény értékkészletét, ugyanakkor módszerei biztosítják az elegendően szoros becslést is. Az értékkészlet és a vizsgált tartomány fölötti deriváltak értékkészleteinek alapján szűkíti azt a tartományt, ahol zérushely fordulhat elő.

Az ún. *kizáró függvény* módszer a vizsgált tartományba eső valamely pont, az e pontban vett függvényérték (maradék), és egy tetszőlegesen választott z érték függvényében olyan tartományt határoz meg, mely fölött a függvény értéke kisebb (vagy nagyobb, tetszés szerint), mint z . Ezt a kizárható tartományt, mint a mondott változók függvényét, nevezzük kizáró függvénynek. Ha z értékét nullának választjuk, akkor a kizáró függvény értéke (az ún. kizáró tartomány) és a vizsgált tartomány metszete biztosan nem tartalmaz zérushelyet.

Mindkét módszerfajta alkalmas annak megbízható eldöntésére, hogy adott tartományon létezik-e zérushely. Alkalmasak ennek folytán adott tartományon több zérushely elkülönítésére, és az összes zérushely megkeresésére. Mindkét módszer a

zérushely-keresésnél általánosabb *szélsőérték-keresés* speciális esetét valósítja meg. Mindkét módszer alkalmas *globális szélsőérték-keresésre*.

E két módszercsoport leírása önálló jegyzetet igényelne, ezért ezeket itt részleteikben nem tárgyaljuk.

3.1.2. Pontközelítő módszerek

A pontközelítő módszerek a keresett $\mathbf{x}^*$ zérushelyet az $\mathbf{x}^{(0)}$, $\mathbf{x}^{(1)}$, $\mathbf{x}^{(k-1)}$, $\mathbf{x}^{(k)}$, $\mathbf{x}^{(k+1)}$, ... sorozattal fokozatosan közelítik. Az $\mathbf{x}^{(0)}$ pont a zérushely *kezdeti becslése*, általában az $\mathbf{x}^{(k)}$ pont a zérushely k . becslése. A fokozatosan közelítő módszerek eljárást adnak a közelítések egymás utáni számítására. A legegyszerűbb esetben a zérushely k . becslésére az éppen megelőző közelítést használják föl:

$$\mathbf{x}^{(k)} = \mathbf{g}(\mathbf{x}^{(k-1)}) \quad (3.1)$$

Bonyolultabb esetekben több előző becslés értékét is felhasználjuk:

$$\mathbf{x}^{(k)} = \mathbf{g}(\mathbf{x}^{(k-1)}, \mathbf{x}^{(k-2)}, \mathbf{x}^{(k-3)}, \dots) \quad (3.2)$$

A pontközelítő módszerek a fenti (3.1) és (3.2) függvények megadásának módjában különböznek.

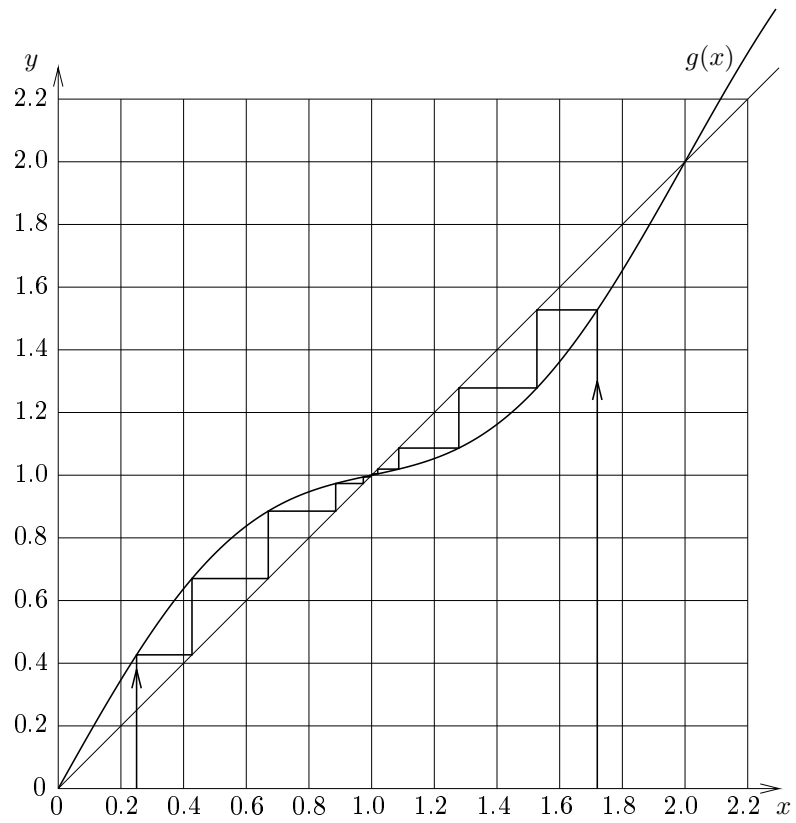
Tetszőleges $\mathbf{f}(\mathbf{x}) = \mathbf{0}$ egyenlet átalakítható $\mathbf{x} = \mathbf{g}(\mathbf{x})$ alakba, például a $\mathbf{g}(\mathbf{x}) \equiv \mathbf{f}(\mathbf{x}) + \mathbf{x}$ definícióval, de számos más módon is. Az átalakítás után az (3.1) alak használható.

Számos pontközelítő módszer ismeretes, melyek a kezdeti becslésből kiindulva, illetve adott számú (előző) becslés ismeretében a vizsgált függvényt valamely ismert függvénnyel (pl. adott fokszámú polinommal) közelítve a közelítő függvény zérushelyének analitikusan meghatározott értékét tekintik a zérushely újabb közelítésének. E módszerek közül itt csak a fokozatos linearizálás módszereit mutatjuk be, melyek az elsőfokú közelítésen alapulnak.

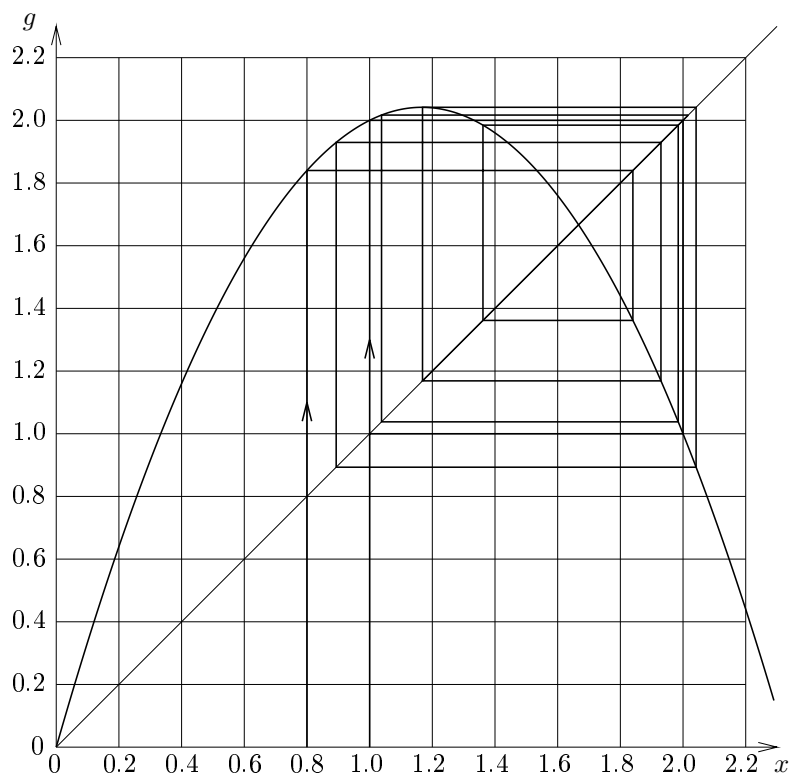
Konvergencia és csillapítás

A fokozatos közelítés akkor sikeres, ha az $\mathbf{x}^{(0)}$, $\mathbf{x}^{(1)}$, $\mathbf{x}^{(k-1)}$, $\mathbf{x}^{(k)}$, $\mathbf{x}^{(k+1)}$, ... sorozat egy $\mathbf{x}^*$ zérushelyhez konvergál. A gyakorlatban akkor tekintjük sikeresnek az eljárást, ha az egy alkalmasan megválasztható $\mathbf{x}^{(0)}$ kezdeti becslésből, a kívánt zérushelyhez, és elég gyorsan konvergál.

A konvergenciával kapcsolatos gondokat legjobban az egyváltozós esetben, az (3.1) alak használata esetén tudjuk szemléltetni. Legyen ugyanis $y = g(x)$ és ábrázoljuk a $g(x)$ függvény grafikonját az $y - x$ derékszögű koordináta-rendszerben. Ekkor az $f(x) = 0$ egyenlet zérushelyeinél, pontosabban a vele ekvivalens $x = g(x)$ egyenlet zérushelyeinél a $g(x)$ függvény grafikonja metszi a 45-fokos $y = x$ egyenest. Keressük például az $\sin(\pi x) = 0$ egyenlet zérushelyeit ($\pi = 3.141591\dots$) az $x \in [-0.5, 2.5]$ intervallumon. (A zérushelyek: $x = 0$, $x = 1$, és $x = 2$.) Ebben az esetben $f(x) = \sin(\pi x)$, és legyen például $g(x) = x + \sin(\pi x)/4$. A **3.2. ábra** mutatja a $g(x)$ függvény grafikonját, a 45-fokos egyenest, és az egymás

3.2. ábra. $g(x) = x + \sin(\pi x)/4$

után következő közelítéseket, ha a kezdeti becslés az egyik esetben $x_0 = 0.25$, a másik esetben $x_0 = 1.72$. Mindkét sorozat az $x = 1$ zérushelyhez tart. Az $x = 0$ és az $x = 2$ zérushelyek nem közelíthetők, azok környezetéből az (3.1) szerinti sorozat távolodik. Azt mondhatjuk, hogy az $x = 1$ zérushely *stabil*, míg az $x = 0$ és az $x = 2$ zérushelyek *instabilak*. A zérushelyek stabilitása a $g(x)$ függvény grafikonjának meredekségétől függ a zérushely környezetében. Bonyolultabb



3.3. ábra. $g(x) = 3.5x - 1.5x^2$

helyzet adódhat elő, ha a $g(x)$ függvény elegendően visszahajlik. Például legyen $g(x) = 3.5x - 1.5x^2$ (**3.3. ábra**). Akárhonnan indítjuk a sorozatot, nem jutunk a zérushely ($x^* = 1.6666\dots$) közelébe, hacsak nem éppen a zérushelytől indítunk. Az $x = 1$ pontból az $x = 2$ pontba jutunk, onnan pedig éppen vissza az $x = 1$ pontba, majd ez a ciklus ismétlődik. Ha a sorozatot az $x = 0.8$ pontból indítjuk, akkor az egymást követő közelítések az ábra szerint haladnak, majd a $[1.168729824, 2.041660282, 0.893245927, 1.929528315]$ pontnégyes közelébe konvergálnak. Nem is túl bonyolult $g(x)$ függvény esetében a függvény paramétereinek és a sorozat

kezdőértékének függvényében létrejöhetnek két, három, négy, stb., tetszőlegesen sok pontból álló ciklikus határhalmazok. Ekkor a sorozat nem egy ponthoz konvergál, de nem is divergál, hanem vagy véges sok pont között váltakozik, vagy látszólag rendszertelenül vesz föl értékeket.

A fenti észrevételek akkor is helyénvalók, ha a zérushely-kereső eljárásból nem azonnal nyilvánvaló, hogy az (3.1) vagy az (3.2) alakot használjuk, hanem az $x^{(k-1)}$, $x^{(k-2)}$, stb. korábbi közelítések mellett az $f(x)$ függvénynek e helyeken vett maradékai szerepelnek az $x^{(k)}$ új közelítés kiszámítására szolgáló összefüggésben. Ekkor is az $x^{(k)} = \dots$ összefüggés jobb oldala tekintendő $g(x^{(k-1)}, x^{(k-2)}, \dots)$ függvénynek.

Többszörözött zérushely-keresés esetén szemléltetni sem tudjuk az előforduló sorozattípusokat. Mindenesetre levonható a következtetés, hogy az $\mathbf{x}^{(k)} = \mathbf{g}(\mathbf{x}^{(k-1)})$ illetve az $\mathbf{x}^{(k)} = \mathbf{g}(\mathbf{x}^{(k-1)}, \mathbf{x}^{(k-2)}, \mathbf{x}^{(k-3)}, \dots)$ függvény alakjától és a kezdeti becsléstől függően lehet az eljárás konvergens vagy nem konvergens. Egyes alakok egyes becslésekkel jó helyre konvergálnak, más alakok ugyanazon becsléssel, vagy ugyanazon alakok más kezdeti becslésekkel esetleg nem konvergálnak. **Nincs általánosan használható, minden esetben jól konvergáló pontközelítő eljárás. Minden feladattípusra tapasztalati úton kell megkeresni az alkalmas zérushely-kereső eljárást és annak alkalmas kezdeti becslő módszerét.**

Ha az éppen választott eljárás nem konvergál, vagy lassan konvergál, esetleg oszcillál, akkor a csillapítás módszerével egyszerűen és olcsón nyerhetünk módosított $\mathbf{x}^{(k)} = \mathbf{g}(\mathbf{x}^{(k-1)})$ illetve $\mathbf{x}^{(k)} = \mathbf{g}(\mathbf{x}^{(k-1)}, \mathbf{x}^{(k-2)}, \mathbf{x}^{(k-3)}, \dots)$ alakokat. Legyen (az általános esetben)

$$\mathbf{x}^{(k)} = \alpha \mathbf{x}^{(k-1)} + (1 - \alpha) \mathbf{g}(\mathbf{x}^{(k-1)}, \mathbf{x}^{(k-2)}, \mathbf{x}^{(k-3)}, \dots) \quad (3.3)$$

Itt α az ún. csillapítási tényező. Ha $\alpha = 0$, akkor az eredeti eredeti eljárást nem módosítottuk, vagyis nincs csillapítás. Ha $\alpha = 1$, akkor a legutóbbi becslést nem módosítjuk, vagyis ekkor a $\mathbf{g}(\dots)$ függvény nem játszik szerepet. Ekkor azt mondjuk, hogy a csillapítás 100 %-os. Ha $0 < \alpha < 1$, akkor az új becslés a legutóbbi $\mathbf{x}^{(k-1)}$ pont és az eredeti $\mathbf{g}(\dots)$ eljárás által javasolt pont közé húzott egyenes szakaszra esik, és α írja elő, hogy a szakasz melyik végéhez legyen közelebb.

Húrmódszer (szelő módszer)

Egyváltozós függvények esetében két különböző $x^{(k-1)}$ és $x^{(k-2)}$ becslésből az $f(x)$ függvény megfelelő $f^{(k-1)} \equiv f(x^{(k-1)})$ és $f^{(k-2)} \equiv f(x^{(k-2)})$ maradékai számíthatók, és ezek együtt az $f - x$ sík két különböző pontját határozzák meg: $(x^{(k-1)}, f^{(k-1)})$ és $(x^{(k-2)}, f^{(k-2)})$. E két pontra illesztünk egy $h(x) = ax + b$ egyenest, majd ennek zérushelye lesz a következő közelítés, vagyis $x^{(k)}$.

A $h(x) = ax + b$ egyenes illesztése azt jelenti, hogy az egyenletnek mindkét ponton át kell haladnia, vagyis teljesülnie kell az alábbi két egyenlőségnek:

$$f^{(k-1)} = ax^{(k-1)} + b$$

$$f^{(k-2)} = ax^{(k-2)} + b$$

3.1. táblázat. Húrmódszer, első példa

k	$x^{(k)}$	$f^{(k)}$
0	0.2	-0.142857143
1	2.2	0.75
2	0.52	-0.096774194
3	0.712	-0.062937063
4	1.06912	0.017898575
5	0.99004672	-0.002475998
6	0.999656015	$-8.6 \cdot 10^{-5}$
7	1.000001712	$4.3 \cdot 10^{-7}$
8	1	$-7.4 \cdot 10^{-11}$

A két egyenletet egymásból kivonva kapjuk: $f^{(k-1)} - f^{(k-2)} = a(x^{(k-1)} - x^{(k-2)})$, ahonnan

$$a = \frac{f^{(k-1)} - f^{(k-2)}}{x^{(k-1)} - x^{(k-2)}}$$

$$b = f^{(k-1)} - ax^{(k-1)}$$

A $h(x) = ax + b = 0$ egyenlet zérushelye $x = -b/a$ -nál van, vagyis az új közelítés így számítható:

$$x^{(k)} = x^{(k-1)} - \frac{1}{\frac{f^{(k-1)} - f^{(k-2)}}{x^{(k-1)} - x^{(k-2)}}} f^{(k-1)}$$

Ez az összefüggés jól kifejezi a közelítés lényegét, és analog kifejezés az alább tárgyalt módszerek képleteivel. Lényegesen kevésbé informatív, viszont egyszerűbb az alábbi, átrendezett alak:

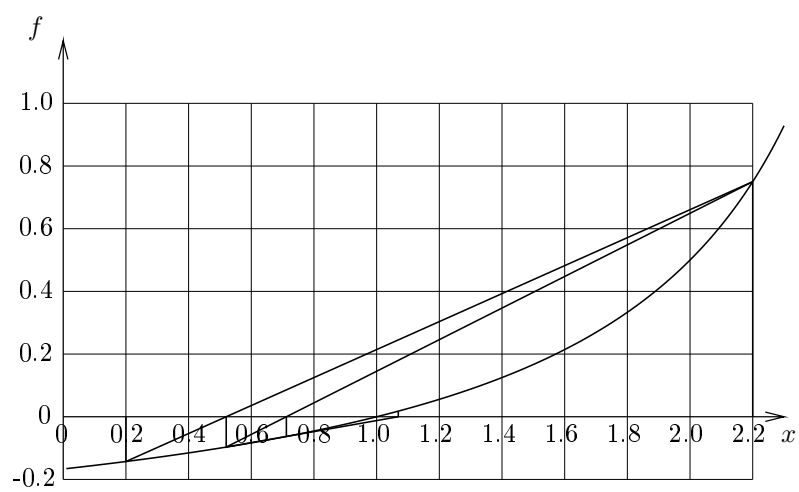
$$x^{(k)} = \frac{f^{(k-1)}x^{(k-2)} - f^{(k-2)}x^{(k-1)}}{f^{(k-1)} - f^{(k-2)}}$$

Vegyük példának megint az $f(x) = 1/(3-x) - 0.5$ függvényt, amit a felezőmódszer megvilágításánál már használtunk.

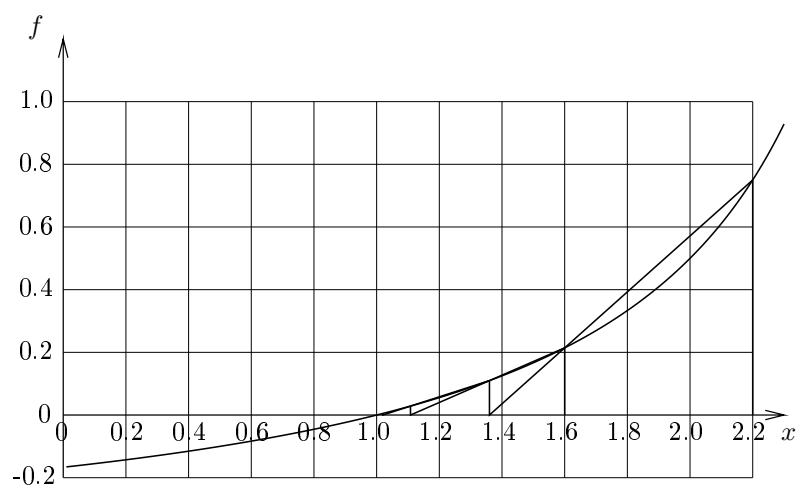
Legyen a két kezdeti becslés először a felezőmódszernél alkalmazott kezdeti intervallum két pontja: $x^{(0)} = 0.2$ és $x^{(1)} = 2.2$. A megfelelő maradékok: $f^{(0)} = -0.142857143$ és $f^{(1)} = 0.75$. A két pontra illesztett egyenes az $x^{(2)} = 0.52$ pontban metszi az abszcisszát, ez az új közelítés (**3.4. ábra**). A közelítések sorozatát az **3.1. táblázat** mutatja. Legyen most a két első közelítés: $x^{(0)} = 2.2$ és $x^{(1)} = 1.6$. Ekkor a közelítések sorozatát a **3.2. táblázat**, a közelítések számítását és a közelítő zérushelyek elhelyezkedését az **3.5. ábra** mutatja.

Többdimenziós húrmódszer

N darab N -változós függvény esetében $N + 1$ különböző pont, és az $\mathbf{f}(\mathbf{x})$ (vektor)-függvény $N + 1$ megfelelő maradékai számíthatók. Az egyszerű jelölés céljából a



3.4. ábra. Húrmódszer, első példa



3.5. ábra. Húrmódszer, második példa

3.2. táblázat. Húrmódszer, második példa.

k	$x^{(k)}$	$f^{(k)}$
0	2.2	0.75
1	1.6	0.214285714
2	1.36	0.109756098
3	1.108	0.028541226
4	1.01944	0.004907703
5	1.00104976	0.000262578
6	1.000010204	$2.551 * 10^{-6}$
7	1.000000005	$1.34 * 10^{-9}$

továbbiakban az $\mathbf{x}^{(0)}, \mathbf{x}^{(1)}, \dots, \mathbf{x}^{(N)}$ pontokból és a hozzájuk tartozó $\mathbf{f}^{(0)}, \mathbf{f}^{(1)}, \dots, \mathbf{f}^{(N)}$ maradékokból az $\mathbf{x}^{(N+1)}$ új közelítés meghatározását mutatjuk be.

Ha az $\mathbf{x}^{(0)}, \mathbf{x}^{(1)}, \dots, \mathbf{x}^{(N)}$ pontok nem alkotnak N -dimenziós vagy kisebb dimenziójú lineáris sokaságot (az általuk kifeszített lineáris tér rangja $N+1$), akkor erre az $N+1$ darab $(\mathbf{x}^{(0)}, \mathbf{f}^{(0)}), (\mathbf{x}^{(1)}, \mathbf{f}^{(1)}), \dots, (\mathbf{x}^{(N)}, \mathbf{f}^{(N)})$ pontra $\mathbf{h}(\mathbf{x}) = \mathbf{A}\mathbf{x} + \mathbf{b}$ alakú N -dimenziós hipersík illeszthető:

$$\begin{aligned}
 h_0(x_0, x_1, \dots, x_N) &= \sum_{i=0}^N a_{0,i}x_i + b_0 \\
 h_1(x_0, x_1, \dots, x_N) &= \sum_{i=0}^N a_{1,i}x_i + b_1 \\
 &\vdots \\
 h_N(x_0, x_1, \dots, x_N) &= \sum_{i=0}^N a_{N,i}x_i + b_N
 \end{aligned}$$

Az illesztendő hipersík átmegy mind az $N+1$ ponton, tehát

$$\mathbf{f}^{(0)} = \mathbf{A}\mathbf{x}^{(0)} + \mathbf{b}$$

$$\mathbf{f}^{(1)} = \mathbf{A}\mathbf{x}^{(1)} + \mathbf{b}$$

$$\vdots$$

$$\mathbf{f}^{(N)} = \mathbf{A}\mathbf{x}^{(N)} + \mathbf{b}$$

(A felső indexek a zérushely aktuális közelítését, az alsó indexek az N -dimenziós tér komponenseit jelölik.)

Vonjuk ki minden egyenletből az előzőt, akkor N vektoregyenletet kapunk, melyekben $\mathbf{b}$ nem szerepel. Jelöljük $\Delta \mathbf{f}^{(k)}$ -val az $\mathbf{f}^{(k)} - \mathbf{f}^{(k-1)}$ különbségeket, és $\Delta \mathbf{x}^{(k)}$ -val az $\mathbf{x}^{(k)} - \mathbf{x}^{(k-1)}$ különbségeket. Akkor a kapott N vektoregyenlet:

$$\begin{aligned}\Delta \mathbf{f}^{(1)} &= \mathbf{A} \Delta \mathbf{x}^{(1)} \\ \Delta \mathbf{f}^{(2)} &= \mathbf{A} \Delta \mathbf{x}^{(2)} \\ &\vdots \\ \Delta \mathbf{f}^{(N)} &= \mathbf{A} \Delta \mathbf{x}^{(N)}\end{aligned}\tag{3.4}$$

A $\Delta \mathbf{f}^{(k)}$ oszlopvektorokat ($k = 1, 2, \dots, N$) egymás mellé helyezve egy $N * N$ méretű $\mathbf{F}$ mátrixot, a $\Delta \mathbf{x}^{(k)}$ oszlopvektorokból pedig egy $\mathbf{X}$ mátrixot kapunk. Ezekkel (3.4) mátrixegyenletként írható:

$$\mathbf{F} = \mathbf{A} \mathbf{X}$$

Innen $\mathbf{A} = \mathbf{F}^{-1} \mathbf{X}$, az $\mathbf{f}^{(N)} = \mathbf{A} \mathbf{x}^{(N)} + \mathbf{b}$ egyenletből pedig $\mathbf{b} = \mathbf{f}^{(N)} - \mathbf{A} \mathbf{x}^{(N)}$. A $\mathbf{h}(\mathbf{x}^{(N+1)}) = \mathbf{A} \mathbf{x}^{(N+1)} + \mathbf{b} = \mathbf{0}$ egyenlőségbe helyettesítve kapjuk a zérushely új közelítését:

$$\mathbf{x}^{(N+1)} = \mathbf{x}^{(N)} - \mathbf{A}^{-1} \mathbf{f}^{(N)} = \mathbf{x}^{(N)} - \mathbf{X} \mathbf{F}^{-1} \mathbf{f}^{(N)}$$

Az $\mathbf{F}^{-1}$ inverz számítására nincs szükség. Ehelyett

$$\mathbf{x}^{(N+1)} = \mathbf{x}^{(N)} + \Delta \mathbf{x}^{(N)}$$

ahol $\Delta \mathbf{x}^{(N)}$ az

$$\mathbf{F} \Delta \mathbf{x}^{(N)} = -\mathbf{X} \mathbf{f}^{(N)}$$

lineáris egyenletrendszer megoldása.

Wegstein módszer

A többváltozós húrmódszer alkalmazásához $N + 1$ kezdeti becslésre van szükség, és a módszer sok számítással jár. Ehelyett gyakran alkalmazható *Wegstein* javaslata, hogy az egydimenziós szelő módszert az egyes skalár változók szerint alkalmazzuk, és ne törődjünk a függvény egyéb összefüggéseivel. Eszerint tehát N változó esetében a *Wegstein* módszer alakja:

$$x_i^{(k)} = \frac{f_i^{(k-1)} x_i^{(k-2)} - f_i^{(k-2)} x_i^{(k-1)}}{f_i^{(k-1)} - f_i^{(k-2)}} \quad , \quad (i = 1, 2, \dots, N)$$

3.3. táblázat. Newton módszere

k	$x^{(k)}$	$f^{(k)}$
0	2.2	0.75
1	1.72	0.28125
2	1.2592	0.074448529
3	1.03359232	0.008541545
4	1.000564222	0.000141095

A Newton-módszer

Egyváltozós, differenciálható függvények esetében egyetlen $x^{(k-1)}$ pontban is linearizálható a függvény. Ha a derivált analitikusan számítható, akkor a zérushely új közelítése (*Newton-módszer*):

$$x^{(k)} = x^{(k-1)} - \left(\frac{1}{\frac{df(x)}{dx}} \right)^{(k-1)} f^{(k-1)}$$

avagy röviden

$$x^{(k)} = x^{(k-1)} - \frac{f^{(k-1)}}{f'^{(k-1)}}$$

A húrmódszernél alkalmazott mintapéldán a számítás menetét és a kapott közelítéseket $x_0 = 2.2$ kezdőértékkel a **3.6. ábra** és a **3.3. táblázat** mutatja.

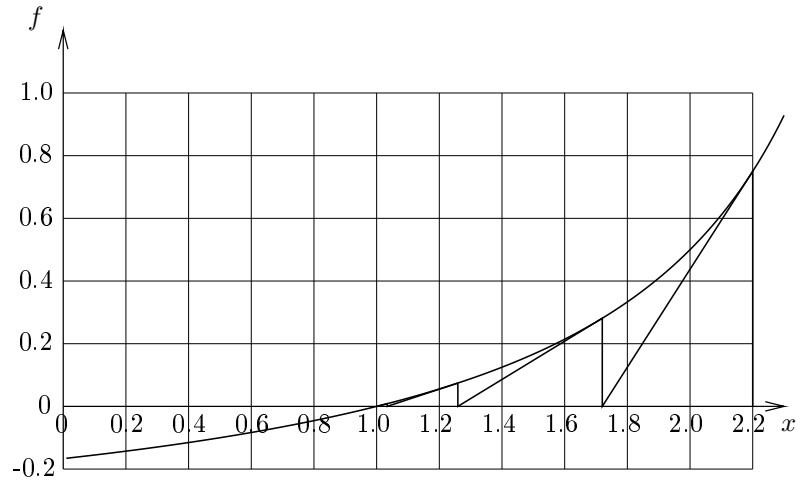
A *Newton-módszer* a húrmódszer általánosítása. A húrmódszerből úgy is származtatható, hogy a két előző közelítő zérushelyet szorosan egymáshoz közelítjük. Ha a függvény analitikusan nem differenciálható (például nem explicit alakban adott), vagy ha a derivált analitikus számítása nagyon bonyolult, akkor a deriváltat numerikusan közelíthetjük:

$$\frac{df}{dx} \approx \frac{f(x + \delta x) - f(x)}{\delta x}$$

Ekkor az $x^{(k-2)} = x^{(k-1)} + \delta x$ helyettesítéssel a *Newton-módszer* alakja megegyezik a húrmódszer alakjával.

Többdimenziós esetben a függvény parciális deriváltjaiból képzett *Jacobi*-mátrix

$$\mathbf{J} \equiv \begin{bmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1} & \cdots & \frac{\partial f_1}{\partial x_N} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \frac{\partial f_N}{\partial x_1} & \cdots & \frac{\partial f_N}{\partial x_N} \end{bmatrix}$$



3.6. ábra. Newton módszere

inverze szerepel az összefüggésben:

$$\mathbf{x}^{(N+1)} = \mathbf{x}^{(N)} - \mathbf{J}^{-1} \mathbf{f}^{(N)}$$

A $\mathbf{J}^{-1}$ inverz számítására nincs szükség. Ehelyett

$$\mathbf{x}^{(N+1)} = \mathbf{x}^{(N)} + \mathbf{\Delta}^{(N)}$$

ahol $\mathbf{\Delta}^{(N)}$ a

$$\mathbf{J} \mathbf{\Delta}^{(N)} = -\mathbf{f}^{(N)}$$

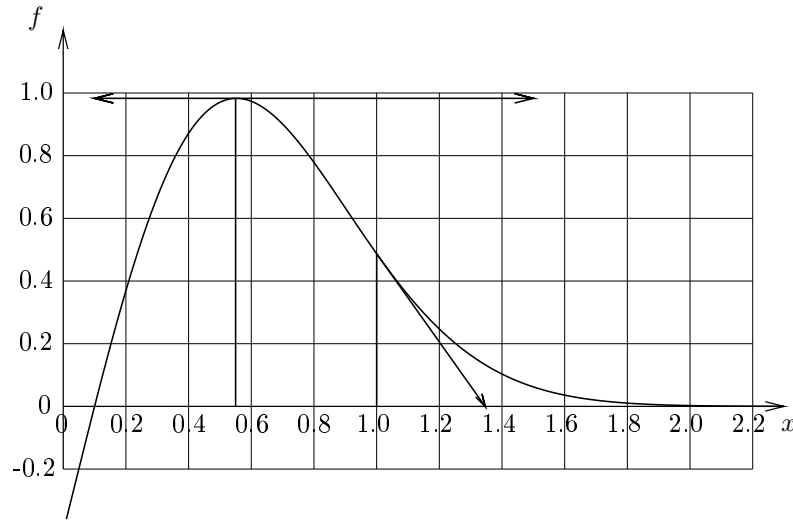
lineáris egyenletrendszer megoldása.

Numerikus deriválás esetén a *Newton*-módszer megegyezik a többdimenziós húrmódszerrel.

A linearizáló módszerek legfontosabb tulajdonságai

A *Newton*-módszer által generált sorozat nagyon gyorsan tart a zérushelyhez ha az $f(x)$ vagy az $\mathbf{f}(\mathbf{x})$ függvény és annak deriváltjai a zérushely közelében monoton változásúak, és ha a kezdeti becslés a zérushely közelében van. Ezt a **3.6. ábra** és a **3.3. táblázat** jól példázza.

Ha ellenben a függvény nem monoton változású, és a kezdeti becslés nincs a zérushely közelében, akkor előfordulhat, hogy a generált sorozat a zérushelytől távolodik. Ilyen esetet mutat példaképpen a **3.7. ábra**, ahol a zérushely $x^* = 0.1$. Ha $x^{(k-1)} < 0.4$, akkor a *Newton*-módszer jól működik. Ha $x^{(k-1)} > 0.6$, akkor a

3.7. ábra. A *Newton*-módszer alkalmazásánál előforduló problémák

következő zérushely-közelítés még távolabb kerül a zérushelytől. Az ábra kiemeli az $x^{(k-1)} = 1$ esetet, amikor is $x^{(k)} \approx 1.346$. Ha $x^{(k-1)} \approx 0.55$, akkor $x^{(k)}$ nem számítható, mert $f' \approx 0$. A többdimenziós *Newton*-módszer alkalmazásakor is előfordul, hogy egy közelítő zérushelyen a *Jacobi*-mátrix közel szinguláris, és ekkor a számítás nem folytatható.

3.1.3. Átalakítás minimumkereséssé

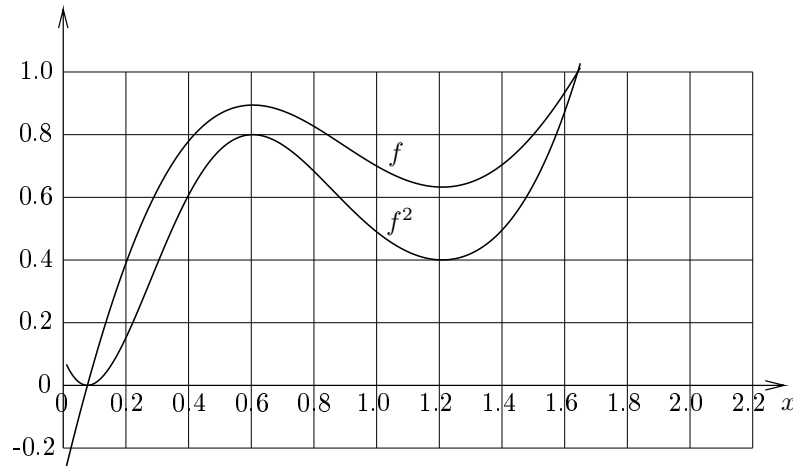
Elvben bármely $f_i(x_1, x_2, \dots, x_N) = 0$ ($i = 1, 2, \dots, N$) egyenletrendszer zérushely-keresési feladata átalakítható minimumkeresési feladattá a következőképpen:

$$\min_{\{x_1, x_2, \dots, x_N\}} \sum_{i=1}^N f_i^2(x_1, x_2, \dots, x_N) \quad (3.5)$$

Mivel a célfüggvény sehol sem negatív, és mivel a zérushelynél a célfüggvény értéke nulla, a zérushely egyben a célfüggvény minimumhelye.

A gyakorlatban a függvényeknek általában több lokális minimumhelyük van, melyek többségénél a függvény értéke nem nulla. Példaképpen a **3.8. ábrán** felrajzoltunk egy egyváltozós függvényt és annak négyzetét is. Az $f(x)$ függvénynek zérushelye van $x \approx 0.08$ -nál, az $f^2(x)$ függvénynek minimumhelye van $x \approx 0.08$ -nál és $x \approx 1.21$ -nél is, ahol viszont $f(x)$ -nek nincs zérushelye. Többváltozós, bonyolult függvényeknél sok lokális szélsőérték fellépésére számíthatunk.

A szokásos (egyszerű) szélsőérték-kereső módszerekkel általában csak a kezdeti becsléshez tartozó lokális szélsőértéket találjuk meg. Éppen ezért a zéruskeresést



3.8. ábra. Zérushelyek és minimumok

nem szokás minimumkereséssé alakítani. Sokkal inkább fordítva: a lokális minimumok keresésének feladatát szokták differenciálással zérushely-keresési feladattá alakítani. Például a többdimenziós *Newton*-módszert eredetileg többváltozós nemlineáris függvények minimumkeresésének részeként javasolták: a függvény parciális deriváltjait nullával egyenlővé téve, a kapott egyenletrendszer megoldása lokális minimumhelyet ad (*Newton-Raphson*-módszer).

Másrész azonban a globális szélsőértékkereső módszerek (elsősorban a tartomány-szűkítéssel dolgozó szélsőértékkereső módszerek) alkalmasak zérushely-keresésre is.

3.2. Optimalizálás folytonos változókon

Gyakori feladat egy algebrai kifejezés (függvény) optimalizálása. Ezen közelebbről a következőt értjük:

Adott egy vagy több *döntési változó*, ezeket az egyszerűség kedvéért együttesen tömbként (vektorként) is jelöljük és egységesen az $\mathbf{x}$ változótömbbe foglaljuk. Adott e változótömbnek egy valós értékű függvénye, ezt jelöljük $f(\mathbf{x})$ -szel, és *célfüggvénynek* nevezzük. Matematikai iratokban illik megadni az $f(\mathbf{x})$ célfüggvény értelmezési tartományát is, ami az $\mathbf{x}$ értékeknek egy olyan halmaza, melyen f értelmezve van. Mi most ettől eltekintünk.

A legegyszerűbb feladat a célfüggvény maximalizálása vagy minimalizálása a függvény értelmezési tartományán. Ha a célfüggvény előjelét megváltoztatjuk, akkor a két feladat felcserélődik, ezért a továbbiakban csak *minimalizálásról* fogunk

beszélni.

A minimalizálás vagy *minimumkeresés* egyidejűleg két érték megkeresését jelenti. Keressük először is a célfüggvény *minimumát*, ugyanakkor azonban keressük azt az $\mathbf{x}$ értéket is, melyen a célfüggvény e minimumát fölveszi. Ezt a helyet *minimumhelynek* nevezzük. Egy célfüggvénynek több minimumhelye is lehet. Például az $f(x) = \cos(x)$ függvény minimuma $f_{\min} = -1$, és minimumhelyei a $k\pi, k = \pm 1, \pm 3, \pm 5 \dots$ értékek. Néha ezek közül egyetlen (bármely) minimumhely megkeresése a feladat, néha az összes minimumhely felderítése.

A gyakorlatban mindig meg kell adni az $\mathbf{x}$ értékeinek egy olyan Ω halmazát ($\mathbf{x} \in \Omega$), mely fölött keressük a célfüggvény minimumát. Ez azt jelenti, hogy a halmazba nem tartozó $\mathbf{x}$ helyeket kizárjuk a keresésből, és az ezeknél fölött $f(\mathbf{x})$ értékeket kizárjuk az összehasonlításból. Tehát hiába van esetleg az f függvénynek kisebb értéke valamely $\mathbf{x} \notin \Omega$ pontban, attól még az Ω halmazon talált legkisebb függvényérték a minimum, és ahol ezt az értéket kapjuk, az a pont a minimumhely. Ezt az Ω halmazt *megengedett* halmaznak nevezzük. (Az angol nyelvű szakirodalom a 'feasible domain' kifejezést használja.)

Az Ω (megengedett) halmazt a gyakorlatban egyenlőségekkel és egyenlőtlenségekkel adjuk meg. A legegyszerűbb esetben a megengedett halmaz maga az értelmezési tartomány, ekkor megadása elhagyható.

A minimumkeresés feladatának szokásos jelölése:

$$\begin{aligned} \min_{\{\mathbf{x}\}} f(\mathbf{x}) \\ \mathbf{g}(\mathbf{x}) &\leq \mathbf{0} \\ \mathbf{h}(\mathbf{x}) &= \mathbf{0} \end{aligned}$$

A "min" jelölés alatt azért tüntetjük föl a döntési változókat, mert előfordul, hogy a célfüggvény (pl. $f(x, y)$) még más változóknak (pl. y -nak) is függvénye, és e más változókat paramétereknek tekintjük. A minimumkeresésnél e paraméterek értéke rögzített. Ha e paraméterek föl vannak tüntetve a feladatban, akkor az azt jelenti, hogy a minimalizálást esetleg különböző paraméterértékek mellett is el kell végezni.

A fenti definíció a célfüggvény *globális* optimumára vonatkozik. Ezzel szemben egy folytonos téren értelmezett valós függvény *lokális minimumot* vesz föl a megengedett tartomány minden olyan $\mathbf{x}$ *belső pontjában*, melynek tetszőlegesen kicsiny ω környezetét tekintve megengedett halmaznak, azon $\mathbf{x}$ globális minimumhely. Minden olyan globális minimumhely, mely a megengedett tartomány belsejében van egyben lokális minimumhely is. Például a **3.8. ábra** f^2 függvényének az $0 \leq x \leq 1.6$ megengedett tartományon két lokális minimuma van: $x \approx 0.08$ -nál $f = 0$ és $x \approx 1.21$ -nél $f \approx 0.4$; ezek közül az első globális minimum.

3.2.1. Lokális minimumok korlátlan tartományon

Ha a megengedett tartomány korlátlan, akkor annak csak belső pontjai vannak, így globális minimumhelyei egyben lokális minimumhelyek is. (Ha a tartomány

korlátos és a globális minimum helye a tartomány határára esik, akkor az esetleg nem lokális minimum.)

A lokális minimumok keresésének leggyakrabban alkalmazott módszerei a minimum helyét olyan $\mathbf{x}^{(k)}$, $k = 0, 1, 2, \dots$ pontsorozattal közelítik, melyben a célfüggvény csökken: $f(\mathbf{x}^{(k+1)}) < f(\mathbf{x}^{(k)}) < f(\mathbf{x}^{(k-1)})$. Általában megadunk egy $\mathbf{x}^{(0)}$ kezdeti becslést, majd a $k-1$. vagy néhány $k-1, k-2, \dots$ közelítés és a hozzájuk tartozó $f_{k-1}, f_{k-2}, \dots$ értékek alapján kiszámítunk egy $\mathbf{r}$ irányt, mely felé haladva a célfüggvény (f) értéke várhatóan csökken. Az $\mathbf{x}^{(k-1)}$ közelítésből kiindulva az $\mathbf{r}$ irányvektor hosszának valahányszorosát (pl. tetszőlegesen választott λ -szorosát) lemérve kapjuk az új közelítést:

$$\mathbf{x}^{(k)} = \mathbf{x}^{(k-1)} + \lambda \mathbf{r} \quad (3.6)$$

Az egyes módszerek az $\mathbf{r} = \mathbf{r}(\mathbf{x}^{(k-1)}, \mathbf{x}^{(k-2)}, \dots)$ függvény alakjában és a λ tényező megadásának módjában különböznek. A legegyszerűbb esetben a λ tényezőt állandónak választjuk, esetleg a célfüggvény csökkenésének mértékétől függően számítjuk. Ha a függvénynek van minimuma, és ha sikerül elérni az $f_k < f_{k-1}$ feltétel teljesülését, akkor a sorozat várhatóan megközelít egy lokális minimumot. (Korlátlan tartományon nincs minden függvénynek minimuma. Például a lineáris $f(x_1, x_2, x_3) = ax_1 + bx_2 + cx_3$ függvénynek nincs minimuma a háromdimenziós valós tér egészén, ha az a , b és c együtthatók nullától különböző számok).

A továbbiakban, ha csak lehetséges, kétváltozós célfüggvényeket mutatunk példaként, mert azokat síkban szintvonalakkal ábrázolhatjuk. Föltesszük, hogy az egydimenziós minimumkeresés nem okoz különösebb nehézséget, és az egyváltozós függvény csökkenésének irányában megtaláljuk a legközelebi lokális minimumot.

Relaxáció: keresés komponensenként

Ez a legegyszerűbb keresési módszer. Kiindulva egy $\mathbf{x}^{(k-1)}$ pontból, először az 1. koordinátát változtatva keresünk minimumot, vagyis

$$\min_{\{x_1, x_2, \dots, x_N\}} f(x_1, x_2, \dots, x_N)$$

helyett először a

$$\min_{x_1} f(x_1, x_2^{(0)}, \dots, x_N^{(0)})$$

feladatot oldjuk meg, kapjuk az $\mathbf{x}^{(1)}$ közelítést, utána a

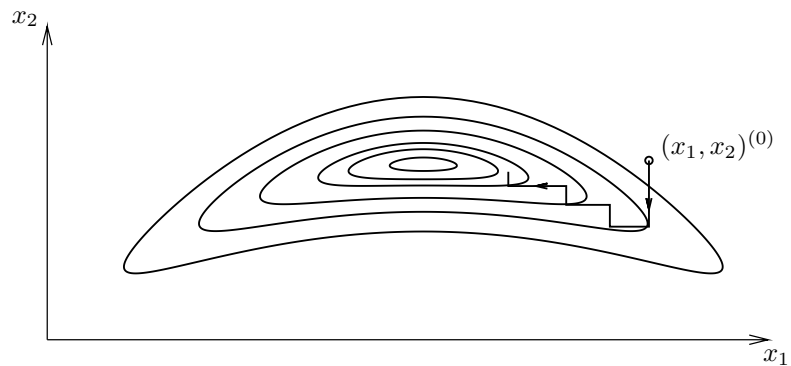
$$\min_{x_2} f(x_1^{(1)}, x_2, \dots, x_N^{(1)})$$

feladatot, stb, majd a

$$\min_{x_N} f(x_1^{(N-1)}, x_2^{(N-1)}, \dots, x_N)$$

feladat megoldása után újra kezdjük x_1 -gyel.

Például a **3.9. ábrán** egy kétváltozós függvény szintvonalait rajzoltuk föl. A körbejáró szintvonalak minimumot zárnak be. Az $(x_1, x_2)^{(0)}$ pontból, mint kezdeti

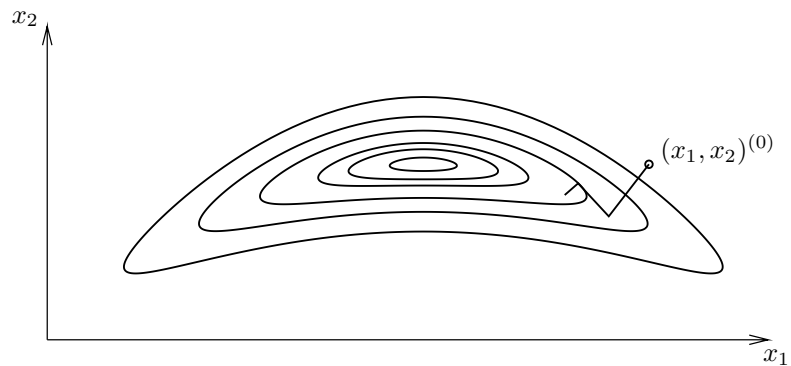


3.9. ábra. Komponensenkénti keresés módszere

becslésből kiindulva számítottuk és ábráztuk a minimumkeresés első 7 lépését. E lépések a koordináta-tengelyekkel váltakozón párhuzamosak, mert minden lépésben az egyik tengellyel párhuzamosan keressük a minimumot.

A leggyorsabb csökkenés irányának módszere

Ez annyiban különbözik a komponensenkénti keresés módszerétől, hogy nem egy koordinátával párhuzamosan, hanem egy másik, kedvezőbb irányú egyenes mentén keressük. A kereső egyenes irányát a függvény *gradiensével* határozzuk meg.



3.10. ábra. A leggyorsabb csökkenés irányában keresés 3 első lépése

$$\mathbf{grad}f \equiv \nabla f(\mathbf{x}) \equiv \begin{bmatrix} \frac{\partial f(\mathbf{x})}{\partial x_1} \\ \vdots \\ \frac{\partial f(\mathbf{x})}{\partial x_N} \end{bmatrix}$$

A gradiens-vektor a legnagyobb növekedés irányába mutat, ezért a keresést az ellenkező irányban végezzük. A **3.10. ábrán** az első három lépés eredményét mutatjuk be.

Gradiens-módszerek

Elvben hatékonyabb keresést végezhetünk, ha nem egyenes mentén keresünk, hanem minden pontban az aktuális gradiens szerint lépünk odébb. Ekkor azonban meg kell adnunk, hogy az adott ponttól milyen messze lépünk el. Ezt például egy pozitív λ szorzóval adhatjuk meg, amit a legegyszerűbb esetben állandó értéken tartunk:

$$\mathbf{x}^{(k)} = \mathbf{x}^{(k-1)} - \lambda \mathbf{grad}f(\mathbf{x}^{(k-1)})$$

A **3.11. ábra** és a **3.12. ábra** mutatja a keresés eredményét alkalmasan választott λ szorzóval.

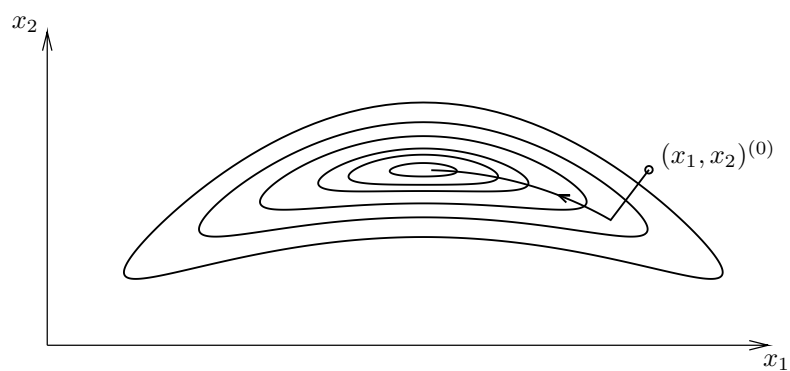
Ha a szorzó értéke nagyon kicsi, akkor majdnem pontosan a gradiens által kijelölt vonal mentén haladunk, de nagyon sok számítási lépéssel, nagyon lassan közelítjük a minimumot. Ezt mutatja a **3.13. ábra**.

Ha ellenben a szorzó nagyon nagy, akkor a módszer nem képes követni a célfüggvény görbületét, és túlmozdítja a közelítést. Ilyen esetet mutat a **3.14. ábra**.

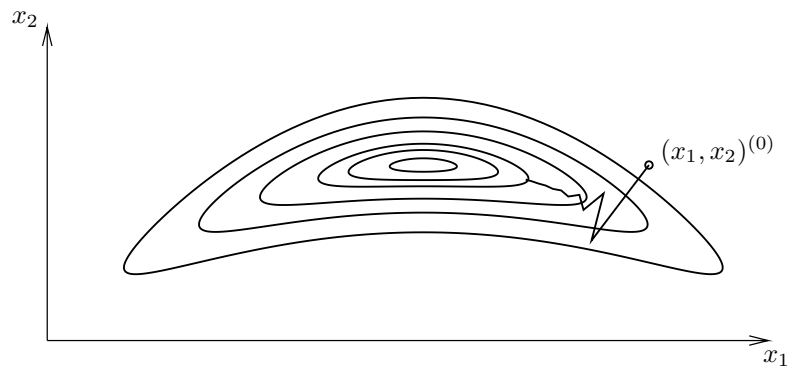
Nyilvánvaló, hogy a keresési munka a λ szorzó menet közbeni változtatásával csökkenthető. Ennek alkalmas megadásához a célfüggvényt az éppen vizsgált helyen valamilyen ismert egyszerű függvénnyel, például másodfokú polinommal közelíthetjük, és ennek alapján megadhatjuk λ optimális értékét. Számos ilyen módszer ismert. Ilyenek például az ún. *konjugált gradiens* módszerek, melyek λ optimális értékét a $\mathbf{grad}f(\mathbf{x}^{(k-1)})$ és $\mathbf{grad}f(\mathbf{x}^{(k-2)})$ eltérése alapján határozzák meg. A másodfokú polinom közelítésen alapuló módszereket még a *kvadratikus programozás* módszereinek is nevezik.

Szimplex módszer és sztochasztikus módszerek

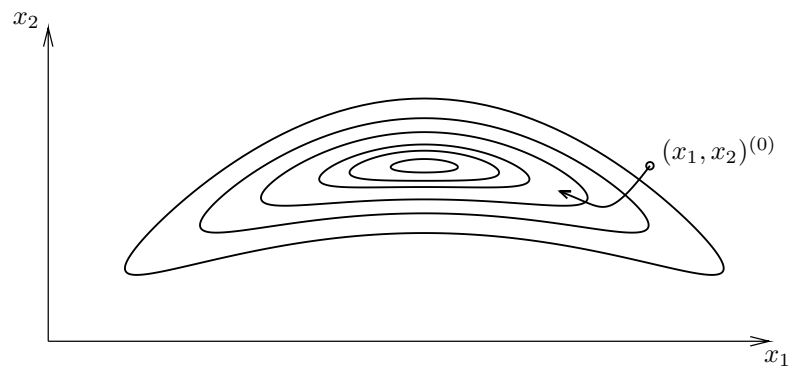
A gradiens néha analitikusan számítható, néha numerikus közelítést kell alkalmazni. A parciális deriváltak numerikus értéke nem mindig pontos, illetve néha nagy hibával jár. A deriváltak számítása és a lépésenkénti függvény-kiértékelés nagy számítási igényt jelenthet, ha a függvény maga nagyon bonyolult. Tipikusan ilyen eset az összetett folyamatok állandósult állapotának modellezése és optimalizálása. A célfüggvény kiértékeléséhez először meg kell keresni a folyamat állandósult állapotát, ami egy nagyon nagy méretű, erősen nemlineáris egyenletrendszer megoldását igényli.



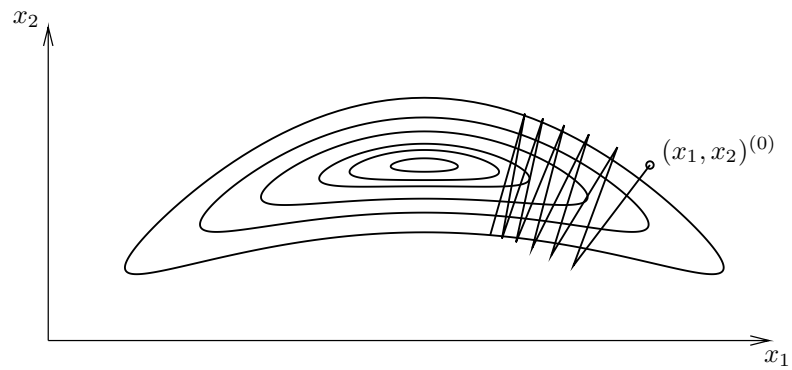
3.11. ábra. A gradiens-módszer jól választott lépéshosszal -1



3.12. ábra. A gradiens-módszer jól választott lépéshosszal - 2



3.13. ábra. A gradiens-módszer nagyon kicsi lépéshosszal



3.14. ábra. A gradiens-módszer nagyon nagy lépéshosszal

Ilyen esetekben célszerű minél kevesebb helyen kiértékelni a célfüggvényt. Kevés kiértékelési ponttal is meghatározható a legnagyobb csökkenés körülbelüli iránya. A *szimplex módszer* N -dimenziós függvény esetében $N + 1$, az N -dimenziós lineáris teret kifesztő pont alapján határozza meg a haladási irányt. A tér kifesztése azt jelenti, hogy pl. kétdimenziós lineáris térben (síkban) három nem egy egyenesbe eső pontból számol, három dimenziós térben négy nem egy síkba eső pontból, stb. Az e pontok által meghatározott idomot, testet, stb. nevezzük 2, 3, stb. -dimenziós szimplexnek.

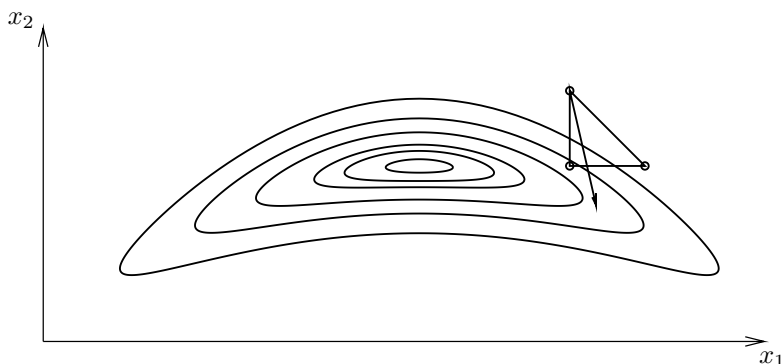
Kiválasztjuk a legnagyobb célfüggvény-értékű pontot, legyen ez az egyszerűség kedvéért éppen az $N + 1$. pont. Ha egy másik pont az, akkor számozzuk át a pontokat ennek megfelelően. Ezután vetítsük át ezt a pontot a szemközti oldalra, aminek csúcsait a többi N pont alkotja. Alkalmas vetítési irányt kapunk, ha a kisebb értékű pontok alkalmasan súlyozott lineáris kombinációjával kijelöljük a szemközti oldal súlypontját. Például pozitív célfüggvény esetén alkalmazható súly a célfüggvény reciproka:

$$\mathbf{x}^{\diamond} = \frac{\sum_{k=1}^N \mathbf{x}^{(k)} / f(\mathbf{x}^{(k)})}{\sum_{k=1}^N 1 / f(\mathbf{x}^{(k)})}$$

Az $\mathbf{x}^{(N+1)}$ pontot az $\mathbf{x}^{\diamond}$ ponton keresztül vetítjük át:

$$\mathbf{x}^{(N+2)} = \mathbf{x}^{(N+1)} + \lambda(\mathbf{x}^{\diamond} - \mathbf{x}^{(N+1)})$$

Egy ilyen vetítést mutat a **3.15. ábra**.



3.15. ábra. Szimplex módszer

A legnagyobb csökkenés irányát közelítően úgy is megkereshetjük, hogy a vizsgált pont kis környezetében kis számú, egyenletes eloszlású véletlen pontot generálunk, és az e pontokban számított függvényértékekre illesztünk egyszerű közelítő

függvényt. E sztochasztikus kereső módszereket akkor célszerű alkalmazni, ha nagyon sok változós a célfüggvény, és az N pont számítása is nagyon költséges.

3.2.2. Egyenlőség-típusú korlátok

Az egyenlőség típusú korlátozó összefüggések általában felhasználhatók a keresési tér független változói számának csökkentésére. Ehhez vagy ki kell fejezni egyes változókat a többi függvényében, vagy változó-transzformációt kell alkalmazni.

Legyen például a keresési tér az euklidészi sík $(\{(x, y), x \in \mathbb{R}, y \in \mathbb{R}\})$, és legyen a korlátozó összefüggés: $h(x, y) = ax + b - y = 0$, ahol a és b valós számok. Ez egy egyenes egyenlete, vagyis a minimumot az egyenes pontjai fölött keressük. Ekkor az $f(x, y)$ kétváltozós célfüggvényben helyettesíthetjük az y változót az $y = ax + b$ kifejezéssel, aminek eredményeképpen az $f^\circ(x)$ módosított, egyváltozós célfüggvényt kapjuk. Ennek minimumhelye egyben az eredeti feladat minimumhelyének x értéke is, a minimum az eredeti minimummal azonos, az y megfelelő értékét pedig az $y = ax + b$ kifejezéssel számíthatjuk.

Egy másik, ugyancsak a teljes síkon értelmezett feladat esetében legyen az egyenlőség-típusú korlátozó összefüggés $h(x, y) = x^2 + y^2 - r^2 = 0$, ahol az r egy pozitív valós szám. Ez egy kör egyenlete, vagyis erre a körre korlátozzuk a minimumkeresést. Ekkor egyik változó sem fejezhető ki egyértelműen a másik függvényében, de megadható egy egyváltozós alak. Az $x = r \cos(t)$ és $y = r \sin(t)$ kifejezések helyettesítésével kapjuk az $f(x, y)$ kétváltozós célfüggvénnyel ekvivalens $f^\circ(t)$ egyváltozós célfüggvényt, amit a $[0, 2\pi)$ intervallum fölött értelmezünk.

Gyakran azonban olyan bonyolultak az egyenlőség-típusú korlátok, hogy a fenti transzformációs módszerek nem, vagy csak nagy nehézségek árán alkalmazhatók. Ilyenkor is alkalmazható azonban a *Lagrange-féle multiplikátorok módszere*. Legyen a célfüggvény $f(x, y, \dots)$, és legyenek a korlátok $h_1(x, y, \dots) = 0$, $h_2(x, y, \dots) = 0$, $\dots$, stb.

Lagrange módszere szerint a

$$\min_{\{x, y, \dots\}} f(x, y, \dots) \quad (3.7)$$

$$h_1(x, y, \dots) = 0$$

$$h_2(x, y, \dots) = 0$$

$$\vdots$$

feladat helyett a

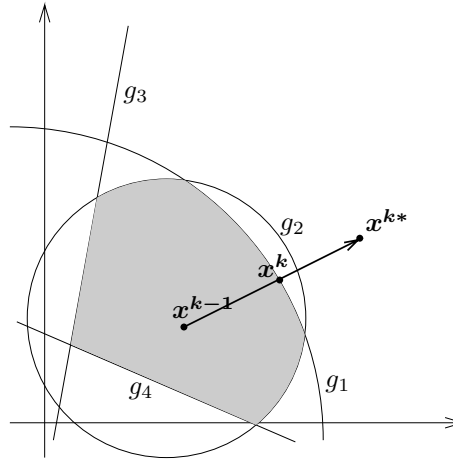
$$\min_{\{x, y, \dots, \lambda_1, \lambda_2, \dots\}} f(x, y, \dots) + \lambda_1 * h_1(x, y, \dots) + \lambda_2 * h_2(x, y, \dots) + \dots \quad (3.8)$$

feladatot oldjuk meg. Bizonyítható, hogy az (3.8) feladat lokális megoldásainak $[x, y, \dots]$ értékei egyben (3.7) lokális minimumhelyeit is megadják.

3.2.3. Egyenlőtlenség-típusú korlátok

Aktív korlát és redukált irányok

Ha az egyenlőtlenségek által közrefogott megengedett tartomány belsejében van az aktuális közelítés, akkor az egyenlőtlenségek figyelembe vétele nélkül határozhatjuk meg a keresési irányt vagy az aktuális lépésirányt. Az adott irányban való keresés közben, illetve a lépés végrehajtása után ellenőrizni kell, hogy az új pont is még a megengedett tartományban van-e. (Azaz ellenőrizni kell, hogy teljesülnek-e a $g(x) \leq 0$ feltételi egyenlőtlenségek.) Ha igen, akkor lehet folytatni a keresést, mintha nem is lennének korlátok. Ha nem, akkor megsértettük valamelyik egyenlőtlenség-feltételt. Ekkor kiderítendő, hogy melyik feltételt sértettük meg. Ha egyszerre több

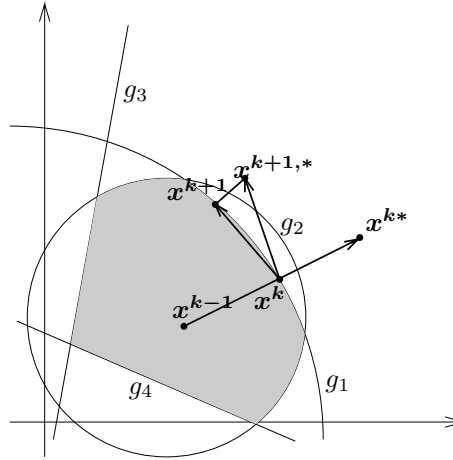


3.16. ábra. Egyenlőtlenség korlátok

feltételt is megsértettünk, akkor is van egy, amit legelőször sértünk meg, amint az $x^{(k-1)}$ pontból az $x^{(k*)}$ -jelölt pont felé haladunk az őket összekötő egyenes mentén. Például a **3.16. ábrán** mind a g_1 , mind a g_2 egyenlőtlenség típusú korlátot megsérti az $x^{(k*)}$ pontba mutató mozdítás. A két korlát közül a g_1 határolja (ebben az irányban) a megengedett tartományt, ezért itt a g_1 az ún. *aktív korlát*. Ekkor az $x^{(k-1)}$ és $x^{(k*)}$ pontokat összekötő egyenes szakasz és az aktív korlát metszéspontja lesz az új közelítés, vagyis az $x^{(k)}$ pont.

A továbbiakban azonban a keresést a korlát mentén kell folytatni, mintha az egyenlőség-típusú korlát lenne. Mindaddig ezt kell tennünk, míg a keresési irány (például a leggyorsabb csökkenés iránya) a megengedett tartomány belseje felé nem mutat, és míg a korlát aktív marad. (Ha a keresés a tartomány belsejébe vezet, akkor a korlát már nem aktív. Akkor sem aktív a korlát, ha nem a megengedett tartomány határán van, mert egy másik korlát közelebb van hozzá.)

A keresés irányát az eredeti keresési térben határozzuk meg. Ez az irány várhatóan vagy kifelé mutat a megengedett tartományból, vagy (ritkábban) befelé mutat, de nagyon valószínűtlen, hogy éppen érintené az egyenlőtlenség-típusú aktív korlátot. Ha kifelé mutat, akkor a keresési irányt, mint vektort az aktív korlátra vetítve kereshetünk a korlát mentén, a megengedett tartomány határán, a **3.17. ábra** szerint. Az így kapott, vetített irányokat nevezzük *redukált irányoknak*. Az ábrán az $\mathbf{x}^{(k+1,*)}$ pont a megengedett tartományon kívül esik. A mozdítás vetülete az aktív korlátra az $\mathbf{x}^{(k+1)}$ pontot jelöli ki a következő közelítésnek.



3.17. ábra. Egyenlőtlenség korlátok és redukált irány

Büntetőfüggvény

Az egyenlőtlenség-típusú korlátok figyelembe vételének egy másik módja, hogy a

$$\begin{aligned} \min_{\{\mathbf{x}\}} f(\mathbf{x}) \\ g_1(\mathbf{x}) \leq 0 \\ g_2(\mathbf{x}) \leq 0 \\ \vdots \end{aligned}$$

feladat helyett a

$$\min_{\{\mathbf{x}\}} f(\mathbf{x}) + P_1(g_1) + P_2(g_2) + \dots$$

feladatot oldjuk meg, ahol a P_i függvények értéke nulla, ha az argumentum negatív, és meredeken nő pozitív tartományban. Vagyis ha teljesül a korlátozó feltétel, akkor

az eredeti feladatot oldjuk meg, viszont minél inkább megsértjük a feltételt, annál nagyobb értéket adunk hozzá az eredeti célfüggvényhez. Ezeket a P_i hozzáadott függvényeket *büntetőfüggvényeknek* nevezzük, mert a célfüggvény növelésével büntetik a korlátok megsértését. Ha a büntetőfüggvények elég nagyok, akkor azok a megengedett tartomány felé terelik a keresést.

3.3. Illesztési feladatok

Ebben a fejezetben azzal a problémával foglalkozunk, melyben adott egy N -dimenziós (legalább kétváltozós) tér néhány (esetleg sok) pontja, és a pontokra kell folytonos összefüggő sokaságot illeszteni.

Legkönnyebben felfogható a feladat következő megfogalmazása. Legyen adott egy $N - 1$ -dimenziós valós euklideszi tér, melynek komponensei egy fizikai tárgy jellemzőinek felelnek meg. Például egy technológiai berendezés méretei, hőmérséklete, nyomása, stb. Legyen adott egy sorozat a lehetséges tárgyjellemzőkkel, pl. adottak különböző méretű, hőmérsékletű, nyomású, stb. berendezések. E sorozat elemei $N - 1$ -dimenziós pontok. A sorozat minden elemén méréssel meghatározunk egy olyan jellemzőt, amit korábban nem ismertünk. Például megmérjük minden berendezés hősugárzásának intenzitását, ez egy N . jellemző. Keressük azt az $N - 1$ -változós valós függvényt, mely illeszkedik e ponthalmazra.

E jegyzetben nem foglalkozunk azzal a kérdéssel, hogy mi a jól illeszkedő függvény analitikus alakja. Föltesszük, hogy erről a kérdésről már döntöttünk, és a feladat az illető függvény paramétereinek meghatározása, vagyis paraméter-illesztés. Például egyenest kell illeszteni egy ponthalmazra, meghatározandó az egyenes meredeksége és tengelymetszete.

Ez a feladat gyakran előfordul a vegyészmérnöki gyakorlatban. Nagyon gyakori, hogy mérési eredményekhez kell illeszteni ismert alakú modell paramétereit.

A paraméterillesztési feladatokat alapvetően két osztályba sorolhatjuk.

Ha azt kívánjuk, hogy az illesztendő függvény egzaktul illeszkedjen a mért pontokra, akkor ún. *kollokáció* a feladat. n mért pont esetében n darab egyenlőséget kapunk, ha a pontokat az illető függvény általános alakjába helyettesítjük. Ekkor a paraméterek egzakt értékét ebből az n egyenlőségből kell meghatározni, vagyis a feladat egy egyenletrendszer megoldására vezethető vissza. Például két pontra illeszhető egy egyenes, háromra egy körvonal, vagy térben egy sík, stb. Ha a paraméterek száma n -nél kevesebb, akkor is lehetséges az illesztés, feltéve, hogy a mérések tökéletesek, és a modell is tökéletesen írja le a vizsgált rendszert. A gyakorlatban azonban ez nem valószínű. Ezért a kollokációt inkább úgy alkalmazzuk, hogy adott számú paraméterrel jellemezhető egyszerű analitikus függvény paramétereit ugyanannyi mérési pontra illesztjük. Tipikusan ezt tesszük függvény-interpoláció alkalmazása esetében. Például két pont között egyenessel közelítjük a függvényt, vagy minden, egymást követő három pontra parabolát illesztünk.

A kollokáció egyik speciális fajtája a '*spline*' ('*szplájn*')-illesztés. Ezt akkor alkalmazzuk, ha a ponthalmazra olyan sima (deriváltban is folytonos) függvényt kell illeszteni, ami minden ponton egzaktul áthalad. Ekkor a függvényt kis fokszámú

polinomnak válaszjuk, majd szakaszonként, vagyis csak a szomszédos pontokra illesztjük, de a polinom foka nagyobb, mint amit az illesztendő pontok megkívánnak. Például egyváltozós függvény esetén minden két szomszédos pontra illesztünk egy harmadfokú polinomot. Két pontra egyenes szakasz is illeszthető két paraméterrel, a harmadfokú polinomnak meg négy paramétere van. A két fölös paraméter terhére viszont előírjuk, hogy a szomszédos szakaszok végpontjaiban mind az első, mind a második deriváltak megegyezzenek, ezáltal a kapott függvény mindenhol sima lesz. (Ez az ún. *köbös spline*.) Az egyenlőségek fölírása után a keresett együtthatókat egy lineáris egyenletrendszer megoldásával kapjuk meg.

Ha nem interpoláció a cél, és a pontok mérési hibával terheltek, akkor célunk a pontokat legjobban közelítő alakzat paramétereinek meghatározása. E feladat neve történeti okok miatt: *regresszió*. Akkor alkalmazzuk, ha kevés paramétert illesztünk több (általában jóval több) mért pontra. Például síkbeli egyenest (két paramétert) illesztünk 25 mért pontra. A továbbiakban csak a regresszióval foglalkozunk.

A regressziónál úgy illesztjük a függvény paramétereit, hogy minél kisebb legyen a kapott függvény eltérése a mérési hibákkal nem terhelt valódi értékektől. Mivel általában nem ismerjük a valódi értékeket, alapvető probléma annak eldöntése, hogy mit tekintünk hibának.

3.3.1. Egyszerű regresszió

A legegyszerűbb esetben fölteszük, hogy a független változók értéke pontosan ismert, és csak a függő változók értéke bizonytalan. Például pontosan ismert időpontokban mérünk hőmérsékletet, és csak a hőmérsékletmérésben van hiba.

Az optimális illesztéshez ismernünk kell(ene) az egy-egy ponthoz tartozó mérhető értékek valószínűség-eloszlásának alakját. Ha ez ismert, akkor a mért értékek alapján becsülhetjük az eloszlás paramétereit (pl. várható értékét és szórásnégyzetét), és ezután az illesztendő függvény legvalószínűbb paraméter-értékeit kereshetjük meg. Ez a *legnagyobb valószínűség (maximum likelihood)* módszere.

Legtöbbször föltehetjük, hogy a mért értékek normális eloszlásúak (φ várható értékkel és σ szórással), mert a mérési hibát sok apró, egymástól független tényező befolyásolja. A feladat olyan paraméterek meghatározása, melyek mellett az egyes $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n$ helyeken kapott $f_1, f_2, \dots, f_n$ értékek a lehető legjobban megközelítik a $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n$ várható értékeket.

Súlyozatlan legkisebb négyzetek módszere

Először tegyük föl, hogy a σ szórás független a mérés helyétől, vagyis az egyes $\mathbf{x}_i$ pontokban ugyanaz a σ szórás érvényes. Ekkor az egyes $\mathbf{x}_i$ pontokban mérhető f_i értékek eloszlásának sűrűségfüggvénye:

$$\phi_i(f_i) = \exp\left(-\frac{(f_i - \varphi_i)^2}{2\sigma^2}\right)$$

Mivel az egyes pontokban mért értékek (vagy azok hibái) egymástól függetlenek, a teljes mérés sor együttes eloszlásának sűrűségfüggvénye ezek szorzata:

$$\phi(\mathbf{f}) = \prod_{i=1}^n \exp\left(-\frac{(f_i - \varphi_i)^2}{2\sigma^2}\right)$$

Az optimális regressziót e sűrűségfüggvény maximumánál kapjuk. Egyszerűbb azonban e szorzat logaritmusának negatívját minimalizálni:

$$\min_{\{a,b,c,\dots\}} \sum_{i=1}^n \frac{(f_i - \varphi(\mathbf{x}_i, a, b, c, \dots))^2}{2\sigma^2}$$

ahol a $\varphi(a, b, c, \dots)$ függvény $a, b, c, \dots$ paramétereit illesztjük, és eleve fölteszük, hogy "pontos" mérés esetén a $\varphi(\mathbf{x}_i, a, b, c, \dots)$ függvény megfelelő értékeit kapnánk. (Vagyis az $a, b, c, \dots$ paraméterek illesztésével keressük meg az ismeretlen várható értékeket.)

Mivel a σ^2 tényező állandó, annak értéke kiemelhető az összegzésből. Értéke a minimum helyét nem befolyásolja, így elegendő az alábbi feladatot megoldani:

$$\min_{\{a,b,c,\dots\}} \sum_{i=1}^n (f_i - \varphi(\mathbf{x}_i, a, b, c, \dots))^2$$

Ez a *legkisebb négyzetek módszere*. Ha a minimumot az $a, b, c, \dots$ paraméterek végtelen terében keressük, vagy ha fölteszük, hogy a paraméterekre becült tartomány az optimumhelyet a belsejében tartalmazza, akkor elegendő a lokális minimumokat keresni. A lokális minimumhelyek a

$$\begin{aligned} 2 \sum_{i=1}^n \left((f_i - \varphi(\mathbf{x}_i, a, b, c, \dots)) \frac{\partial \varphi(\mathbf{x}_i, a, b, c, \dots)}{\partial a} \right) &= 0 \\ 2 \sum_{i=1}^n \left((f_i - \varphi(\mathbf{x}_i, a, b, c, \dots)) \frac{\partial \varphi(\mathbf{x}_i, a, b, c, \dots)}{\partial b} \right) &= 0 \\ &\vdots \end{aligned} \tag{3.9}$$

egyenletrendszer zérushelyei közt találhatók.

Lineáris $\varphi(a, b, c, \dots)$ függvény esetén, például egyenes vagy sík illesztésekor a célfüggvény olyan tagok összege, melyek az $a, b, c, \dots$ paraméterekben négyzetes kifejezések. Ennek következtében az (3.9) egyenletrendszerben az első tag a paraméterek lineáris függvénye, a deriváltak pedig *nem* tartalmazzák az ismeretlen paramétereket,

így a keresett paraméterekben lineáris egyenletrendszert kapunk. Pl. sík illesztésekor:

$$\sum_{i=1}^n (f_i - (a + bx_i + cy_i)) = 0$$

$$\sum_{i=1}^n (f_i - (a + bx_i + cy_i)) x_i = 0$$

$$\sum_{i=1}^n (f_i - (a + bx_i + cy_i)) y_i = 0$$

Itt az f_i, x_i, y_i ($i = 1, 2, \dots, n$) értékek ismertek, és csak az a, b , és c paraméterek értékét keressük, vagyis a lineáris egyenletrendszer alakja másképpen:

$$\begin{aligned} na + \left(\sum_{i=1}^n x_i \right) b + \left(\sum_{i=1}^n y_i \right) c &= \left(\sum_{i=1}^n f_i \right) \\ \left(\sum_{i=1}^n x_i \right) a + \left(\sum_{i=1}^n x_i^2 \right) b + \left(\sum_{i=1}^n x_i y_i \right) c &= \left(\sum_{i=1}^n f_i x_i \right) \\ \left(\sum_{i=1}^n y_i \right) a + \left(\sum_{i=1}^n x_i y_i \right) b + \left(\sum_{i=1}^n y_i^2 \right) c &= \left(\sum_{i=1}^n f_i y_i \right) \end{aligned}$$

A zárójelbe tett összegek ismertek, ezek a lineáris egyenletrendszer együtthatói és jobboldala.

Általánosított lineáris regresszió. Lineáris regresszióról beszélhetünk akkor is, ha a ponthalmazra egy $\varphi(\mathbf{x}) = \sum_{k=1}^m a_k g_k(\mathbf{x})$ függvényt illesztünk, ahol az egyes $g_k(\mathbf{x})$ függvények paraméter nélküliek, adottak. (Például egy ortogonális függvénytörzs elemei. Legegyszerűbb példa: $g_k(\mathbf{x}) = \mathbf{x}^{k-1}$.) A $\varphi(\mathbf{x})$ függvény ekkor lineárisan függ a paraméterektől, és a legkisebb négyzetek módszerével lineáris egyenletrendszerhez jutunk.

Súlyozott legkisebb négyzetek módszere

Általában azonban az egyes mérési pontokban nem csak a $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n$ várható értékek, hanem a $\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_n$ szórások is különböznek, vagyis a megoldandó feladat:

$$\min_{\{a,b,c,\dots\}} \sum_{i=1}^n \frac{(f_i - \varphi(\mathbf{x}_i, a, b, c, \dots))^2}{\sigma_i^2}$$

illetve

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^n \left(\frac{f_i - \varphi(\mathbf{x}_i, a, b, c, \dots)}{\sigma_i^2} \frac{\partial \varphi(\mathbf{x}_i, a, b, c, \dots)}{\partial a} \right) &= 0 \\ \sum_{i=1}^n \left(\frac{f_i - \varphi(\mathbf{x}_i, a, b, c, \dots)}{\sigma_i^2} \frac{\partial \varphi(\mathbf{x}_i, a, b, c, \dots)}{\partial b} \right) &= 0 \\ &\vdots \end{aligned}$$

Lineáris függvény illesztése esetén ekkor is lineáris egyenletrendszert kapunk.

Ezt a felírási módot úgy is felfoghatjuk, hogy a kisebb szórású helyeken kapott értékeket nagyobb súllyal vesszük figyelembe, a nagy szórású (bizonytalan) mérési eredményeket kisebb súllyal.

A gyakorlatban nem kell ismernünk a σ_i szórások értékét, hanem csak azok arányait. Elegendő, ha tudjuk, hogy az egyik $\mathbf{x}^*$ pontban érvényes σ^* szóráshoz viszonyítva hányszor kisebb vagy nagyobb a többi pontban vett szórás, és σ_i helyett írjunk $\sigma_i^* \sigma^*$ -ot. Ekkor a σ^* tényező kiemelhető, és az egyenletből elhagyható.

Nemnormális hibaeloszlás

Ha a mért értékek hibái nem normális eloszlásúak, akkor az optimális regresszió nem a legkisebb négyzetek módszere. Ha ismert az eloszlás alakja, akkor levezethető a megfelelő formula. Ha nem, akkor közelítő megoldások alkalmazhatók.

Ha az eloszlás nem ismert, de a mért pontok (némi hibával) láthatóan valamilyen függvényre illeszkednek, akkor a legkisebb négyzetek módszere közel optimális eredményt biztosíthat. Ha nem, például ha sok az elírásból, véletlen, ritka zavarból eredő hiba, melyek eloszlása messze van a normálistól (mert kevés tényező hatása összegződik benne), akkor érdemes lehet a négyzetes eltérések helyett az eltérések abszolút értékét, vagy valamilyen más, még durvább statisztikai mérőszámot minimalizálni.

Várható hiba, megbízhatóság

A regresszióhoz tartozik annak ellenőrzése is, hogy a kapott paraméterek milyen valószínűséggel fogadhatók el olyanoknak, ami a ponthalmazt és a függvényt együtt reprezentálja, vagyis milyen valószínűséggel nyerhető a feltételezett hibaeloszlású véletlen folyamatból.

Ez a kérdés különösen akkor fontos, ha arra vagyunk kíváncsiak, hogy egy kiválasztott alakú függvény, pl. lineáris függvény vagy exponenciális függvény jól írja-e le a pontok által reprezentált összefüggést.

Ha nem ez a kérdés, hanem egy előre kiválasztott függvényt alkalmazunk és optimálisan akarunk paramétereket illeszteni, akkor is érdekes lehet annak ismerete, hogy a kapott paraméter(tömb), mint pont körül milyen paramétertartomány lehet

nem kevésbé alkalmas értékű. Ugyancsak fontos lehet, hogy több paraméter esetében milyen alakú az azonos értékű paraméterpontok halmaza. Ez azzal a kérdéssel is kapcsolatban áll, hogy függetlenek-e a paraméterek, illetve mennyire korreláltak a paraméterek.

Ha két paraméter esetében az azonos valószínűségű paraméterpontok kört alkotnak az optimális paraméterpont körül, akkor a paraméterek nem korreláltak. Ha kör helyett erősen elnyújtott ellipszis jellemzi a konstans valószínűség szintet, akkor a paraméterek erősen korreláltak.

Ezek a valószínűségek lineáris regresszió esetén *viszonylag* egyszerűen számíthatók, bonyolult nemlineáris függvények esetén *sztochasztikus szimulációval* becsülhetők. A sztochasztikus szimulációnál a becsült paraméterek körül felvett más paraméterpontokkal véletlen mérési pontsorozatokat generálunk, és azokat statisztikailag elemezzük.

3.3.2. Statisztikus regresszió

Általában a függetlennek tekintett változók sem mentesek a mérési hibától. Vagyis nem csak azt nem tudjuk, hogy mi a mért mennyiség valódi értéke egy adott pontban, hanem azt sem, hogy mi az a pont, ahol a mérést végeztük. Például az előző alfejezetben említett hőmérsékletmérésnél az időmérésnek is van hibája. Forráspont-mérésnél hiba terheli a nyomás értékét, melyen a forráspontot mérjük. Elegyek buborékbont-mérésénél a nyomás és a folyadékösszetétel függvényében mérjük a forrási hőmérsékletet és az egyensúlyi páraösszetételt, azonban mind a nyomások, mint a folyadékösszetételek hibával terhelt adatok. Az illesztésnél ezeket a hibákat is figyelembe kell venni.

Ilyen esetben nincs sok értelme a függő és független változók megkülönböztetésének. A regresszió általános feladatában arra vagyunk kíváncsiak, hogy egy N -dimenziós tér bizonyos pontjai a tér mely $N - 1$ -dimenziós vagy $N - M$ -dimenziós hiperfelületére illeszkednek legjobban ($M < N$). Ilyen hiperfelület háromdimenziós térben pl. egy sík vagy egy gömbfelület (valódi felületek), síkban tetszőleges görbe, stb., illetve alacsonyabb kiterjedésű hiperfelület pl. háromdimenziós térben egy térgörbe. Ha a tér pontjait egységesen a $\mathbf{x}$ vektor jelöli, akkor a legkisebb négyzetek módszerét alkalmazva ebben az (általános) esetben a

$$\min_{\{a,b,c,\dots\}} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^N \frac{(x_{i,j} - \xi_{i,j}(a, b, c, \dots))^2}{\sigma_{i,j}^2}$$

$$\mathbf{f}(\boldsymbol{\xi}) = \mathbf{0}$$

feladatot kell megoldani, ahol $\xi_{i,j}$ az i . mérési pontban a j . változó várható értéke, az $f_k(\boldsymbol{\xi}) = 0$ egyenlőségek pedig ($k = 1, 2, \dots, M$) a hiperfelületet megadó összefüggések, melyeket vagy behelyettesítünk a célfüggvénybe, és akkor feltétel nélküli minimumkeresést végezhetünk, vagy egyenlőség típusú korlátozó összefüggésként vesszük figyelembe őket. Lineáris regresszió esetén itt is lineáris egyenletrendszer

erhez jutunk, ellenkező esetben nemlineáris egyenletrendszert kell megoldani, vagy más módszerrel kell optimalizálni.

3.4. Kezdetiérték-problémák

A közönséges differenciálegyenletek (d.e.-ek) általános alakja

$$F\left(t, x, \frac{dx}{dt}, \frac{d^2x}{dt^2}, \frac{d^3x}{dt^3}, \dots\right) = 0 \quad (3.10)$$

ahol t a független változó, x a függő változó, vagyis $x(t)$ a keresett függvény, és az $F(t, x, x', x'', \dots)$ egy adott, ismert alak. Ha több függő változóra (pl. x_1 -re, x_2 -re, x_3 -ra, z -re, stb.) is felírható ugyanazon t független változóval egy-egy ilyen differenciálegyenlet, és az egyes F_i , kifejezésekben nem csak az x_i , x'_i , x''_i , stb. függő változók szerepelnek, hanem más x_j , x'_j , x''_j , stb. változók is, akkor ezek együtt összefüggő közönséges differenciálegyenlet-rendszert (d.e.r.-t) alkotnak.

A magasabbrendű d.e.-ek újabb függő változók bevezetésével elsőrendű d.e.r.-re alakíthatók. Például legyen $y \equiv \frac{dx}{dt}$, $z \equiv \frac{d^2x}{dt^2}$, stb., akkor a (3.10) d.e.-vel ekvivalens az alábbi d.e.r.:

$$\begin{aligned} F(t, x, y, z, \dots) &= 0 \\ \frac{dx}{dt} &= y \\ \frac{dy}{dt} &= z \\ &\vdots \end{aligned} \quad (3.11)$$

A továbbiakban nem teszünk különbséget a közönséges d.e.-ek és d.e.r.-ek között, lévén az utóbbiak egyszerűen több (függő) változós közönséges d.e.-ek.

Egy d.e.-nek általában végtelen sok megoldása van, azaz egy egész függvényrendszer kielégíti a d.e.-et. A sereg tagjai közül további feltételek (az ún. *peremfeltételek*) jelölnek ki kisebb halmazokat. N -edrendű d.e. esetében N független feltétel jelöl ki egy partikuláris megoldást.

Az N peremfeltétel a t független változó különböző értékeit tartalmazhatja. Ha azonban az összes peremfeltétel ugyanarra a t_0 pontra vonatkozik, akkor ezekre azt mondjuk, hogy *kezdeti feltételek*, és a feladatot *kezdetiérték-problémának* nevezzük. Ha a kezdeti feltételek $G_j(t_0, x, x', \dots) = b_j$ alakúak, ahol a b_j valós számok adóttak, akkor azokat *kezdeti értékeknek* hívjuk.

A független változót azért szokás (de nem kötelező) t -vel jelölni, mert az legtöbbször az időt jelöli. Például felmelegedés vagy lehűlés során a hőmérséklet időfüggését vizsgáljuk, vagy az idő függvényében számítjuk a tökéletesen kevert tartályban kialakuló koncentrációt, stb. Ugyancsak az idő szerepel független változóként a dinamikus mérlegegyenletekben.

Azonban nem mindig idő a független változó. Számíthatjuk például a tulajdonságokat egy ideális csőreaktor mentén, amikor is a független változó a csőhossz mentén megtett út. Lehet a független változó valamilyen koncentráció, illetve bármi, a vizsgált fizikai rendszertől függően.

A vegyészmérnöki gyakorlatban előfordulnak olyan osztott paraméterű modellek is (térbeli osztott paraméterrel), melyek nem dinamikus modellek, mégis a kezdetiérték-problémák közé sorolhatók. Ilyenek pl. a csőreaktor állandósult állapotának modelljei. Ez nyilvánvaló akkor, ha keresztirányban homogén eloszlást tételezünk fel, és ismert a bemenet állapota. Ha keresztirányban is modellezni kell a változók eloszlását, akkor is kezdetiérték-problémáról beszélhetünk, amennyiben a csőreaktor bemeneti keresztmetszetén ismert az eloszlás. Hasonlóképpen kezdetiérték-problémára vezethet a hőcserélők hőfokeloszlásának modellezése a hőátadó felület mentén.

Az utóbbi esetekben *parciális differenciálegyenlet* megoldása a cél, a feladat mégis megfogalmazható kezdetiérték-problémaként, mert a függő változó(k) számítása egyetlen irány mentén fokozatosan történhet.

A továbbiakban feltételezzük, hogy a d.e.(r.) explicit elsőrendű alakban adott. Egyváltozós esetben ez azt jelenti, hogy a derivált csak az egyenlőség egyik oldalán szerepel:

$$\frac{dx}{dt} = f(t, x)$$

Többváltozós esetben a megfelelő alak:

$$\frac{dx_i}{dt} = f_i(t, x_1, x_2, \dots) \quad (i = 1, 2, \dots)$$

3.4.1. Az Euler-módszer és változatai

Diszkrétizáljuk a független változó értékeit egyenlő h közökben elhelyezett $x_0, x_1, x_2, \dots$ pontokkal. A keresett $x(t)$ függvényt fejtsük *Taylor*-sorba valamely t_i pont körül a numerikus számítással megegyező irányban (*előrehaladó differenciák*), és álljunk meg az 1. tag kifejtése után:

$$x_{i+1} = x_i + h \left(\frac{dx}{dt} \right)_i + o(h^2)$$

ahol az $o(h^2)$ kifejezés azt jelenti, hogy a maradék (a hiba) h -ban másodfokú polinommal közelíthető.

Helyettesítsük a derivált helyére az explicit d.e. jobboldalát, és ezzel kapjuk *Euler* módszerét:

$$x_{i+1} \approx x_i + hf(t_i, x_i)$$

azaz

$$x_{i+1} \approx x_i + hf_i$$

Az *Euler*-módszer állandó h lépésközzel a legegyszerűbb numerikus eljárás, és akkor javasolható, ha nem törekszünk nagy pontosságra, hanem csak általános

képet szeretnénk kapni a megoldásfüggvény alakjáról. Még ebben az esetben sem igazán alkalmas módszer, ha a megoldásnak éles kanyarulatai, törései vannak.

Euler módszere az eredeti d.e.-et differencia-egyenletté alakítja. Mivel a számított x_1 érték nem pontos, az nem a valódi partikuláris megoldásra esik. Ezért az x_2 érték számítása eleve hibás kezdeti értékből folytatódik, vagyis e hibák halmozódnak.

Esetenként az *Euler* módszer "instabil". Vizsgáljuk pl. a

$$\frac{dx}{dt} = -B^2x$$

elsőrendű lineáris d.e.-et, ahol $B \neq 0$. Ennek egzakt megoldása

$$x(t) = -B^2 \exp(C - B^2t)$$

ahol C egy valós szám, amit az $x(0)$ kezdeti érték határoz meg: $C = \ln(x(0))$. Minden megoldás 0-hoz tart növekvő t mellett. Az *Euler* módszer szerinti számítás lépése

$$x_{i+1} = x_i - B^2x_ih = (1 - B^2h)x_i$$

Mivel B és h állandók,

$$x_{i+n} = (1 - B^2h)^n x_i = A^n x_i$$

ahol $A = (1 - B^2h)$. A kapott geometriai sorozat határértéke A -tól függ. $A^n \rightarrow \frac{1}{1-A}$ ha $|A| < 1$, és $A^n \rightarrow \infty$ ha $|A| > 1$. Ha $h > \frac{2}{B^2}$, akkor $1 - B^2h < -1$, $|1 - B^2h| > 1$, és a számított megoldás a végtelenbe divergál. Ahhoz, hogy az exponenciális függvény nullához tartását helyesen számítsuk, $\frac{2}{B^2}$ -nél jóval kisebb lépéshosszt kell választani.

Ez a stabilitási probléma nem lép föl, ha a *Taylor*-sort a numerikus számítással ellenkező irányban fejtjük ki (*hátrahaladó differenciák*):

$$x_i = x_{i+1} - h \left(\frac{dx}{dt} \right)_{i+1} + o(h^2)$$

Átrendezéssel kapjuk az ún. *implicit Euler módszert*:

$$x_{i+1} \approx x_i + hf_{i+1}$$

vagyis (a megoldandó d.e.-et behelyettesítve):

$$x_{i+1} = x_i - hB^2x_{i+1}$$

Innen újabb átrendezéssel:

$$x_{i+1} = \frac{x_i}{1 + hB^2}$$

ami h értékétől függetlenül stabil, mert $1 + hB^2 > 1$.

Nemlináris d.e. esetében a hátrahaladó differencia módszerét kifejező

$$x_{i+1} = x_i + hf(t_{i+1}, x_{i+1})$$

egyenletből nem tudjuk kifejezni az x_{i+1} változót. Ekkor az $f(t, x)$ függvényt sorba fejtjük x szerint az x_i pont körül, és megállunk az első tag után (lineáris közelítés):

$$x_{i+1} = x_i + h \left[f(t_{i+1}, x_i) + \left(\frac{df}{dx} \right)_i (x_{i+1} - x_i) \right]$$

Így x_{i+1} kifejezhető:

$$x_{i+1} = x_i + \frac{hf(t_{i+1}, x_i)}{1 - h \left(\frac{df}{dx} \right)_i}$$

Ez az ún. *félig-implicit Euler-módszer*.

A hiba elvben végtelen kicsire csökkenthető a h lépéshossz csökkentésével, azonban ennek két kényelmes akadály van: (1) Gyakorlati szempontból célszerű minél kevesebb pontban kiszámítani az $f(t, x)$ függvényt, mert ezzel arányosan nő a számítás ideje és költsége. (2) A hiba csökkentésének korlátot szab az adott gépi számábrázolás módja. Ha h nagyon kicsi, akkor nagy a véges számábrázolásból eredő kerekítés relatív hibája.

3.4.2. Merev ("stiff") egyenletek

Ezekre az jellemző, hogy a kívánt pontosságú közelítéshez vagy nagyon kicsi lépéshosszra van szükség, vagy tetszőlegesen kicsi lépéshossz sem elegendő. Ez a "merevség" **nem** a numerikus számábrázolás hibájából ered.

Keressük például (**1. példa**) a

$$\frac{d^2x}{dt^2} = 100x$$

egyenlet megoldását az

$$x(0) = 1$$

$$\frac{dx}{dt}(0) = -10$$

kezdeti értékek és növekvő t mellett. Az egzakt általános megoldás

$$x(t) = A \exp(-10t) + B \exp(10t)$$

ahol A és B integrálási állandók, melyek a kezdeti feltételekből megállapíthatók: $A = 1$, $B = 0$, vagyis az egzakt megoldás:

$$x(t) = \exp(-10t)$$

A megoldás értéke nullánál 1, a pozitív t tartományban pedig exponenciálisan lecsengő, nullához tartó függvény. A d.e. közelítő megoldásakor azonban mindig van valamilyen kicsi, de nullától különböző ε értéke a B paraméternek:

$$x(t) = \exp(-10t) + \varepsilon \exp(10t)$$

Bármilyen kicsi is ε , t egy bizonyos értéke fölött a második tag dominál, és a numerikus megoldás egy kezdeti exponenciális lecsengő szakasz után fellendül, és exponenciálisan emelkedővé válik.

Egy másik példában (**2. példa**) keressük a

$$\frac{dx}{dt} = 998x + 1998y$$

$$\frac{dy}{dt} = -999x - 1999y$$

elsőrendű, homogén lineáris d.e.r. megoldását az $x(0) = 1$ és $y(0) = 0$ kezdeti értékek mellett. Az egzakt megoldás:

$$x(t) = 2e^{-t} - e^{-1000t}$$

$$y(t) = -e^{-t} + e^{-1000t}$$

A d.e.r. együttható-mátrixának gyengén kondicionáltsága miatt a megoldásban nagyságrendileg különböző kitevőjű exponenciális tagok szerepelnek. Ez a numerikus megoldásban ugyanazért okoz gondot, mint az 1. példában. Ahhoz, hogy a megoldás numerikusan stabil maradjon, a lépéshosszt 0.001-nél jóval kisebbre kell választani. Ellenkező esetben a numerikus megoldás különböző kezdeti értékekhez tartozó partikuláris megoldások között váltakozik ellenőrizhetetlenül.

Ismert (jól behatárolható alakú és áttekinthető) d.e.-ek esetében a merevség néha feloldható alkalmas transzformáció alkalmazásával. Például, ha az 1. példában az $x = \frac{1}{y}$ helyettesítést elvégezzük, akkor a kapott, y -ra vonatkozó d.e. már nem merev. A numerikus megoldás elvégezhető, és vissza-transzformálással kapjuk az eredeti egyenlet numerikus közelítő megoldását. Az ilyen transzformáció megkésése azonban korántsem egyszerű feladat.

Egyes lineáris d.e.-ek esetében a numerikus megoldás explicit módszerrel instabil, de stabillá válik implicit vagy szemi-implicit módszer alkalmazásával, ahogy azt a 3.4.1 alfejezetben megmutattuk.

A 2. példához hasonló instabilitás lép föl a desztilláló, abszorpciós, deszorpciós, stb. ellenáramú szétválasztó oszlopok modellezésénél annak következtében, hogy a pára-áram és a nyomás dinamikája, a folyadékáram- és hold-up dinamika, végül pedig az összetétel-dinamika ebben a sorrendben növekvő, nagyságrendileg különböző időskálájú folyamatok. Az időbeli szimuláció lépéshosszát a leggyorsabb folyamathoz kell igazítani, ekkor viszont a lassabb folyamatok lezajlásának modellezéséhez nagyon sok integrálási lépést kell végrehajtani. (Ugyanez a jelenség a

szabályozásban kedvező, mert az ennyire eltérő időállandójú folyamatok egymástól függetlenül szabályozhatók. Ezért az ilyen folyamatok szabályozása viszonylag egyszerű, dinamikus modellezésük viszont nagyon nehéz.)

3.4.3. Runge-Kutta módszerek

A megoldás stabilitása, ezáltal az adott pontosság eléréséhez szükséges minimális lépéshossz is esetenként növelhető, ha nem állunk meg a *Taylor*-sorfejtés 1. tagjánál, hanem magasabbrendű közelítést alkalmazunk. (A közelítés "rendősége" azt fejezi ki, hogy a becsülhető hiba h -nak hanyadik hatványával arányos. Ebben az értelemben az *Euler-módszer* másodrendű.) A rendűség növelhető előre- vagy hátrahaladó differenciák helyett centrális differenciák alkalmazásával is. Ez esetben ugyanis, mint azt a 3.5 fejezetben megmutatjuk, a két különböző irányban haladó szimmetrikus tagok algebrailag kiesnek.

A *Runge-Kutta* módszerek ilyen, magasabbrendű közelítések, melyek azonban úgy is felfoghatók, mint az *Euler-módszer* finomításai. Az (explicit) *Euler* módszernél a teljes h lépéshosszt a szakasz elején számított meredekség határozza meg, pedig a meredekség egészen más lehet a szakasz másik végén. Nyilván létezik egy "integrál-átlag" $\hat{f}$ meredekség, amivel számítva az egzakt megoldást kapnánk:

$$x(t+h) = x(t) + h\hat{f}$$

Az egyes *Runge-Kutta* módszerek ezen átlagos $\hat{f}$ meredekség közelítésének módjában különböznek. Ilyen értelemben az *Euler-módszer* is ide tartozik, mint ami az átlag meredekséget a szakasz elején számított meredekséggel közelíti.

A legegyszerűbb *Runge-Kutta*-módszer az, hogy a h hosszúságú intervallum elején számított f_i meredekséggel először kiszámítjuk a függő változó értékét az intervallum közepén: $\bar{x}_{i+1/2} = x_i + \frac{h}{2}f_i$, majd kiszámítjuk a meredekséget az így becsült $(t_{i+1/2}, \bar{x}_{i+1/2})$ pontban: $f_{i+1/2} = f(t_{i+1/2}, \bar{x}_{i+1/2})$, végül pedig a teljes h szakaszt ezzel a meredekséggel hidaljuk át: $x_{i+1} = x_i + hf_{i+1/2}$. Ezt az eljárást hagyományosan így jelölik:

$$\begin{aligned} k_1 &= hf(t_i, x_i) \\ k_2 &= hf\left(t_i + \frac{1}{2}h, x_i + \frac{1}{2}k_1\right) \\ x_{i+1} &= x_i + k_2 \end{aligned}$$

A kézikönyvek számos *Runge-Kutta* módszert felsorolnak. Leginkább javasoljuk

a centrális "negyedrendű" *Runge-Kutta* módszert:

$$k_1 = hf(t_i, x_i)$$

$$k_2 = hf(t_i + \frac{h}{2}, x_i + \frac{k_1}{2})$$

$$k_3 = hf(t_i + \frac{h}{2}, x_i + \frac{k_2}{2})$$

$$k_4 = hf(t_i + h, x_i + k_3)$$

$$x_{i+1} = x_i + \frac{k_1}{6} + \frac{k_2}{3} + \frac{k_3}{3} + \frac{k_4}{6}$$

mivel ez a szimmetria következtében valójában ötödrendű, és ugyanakkor még elég egyszerű.

3.4.4. Változó lépéshossz

Egyenletes hibaterítés. Adott pontosság eléréséhez szükséges aktuális lépéshossz meghatározásához először is meg kellene becsülni az adott lépéshossz mellett elérhető pontosságot. Ez a gyakorlatban lehetetlen. Ellenben viszonylag egyszerűen elérhető, hogy a hiba egyenletes legyen, vagyis a nehéz szakaszokon kisebb lépéshosszal, a könnyű szakaszokon nagyobb lépéshosszal haladunk, és az egyes azonos hosszúságú szakaszokon nagyjából azonos mértékű hibát halmozunk föl. Ennek módját a negyedrendű *Runge-Kutta* módszer felhasználását feltételezve mutatjuk be:

Ehhez először kiszámítjuk a h hosszúságú szakasz végén a függő változó értékét egy h hosszúságú lépéssel:

$$x_{i+1}^{(h)} = (RK)_4(t_i, x_i, h)$$

Ezután ugyanezt kiszámítjuk két, egymást követő $\frac{h}{2}$ lépésben is:

$$x_{i+1/2} = (RK)_4(t_i, x_i, \frac{h}{2})$$

$$x_{i+1}^{(h/2+h/2)} = (RK)_4(t_i + \frac{h}{2}, x_{i+1/2}, \frac{h}{2})$$

A két érték $\Delta \equiv |x_{i+1}^{(h/2+h/2)} - x_{i+1}^{(h)}|$ különbségéből nem tudjuk megbecsülni az elkövetett hibát, de föltehetjük, hogy az arányos a hibával.

Mivel a negyedrendű *Runge-Kutta* módszer hibája a lépéshossz ötödik hatványával arányos, az egy lépéses esetben a hiba arányos h^5 -nel, a kétlépéses esetben a hiba arányos $(\frac{h}{2})^5$ -nel, vagyis $(\frac{h^5}{2^5})$ -nel. Ha nem 2, hanem k lépésben számítjuk a h hosszúságú szakaszt, akkor a hiba arányos $(\frac{h^5}{k^5})$ -nel. Ennélfogva valamilyen Δ^*

hibamérték eléréséhez szükséges h^* lépéshossz így számítható:

$$h^* = h \left(\frac{\Delta}{\Delta^*} \right)^5$$

A kitevő a megfelelő hibarenddel azonos.

E módszert használva csökkenő lépéshossz esetén x_i -től kell újraszámítani 1 lépést az új lépéshosszal, növekvő lépéshossz esetén viszont x_{i+1} -től (mivel az aktuális lépés elég pontos volt).

Richardson-féle extrapoláció. Adott h hosszúságú szakasz végpontján a függő változó értékét általában pontosabban lehet becsülni két lépésben, mint egy lépésben. Négy lépésben még pontosabb becslést kapunk, ha h nem túl kicsi, stb. Becsüljük a szakasz végén a függvényértéket az adott *konstans lépéshosszúságú módszerrel* (pl. valamilyen *Runge-Kutta* módszerrel) sorra a $h_1 = h$, $h_2 = \frac{h}{2}$, $h_3 = \frac{h}{4}$, $h_4 = \frac{h}{6}$, $h_5 = \frac{h}{8}$, $h_6 = \frac{h}{12}$, ... lépéshosszakkal, vagyis a h hosszúságú szakaszt sorra 1, 2, 4, 6, 8, 12, stb. lépésben számítjuk. (Az osztó növekedésének algoritmus: $k_j = 2k_{j-2}$, hogy a lépéshossz ne csökkenjen túl gyorsan.) Az így számított $x^{(k)}$ értékek az egzakt megoldáshoz tartanak, ha nem lenne véges számábrázolásból eredő hiba. A határértéket megbecsülhetjük, ha a $(h_k, x^{(k)})$ pontokra közelítő függvényt illesztünk, és azt a $h \rightarrow 0$ helyre extrapoláljuk. Tapasztalat szerint a racionális törtfüggvénnyel történő extrapoláció megbízhatóan működik.

3.5. Peremérték-problémák

Ha egy differenciálegyenlet (d.e.) vagy differenciálegyenlet-rendszer (d.e.r.) általános megoldásában egynél több integrálási konstans szerepel, és a partikuláris megoldást kijelölő kiegészítő feltételek a független változónak nem egyetlen értékére vonatkoznak, akkor peremérték-problémáról beszélünk.

Gyakorlati példák: 1. Keressük egy egyetlen csőből álló, szilárd hordozóra felvitt katalizátorral megrakott csőreaktor valamely keresztmetszetében (pl. a betáplálás helyétől 10 cm távolságban) a hőfok- és koncentrációeloszlást, ha adott a külső hőközlés vagy hőmérséklet vagy szigetelés. A keresztmetszet peremén a feltételeket szimmetrikusnak vehetjük. Legtöbbször a körkeresztmetszetű cső belseje is szimmetrikus, és így a feladat egydimenzióssá egyszerűsödik (sugárirányú helyfüggvénnyel). Ha a töltet rendezett, és pontról pontra, esetleg eltérő irányok szerint is változik a hővezetés és a diffúzió sebessége, akkor a feladat egészen bonyolult is lehet. 2. Csőköteges reaktor valamely csővének valamely keresztmetszetében keressük az eloszlásokat. Ekkor a csőköteg szélén levő csövek peremén kialakuló viszonyok nem tekinthetők szimmetrikusnak. 3. Egy egész csőköteg valamely keresztmetszetében keressük a hőfok- és koncentráció-eloszlást. Itt esetleg homogénnek lehet tekinteni a köteg belsejét, de részletesebb modellezésnél figyelembe kell venni a helyről helyre változó hővezetést. Külön bonyodalmat jelenthet, ha a csőköteg adott keresztmetszetében fűtő- vagy hűtőközeg bevezetés vagy elvezetés is van, ami a többnyire köralakú keresztmetszet kerületének valamely pontjában, de nem az egész kerületen, nem szimmetrikusan helyezkedik el. 4. Egy csőreaktor teljes hosszában és minden keresztmetszetében keressük a hőfokot és a koncentrációkat. Ha a bemeneten adottak a viszonyok, és a kimenet nincs előírva, akkor ez olyan kezdeti-érték probléma, melynek megoldása során a cső vagy csőköteg hossza mentén haladunk, és minden lépésben egy peremérték-problémát kell megoldanunk. 5. Lángok és égőfejek modellezése. 6. Szivárgások modellezése (pl. talajban). 6. Szivárgás, tovaterjedés és reakció együttes modellezése (lebomlás és eloszlás talajban, vízben, levegőben, környezetvédelem).

A hagyományos vegyészmérnöki gyakorlatban ezeket a problémákat egyszerűsített modellek használatával kerülik meg (pl. Pe-szám, Bo-szám, Da-számok, stb.). A számítástechnika fejlődésével azonban elterjedt az a tervezői-fejlesztői gyakorlat, hogy véges differencia vagy végeselem modellekkel ellenőrzik a megálmodott geometriájú és kiszolgáltságú folyamatokat, és csak a modell szerint ígéretes változatokat ellenőrzik kísérletekkel. Így sokkal hatékonyabban kereshető meg az optimális folyamat. Jellemző (bár nem vegyipari) példa erre a modern gépkocsik kicsi léghel-lenállású, szinte egységes alakja.

Ha a feladat egyváltozós (egyetlen független változó van, pl. idő vagy csőhossz), akkor közönséges d.e.-re vonatkozó peremérték-problémát kell megoldani. Erre speciális megoldási módszer a "célbalövés", bár alkalmazhatjuk az általános módszereket is. Többváltozós esetben parciális d.e.-eket kell megoldani, ami általánosabb megoldási módszereket igényel.

Mivel itt parciális d.e.-ek is előfordulnak, vagyis több változó szerint kell de-

riválni, a független változót jelöljük x -szel, illetve több független változó esetén azok tömbjét $\mathbf{x}$ -szel. Az egyszerű jelölés kedvéért egyetlen függő változót tételezünk föl, amit U -val jelölünk. U -nak a numerikus megoldás eredményeképpen kapott közelítését u -val jelöljük.

A független változónak azt a tartományát, ami fölött a megoldást keressük, e fejezetben Ω -val jelöljük. E tartomány egyváltozós esetben általában egy szakasz, többváltozós esetben általában egy tetszőleges összefüggő tartomány. *Többváltozós esetben az Ω tartomány határa nem diszkrét pontok halmaza, hanem kiterjedt alakzat, például síkban egy vonal, 3-dimenziós térben egy felület, és a peremfeltételeket e kiterjedt alakzaton adjuk meg. Ennek megfelelően a peremfeltételek közönséges egyenletek vagy differenciálegyenletek is lehetnek.*

3.5.1. Célbálövés

A legegyszerűbb esetben az

$$\frac{d^2U}{dx^2} = f(x, U, \frac{dU}{dx})$$

explicit közönséges másodrendű d.e.-et kell megoldani az $a \leq x \leq b$ intervallumon, az $U(a) = U_a$ és $U(b) = U_b$ peremfeltételek mellett. Ismert az $f(x, U, U')$ kifejezés, keressük az ismeretlen $U(x)$ függvényt az $a \leq x \leq b$ intervallumon.

Ennek legegyszerűbb módja a célbálövés. Ha ismernénk az $U(x)$ függvény U' deriváltját az $x = a$ pontban, akkor a 3.4. fejezetben tárgyalt módszerek egyikével kezdetiérték-probléma megoldásaként kaphatnánk meg a keresett függvényt. Mivel azonban a kezdeti deriváltat nem ismerjük, arra becslést adunk: $U' \approx V$, és ezzel oldjuk meg a kezdetiérték-problémát. A megoldás eredményeképpen az $x = b$ pontban kapott értéket jelöljük u_b -vel. Az így számított u_b érték a becsült kezdeti $U' \approx V$ függvénye. E függvénykapcsolatot jelölhetjük pl. $u_b(V)$ -vel.

Ha jól becsültük V -vel U' értékét, akkor a számított érték megegyezik a megadott peremértékkel: $u_b(V) \approx U_b$. Ha véletlenül éppen eltaláltuk a helyes értéket, akkor $V = U'(a)$ és $u_b(V) = U_b$. Vagyis a feladat egy olyan egyenlet zérushelyének megkeresésére vezethető vissza, melynek alakja $u_b(V) = U_b$, és alkalmazhatjuk az 3.1 fejezetben tárgyalt módszereket.

Általában nem tudjuk, mi a V becsült kezdeti meredekség alkalmas tartománya. Nagyon rossz becslés mellett előfordulhat, hogy nem érjük el az $x = b$ pontot, mert egy közbelső pontnál elhagyjuk az $f(x, U, U')$ kifejezés értelmezési tartományát. Például negatív koncentrációt vagy negatív hőmérsékletet számolunk, amivel az alkalmazott fizikai modell esetleg nem csak érvényét veszti, hanem alakja miatt nem is számítható (negatív érték logaritmus, nullával osztás és hasonló szingularitások). Ilyenkor segíthet az intervallum kettéosztása, pl. felezése. Becslést adunk az $x = (a + b)/2$ pontban mind U , mind U' értékére, és mindkét irányban számítunk. A két becsült értéket addig változtatjuk, míg mindkét végpontot kellő pontossággal meg nem közelítettük.

3.5.2. A véges differenciák módszere

A peremérték-problémák megoldásánál nem csak az U függvényérték, hanem annak deriváltjai is ismeretlenek. A véges differenciák módszerénél az x változó adott tartományát diszkrétizáljuk, az U függvényt csak e diszkrét x_i pontokban számítjuk, és az így számított közeli u_i értékekből becsüljük a deriváltakat. Többváltozós esetben a többdimenziós tér adott tartományát diszkrétizáljuk, és a közeli diszkrét pontokban számított u_i értékekből parciális deriváltakat becsülünk. Az így becsült deriváltakat a d.e.-be helyettesítve illesztjük az u_i értékeket a d.e.-hez és a peremfeltételekhez.

Egyváltozós véges differenciák

Haladó differenciákat kapunk egy-egy h hosszúságú $[x_i, x_{i+1}]$ szakaszon, ha a keresett függvényt a szakasz egyik végéből indulva fejtjük Taylor-sorba.

$$U_{i+1} = U_i + h \left(\frac{dU}{dx} \right)_i + \mathfrak{o}(h^2)$$

amiből az első derivált közelítése

$$\left(\frac{dU}{dx} \right)_i = \frac{U_{i+1} - U_i}{h} + \mathfrak{o}(h)$$

azaz

$$\left(\frac{dU}{dx} \right)_i \approx \frac{\Delta_i^{(1)}}{h} = \frac{u_{i+1} - u_i}{h}$$

Ugyanígy kapjuk a magasabbrendű deriváltak közelítését is:

$$\left(\frac{d^2U}{dx^2} \right)_i \approx \frac{\Delta_i^{(2)}}{h^2} = \frac{\Delta_{i+1}^{(1)} - \Delta_i^{(1)}}{h^2} = \frac{u_{i+2} - 2u_{i+1} + u_i}{h^2}$$

$$\left(\frac{d^3U}{dx^3} \right)_i \approx \frac{\Delta_i^{(3)}}{h^3} = \frac{\Delta_{i+1}^{(2)} - \Delta_i^{(2)}}{h^3} = \frac{u_{i+3} - 3u_{i+2} + 3u_{i+1} - u_i}{h^3}$$

stb.

Centrális differenciákat kapunk, ha egy-egy h hosszúságú szakasz középpontjából kiindulva fejtünk sorba mindkét irányban:

$$U_{i+\frac{1}{2}} = U_i + \frac{h}{2} \left(\frac{dU}{dx} \right)_i + \frac{(+h)^2}{6} \left(\frac{d^2U}{dx^2} \right)_i + \mathfrak{o}(h^3)$$

$$U_{i-\frac{1}{2}} = U_i - \frac{h}{2} \left(\frac{dU}{dx} \right)_i + \frac{(-h)^2}{6} \left(\frac{d^2U}{dx^2} \right)_i + \mathfrak{o}(h^3)$$

A két egyenlet különbsége:

$$U_{i+\frac{1}{2}} - U_{i-\frac{1}{2}} = h \left(\frac{dU}{dx} \right)_i + \mathfrak{o}(h^3)$$

ahol $\mathfrak{o}(h^3)$ a hiba foksámának kifejezése. Innen

$$\left(\frac{dU}{dx} \right)_i = \frac{U_{i+\frac{1}{2}} - U_{i-\frac{1}{2}}}{h} + \mathfrak{o}(h^2)$$

vagyis míg a haladó differencia hibája elsőfokú, addig a centrális differencia közelítési hibája másodfokú, tehát érdemes centrális differenciákat használni.

Technikailag áttekinthetőbb a közelítés, ha $2h$ hosszúságú intervallumra írjuk föl. Ekkor ugyanis nem kell $\frac{1}{2}$ indexű helyeket vizsgálni. A magasabbrendű centrális differenciákat ugyanolyan elv alapján képezzük, mint a haladó differenciákat. Az 1., 2., és 3. deriváltak képzése, immár a közelítő u függvény értékeivel:

$$\begin{aligned} \left(\frac{du}{dx} \right)_i &= \frac{u_{i+1} - u_{i-1}}{2h} \\ \left(\frac{d^2u}{dx^2} \right)_i &= \frac{u_{i+2} - 2u_i + u_{i-2}}{4h^2} \\ \left(\frac{d^3u}{dx^3} \right)_i &= \frac{u_{i+3} - 3u_{i+1} + 3u_{i-1} - u_{i-3}}{8h^2} \end{aligned}$$

Többváltozós véges differenciák

Többváltozós esetben tiszta és vegyes parciális deriváltakat kell közelíteni. A leg-egyszerűbb esetben egy derékszögű koordináta-rendszer tengelyeivel párhuzamos rács osztópontjaiban helyezzük el a diszkrét pontokat, melyeket annyi indexszel jelzünk, ahány változó szerepel. Különösen egyszerű a közelítés, ha a rácestávolság ugyanaz a h érték minden irányban. Hacsak lehet, centrális differenciákat alkalmazunk.

Az egyik változó szerinti parciális első, második, stb. tiszta deriváltakat ugyanúgy képezzük, mint a közönséges esetben. Például kétváltozós esetben az 1. változó szerinti második parciális derivált közelítése

$$\left(\frac{\partial^2 u}{\partial x_1^2} \right)_{i,j} = \frac{u_{i+2,j} - 2u_{i,j} + u_{i-2,j}}{4h^2}$$

A vegyes parciális deriváltak képzése úgy történhet, hogy először képezzük az egyik változó szerinti deriváltat, majd ezt tovább deriváljuk a másik változó szerint, stb. Például

$$\left(\frac{\partial^2 u}{\partial x_1 \partial x_2} \right)_{i,j} = \frac{u_{i+1,j+1} - u_{i-1,j} - u_{i,j-1} + u_{i-1,j-1}}{4h^2}$$

Ugyanígy képezhetők e deriváltak összegei is. Pl. a Laplace-operátor kétváltozós esetben:

$$\nabla^2 u_{i,j} \equiv \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x_1^2} \right)_{i,j} + \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x_2^2} \right)_{i,j} = \frac{u_{i,j+1} + u_{i-1,j} + u_{i,j-1} + u_{i+1,j} - 4u_{i,j}}{4h^2}$$

avagy ugyanez 45 fokkal elforgatva:

$$\nabla^2 u_{i,j} = \frac{u_{i+1,j+1} + u_{i-1,j+1} + u_{i-1,j-1} + u_{i+1,j-1} - 4u_{i,j}}{8h^2}$$

Nem jelent különösebb nehézséget e képletek levezetése akkor sem, ha az egyes irányokban különböző rácsávolságokat alkalmazunk, vagy ha ferdeszögű a koordináta-rendszer. Görbevonalú rendszerben görbék mentén kell a rádspontokat kijelölni. Ekkor a deriváltak helyes közelítése nagyobb gondosságot igényel, de nem lehetetlen.

A véges differenciák alkalmazása

Az előzőekben képzett véges differenciákat a d.e.-be és a peremfeltételekbe helyettesítve az ismeretlen u_i , illetve $u_{i,j}, \dots$ közelítésekre közönséges *egyenletrendszert* kapunk. Lineáris d.e. esetén a kapott egyenletrendszer is lineáris, és könnyen megoldható. Például oldjuk meg a

$$\frac{dU}{dx} + 2U = 1$$

lineáris közönséges d.e.-et az $\Omega = \{x | 0 \leq x \leq 1\}$ tartományon, az $U(0) = 1$ feltétel mellett. Ez ugyan egyszerű kezdetiérték-probléma, de a véges differenciák módszere arra is alkalmazható.

A $[0, 1]$ szakaszt 4 egyenlő, $h = 0.25$ hosszúságú részre osztjuk, és a megoldást csak a rádspontokban, vagyis az $x_1 = 0.25$, $x_2 = 0.5$, $x_3 = 0.75$, és $x_4 = 1$ pontokban keressük. *Általában is, a véges differenciák módszere a megoldást véges számú pontban közelíti.* A kiszámított pontok között az ismeretlen függvényt utólag kell interpolálni.

A függvény értéke az x_0 pontban a peremfeltétellel adott, ott tehát nem kell keresni. Írjuk föl a differenciálegyenletet előrehaladó differenciákkal a keresett pontokban:

$$\frac{u_1 - u_0}{0.25} + 2u_0 = 1$$

$$\frac{u_2 - u_1}{0.25} + 2u_1 = 1$$

$$\frac{u_3 - u_2}{0.25} + 2u_2 = 1$$

$$\frac{u_4 - u_3}{0.25} + 2u_3 = 1$$

Ez egy lineáris egyenletrendszer. Figyelembe véve, hogy $u_0 = 1$, az egyenletrendszer mátrixos alakja:

$$\begin{pmatrix} 4 & 0 & 0 & 0 \\ -2 & 4 & 0 & 0 \\ 0 & -2 & 4 & 0 \\ 0 & 0 & -2 & 4 \end{pmatrix} \begin{bmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \\ u_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 3 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix}$$

aminek pontos megoldása

$$(u_1, u_2, u_3, u_4) = \left(\frac{3}{4}, \frac{5}{8}, \frac{9}{16}, \frac{17}{32} \right)$$

Nem lineáris d.e., vagy lineáris, de az u értékétől függő együtthatójú d.e. esetén nemlineáris egyenletrendszert kaptunk volna, aminek megoldása nehezebb.

A megoldás nem ilyen egyszerű, ha valamelyik deriváltat a vizsgált Ω tartomány peremén is számítani kell, mivel akkor a derivált számításához a tartományon *kívül* eső pontot is föl kell venni.

A peremfeltételek miatt rácspontokat kell elhelyezni a perem mentén. Többváltozós esetben az Ω tartomány határa nagyon bonyolult alakzat is lehet. Egyszerű alakzat (pl. téglalap vagy kör) esetén viszonylag könnyű a rácsot úgy megalkotni, hogy a rácspontok kövessék a tartomány határát, de bonyolult alaknál ez nem mindig valósítható meg. Még ha sikerül is a tartomány határán megfelelő számú pontot elhelyezni, pl. egyszerű alakzat esetén, akkor sem a perem egészén vesszük figyelembe a peremfeltételeket, hanem csak a kijelölt pontokban. Ezek a nehézségek, illetve ezek a közelítések a véges differenciák módszerével együtt járnak.

3.5.3. A súlyozott maradék módszerei

A véges differenciák módszerével szemben most nem egyes pontokban, hanem az Ω tartomány egészén közelítő függvénnyel keressük a megoldást. Ennek érdekében az ismeretlen $U(\mathbf{x})$ függvényt $\varphi_i(\mathbf{x})$ ún. (teljes függvényrendszert alkotó, lehetőleg ortogonális) bázisfüggvények szerinti sorfejtéssel állítjuk elő:

$$U(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^{\infty} \alpha_i \varphi_i(\mathbf{x})$$

Ez a kifejtés alkalmas α együtthatókkal egzaktul kielégíti a d.e.-et, tehát a feladatot az alkalmas együtthatók meghatározására vezettük vissza.

A gyakorlatban megelégszünk véges kifejtéssel, vagyis az $U(x)$ egzakt megoldás helyett az

$$u(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^N \alpha_i \varphi_i(\mathbf{x})$$

közelítő megoldást állítjuk elő.

Jelöljük a d.e.-et általában $\mathbf{D}[U(\mathbf{x})] = 0$ -val. Az egzakt $U(x)$ megoldás az Ω tartomány minden pontjában kielégíti a d.e.-et, de a közelítő $u(x)$ nem, vagyis

$$\mathbf{D} \left[\sum_{i=1}^{\infty} \alpha_i \varphi_i(\mathbf{x}) \right] = 0$$

$$\mathbf{D} \left[\sum_{i=1}^N \alpha_i \varphi_i(\mathbf{x}) \right] \neq 0$$

A súlyozott maradék módszerei szerint olyan α együtthatókat keresünk, melyek a hibát (eltérést) a teljes Ω tartományon **átlagosan** kinullázzák. Ennek érdekében kiválasztunk N különböző $w_j(\mathbf{x})$ ún. *súlyfüggvényt* ($j = 1, 2, \dots, N$), és ezekkel szorozva integrálunk az Ω tartomány fölött:

$$\int_{\Omega} \mathbf{D} \left[\sum_{i=1}^N \alpha_i \varphi_i(\mathbf{x}) \right] w_j(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = 0 \quad (j = 1, 2, \dots, N)$$

Az N ismeretlen α_i együttható az N különböző (független) egyenletből meghatározható (egy egyenletrendszer zérushelyének megkeresésével).

Legyen például a d.e.:

$$U(x) \frac{d^2 U}{dx^2} + \left(\frac{dU}{dx} \right)^2 + \sin(x) \frac{d^2 U}{dx^2} = 0$$

Közelítsük ennek a nemlineáris közönséges d.e.-nek az $U(x)$ megoldását az $u(x) = \sum_i^N \alpha_i \varphi_i(x)$ alakkal, ahol az egyes $\varphi_i(x)$ függvények ismertek, és válaszunk ki valamilyen, ugyancsak ismert $w_j(x)$ ($(j = 1, 2, \dots, N)$) súlyfüggvényeket, majd írjuk föl az átlagos hibát a j . súlyfüggvénnyel, és tegyük egyenlővé nullával:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^N \alpha_i \alpha_k \int_{\Omega} \varphi_i(x) \left(\frac{d^2 \varphi}{dx^2} + \frac{d\varphi}{dx} \right) w_j(x) dx + \\ + \sum_{i=1}^N \alpha_i \int_{\Omega} \sin(x) \varphi_i(x) w_j(x) dx = 0 \end{aligned}$$

A kijelölt integrálok kiszámíthatók, mert az integráljel mögött csak ismert függvények szerepelnek. Az ismeretlen α_i együtthatókra nézve ezzel egy nemlineáris egyenletet kapunk. Mind az N súlyfüggvényre felírva a megfelelő egyenletet, egy N -változós nemlineáris egyenletrendszert kapunk.

Lineáris d.e. esetben, mikor is csupa elsőfokú tag szerepel, ha annak együtthatói függetlenek U -tól, akkor a kapott egyenletrendszer is lineáris, és könnyen

megoldható. Jelöljük a lineáris d.e.-et általában $\mathbf{L}[U(x)] = p(x)$ -szel, ahol $p(x)$ ismert függvény. Ekkor az átlagos hiba kinullázása így írható:

$$\int_{\Omega} \mathbf{L} \left[\sum_{i=1}^N \alpha_i \varphi_i(\mathbf{x}) \right] w_j(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = \int_{\Omega} p(\mathbf{x}) w_j(\mathbf{x}) d\mathbf{x}$$

Ekkor, mivel az integrálás és az összegzés felcserélhető, az együtthatók az összeg elé kiemelhetők,

$$\sum_{i=1}^N a_{j,i} \alpha_i = b_j \quad (j = 1, 2, \dots, N)$$

alakú lineáris egyenletrendszert kapunk, ahol

$$a_{j,i} = \int_{\Omega} \mathbf{L} [\varphi_i(\mathbf{x})] w_j(\mathbf{x}) d\mathbf{x}$$

$$b_j = \int_{\Omega} p(\mathbf{x}) w_j(\mathbf{x}) d\mathbf{x}$$

A fenti integrálok alatti kifejezések ismeretlent nem tartalmaznak, így azok integrálja akár analitikusan, akár (mint legtöbbször) numerikusan előre számítható.

A *súlyozott maradék módszerek* a súlyfüggvényekben különböznek egymástól. A legismertebb három módszer a következő:

A pont-kollokáció módszere. Ez a legegyszerűbben alkalmazható módszer az integrálást ügyesen elkerüli. Ehelyett kijelölünk az Ω tartományon belül nagyjából egyenletesen eloszló N különböző $\mathbf{x}_j$ pontot, és súlyfüggvényeknek választjuk az e pontok környezetében értelmezett *Dirac-delta* függvényeket

$$w_j(\mathbf{x}) = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_j)$$

(melyek pl. a Gauss-féle normális eloszlás-sűrűségfüggvény $\mathbf{x}_j$ ponthoz vett határértékeként is definiálhatók). Tetszőleges folytonos $f(\mathbf{x})$ függvényre igaz, hogy

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) \delta(x - x_j) dx = f(x_j)$$

így integrálás helyett elegendő a megfelelő $\mathbf{x}_j$ pontot helyettesíteni a függvénybe, illetve a differenciál-operátorba:

$$\int_{\Omega} \mathbf{L} [u(\mathbf{x})] \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_j) d\mathbf{x} = \mathbf{L} [u(\mathbf{x}_j)]$$

A momentumok módszere. E módszernél a súlyfüggvények

$$[w_j(\mathbf{x})]_k = x_k^{j-1}$$

alakúak, vagyis egy-egy komponensre az $1, x, x^2, x^3, \dots$ sorozat tagjai.

A Galerkin-módszer. *Galerkin* (orosz név, ejtsd: "Galjorkin") javasolta, hogy súlyfüggvényeknek válasszák magukat a $\varphi_i(\mathbf{x})$ bázisfüggvényeket:

$$w_j(\mathbf{x}) = \varphi_j(\mathbf{x})$$

Elméleti úton alátámasztható az a sejtés, hogy ez hatékony választás.

3.5.4. Példa

Az egyszerűség és áttekinthetőség kedvéért az egyváltozós (közönséges) lineáris

$$\frac{d^2 U}{dx^2} + U = -x$$

d.e.-et oldjuk meg az $\Omega = \{0 \leq x \leq 1\}$ tartományon, az $U(0) = 0$ és az $U(1) = 0$ peremfeltételek mellett. Itt tehát

$$\mathbf{L}[U] = \frac{d^2 U}{dx^2} + U$$

$$p(x) = -x$$

A d.e. egzakt megoldása:

$$U(x) = \frac{\sin(x)}{\sin(1)} - 1$$

A numerikus közelítéshez válasszuk bázisfüggvényeknek a

$$\varphi_i(x) = x^i - x^{i+1} \equiv x^i(1 - x) \quad (i = 1, 2, \dots) \quad (3.12)$$

függvényeket, mert ezek kielégítik a peremfeltételeket, és használjuk csak az első két tagot:

$$\varphi_1(x) = x - x^2$$

$$\varphi_2(x) = x^2 - x^3$$

$$u(x) = \alpha_1 \varphi_1(x) + \alpha_2 \varphi_2(x)$$

A lineáris differenciál-operátor hatása a bázisfüggvényekre:

$$\mathbf{L}[\varphi_1(x)] = -2 + x - x^2$$

$$\mathbf{L}[\varphi_2(x)] = 2 - 6x + x^2 - x^3$$

Megoldás pont-kollokációval. Önkényesen kijelöljük az $x_1 = 0.25$ és az $x_2 = 0.5$ pontokat (még csak nem is szimmetrikusak a vizsgált tartományon). Ezekkel:

$a_{1,1} = -2 + 0.25 - 0.25^2$	$a_{2,1} = 2 - 6 * 0.25 + 0.25^2 - 0.25^3$
$a_{1,2} = -2 + 0.5 - 0.5^2$	$a_{2,2} = 2 - 6 * 0.5 + 0.5^2 - 0.5^3$
$b_1 = -0.25$	$b_2 = -0.5$

Vagyis

$$\begin{pmatrix} -\frac{29}{16} & \frac{35}{64} \\ -\frac{7}{4} & -\frac{7}{8} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{4} \\ -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

A megoldás tömör alakban:

$$u(x) = \frac{x(1-x)(42+40x)}{217}$$

Megoldás a momentumok módszerével. A súlyfüggvények:

$$w_1(x) = 1, \quad w_2(x) = x$$

A lineáris egyenletrendszer elemei:

$a_{1,1} = \int_0^1 (-2 + x - x^2) * 1 \, dx$	$a_{2,1} = \int_0^1 (2 - 6x + x^2 - x^3) * 1 \, dx$
$a_{1,2} = \int_0^1 (-2 + x - x^2) * x \, dx$	$a_{2,2} = \int_0^1 (2 - 6x + x^2 - x^3) * x \, dx$
$b_1 = \int_0^1 (-x) * 1 \, dx$	$b_2 = \int_0^1 (-x) * x \, dx$

Az integrálás ebben az egyszerű esetben analitikusan is elvégezhető. Az eredmény:

$$\begin{pmatrix} -\frac{11}{6} & -\frac{11}{20} \\ -\frac{11}{12} & -\frac{19}{20} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{3} \\ -\frac{1}{3} \end{pmatrix}$$

A megoldás tömör alakban:

$$u(x) = \frac{x(1-x)(122+110x)}{649}$$

Megoldás Galerkin módszerével. A súlyfüggvények:

$$w_1(x) = x - x^2, \quad w_2(x) = x^2 - x^3$$

A lineáris egyenletrendszer elemei:

$a_{1,1} = \int_0^1 (-2 + x - x^2) (x - x^2) \, dx$	$a_{2,1} = \int_0^1 (2 - 6x + x^2 - x^3) (x - x^2) \, dx$
$a_{1,2} = \int_0^1 (-2 + x - x^2) (x^2 - x^3) \, dx$	$a_{2,2} = \int_0^1 (2 - 6x + x^2 - x^3) (x^2 - x^3) \, dx$
$b_1 = \int_0^1 (-x) (x - x^2) \, dx$	$b_2 = \int_0^1 (-x) (x^2 - x^3) \, dx$

Az integrálás ebben az egyszerű esetben analitikusan is elvégezhető. Az eredmény:

$$\begin{pmatrix} -\frac{3}{10} & -\frac{3}{20} \\ -\frac{3}{20} & -\frac{13}{105} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{12} \\ -\frac{1}{20} \end{pmatrix}$$

A megoldás tömör alakban:

$$u(x) = \frac{x(1-x)(71+63x)}{369}$$

Az eredmények összehasonlítása. Az eredményeket az alábbi táblázatban hasonlítjuk össze az $x = 0.25$, $x = 0.5$, és $x = 0.75$ pontokban:

	0.25	0.5	0.75
Egzakt U	0.044014	0.06975	0.06006
Kollokáció	0.044931	0.07143	0.06221
Momentum	0.043191	0.06818	0.05908
Galerkin	0.044080	0.06944	0.06009

A peremfeltételek kezelése

A peremfeltételek kezelésének két, alapvetően különböző technikája ismert.

Az egyik technika egyik szerint olyan bázisfüggvényeket választunk, melyek kielégítik a peremfeltételeket, s ezután az együtthatók meghatározásánál elegendő a fő d.e.-hez illeszteni. Ezt a technikát alkalmaztuk a fenti példa megoldásainál.

E módszer hátránya, hogy nem könnyű olyan bázisfüggvény-sorozatot találni, melynek minden tagja kielégíti a peremfeltételeket. Ha a peremfeltételek maguk is d.e.-ek, akkor különösen nehéz ilyeneket találni, illetve ezek megkeresése maga is egy-egy d.e. megoldását jelenti (igaz, hogy legtöbbször eggyel kisebb dimenziójú térben).

A módszer előnye viszont, hogy a megoldás, bár a fő d.e.-re nézve közelítő, egzaktnak kielégíti a peremfeltételeket.

A másik megoldási technika szerint olyan α együtthatókat keresünk, melyek a $\mathbf{D}[U(\mathbf{x})] = 0$ d.e. hibáját (eltérését) a teljes Ω tartományon, valamint a $\mathbf{P}_1[U(\mathbf{x})] = 0$, $\mathbf{P}_2[U(\mathbf{x})] = 0$, stb. peremfeltételek hibáját (eltérését) az Ω tartomány $\delta\Omega$ peremén **együttesen átlagosan** kinullázzák:

$$\int_{\Omega} \mathbf{D} \left[\sum_{i=1}^N \alpha_i \varphi_i(\mathbf{x}) \right] w_j(\mathbf{x}) d\mathbf{x} + \sum_k \int_{\delta\Omega} \mathbf{P}_k \left[\sum_{i=1}^N \alpha_i \varphi_i(\mathbf{x}) \right] w_j(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = 0$$

$$(j = 1, 2, \dots, N)$$

E technika előnye, hogy a peremfeltételek figyelembe vétele nem okoz nehézséget a bázisfüggvények választásánál, hátránya viszont, hogy a peremfeltételek nem teljesülnek tökéletesen.

3.5.5. A véges elemek módszere

A súlyozott maradék módszereinél nagy Ω tartomány fölötti jó közelítéshez viszonylag sok bázisfüggvényt kell használni, aminek következtében a függvényt sor magasabb elemeit is alkalmaznunk kell. Gyakran bonyolult alakú tartomány fölött kell integrálni, és külön nehézséget okoz, ha a d.e.-ben előforduló, U -tól független függvények szeszélyesen függenek $\mathbf{x}$ -től. Ez bonyolult szerszámoknál és készülékeknél gyakori eset, különösen, ha annak alkatrészei eltérő anyagból készültek.

Például nyomásálló reaktor hővesztését és az edény hőfokeloszlását szeretnénk számítani pontról pontra. A lábakon álló, gömbölyített fenekű edény ugyancsak gömbölyített fedelét karimával, és azon áthaladó hatszöglapú csavarokkal és csavaranyákkal szorítjuk egymáshoz. A karimák között szögletes horonyban körkeresztmetszetű rugalmas tömítés feszül. Az edényben exoterm folyadékreakció megy végbe, a folyadék fölötti páratérben a hőmérséklet kisebb. A fedél közepén tömszelencén keresztül forgó tengely hatol az edény belsejébe, alján lapátos keverővel. A fedélhez csatlakozik belül több, különböző hosszúságú csőszakasz (betáplálási vezetékek), melyekhez kívül csőcsonkok, azokon szelepek tartoznak. Ugyancsak a fedél része egy beépített biztonsági hasadótárcsa. Az edény oldalán szimmetrikusan elhelyezve négy fogantyú is található. Az edényt hőforgalom ellen nem szigeteljük. A különféle alakok és a különböző anyagok hővezetési tulajdonságainak figyelembe vétele nagyon nehéz feladat. További nehézséget okoz, ha az edény körüli egyenetlen hőmérsékleteloszlás miatt fellépő természetes légáramlást és annak hatását is számítani kívánjuk.

Milyen bázisfüggvények alkalmazhatók ehhez a feladathoz, és hogyan integráljuk őket az edény, mint tértartomány fölött?

Hasonló problémát jelent bonyolult összetételű talajban folyadékszivárgás modellezése, kemencék modellezése, stb.

Az ilyen, de elsősorban lineáris d.e.-ekkel leírható feladatok megoldásához használhatjuk a véges elemek módszerét, célszerűen a *Galerkin*-módszer a eseteként.

Ehhez az Ω tartományt sok kicsi, szabályos alakú ω_k résztartományra osztjuk, melyek csak peremükön érintkeznek, ezek a *véges elemek*. Ezek az elemek egydimenziós esetben rövid szakaszok, melyek végeiken érintkeznek, kétdimenziós esetben síkidomok, melyek éleiken és csúcsaikban érintkeznek, háromdimenziós esetben lapjaikon, éleiken és csúcsaikban, stb. Az alábbiakban az érintkező csúcsokat *csúcspontoknak* nevezzük.

Minden csúcsponthoz egyetlen bázisfüggvényt rendelünk, melynek értéke az illető csúcspontban 1, csak a csúcsponttal közvetlenül szomszédos véges elemeken különbözik nullától, és a szomszédos csúcspontokon értéke nulla.

Mivel az egyes bázisfüggvények csak kis területen (néhány, egy közös csúcsponttal érintkező véges elem) különböznek nullától, a *Galerkin*-módszerben előforduló integrálás is felbontható ilyen, kis területek fölötti integrálások összegére, tehát nem kell sok tagig kifejteni az alkalmazott függvényt sor. Ezért egészen alacsony fokszámú polinomokat alkalmazhatunk.

A legegyszerűbb esetben egydimenziós feladat véges tartományát (szakaszát) osztjuk néhány kisebb szakaszra, és lineáris részekből álló törtvonal a bázisfüggvény,

ahogy azt a **3.18. ábra** mutatja.

Mindegyik véges elemben néhány függvény írható föl, melyek alakja a véges elemekben azonos. A **3.18. ábrának** megfelelő esetben két ilyen ún. **alakfüggvény** van, a balról jobbra emelkedő, illetve csökkenő egyenes függvény. Az integrálásokat nem is a bázisfüggvényekkel, hanem ezekkel az alakfüggvényekkel végezzük el, az egyes véges elemek fölött.

Az alakfüggvények általában görbék, és úgy adhatók meg, hogy a kívánt simaságú közelítést szolgáltatassák. Például előírhatjuk, hogy a megoldás kétszer folytonosan differenciálható legyen.

Többdimenziós esetben az alakfüggvények megadása bonyolultabb, és a szakirodalom egyes problémákhoz alkalmas alakfüggvényeket tárgyal.

A kapott lineáris egyenletrendszer a gyakorlatban gigantikus méretű a sok kis véges elem miatt, viszont lineáris d.e.-ek esetében az együtthatómátrix nagymértékben ritka, és szabályos alakú, ami megkönnyíti a megoldást. Például egydimenziós esetben tridiagonális együtthatómátrixú lineáris egyenletrendszert kapunk, aminek megoldása nagyon könnyű (*II. Rész*).

3.6. Javasolt irodalom

KORN, R. C. ÉS KORN, J. M.: *Matematikai kézikönyv műszakiaknak*. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1977.

RALSTON, A.: *Bevezetés a numerikus analízisbe*. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1969.

OBÁDOVICS J. GYULA: *Numerikus módszerek és programozásuk*. Tankönyvkiadó, Budapest, 1977.

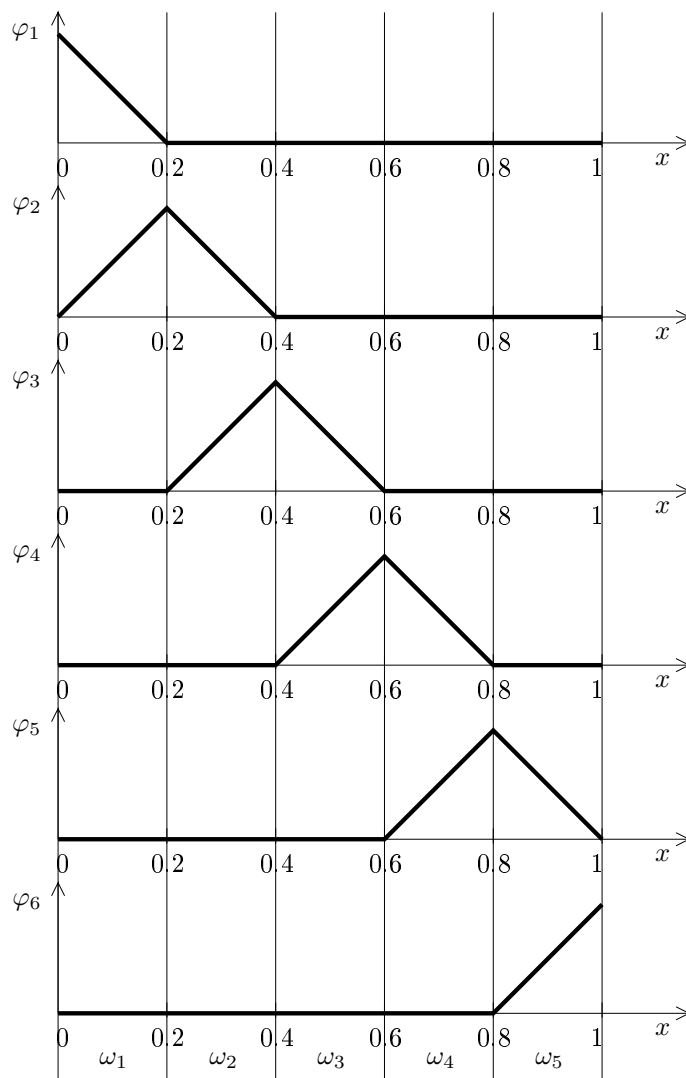
KÓSA ANDRÁS: *Optimumszámítási modellek*. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1979.

PRESS, W.H, ET AL.: *Numerical Recipes in C / Pascal / Fortran. (The Art of Scientific Computing)*. Cambridge University Press, Cambridge, 1988.

LEDERMANN, W. (ED.): *Handbook of Applicable Mathematics. Volume III: Numerical Methods* (ed.: Churchhouse, R.F.). John Wiley & Sons, New York, 1981.

CARNAHAN, B.; LUTHER, H.A.; WILKES, J.O.: *Applied Numerical Methods*. John Wiley & Sons, New York, 1969.

WILDE, D. J.: *Optimums Seeking Methods*. Prentice-Hall, New York, 1964.



3.18. ábra. Végeselemek