

BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM  
GÉPÉSZMÉRNÖKI KAR  
ENERGETIKAI GÉPEK ÉS RENDSZEREK TANSZÉK

ILLÉS DÁVID KÁROLY  
TDK DOLGOZAT

Anyagok tulajdonságainak becslése csoport-járulék módszer  
és állapotegyenletek segítségével

Témavezető:  
*Dr. Groniewsky Axel*  
egyetemi docens

Budapest, 2023

# TARTALOMJEGYZÉK

1. Bevezetés és célkitűzések .....	2
2. Szakirodalmi áttekintés/Előzmények .....	4
2.1. Szerves Rankine-ciklusok sajátosságai .....	4
2.1.1. Az ORC körfolyamat előnyei és hátrányai a hagyományos Rankine-ciklussal szemben .....	4
2.1.1.1. Előnyök.....	4
2.1.1.2. Hátrányok .....	5
2.1.2. Munkaközegek osztályozása és technológiai kapcsolások.....	5
2.1.3. Munkaközeg választás szempontjai, az ideális ORC munkaközeg jellemzői .....	8
2.1.3.1. Vizsgálendő termofizikai paraméterek .....	8
2.1.3.2. Vizsgálendő transzport anyagjellemzők .....	9
2.1.3.3. Vizsgálendő környezetvédelmi jellemzők .....	9
2.1.3.4. Vizsgálendő kémiai jellemzők .....	9
2.1.3.5. Vizsgálendő gazdasági jellemzők .....	10
2.2. A csoport-járulék módszer bemutatása .....	10
2.3. A termodinamikai állapottér leírása .....	11
2.3.1. Matematikai értelmezés .....	11
2.3.2. Termodinamikai potenciálfüggvények .....	12
2.3.2.1. Fajlagos belső energia.....	13
2.3.2.2. Fajlagos entalpia.....	13
2.3.2.3. Fajlagos szabadenergia .....	14
2.3.2.4. Fajlagos szabadentalpia .....	14
2.3.3. Potenciálok számítása ismert termikus és részlegesen ismert kalorikus jellemzők alapján .....	15
2.3.3.1. A fajlagos belső energia számítása .....	15
2.3.3.2. A fajlagos entrópia számítása .....	17
2.3.3.3. A fajlagos entalpia számítása .....	18
3. Anyagok állapotátározóinak becslése .....	20
3.1. Anyagok fizikai paramétereinek becslése .....	20
3.1.1. Alapfeltevések .....	20
3.1.2. Módszertan és eredmények .....	20
3.2. Az állapotátározók numerikus számítása.....	23
3.3. A becslés kiértékelése .....	24

3.3.1. A fajtérfogat becslésének kiértékelése .....	24
3.3.2. A fajlagos belső energia becslésének kiértékelése.....	30
3.3.3. A fajlagos entrópia becslésének kiértékelése .....	35
3.3.4. A fajlagos entalpia becslésének kiértékelése.....	40
4. Összefoglalás/Eredmények értékelése.....	46
5. Felhasznált források .....	47
6. Mellékletek .....	49

## 1. BEVEZETÉS ÉS CÉLKITŰZÉSEK

A primer energiahordozók árának volatilitása, az energiapiacok kiszámíthatatlan viselkedése, valamint az Európai Unió CO<sub>2</sub> emisszió csökkentési törekvései komolyan ösztönzik az energiahatékonyság javítását a háztartási és az ipari szektorban egyaránt. A cél az energiaigények, különösképpen a villamosenergia-igények kielégítése, az ellátásbiztonság fenntartása minimális primer energiahordozó felhasználás és károsanyag-kibocsátás mellett.

Az utóbbi években megfigyelhető volt, hogy a megújuló energiaforrások energia-rendszerben betöltött szerepe jelentősen nőtt, különösképpen a nap- és szélenergia, valamint a biomasszából nyerhető energia hasznosításán keresztül. A fenntarthatóság elérése érdekében az összes lehetséges, korábban gazdaságosan nem alkalmazható hőforrást be kell vonni a villamosenergia-termelésbe, legyen szó geotermikus, biomassza- vagy napenergiaforrásokról, esetleg ipari folyamatok során keletkező hulladék-hőről. Ilyen alacsony hőmérsékletű hőforrások potenciáljának kiaknázására ideális a szerves Rankine-ciklus (ORC – Organic Rankine Cycle).

Egy ORC körfolyamat optimalizációja termodinamikai, műszaki, gazdasági és környezetvédelmi szempontok mentén zajlik. A ciklusban alkalmazott munkaközeg minden előbb említett szempontra jelentős hatással van, ezért nagyon fontos annak gondos megválasztása. Ha a választott munkaközeg az adott hőforrás-hőnyelő párhoz megfelelően illeszkedik, és ideális termofizikai tulajdonságokkal bír, akkor lehetőség nyílik a legegyszerűbb technológiai elrendezés alkalmazására, amely egyszerre biztosít gazdaságos és hatékony üzemet.

Jelenleg meglehetősen kevés esetben találhatunk olyan munkaközéget, amely az adott tervezési paramétereknek termodinamikailag tökéletesen megfelel, biztonságos, környezetbarát, és stabil. Az utóbbi néhány évtizedben azonban kifejlesztésre került néhány olyan módszer, amelyekkel még nem létező vegyületek tulajdonságait lehet becsülni a molekulaszervezetük alapján. Ez lehetőséget nyújt arra, hogy olyan ideális paraméterekkel rendelkező anyagot szintetizáljunk, amely valamennyi elvárásunknak megfelel.

Dolgozatomban bemutatom a csoport-járulék módszer alapjait, valamint az eredmények állapotegyenletekkel történő összekapcsolását, az ehhez szükséges termodinamikai összefüggéseket. A dolgozatban tárgyalt módszerek és eredmények a Dr. Groniewsky Axel, Dr. Hégyel László, illetve jómagam alkotta kutatócsoport munkája által jött létre. Összesen 69 anyag termofizikai tulajdonságait becsültük meg csoport-járulék módszerrel, majd vetettük össze a RefProp [3] adatbázis értékeivel. A számított termofizikai paramétereket 23 db állapotegyenletbe helyettesítettük be, majd minden anyag-állapotegyenlet párra meghatároztuk a fajlagos belső energia, a fajlagos entalpia, valamint a fajlagos entrópia potenciálfüggvények megváltozását a vizsgált állapotter egyes pontjai között. A vizsgált állapotteret az adott anyag hármasponti hőmérsékle-

téhez tartozó izobár és az anyag kritikus pontjától megfelelően távol lévő izobár közötti túlhevített gőz mező jelentette. Ezt a mezőt nyomás szerint 40 részre, hőmérséklet szerint 50 részre osztottuk., így 49x40 pontban került definiálásra az állapotváltozók különbsége. Az eredményeket szintén a RefProp [3] adatbázisból nyert értékekkel hasonlítottuk össze.

A kiértékelés során meghatározásra került, hogy az egyes vegyületcsoportok állapotváltozóit mely állapotegyenletek becsülik a legpontosabban. A GCM módszerből és a termodinamikai állapotegyenletből álló kapcsolt matematikai modell algoritmicusan MATLAB környezetben futott, míg a kiértékelés Python környezetben zajlott szintén automatizált módon.

## 2. SZAKIRODALMI ÁTTEKINTÉS/ELŐZMÉNYEK

### 2.1. Szerves Rankine-ciklusok sajátosságai

#### 2.1.1. AZ ORC KÖRFOLYAMAT ELŐNYEI ÉS HÁTRÁNYAI A HAGYOMÁNYOS RANKINE-CIKLUSSEL SZEMBEN

##### 2.1.1.1. Előnyök

Az ORC ciklusok a hagyományos vízgőzös Rankine-körfolyamatokkal ellentétben valamilyen szerves munkaközeget vagy egyéb energiahasznosításra megfelelő munkaközeget, például hűtőközeget, szénhidrogént, szilikon olajat, pentánt vagy ammóniát alkalmaznak. A két körfolyamatban megvalósuló részfolyamatok, azonban lényegében azonosak egymással.

Amíg hagyományos Rankine-körfolyamat esetén adott kondenzátor üzemi nyomás mellett a turbinában létrejövő csepperózió elkerüléséhez túlhevítés szükséges, vagyis a hőmérséklet jellemzően meghaladja a 450 °C-ot, addig a tipikus ORC alkalmazásokban ez a probléma pusztán a munkaközeg megfelelő kiválasztásával elkerülhető, így a ciklus során a munkaközeg hőmérséklete nem haladhatja meg a 300-350 °C-ot. A mérsékelt hőmérséklet szintek kisebb hőterhelést jelentenek az erőművi berendezések számára, vagyis azokat nem szükséges nagy teherbírású, drága anyagokból legyártani, ezáltal az ORC technológiára épülő energiatermelő létesítmény beruházási költségei lejjebb szoríthatók.

Szerves Rankine-körfolyamatok esetén az expanzió során létrejövő fajtérfogat változás sokkal kisebb a klasszikus hőerőművi esethez képest, ezért maximum 1-2 fokozatú expandereket használnak. Az expanderben történő alacsonyabb hőésés kisebb fordulatszámot eredményez, így a lapátozatra vagy a járókerékre jutó igénybevétel kisebb, továbbá a kisebb fordulatszám a generátor közvetlen meghajtásának lehetőségét kínálja fel. Az ORC rendszerekben 30 bar körüli maximális nyomás jelenik meg, és mivel az alkalmazott munkaközegek fajtérfogata az elgőzöltetés során kevésbé változik, mint a vízgőzé, ezért gőzdob kialakítására sincs szükség. Újrahevítést, megcsapolást nem célszerű alkalmazni, továbbá az előmelegítést, elgőzöltetést, túlhevítést egyetlen hőcserélővel valósítják meg, mert a technológia által alkalmazott munkaközegek hőtágulása lényegesen kisebb, mint a vízé. Az ORC erőmű kondenzátora légkörinél nagyobb nyomáson üzemel, hogy tömítések nélkül legyen elkerülhető a környezeti levegő betörése. [6]

A rendszerben megjelenő kisebb termomechanikai feszültségek, kompakt expander és hőcserélő kialakítás egyszerűbb és olcsóbb konstrukciók alkalmazását teszi lehetővé, amely nagy előnye az ORC körfolyamatoknak.

### 2.1.1.2. Hátrányok

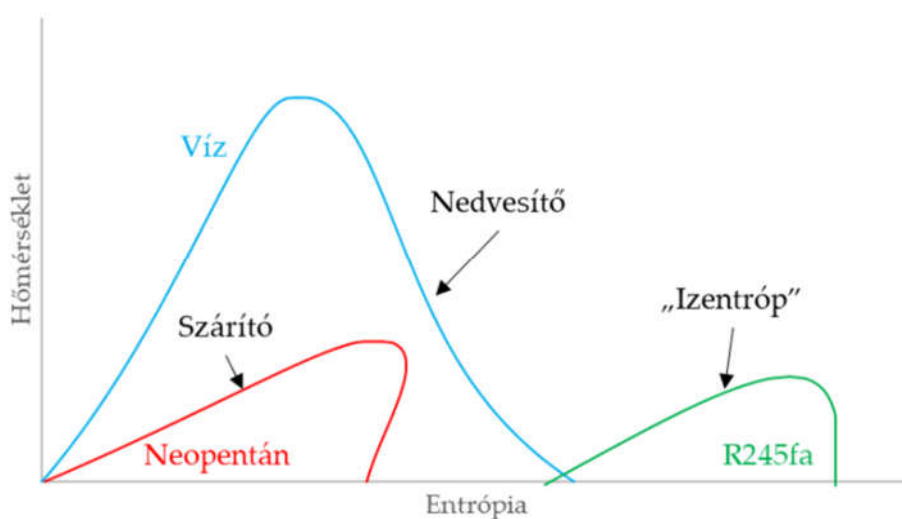
A szerves vegyületekkel ellentétben a víz, mint munkaközeg viselkedése nagyon jól ismert a mérnöki gyakorlatban. A vízgőzös rendszerek üzemeltetése terén évszázados tapasztalat áll rendelkezésre, míg az első kereskedelmi forgalomban kapható ORC-k a 80-as években jelentek meg. [6]

Az ORC körfolyamatot jellemző alacsonyabb hőmérsékletszintek miatt a körfolyamati hatásfok jelentősen alacsonyabb, mint a hagyományos Rankine-ciklusok esetén. Továbbá a szivattyúzásból, és az egyéb segédberendezések működtetéséből adódó önfogyasztás az erőmű névleges teljesítményéhez képest jelentősen magasabb lehet, amely a nettó hatásfokot tovább ronthatja. Az ORC erőművek esetén a hőforrás hőteljesítménye korlátot szab a turbógenerátor gépcsoporttal elérhető villamos teljesítmény számára, ezért a hagyományos erőművekhez képest kisebb teljesítményszinteken válaszíthatóak meg ezek a létesítmények.

A víz széleskörben elérhető, környezetbarát, nem gyúlékony, nem mérgező, kémiailag stabil anyag. Az előbbi szempontokat mind külön kell vizsgálni az ORC munkaközegek esetén, ami összetetté teszi az egyes anyagok értékelését.

### 2.1.2. MUNKAKÖZEGEK OSZTÁLYOZÁSA ÉS TECHNOLÓGIAI KAPCSOLÁSOK

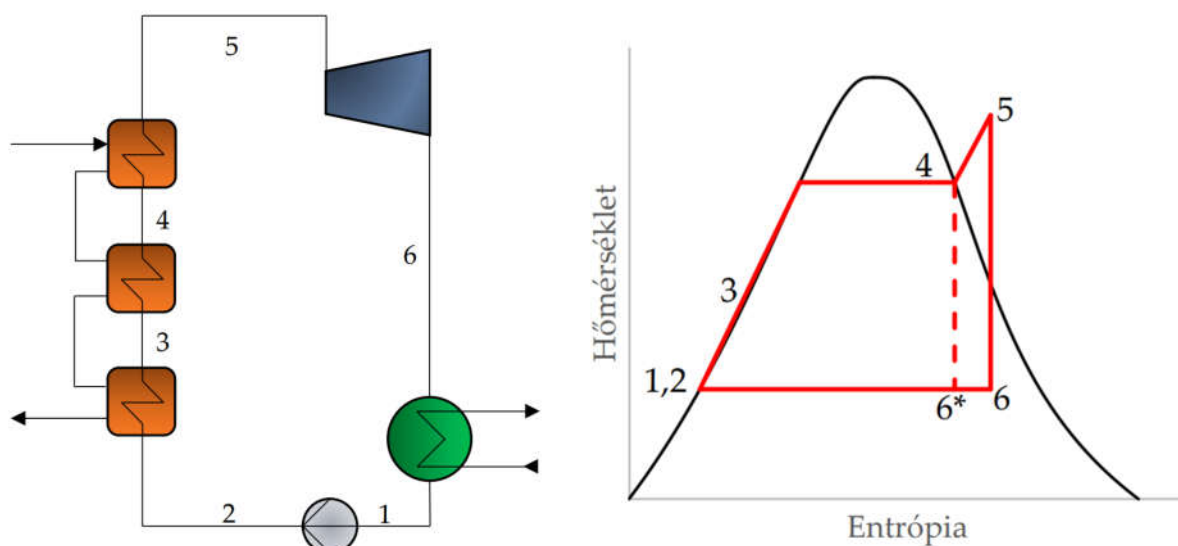
A szerves munkaközegek a hagyományos osztályozás szerint alapvetően három kategóriába sorolhatók a T-s diagramon felvett telítési görbéjük gőzoldali meredeksége alapján [4]. A 2-1. ábra szemlélteti az egyes kategóriákat. A jobb láthatóság érdekében a görbék értékei újra lettek skálázva az entrópia tengely mentén.



2-1. ábra: Nedvesítő (víz), szárító (neopentán) és „izentrop” (R245fa) közegek hőmérséklet-entrópia diagramja [6]

Nedvesítő kategóriába sorolható az adott közeg, ha a gőzoldali telítési görbe minden pontjának meredeksége negatív ( $dT/ds < 0$ ). Ekkor a telített száraz gőz állapotból indított izentrópikus expanzió mindig a kétfázisú nedves mezőben fog véget érni. Ezzel szemben a szárító közegek gőzoldali telítési görbéjének meredeksége a kritikus pont alatti tartomány kivételével pozitív ( $dT/ds > 0$ ). A kritikus ponttól indulva a telítési görbe meredeksége egy  $ds/dT=0$  globális szélsőértékig (entrópiamaximumig) tartó szakaszon negatív. Ha a kritikus pont közelében lévő negatív meredekségű szakaszt leszámítva a telítési görbe függőleges, azaz végtelen meredekségű ( $dT/ds \rightarrow \infty$ ) a munkaközeg izentrópikusnak nevezhető.

A nedves munkaközeg alkalmazó ORC-ben a következő folyamatok játszódnak le. A telített folyadék állapotban (1) lévő munkaközeg a szivattyú komprimálja a megfelelő nyomásra (2). Ezután a telített folyadék állapot (3) eléréséig a közeg az előmelegítő hőcserélőben vesz fel hőt, majd telített gőz állapotba (4) jut az elgőzöltetőben. Végül a (6\*) állapotban jelentkező csepperózió elkerülése miatt a túlhevítőben további hőt közlünk a munkaközeggel, hogy túlhevített állapotból (5) tudjon a kondenzátor üzemi nyomásának megfelelő állapotig (6) expandálni a turbinában. A nedves munkaközegekhez tartozó körfolyamat T-s diagramját és a szükséges berendezések kapcsolási rajzát a 2-2. ábra mutatja. [5, 6]

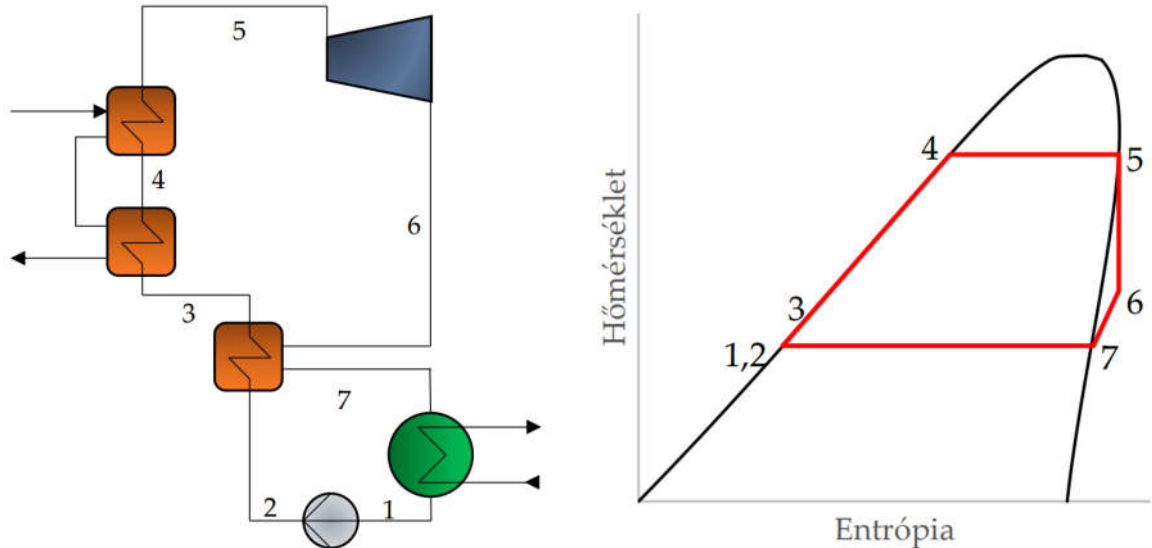


2-2. ábra: Nedves munkaközeg alkalmazó ORC technológia kapcsolási rajza (bal) és T-s diagramja (jobb) [5]

Amennyiben az ORC munkaközeg száraz, úgy az expanzió a túlhevített gőz tartományban (6) végződik, ezáltal a lapáteriáció jelensége nem lép fel az expanderben, emiatt nincs szükség túlhevítőre. A megoldás hátránya, hogy ekkor növekszik a kondenzátorban elvonandó hő mennyisége. A kondenzátor hőterhelésének csökkentése érdekében rekuperatív hőcserélő (6, 7) beépítése szükséges. A szárító munkaközegekhez

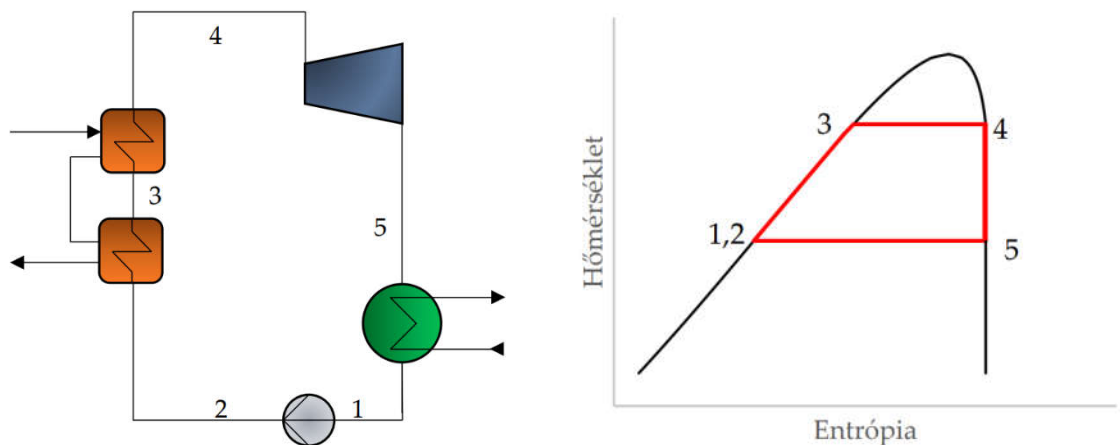


tartozó körfolyamat T-s diagramját és a szükséges berendezések kapcsolási rajzát a 2-3. ábra mutatja. [5, 6]



2-3. ábra: Szárító munkaközeget alkalmazó ORC technológia kapcsolási rajza (bal) és T-s diagramja (jobb) [5]

Bár ideális izentróp munkaközeg nem létezik, kijelenthető, hogy minden izentrópnak minősített anyagnak a T-s diagramon fordított S alakú gőzoldali telítési görbéje van a végtelen meredekségű helyett. Izentróp közeg választása esetén az expanzió kezdő- (4) és végpontja (5) szintén telített gőz állapotban van. Így kiküszöbölhető a túlhevítő és rekuperátor fűtőfelületek beépítése, amely költségmegtakarítást és egyszerűbb konstrukciót eredményez. Az ORC körfolyamatok tervezése során tehát törekednünk kell arra, hogy az izentróp jelleggel rendelkező munkaközegek közül válasszunk. Az izentróp munkaközegekhez tartozó körfolyamat T-s diagramját és a szükséges berendezések kapcsolási rajzát a 2-4. ábra mutatja. [5, 6]



2-4. ábra: Izentróp munkaközeget alkalmazó ORC technológia kapcsolási rajza (bal) és T-s diagramja (jobb) [5]

### 2.1.3. MUNKAKÖZEG VÁLASZTÁS SZEMPONTJAI, AZ IDEÁLIS ORC MUNKAKÖZEG JELLEMZŐI

Szerves Rankine-ciklusok illesztésekor az első és legfontosabb korlátot a rendelkezésre álló hőforrás és hőnyelő mennyiségi (hőáram) és minőségi (a forrás/nyelő hőmérséklete) paraméterei adják. Ahhoz, hogy az erőművi berendezések, mint a szivattyú, a hőcserélő, illetve az expander adott körülmények között hatékonyan és biztonságosan tudjanak működni a választott munkaközegnek megfelelő termofizikai és transzport anyagi jellemzőkkel, továbbá kedvező környezetvédelmi, kémiai, valamint gazdasági tulajdonságokkal kell rendelkeznie. [2, 7]

#### 2.1.3.1. Vizsgálandó termofizikai paraméterek

##### 1. Forrásponti hőmérséklet

Minél magasabb a szerves fluidum forráspontja, annál magasabb lehet a körfolyamat során a hőbevezetés átlaghőmérséklete, ezáltal pedig az elérhető hatásfok. [8]

##### 2. Kritikus nyomás és hőmérséklet

A kritikus hőmérséklet határozza meg a körfolyamat alapvető konfigurációját. Ha a hőforrás hőmérséklete az adott anyagra jellemző kritikus érték közelében van, akkor érdemes kerülni ezt a munkaközegét, mivel a transzkritikus régióban az anyagok sűrűsége, fajlagos hőkapacitása hirtelen változik széles határok között, ami a megbízható működés szempontjából hátrányos tulajdonság [10]. Ha mégis ilyen közeggel valósul meg a körfolyamat, érdemes alacsonyabb nyomásszinten dolgozni, ami ugyan csökkenti a körfolyamat hatásfokát, viszont stabil működést eredményez. Szubkritikus ORC esetén magas kritikus hőmérsékletű munkaközeggel gyakran érhető el jó hatásfok. [9]

##### 3. Fagyponthőmérséklet

A biztonságos és megbízható üzemelés szempontjából nagyon fontos, hogy a létesítmény alacsony hőmérsékletű pontjain, tipikusan a kondenzátorban ne fagyjon meg az áramló munkaközeg. [9]

##### 4. Párolgáshő

A nagy párolgáshő biztosítja, hogy a hő nagy része a fázisváltás során legyen közölve a munkaközeggel. Ez kisebb hőcserélő felületeket eredményez a forrás közben tapasztalható magas hőátadási tényezőnek köszönhetően, továbbá csökkenti a munkaközeg szükséges mennyiségét is. [11]

##### 5. Fajlagos hőkapacitás

A folyadék fázisbeli kisebb fajlagos hőkapacitás közel függőleges folyadékoldali telítési görbét eredményez, amely tulajdonság növelheti a körfolyamati hatásfokot. Ha a gőzfázist nagyobb fajlagos hőkapacitás jellemzi, akkor nagyobb hőesés érhető el a turbinán, így nagyobb expanziós munka nyerhető ki a folyamatból. [12]

##### 6. Sűrűség

Nagy sűrűségű munkaközegek esetén kompaktabb berendezések adódnak, valamint adott térfogatáram mellett nő a tömegáram. [15]

### **7. Kondenzációs nyomás**

Ahhoz, hogy a kondenzátor egyszerű konstrukcióval kialakítható legyen a kondenzációs nyomásnak meg kell haladnia a légköri értéket. Így a tömítetlenségekből származó levegőbetörés mindenképp elkerülhető. Ha a kondenzációs nyomáshoz tartozó telítési hőmérséklet nem haladja meg a környezet hőmérsékletét, akkor az adott munkaközeg használatra alkalmatlan az adott körülmények között. [15]

#### *2.1.3.2. Vizsgálandó transzport anyagjellemzők*

##### **1. Viskozitás**

Az önfogyasztás és a súrlódás mérséklése, illetve a hőcserélőben történő hőátadás fokozása érdekében a munkaközegnek kis viszkozitásúnak kell lennie. [13]

##### **2. Hővezetési tényező**

A magas hővezetési tényező jó hőcserét biztosít a hőforrás vagy hőnyelő és a munkaközeg között. [14]

#### *2.1.3.3. Vizsgálandó környezetvédelmi jellemzők*

##### **1. Ózon bontó potenciál (ODP – Ozone depletion potential)**

A nem nulla ODP-vel rendelkező anyagokat a jövőben nem lehet alkalmazni az iparban. Erre azért van szükség, hogy egy esetleges üzemzavari állapot során a légkörbe jutó gáz ne roncsolja a bolygó UV sugárzás ellen védő ózonrétegét. [15]

##### **2. Globális felmelegedési potenciál (GWP – Global warming potential)**

Csak az alacsony GWP-vel rendelkező anyagok alkalmazása engedélyezett, mivel az üvegházhatású gázok légkörbe jutása így akadályozható meg. [15]

#### *2.1.3.4. Vizsgálandó kémiai jellemzők*

##### **1. Éghetőség**

Általában a biztonságos üzemeltetés érdekében csak nem éghető munkaközegek alkalmazása elfogadott [8]. Nem gyakori, de létezhetnek olyan anyagok (elsősorban szénhidrogének), amelyek termodinamikai hatékonysága ellensúlyozza az esetleges biztonsági kockázatokat. A megfelelő tűz- és robbanásvédelmi előírások betartásával éghető munkaközeg alkalmazása esetén is biztonságosan üzemeltethető a létesítmény.

##### **2. Toxicitás**

A létesítmény környezetében lévő talaj, ivóvíz készletek és élővilág védelme miatt mérgező munkaközeg alkalmazása nem lehetséges. [9]

##### **3. Moláris tömeg**

A nagyobb moláris tömeggel rendelkező munkaközeg valószínűleg nagyobb határfokkal működő expandert eredményez. A 90 kg/kmol alatti moláris tömegű vegyületek a nagy kiáramlási sebességekből adódó kilépési veszteségek csökkentése miatt többfokozatú expandert igényelnek. [16]

#### **4. Stabilitás**

A körfolyamat maximális hőmérsékletének nemcsak a hőforrás hőmérséklete, illetve a hőcserélőre jellemző hőfokrás szab határt, hanem a szerves vegyület degradációs hőmérséklete is. [15]

#### **5. Korrozivitás**

A munkaközegnek nem lehet korrozív hatása az azt körülvevő szerkezeti anyagokra. [8]

### *2.1.3.5. Vizsgálandó gazdasági jellemzők*

#### **1. Elérhetőség**

A gyakorlatban kiemelt jelentősége van, hogy egy adott anyag mennyire elérhető kereskedelmi forgalomban. [8]

#### **2. Költség**

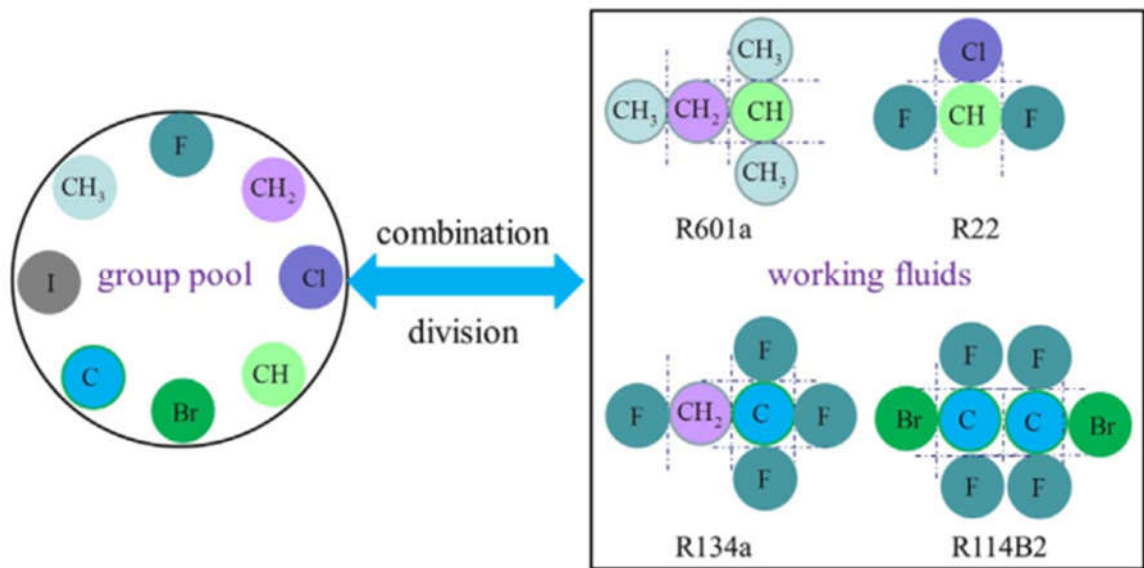
A megvalósított létesítmény gazdasági teljesítményét befolyásolja a választott munkaközeg ára. [15]

### *2.2. A csoport-járulék módszer bemutatása*

A csoport-járulék módszer (GCM – Group Contribution Method) egy prediktív modell, amely azon a feltételezésen alapszik, hogy egy vegyület tulajdonságai szerkezetfüggő paraméterek alapján számíthatóak. A GCM általában három részből tevődik össze, mégpedig a csoportbontásból, a csoport hozzájárulását leíró összefüggés kísérleti úton való meghatározásából, valamint a hozzájárulási érték kalkulációjából.

A becsülni kívánt tulajdonság GCM modellezéséhez először részekre kell bontani az adott vegyületet. Egy csoport állhat atomokból, kémiai kötésekből vagy funkciós csoportokból. A közelítő képlet, amely kapcsolatot teremt a csoportok előfordulási gyakorisága és az adott fizikai jellemző között éppen ezért a kémiai kötéselmélet alapján kerül meghatározásra. Végül a csoportokhoz tartozó hozzájárulási értékeket kísérleti adatokra alkalmazott regressziós módszerek segítségével számítják ki.

Egy adott tulajdonság úgy számítható, ha csoportonként összeadjuk a molekulában való előfordulási gyakoriság és a csoportra jellemző hozzájárulási érték szorzatát [1]. Szerves vegyületek esetén korlátozott számú csoportból rengeteg féle anyagot lehet létrehozni, ahogy azt a 2-5. ábra is mutatja [2].



2-5. ábra: Adott molekulacsoportokból alkotható munkaközégek [2]

A módszer esetén a csoportok adott tulajdonsághoz való hozzájárulása konstans, függetlenül attól, hogy milyen molekulaszervezetben vizsgáljuk a csoportot. Ebből következik, hogy a molekulaszervezet ismeretében a csoport-járulék módszer hatékonyan tudja becsülni a munkaközégek jellemzőit, ezáltal bemeneti paramétereket szolgáltatva a termodinamikai állapotegyenletek számára. A módszer a termodinamikai, kémiai és transzport tulajdonságokon kívül az anyagok környezetre gyakorolt hatását leíró ODP és GWP értékeket is képes becsülni. [2]

Kutatásunk során a Constantinou és Gani által megalkotott GCM eljárást alkalmaztuk, amelynek különlegessége, hogy az elsőrendű funkcionális csoportokon kívül másodrendű csoportokat is bevezet. Ezzel a csoportok közötti kölcsönhatások jelentette hozzájárulások is figyelembe vehetők, így javítva a becslés pontosságát. [17]

### 2.3. A termodinamikai állapotter leírása

#### 2.3.1. MATEMATIKAI ÉRTELMEZÉS

A termodinamikai állapotteret kétdimenziós, potenciális vagy más szóval konzervatív mezőként szokás értelmezni, amelyben teljesül az útfüggetlenség. Általános esetben legyen az állapotteret leíró két változó „x” és „y”, a vektortérhez tartozó potenciálfüggvény pedig „z(x; y)” [21]. Ekkor a következő összefüggések igazak:

$$\vec{r} = (x \quad y)$$

$$\nabla z(x; y) = \begin{pmatrix} \left. \frac{\partial z}{\partial x} \right|_y \\ \left. \frac{\partial z}{\partial y} \right|_x \end{pmatrix}$$

$$\nabla z(\vec{r}) = \frac{dz(\vec{r})}{d\vec{r}} \rightarrow dz(\vec{r}) = \nabla z(\vec{r}) \cdot d\vec{r}$$

A potenciálfüggvény megváltozása egzakt differenciál alakban felírva a következő:

$$dz(x; y) = \left. \frac{\partial z}{\partial x} \right|_y dx + \left. \frac{\partial z}{\partial y} \right|_x dy = f(x; y)dx + g(x; y)dy$$

A Young-Schwartz tétel alapján, ha az alábbi egyenlőség teljesül, akkor  $\nabla z(x; y)$  teljes differenciál.

$$\left. \frac{\partial f}{\partial y} \right|_x = \left. \frac{\partial g}{\partial x} \right|_y$$

A potenciálfüggvény értékét  $(x; y)$  pontban valamilyen szabadon választott referencia ponttól vett integrálással határozhatjuk meg.

$$z(\vec{r}) = z_0 + \int_{\vec{r}_0}^{\vec{r}} \nabla z(\vec{r}) \cdot d\vec{r}$$

Továbbá az útfüggetlenség miatt teljesül, hogy a potenciálfüggvény két pont közötti tetszőleges  $\Gamma$  görbén vett integrálja egyenlő a potenciálfüggvény vég- és kezdőpontban vett értékeinek különbségével.

$$\int_{\Gamma} \nabla z(\vec{r}) \cdot d\vec{r} = \int_{\vec{r}_1}^{\vec{r}_2} \nabla z(\vec{r}) \cdot d\vec{r} = z(\vec{r}_2) - z(\vec{r}_1)$$

### 2.3.2. TERMODINAMIKAI POTENCIÁLFÜGGVÉNYEK

Az entrópia a termodinamikai állapottér egy konkáv potenciálfüggvénye. A potenciálfüggvény létezése által teremtett konzisztencia lehetővé teszi, hogy a fenti összefüggések, valamint a termikus állapotegyenletek segítségével kalorikus információt kapjunk az anyagról. A termodinamikai potenciálok matematikai értelemben függvények, amelyek változói állapotváltozók, sőt maguk a potenciálok is állapotváltozók. Ha a termodinamikai rendszer leírásához energiakonjugált állapotjelzőpárt (T-s és p-v) használunk, akkor összesen négy ilyen potenciált tudunk definiálni. A következőkben azt a matematikai formalizmust részletezem a 2.3.1 fejezet alapján, melynek segítségével a keresett állapotváltozók számítása, valamint az állapotterek közötti áttérés válik lehetővé. [21]

### 2.3.2.1. Fajlagos belső energia

A fajlagos belső energia megváltozása a termodinamika I. főtétele alapján:

$$du = Tds - pdv \quad (1)$$

Vagyis a fajlagos belső energia annak az állapotternek potenciálja, amely a fajlagos entrópia, és fajtérfogat változókkal van leírva.

$$u = u(s; v)$$

A fajlagos belső energia egzakt differenciál alakban:

$$du = \left. \frac{\partial u}{\partial s} \right|_v ds + \left. \frac{\partial u}{\partial v} \right|_s dv \quad (2)$$

(1) és (2) alapján adódnak az alábbiak:

$$\left. \frac{\partial u}{\partial s} \right|_v = T(s; v) \quad (3)$$

$$\left. \frac{\partial u}{\partial v} \right|_s = -p(s; v) \quad (4)$$

Az általános matematikai értelmezés analógiájára a következők igazak:

$$z(x; y) \rightarrow u(s; v)$$

$$\left. \frac{\partial z}{\partial x} \right|_y = f(x; y) \rightarrow \left. \frac{\partial u}{\partial s} \right|_v = T(s; v)$$

$$\left. \frac{\partial z}{\partial y} \right|_x = g(x; y) \rightarrow \left. \frac{\partial u}{\partial v} \right|_s = -p(s; v)$$

Ha a Young-Schwartz tételben szereplő egyenlőséget analóg módon leképezzük a fajlagos belső energia esetére, akkor egy Maxwell relációt kapunk (5), amelyet később alkalmazni tudunk az állapotterek közötti áttérésre. Így egyes kifejezések a termikus állapotegyenletek segítségével kezelhetővé válnak. [21]

$$\left. \frac{\partial T}{\partial v} \right|_s = - \left. \frac{\partial p}{\partial s} \right|_v \quad (5)$$

### 2.3.2.2. Fajlagos entalpia

A fajlagos entalpia definíció szerint:

$$h = u + pv$$

A fajlagos entalpia megváltozása:

$$dh = Tds + vdp \quad (6)$$

Tehát a fajlagos entalpia annak az állapotternek potenciálja, amely a fajlagos entrópia és nyomás változókkal van leírva.

$$h = h(s; p)$$

A fajlagos entalpia egzakt differenciál alakban:

$$dh = \left. \frac{\partial h}{\partial s} \right|_p ds + \left. \frac{\partial h}{\partial p} \right|_s dp \quad (7)$$

(6) és (7) alapján:

$$\left. \frac{\partial h}{\partial s} \right|_p = T(s; p) \quad (8)$$

$$\left. \frac{\partial h}{\partial p} \right|_s = v(s; p) \quad (9)$$

A fajlagos entalpiából, mint potenciálfüggvényből levezethető Maxwell reláció az alábbi: [21]

$$\left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_s = - \left. \frac{\partial v}{\partial s} \right|_p \quad (10)$$

### 2.3.2.3. Fajlagos szabadenergia

A fajlagos szabadenergia definíció szerint:

$$f = u - Ts$$

A fajlagos szabadenergia megváltozása:

$$df = -sdT - pdv \quad (11)$$

Tehát a fajlagos szabadenergia annak az állapottérnek potenciálja, amely a hőmérséklet és fajtérfogat változókkal van leírva.

$$f = f(T; v)$$

A fajlagos szabadenergia egzakt differenciál alakban:

$$df = \left. \frac{\partial f}{\partial T} \right|_v dT + \left. \frac{\partial f}{\partial v} \right|_T dv \quad (12)$$

(11) és (12) alapján:

$$\left. \frac{\partial f}{\partial T} \right|_v = -s(T; v) \quad (13)$$

$$\left. \frac{\partial f}{\partial v} \right|_T = -p(T; v) \quad (14)$$

A fajlagos szabadenergiából, mint potenciálfüggvényből levezethető Maxwell reláció az alábbi: [21]

$$\left. \frac{\partial s}{\partial v} \right|_T = \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_v \quad (15)$$

### 2.3.2.4. Fajlagos szabadentalpia

A fajlagos szabadentalpia definíció szerint:

$$g = h - Ts$$

A fajlagos szabadentalpia megváltozása:

$$dg = -sdT + vdp \quad (16)$$

Tehát a fajlagos szabadentalpia annak az állapottérnek potenciálja, amely a hőmérséklet és nyomás változókkal van leírva.

$$g = g(T; p)$$

A fajlagos szabadentalpia egzakt differenciál alakban:



$$dg = \left. \frac{\partial g}{\partial T} \right|_p dT + \left. \frac{\partial g}{\partial p} \right|_T dp \quad (17)$$

(16) és (17) alapján:

$$\left. \frac{\partial g}{\partial T} \right|_p = -s(T; p) \quad (18)$$

$$\left. \frac{\partial g}{\partial p} \right|_T = v(T; p) \quad (19)$$

A fajlagos szabadentalpiából, mint potenciálfüggvényből levezethető Maxwell reláció az alábbi: [21]

$$-\left. \frac{\partial s}{\partial p} \right|_T = \left. \frac{\partial v}{\partial T} \right|_p \quad (20)$$

### 2.3.3. POTENCIÁLOK SZÁMÍTÁSA ISMERT TERMIKUS ÉS RÉSZLEGESEN ISMERT KALORIKUS JELLEMZŐK ALAPJÁN

Munkánk során a fajlagos belső energia, a fajlagos entalpia, valamint a fajlagos entropia megváltozását határoztuk meg a vizsgált állapotterész egyes pontjai között. Az állapotter leírásakor érdemes ügyelni arra, hogy két olyan mennyiséget definiáljunk változóként, amelyek könnyen mérhetőek vagy származtathatóak, továbbá az egész állapotteret egyértelműen jellemzik. Kézenfekvő lenne a hőmérsékletet és a nyomást definiálni változóként, mert mindkét mennyiség egyszerűen mérhető, azonban a vegyszázisú mezőben ez nem nyújtana egyértelmű jellemzést. Az előbbi megfontolásokat szem előtt tartva a fejezetben tárgyalt levezetések esetén az állapothatározókat a hőmérséklet és a fajtérfogat függvényeként vettem fel. A következőkben bemutatom hogyan számítható a fajlagos belső energia, a fajlagos entalpia, valamint a fajlagos entropia, ha egy termikus állapotegyenlet által ismert a nyomás fajtérfogat és hőmérséklet általi függése ( $p(T; v)$ ), illetve ismerjük egy izochoron a fajlagos hőkapacitás hőmérsékletfüggését ( $c_{v0}(T)$ ). [21]

#### 2.3.3.1. A fajlagos belső energia számítása

Célunk meghatározni a fajlagos belső energiát a hőmérséklet és a fajtérfogat függvényében. Ehhez először írjuk fel az  $u(T; v)$  függvényt egzakt differenciál alakban.

$$du = \left. \frac{\partial u}{\partial T} \right|_v dT + \left. \frac{\partial u}{\partial v} \right|_T dv \quad (21)$$

A (21) kifejezés első parciális differenciál tagja definíció szerint maga az izochor fajhő.

$$c_v = \left. \frac{\partial u}{\partial T} \right|_v$$

A (21) egyenlet második parciális kifejezését közvetlenül nem tudjuk átalakítani a 2.3.2 fejezetben található összefüggések segítségével úgy, hogy az a termikus állapot-egyenlettel már kezelhető legyen, ezért a fajlagos belső energiát más változók szerint kell felírunk. Térjünk át abba az állapotterbe, ahol a fajlagos belső energia potenciál-függvény, továbbá értelmezzük a fajlagos belső energiát összetett függvényként az alábbi módon:

$$u(T; v) = u(s(T; v); v) \quad (22)$$

A parciális differenciálást elvégezve:

$$\left. \frac{\partial u}{\partial v} \right|_T = \left. \frac{\partial u}{\partial s} \right|_v \left. \frac{\partial s}{\partial v} \right|_T + \left. \frac{\partial u}{\partial v} \right|_s \quad (23)$$

A (3), (15) és (4) összefüggések segítségével az alábbi egyenlet adódik:

$$\left. \frac{\partial u}{\partial v} \right|_T = T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_v - p \quad (24)$$

A fajlagos belső energia megváltozása a fentiek szerint tehát:

$$du = c_v(T; v)dT + \left( T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_v - p(T; v) \right) dv \quad (25)$$

A fajlagos belső energiát a hőmérséklet és a fajtérfogat függvényeként a következő integrál alak ír le általánosan. A hőmérséklet függő rész leírásához elegendő egy izochoron ismerni a fajlagos hőkapacitásfüggvényt. Az első konstans tag határozatlanná teszi a kifejezést, pontosabban ez a konstans az integrálás alsó határától függ. Az integrálás alsó határa tetszőlegesen megválasztható, referenciapontként felvehető.

$$u(T; v) = u_0(T_0; v_0) + \int_{T_0}^T c_{v_0}(\tilde{T})d\tilde{T} + \int_{v_0}^v T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_{\tilde{v}} - p(T; \tilde{v})d\tilde{v} \quad (26)$$

A GCM módszer nem alkalmas az adott anyag fajlagos hőkapacitásfüggvényének közvetlen meghatározására, kizárólag az ideális gáz állapothoz tartozó fajlagos hőkapacitást tudja becsülni. Az ideális gáz közelítés csak nagyon alacsony nyomások, és nagyon nagy fajtérfogatok esetén elfogadható [22]. Ha a fajtérfogat tart a végtelenbe, akkor a fajlagos hőkapacitás határértéke az ideális gáz állapothoz tartozó fajlagos hőkapacitás [21]. Az ideális gáz állapothoz tartozó fajlagos hőkapacitásfüggvény számításához a GCM módszert is lehet alkalmazni, azonban mi a becslés pontosságának javítása érdekében inkább egy ötödfokú polinomiális közelítést alkalmaztunk a fajhőviszonyra a hőkapacitásfüggvény meghatározásához. [19]

$$\lim_{v \rightarrow \infty} c_v(T) = c_{v_{id}}(T) \quad (27)$$

Megjegyzésként hozzáfűzném, hogy az egyatomos gázok, vagyis a nemesgázok (Ar, He, Kr, Xe, Ne) fajlagos hőkapacitása független a hőmérséklettől, ezért ezeket tökéletes gázoknak nevezzük. A kétatomos gázok (pl.: O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>) fajlagos hőkapacitása kisebb mértékben, míg a háromatomos gázok (pl.: CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O) fajlagos hőkapacitása jelentős mértékben függ a hőmérséklettől. Általánosságban elmondható, hogy minél komplexebb a molekula, annál erősebb a fajlagos hőkapacitás hőmérsékletfüggése.

Ideális gáz közelítést alkalmazva, vagyis nagyon nagy fajtérfogatú állapotokat vizsgálva a (26) összefüggés a következőképp módosul:

$$u(T; v)_{EOS_{v \rightarrow \infty}} = u_0(T_0) + \int_{T_0}^T c_{v, id}(\tilde{T}) d\tilde{T} + \int_{\infty}^v T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_{\tilde{v}} - p(T; \tilde{v}) d\tilde{v} \quad (28)$$

A fenti egyenletet a konstans tag figyelmen kívül hagyásával két részre bonthatjuk. A második tag az ideális gáz modell szerint írja le a fajlagos belső energiát, míg a harmadik tag a termikus állapotegyenlet hozzájárulását adja a vizsgált állapothatározóhoz. A harmadik tagot, vagyis az ideális gáz állapottól eltérő viselkedést jellemző tagot az ún. eltérésfüggvényként definiáljuk. A (28) egyenletet az előbbi megfontolások szerint így is felírhatjuk:

$$u(T; v)_{EOS_{v \rightarrow \infty}} = u_0(T_0) + u_{id}(T) + u_{dep}(T; v) \quad (29)$$

Ideális gáz tulajdonságú anyagok belső energiája csak a hőmérséklettől függ.

$$u_{id}(T) = \int_{T_0}^T c_{v, id}(\tilde{T}) d\tilde{T} \quad (30)$$

A fajlagos belső energia eltérésfüggvénye az alábbi:

$$u_{dep}(T; v) = \int_{\infty}^v T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_{\tilde{v}} - p(T; \tilde{v}) d\tilde{v} \quad (31)$$

Az eltérésfüggvényre épülő matematikai konstrukciót a GCM módszeren alapuló számításoknál alkalmaztuk.

### 2.3.3.2. A fajlagos entrópia számítása

Ahhoz, hogy meghatározzuk a fajlagos entrópiát a hőmérséklet és fajtérfogat függvényeként először írjuk fel azt egzakt differenciál alakban.

$$ds = \left. \frac{\partial s}{\partial T} \right|_v dT + \left. \frac{\partial s}{\partial v} \right|_T dv \quad (32)$$

Az első parciális tag átalakításakor induljuk ki abból, hogy izochor esetben a rendszer belső energiája csak a közölt hő miatt változhat meg.

$$du|_v = T ds|_v \rightarrow ds|_v = \frac{du|_v}{T} = \frac{c_v dT}{T} \quad (33)$$

A második parciális tag átalakításához a (15) Maxwell relációt tudjuk alkalmazni, így a fajlagos entrópia megváltozását az alábbi kifejezés írja le.

$$ds = \frac{c_v(T; v)}{T} dT + \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_v dv \quad (34)$$

A fajlagos entrópiát a hőmérséklet és a fajtérfogat függvényeként a következő integrál alak ír le általánosan. A hőmérséklet függő rész leírásához elegendő egy izochoron ismerni a fajlagos hőkapacitásfüggvényt.

$$s(T; v) = s_0(T_0; v_0) + \int_{T_0}^T \frac{c_{v_0}(\tilde{T})}{\tilde{T}} d\tilde{T} + \int_{v_0}^v \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_{\tilde{v}} d\tilde{v} \quad (35)$$

Amennyiben ismét alkalmazni szeretnénk azt a közelítést, hogy a fluidum fajlagos hőkapacitása nagyon nagy fajtérfogatú állapotok esetén egyenlő az ideális gáz állapothoz tartozó fajlagos hőkapacitással a (27) képlet szerint, akkor az alábbi kifejezéshez jutunk.

$$s(T; v)_{EOS_{v \rightarrow \infty}} = s_0(T_0) + \int_{T_0}^T \frac{c_{vid}(\tilde{T})}{\tilde{T}} d\tilde{T} + \int_{\infty}^v \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_{\tilde{v}} d\tilde{v} \quad (36)$$

A fenti képletre alkalmazva az eltérésfüggvényre épülő modellt:

$$s(T; v)_{EOS_{v \rightarrow \infty}} = s_0(T_0) + s_{id}(T; v) + s_{dep}(T; v) \quad (37)$$

Az összefüggés ideális gázra vonatkozó részét az alábbi módon számíthatjuk, ha  $p = RT/v$ .

$$s_{id}(T; v) = \int_{T_0}^T \frac{c_{vid}(\tilde{T})}{\tilde{T}} d\tilde{T} + \int_{\infty}^v \frac{R}{\tilde{v}} d\tilde{v} \quad (38)$$

A fentiek alapján a fajlagos entrópia eltérésfüggvénye a következő:

$$s_{dep}(T; v) = \int_{\infty}^v \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_{\tilde{v}} - \frac{R}{\tilde{v}} d\tilde{v} \quad (39)$$

### 2.3.3.3. A fajlagos entalpia számítása

Mivel a fajlagos entrópia függvény az előző fejezetben levezetésre került, ezért a fajlagos entalpiát a hőmérséklet és fajtérfogat függvényében érdemes a következő módon felírni:

$$h(T; v) = f(T; v) + Ts(T; v) + vp(T; v) \quad (40)$$

Ezzel ekvivalens alak a (13), (14) összefüggések alapján az alábbi:

$$h(T; v) = f(T; v) - T \left. \frac{\partial f}{\partial T} \right|_v - v \left. \frac{\partial f}{\partial v} \right|_T \quad (41)$$

Az entalpiafüggvény három tagja közül csak az  $f(T; v)$  ismeretlen. Írjuk fel a fajlagos szabadenergiát egzakt differenciál alakban:

$$df(T; v) = \left. \frac{\partial f}{\partial T} \right|_v dT + \left. \frac{\partial f}{\partial v} \right|_T dv \quad (42)$$

A (13), (14) képletek alkalmazása után a fajlagos szabadenergia megváltozása:

$$df(T; v) = -s(T; v)dT - p(T; v)dv \quad (43)$$

A fajlagos szabadenergiát az alábbi integrállal lehet meghatározni:

$$f(T; v) = - \int_{T_0}^T s(T; v)d\tilde{T} - \int_{v_0}^v p(T; v)dv \quad (44)$$

Az izochor fajlagos hőkapacitás, és egy termikus állapotegyenlet ismeretében számíthatóvá válik a fajlagos entalpia, ha a fenti összefüggésekben:

$$s(T; v) = s(T; v)_{EOS_{v \rightarrow \infty}}$$

Ahhoz, hogy a fajlagos entalpiát az eltérésfüggvény segítségével felírjuk a következő megfontolásokra van szükség [22]:

$$h = u + pv \rightarrow h_{dep} = u_{dep} + (pv)_{dep} \quad (45)$$

$$(pv)_{dep} = pv - pv_{id} = pv - RT \quad (46)$$

A „Z” reálfaktor bevezetésével az alábbi összefüggések adódnak:

$$Z = \frac{pv}{RT} \quad (47)$$

$$(pv)_{dep} = RT(Z - 1) \quad (48)$$

A reálfaktor megmutatja, hogy a fluidum állapota milyen mértékben tér el az ideális gáz állapottól. A (31) egyenlet alapján a fajlagos entalpia eltérésfüggvénye a következő:

$$h_{dep}(T; v) = \int_{\infty}^v T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_{\tilde{v}} - p(T; \tilde{v}) d\tilde{v} + RT(Z - 1) \quad (49)$$

A fajlagos entalpia az eltérésfüggvénnyel felírva az alábbi:

$$h(T; v) = h_0(T; v) + h_{id}(T) + h_{dep}(T; v) \quad (50)$$

$$h(T; v) = h_0(T; v) + \int_{T_1}^{T_2} c_{p_{id}}(\tilde{T}) d\tilde{T} + \int_{\infty}^v T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_{\tilde{v}} - p(T; \tilde{v}) d\tilde{v} + RT(Z - 1) \quad (51)$$

### 3. ANYAGOK ÁLLAPOTHATÁROZÓINAK BECSLÉSE

#### 3.1. Anyagok fizikai paramétereinek becslése

##### 3.1.1. ALAPFELTEVÉSEK

A kutatás során 69 olyan vegyületet vizsgáltunk, amelyek termofizikai jellemzői kellő részletességgel szerepeltek a RefProp adatbázisban. Ezeket az anyagokat 16 csoportba lehetett besorolni kémiai szerkezetük alapján. Az egyes csoportokba tartozó anyagok darabszámát a mellékletekben található 6-1. táblázat tartalmazza.

A vizsgált anyagok termofizikai jellemzőit molekulaszervezetük alapján a Constantinou és Gani féle csoport-járulék módszerrel határoztuk meg. Az alkalmazott GCM módszer a kritikus paraméterek (hőmérséklet, nyomás, fajtérfogat), a moláris tömeg, a forrásponti hőmérséklet, a fagyáspont, a standard képződési entalpia, a Gibbs-szabad képződési entalpia, a 298 K-hez tartozó párolgáshő, illetve az acentricitás<sup>1</sup> becslésére adott lehetőséget. Ezekon felül az anyagok ideális gáz állapothoz tartozó kalorikus jellemzőit is meghatároztuk, azaz kiszámításra kerültek az izochor és izobár fajlagos hőkapacitások is. Az adiabatikus kitevőt ötödfokú polinommal közelítettük.

Az állapothatározók számításához szükségünk volt az ideális izochor és izobár fajlagos hőkapacitásokra, valamint a termikus állapotegyenletek által megadott  $p(T; v)$  függvényre. Számításainkat 23 különböző állapotegyenlettel végeztük el, amelyek közül a legkomplexebbek is csupán hat bemeneti paramétert igényeltek, vagyis a kritikus nyomást, hőmérsékletet, fajtérfogatot, a moláris tömeget, a forráspontot, továbbá az acentricitást. Ezért csak ezen jellemzők értékeit vettem össze a RefProp adatbázisból [3] kinyerhető adatokkal, és értékeltem ki az összevetésből adódó eredményeket.

##### 3.1.2. MÓDSZERTAN ÉS EREDMÉNYEK

Vizsgált paraméterenként ( $p$ ) minden anyagra képeztem az előjelhelyes ( $E$  - error) és az abszolút hibát ( $AE$  - absolute error) az adatbázisban fellelhető értékekhez ( $r$ ) képest. Az alábbi képletekben az alsó index ( $m$ ) az anyagra utal.

$$E_m = p_m - r_m \quad (52)$$

$$AE_m = |p_m - r_m| \quad (53)$$

A relatív hibát ( $RE$  – relative error) is kiszámítottam százalékos formában, hogy a paraméterek becsléspontossága összehasonlítható legyen. Az előbbi mutatónak szintén meghatároztam az abszolút értékét ( $ARE$  – absolute relative error).

---

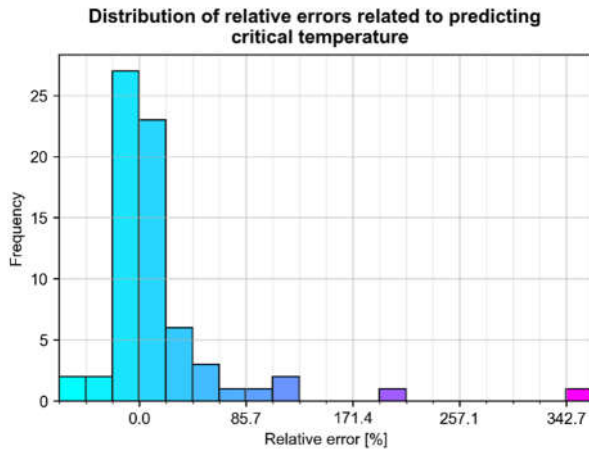
<sup>1</sup> A molekulák gömbszerűségét, szimmetriáját jellemzi [18].

$$RE_m = \frac{(p_m - r_m)}{r_m} \cdot 100 \quad (54)$$

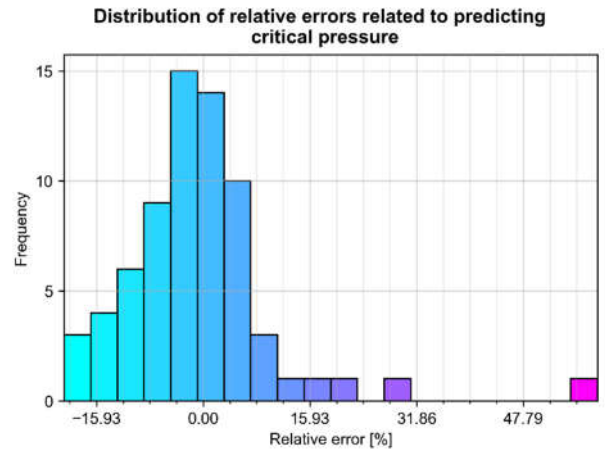
$$ARE_m = \left| \frac{(p_m - r_m)}{r_m} \cdot 100 \right| \quad (55)$$

A relatív hibák gyakoriságainak eloszlását a hat vizsgált jellemző esetén az 3-1. ábra mutatja.

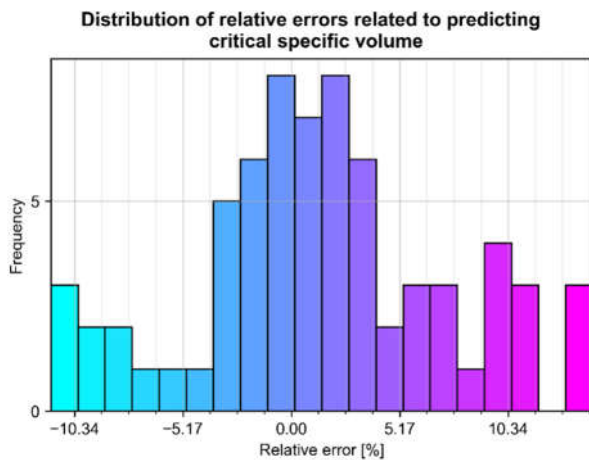
### Kritikus hőmérséklet



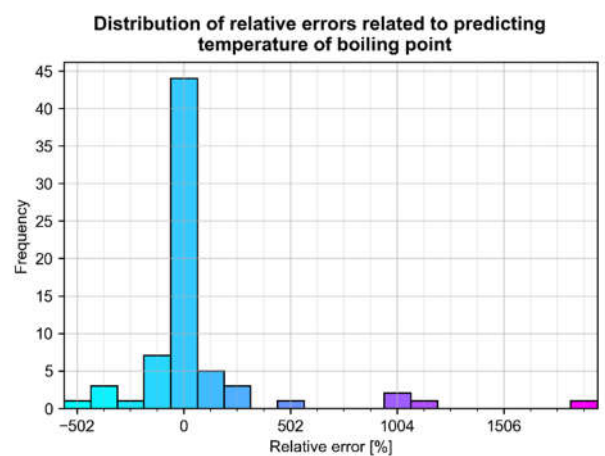
### Kritikus nyomás



### Kritikus fajtérfogat

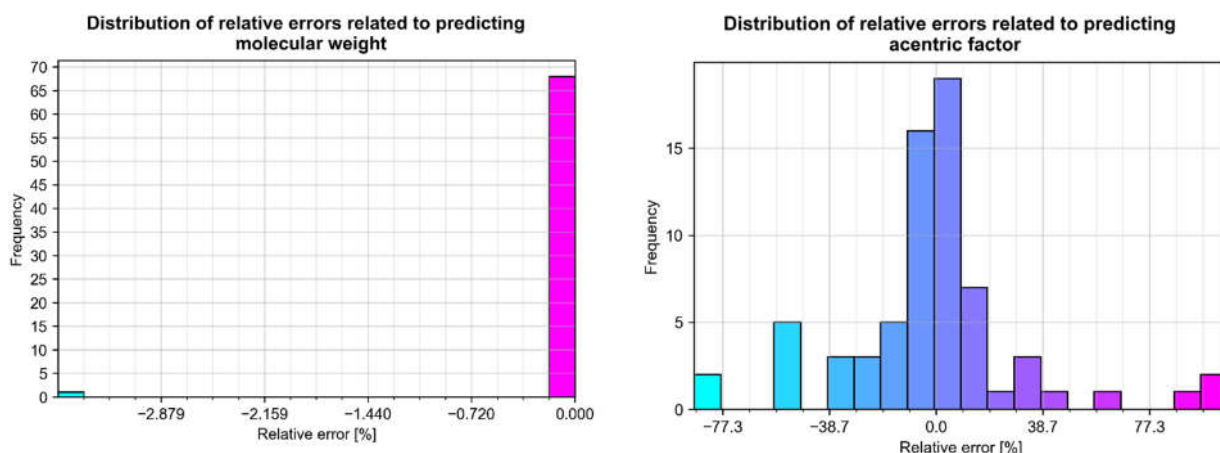


### Forrásponti hőmérséklet



### Moláris tömeg

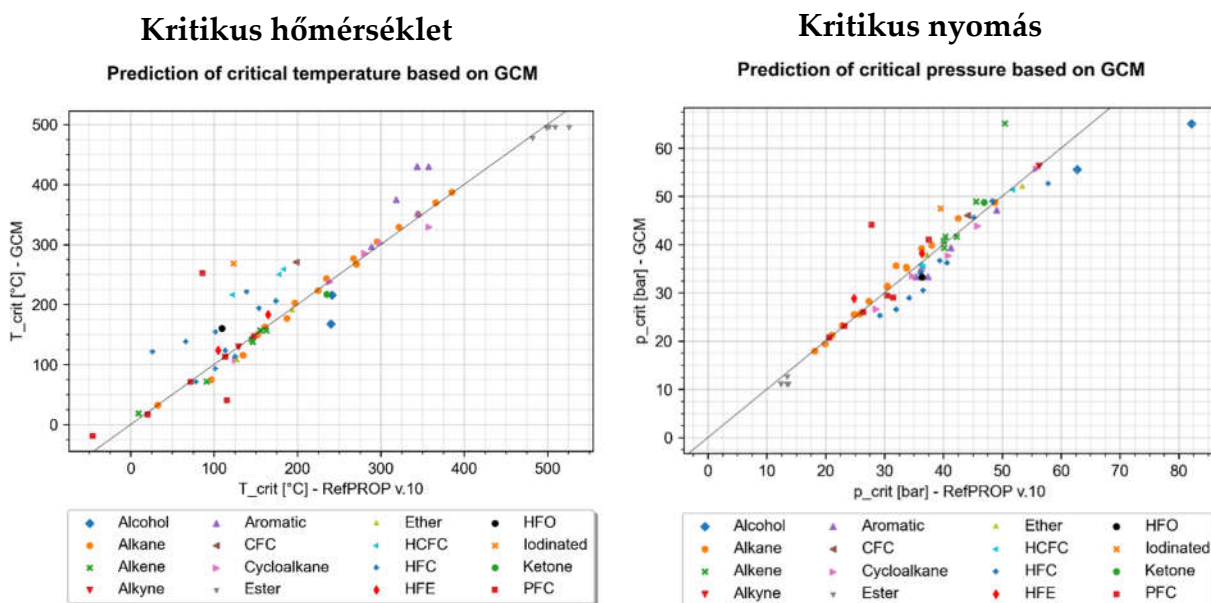
### Acentricitás



3-1. ábra: A vizsgált fizikai jellemzők relatív hibáinak eloszlása

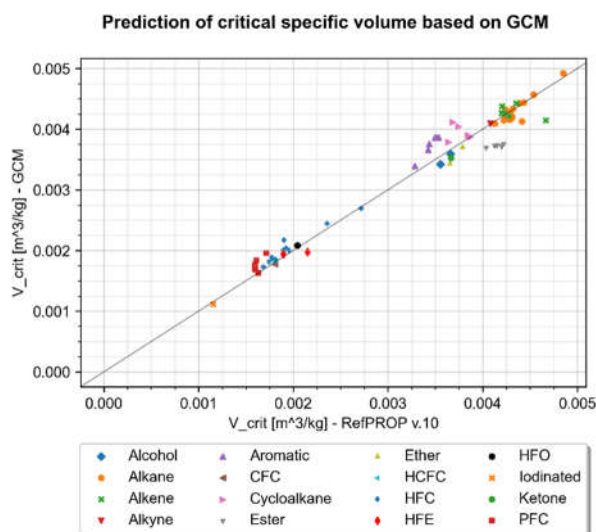
A relatív hiba eloszlásokról mind a hat esetben elmondható, hogy azok 0 körül maximálisak. A forrásponti hőmérséklet relatív hibáit extrém nagy szórás jellemzi, ez nagyrészt annak köszönhető, hogy az acentricitást nem becsülte jól a modell. A két mennyiség pedig szorosan összefügg egymással, mivel a nagyobb acentricitás magasabb forrásponti hőmérsékletet eredményez [18]. A moláris tömeget nem meglepő módon a számítási modell nagyon pontosan becsülte egy esetet kivéve. A kritikus hőmérséklet sajnos a csoport-járulék módszer néhány esetben jelentősen túlbecsülte.

A becslési pontosságot egy olyan diagramban is szemléltettem, amelynek „x” tengelyén az adatbázisból vett érték jelenik meg, az „y” tengelyen pedig a módszer alapján számított. A túlbecsült értékek a 45°-os egyenes felett, míg az alulbecsült értékek az alatt helyezkednek el. A pontok egy-egy anyagra vonatkozó becslést jelenítenek meg, továbbá a diagramokról az is leolvasható, hogy az egyes anyagok a 16 vegyület csoport melyikébe tartoznak (3-2. ábra).

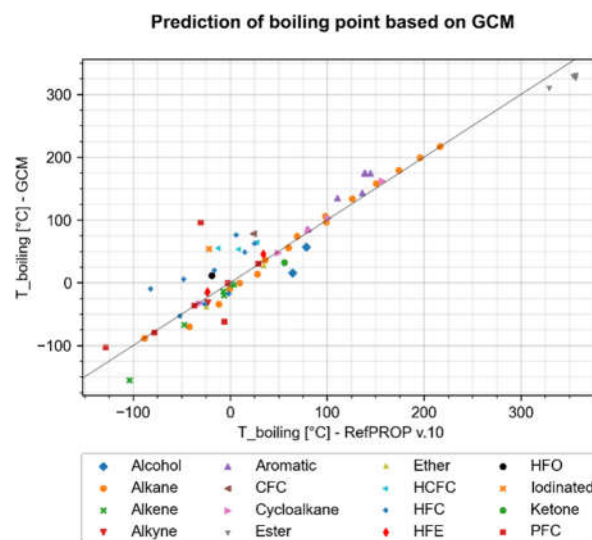




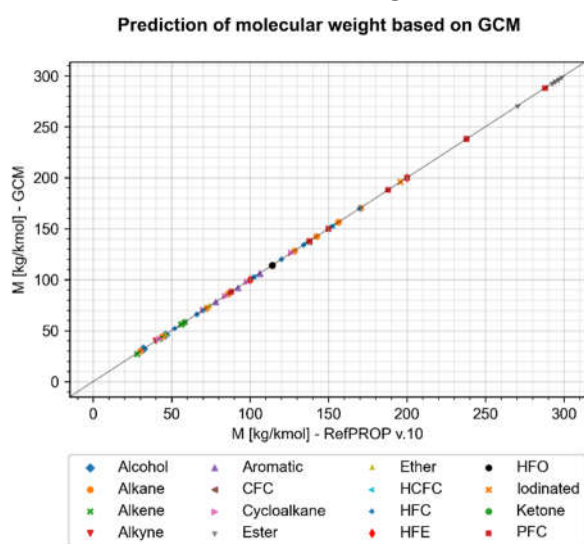
## Kritikus fajtérfogat



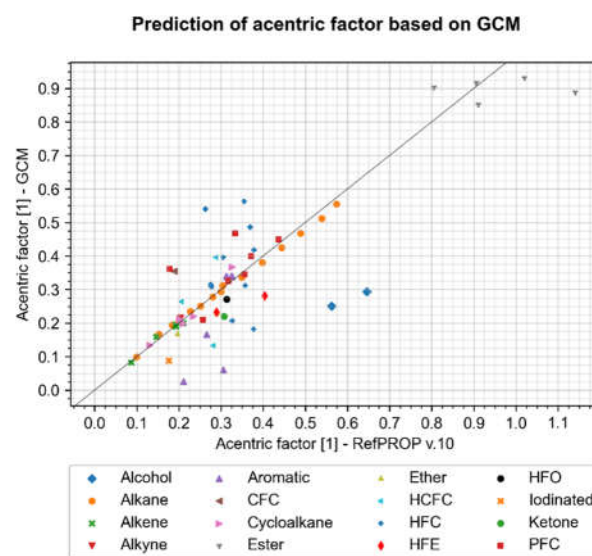
## Forrásponti hőmérséklet



## Moláris tömeg



## Acentricitás



3-2. ábra: A vizsgált jellemzők becslésének pontosságát szemléltető diagramok

Az állapotegyenletek vizsgálata előtt feltételezhető, hogy azon egyenletek, amelyek bemeneti paramétere a forráspont vagy az acentricitás, rosszul fogják becsülni az anyagra vonatkozó  $p(T; v)$  függvényt. A  $p(T; v)$  függvény torz becslése esetén pedig az ebből számított állapothatározó értéke is pontatlan lesz.

### 3.2. Az állapothatározók numerikus számítása

A vizsgált állapotteret az adott anyag hármásponti hőmérsékletéhez tartozó izobár és az anyag kritikus pontjától megfelelően távol lévő izobár közötti túlhevített gőz mező jelentette. Ezt a mezőt nyomás szerint 40 részre, hőmérséklet szerint 50 részre osztottuk., így 2000 pontban került diszkretizálásra a vizsgált tér. Fontos megjegyezni,

hogy a vizsgált termodinamikai állapottér felső határát jelentő izobár kritikus ponttól, és hármasponti vonaltól vett relatív pozíciója minden anyag esetén ugyanaz volt.

A köbös állapotegyenletek mind a 2000 pontban megoldásra kerültek a fajtérfogatra nézve, így numerikusan előállt a  $v(T; p)$  függvény is. A vizsgálat tárgyát képező állapotegyenletek általános alakja az alábbi:

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{\theta(v - \eta)}{(v - b)(v^2 + \delta v + \varepsilon)} \quad (56)$$

A fenti egyenletben a  $\theta$ ,  $b$ ,  $\eta$ ,  $\delta$  paraméterek az adott állapotegyenlettől függően lehetnek függvények vagy felvehetnek konstans, valamint 0 értéket. [20]

Az állapothatározók számításakor alapvetően a 2.3.3 fejezetben bemutatott összefüggésekből indultunk ki. Mivel csak az ideális gáz hőmérséklet függő izochor és izobár fajlagos hőkapacitásának meghatározására volt lehetőségünk, ezért az eltérésfüggvénnyel felírt egyenleteket használjuk a továbbiakban.

Ahhoz, hogy a (29), (37) és (51) összefüggésekben megtalálható integrálási konstans kiküszöböljük csak az állapothatározók megváltozása került kiszámításra a diszkrétizált állapottér szomszédos pontjai között. Ezzel minden anyagra állapothatározónként egy 49x40-es mátrix adódott eredményül. A fajlagos belső energia különbsége az állapottér két szomszédos pontja között a (30), (31) egyenletek felhasználásával:

$$\Delta u = u(T_2; v_2(T_2; p_2)) - u(T_1; v_1(T_1; p_1)) \quad (57)$$

$$\Delta u = u_{dep}(T_2; v_2(T_2; p_2) + u_{id}(T_2)) - (u_{dep}(T_1; v_1(T_1; p_1) + u_{id}(T_1))$$

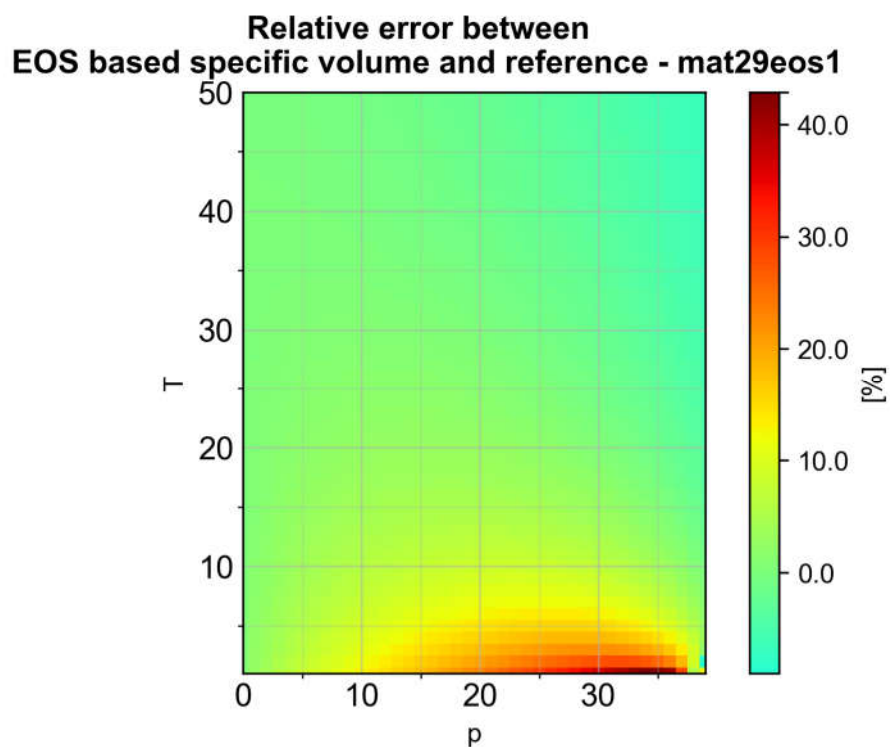
A fajlagos entrópia, illetve a fajlagos entalpia különbsége az állapottér két szomszédos pontja között a fentiekkel analóg módon számítható.

### 3.3. A becslés kiértékelése

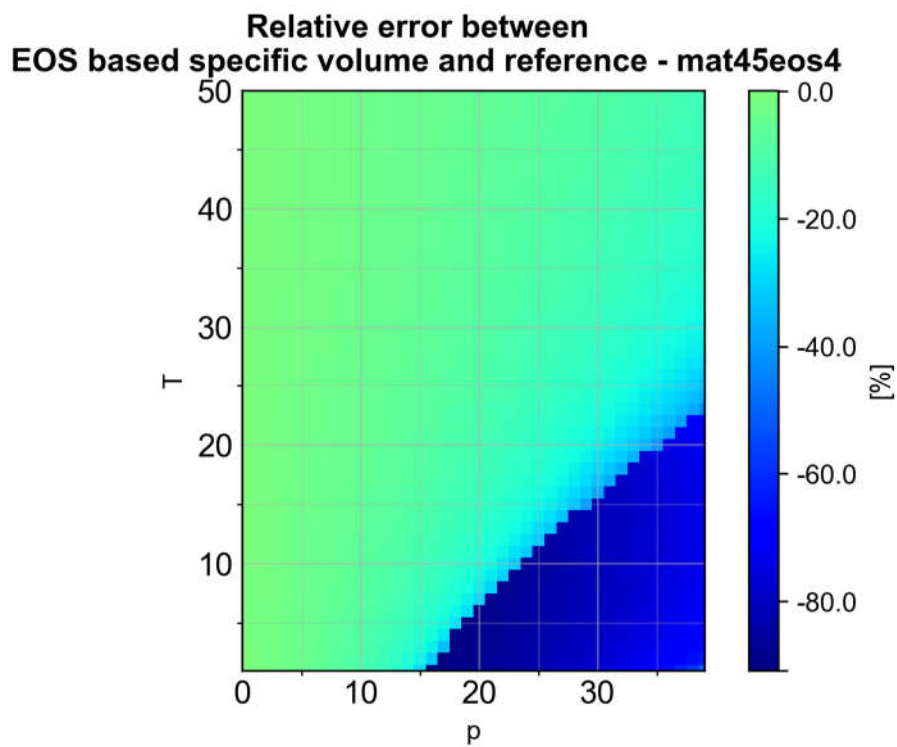
#### 3.3.1. A FAJTÉRFOGAT BECSLÉSÉNEK KIÉRTÉKELÉSE

Elsőként a köbös állapotegyenletek segítségével kiszámításra kerültek a fajtérfogatok a vizsgált állapottér 2000 pontjában 69 db anyag esetén. A kutatás során alkalmazott állapotegyenleteket a 6-2. táblázat tartalmazza.

Ezután az 50x40-es tér minden pontjában kiszámítottam a GCM módszer alapján meghatározott fajtérfogat, illetve a referencia értékek közötti relatív hibát, valamint abszolút relatív hibát. A relatív hibák állapottéren belüli eloszlását hőtérképekkel szemléltettem. Az 3-3. ábra és a 3-4. ábra mutat néhány példát arra, hogy a GCM módszerrel meghatározott termofizikai tulajdonságokkal parametrizált köbös állapotegyenletek képesek az állapottér nagy részében megfelelő becslést nyújtani a fajtérfogatra.



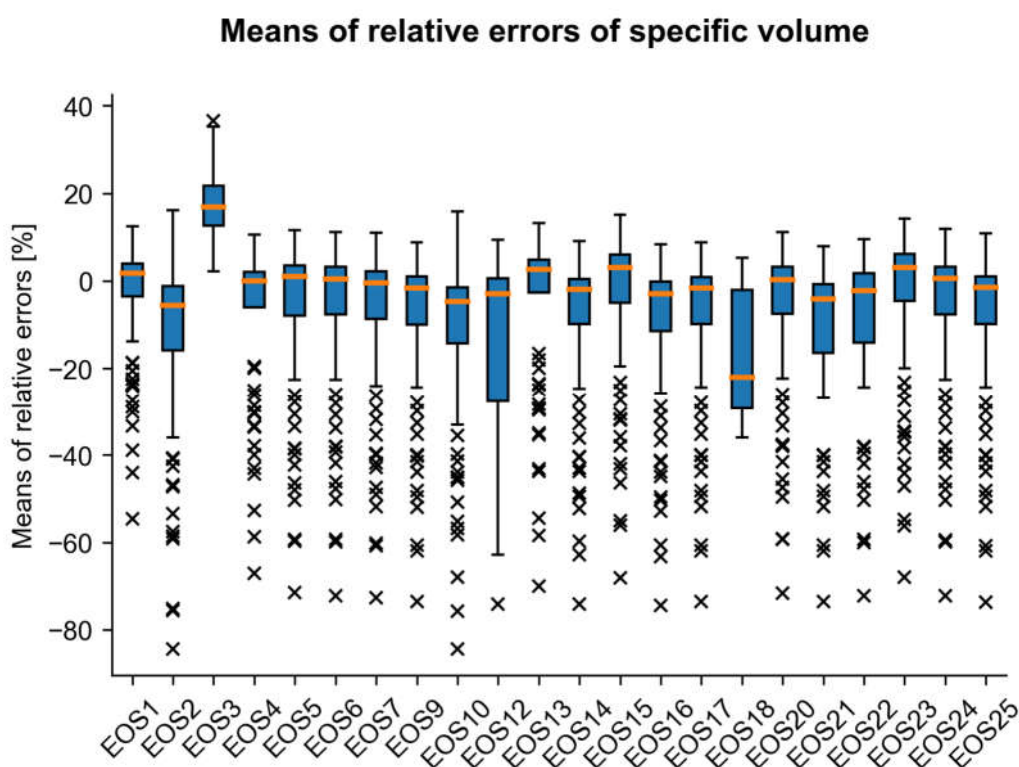
3-3. ábra: Relatív hiba az állapotegyenletről meghatározott fajtérfogat és a referencia között – 29-es anyag, 1-es állapotegyenlet



3-4. ábra: Relatív hiba az állapotegyenletről meghatározott fajtérfogat és a referencia között – 29-es anyag, 1-es állapotegyenlet

A 3-4. ábrán megfigyelhető, hogy bizonyos tartományban az abszolút relatív hiba szakadásszerűen megnőtt. Ez annak köszönhető, hogy a fajtérfogatra vett köbös állapotegyenlet ezen a tartományon nem tudta számolni a megoldó, vagyis nem talált pozitív valós gyököt. Ilyen esetekben a fajtérfogatot egy nullához nagyon közeli numerikus értékkel helyettesítettük annak érdekében, hogy a program futása folytatódni tudjon.

A hőtérfépeket 69 anyag esetén 23 állapotegyenletre készítettem el, vagyis egyetlen jellemző becslésére 1587 ilyen diagram született. Az 50x40-es relatív hiba adatsort jellemezni lehet a relatív hibák átlagával, illetve szórásával. Állapotegyenletenként mind a 69 vizsgált anyagra definiáltam ezeket az értékeket. A relatív hiba átlagokat „boxplot”-on jelenítettem meg, így globálisan értékelhetővé váltak az állapotegyenletek becslései. A fajtérfogatra jellemző átlagos relatív hibák eloszlását, minimumát, maximumát, mediánját állapotegyenletenként a 3-5. ábra mutatja. A kiugró értékeket „x”-ek jelzik.



3-5. ábra: Fajtérfogat relatív hiba átlagainak eloszlása állapotegyenletenként

A 19-es számú állapotegyenlet több ezer százalékos relatív hibával becsülte a fajtérfogatot, ezért ezt az adatsort az ábrázolás során nem jelenítettem meg. A 3-5. ábra alapján azon állapotegyenletek szolgáltatják a legjobb becslést, amelyek átlaghiba mediánja 0 körül ingadozik, illetve az átlagok egy kis tartományon belül szórnak. Ennek kvantitatív értékelésére kiszámoltam az egyes anyagokhoz tartozó abszolút relatív hibaátlagok összes anyagra vett átlagát, minimumát, maximumát, illetve mediánját. A

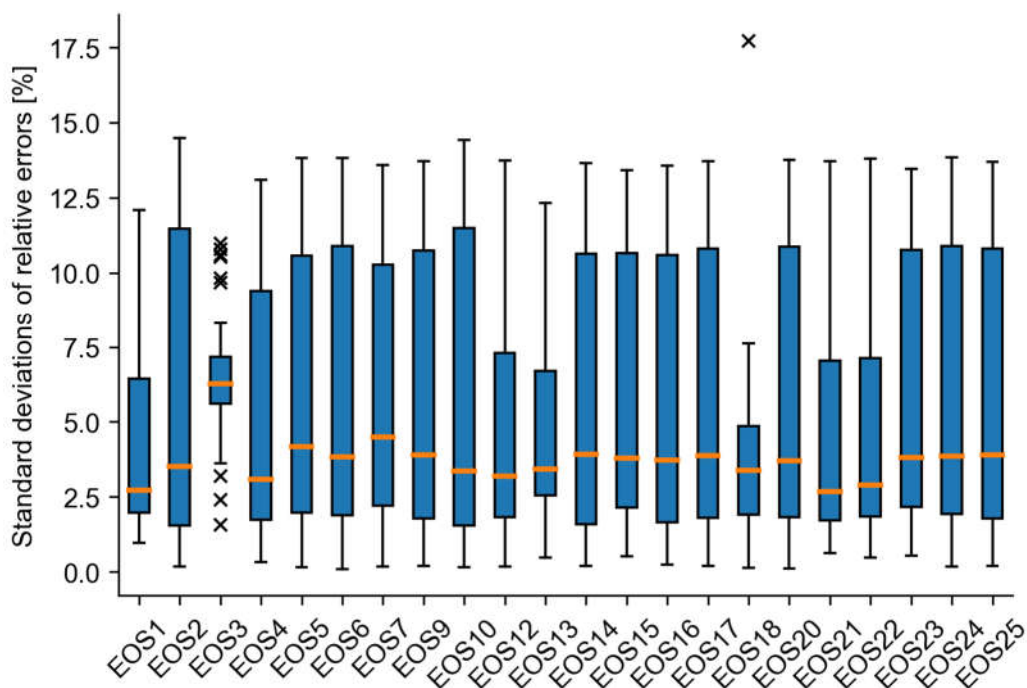
3-1. táblázat az előbbi négy szempont szerinti sorrendben tartalmazza a legjobb 10 állapotegyenletet. A numerikus értékeket a mellékletben található 6-3. táblázat foglalja össze.

3-1. táblázat: Állapotegyenletek sorrendje a fajtérfogat becslésére a relatív hiba átlaga alapján

	<b>Átlagos abszolút átlaghiba sze- rinti sorrend</b>	<b>Maximum abszolút átlaghiba szerinti sorrend</b>	<b>Minimum ab- szolút átlag- hiba szerinti sorrend</b>	<b>Medián abszo- lút átlaghiba szerinti sorrend</b>
<b>1</b>	EOS1	EOS18	EOS21	EOS4
<b>2</b>	EOS4	EOS3	EOS4	EOS9
<b>3</b>	EOS13	EOS1	EOS2	EOS17
<b>4</b>	EOS22	EOS4	EOS9	EOS22
<b>5</b>	EOS20	EOS23	EOS18	EOS25
<b>6</b>	EOS6	EOS15	EOS12	EOS14
<b>7</b>	EOS24	EOS13	EOS17	EOS6
<b>8</b>	EOS7	EOS5	EOS14	EOS7
<b>9</b>	EOS17	EOS20	EOS20	EOS20
<b>10</b>	EOS9	EOS22	EOS7	EOS24

A fajtérfogat becslésére jellemző relatív hibák szórásának minimumát, maximumát, mediánját állapotegyenletenként a 3-6. ábra mutatja „boxplot”-on. A kiugró értékeket „x”-ek jelzik.

### Standard deviations of relative errors of specific volume



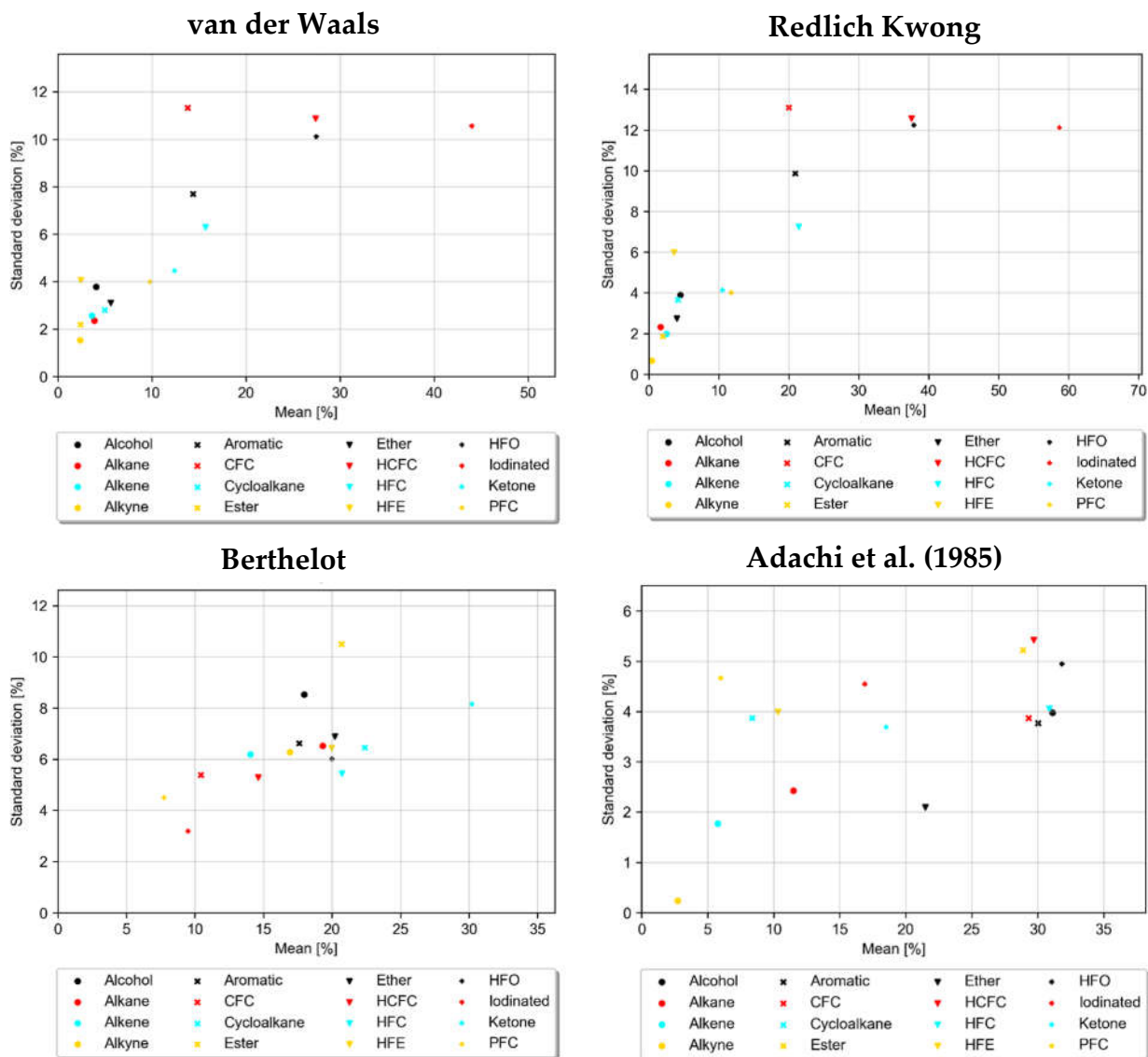
3-6. ábra: Fajtérfogat relatív hiba szórásainak eloszlása állapotegyenletenként

A 3-6. ábra alapján azon állapotegyenletek szolgáltatják a legjobb becslést, amelyek szórás mediánja minél kisebb, illetve a szórás is egy szűk tartományon belül ingadozik. Ennek kvantitatív értékelésére kiszámoltam az egyes anyagokhoz tartozó relatív hiba szórások összes anyagra vett átlagát, minimumát, maximumát, illetve mediánját. A 3-2. táblázat az előbbi négy szempont szerinti sorrendben tartalmazza a legjobb 10 állapotegyenletet. A numerikus értékeket a mellékletben található 6-3. táblázat foglalja össze.

3-2. táblázat: Állapotegyenletek sorrendje a fajtérfogat becslésére a relatív hiba szórása alapján

	Átlagos szórás szerinti sorrend	Maximális szórás szerinti sorrend	Minimális szórás szerinti sorrend	Medián szórás szerinti sorrend
1	EOS18	EOS3	EOS6	EOS21
2	EOS1	EOS1	EOS20	EOS1
3	EOS21	EOS13	EOS18	EOS22
4	EOS4	EOS4	EOS10	EOS4
5	EOS22	EOS15	EOS5	EOS12
6	EOS12	EOS23	EOS7	EOS10
7	EOS13	EOS16	EOS12	EOS18
8	EOS17	EOS7	EOS24	EOS13
9	EOS14	EOS14	EOS2	EOS2
10	EOS9	EOS25	EOS9	EOS20

Az eredmények alapján látható, hogyha az átlagosan legpontosabb fajtérfogat becslést szeretnénk elérni, akkor az 1-es (van der Waals) vagy a 4-es számú (Redlich Kwong) állapotegyenlet alkalmazása indokolt. Ekkor azonban a maximális hiba az adott anyag leírásakor kiugró is lehet. Ha egy kevésbé pontos, de kisebb maximális hibát, kisebb szórást produkáló becslés a cél, akkor a 3-as (Berthelot) és a 18-as (Adachi et al. (1985)) állapotegyenletet érdemes használni. Az előbb említett négy állapotegyenlet vegyületcsoportonkénti becsléspontosságát a fajtérfogatra a 3-7. ábra szemlélteti.



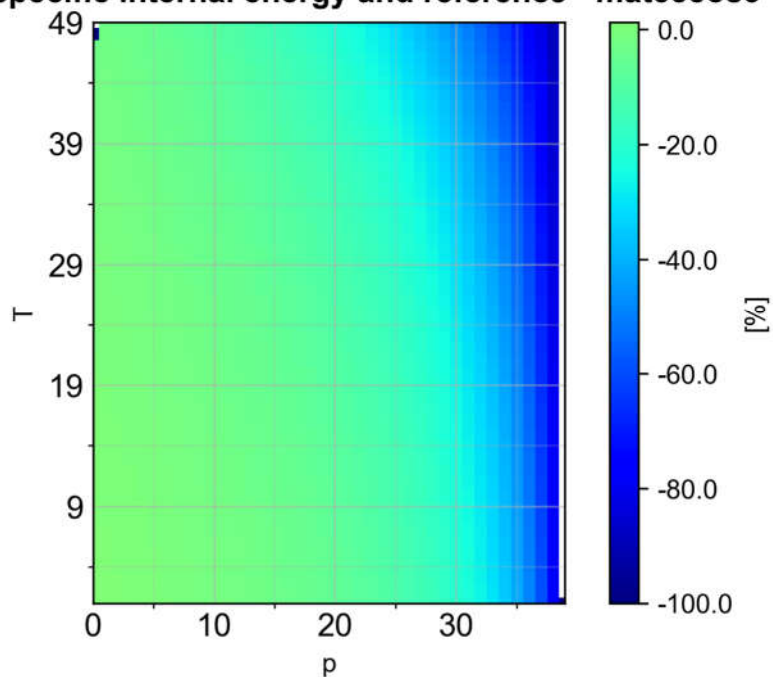
3-7. ábra: A fajtérfogat pontos becslésére legalkalmasabb állapotegyenletek

### 3.3.2. A FAJLAGOS BELSŐ ENERGIA BECSLÉSÉNEK KIÉRTÉKELÉSE

Miután meghatározásra került a fajlagos belső energia változása az állapottér szomszédos pontjai között az (57) összefüggés segítségével, képeztem a RefProp adatbázis értékeihez képesti relatív hibákat. A relatív hibák 49x40-es állapottéren belüli eloszlását hőterképekkel szemléltettem. A 3-8. ábra és a 3-9. ábra mutatja, hogy a GCM módszerrel meghatározott termodinamikai jellemzőktől függő fajtérfogatok alapján az állapottér jelentős részében megfelelő becslést nyújt az általunk alkotott matematikai modell a fajlagos belső energiára nézve.

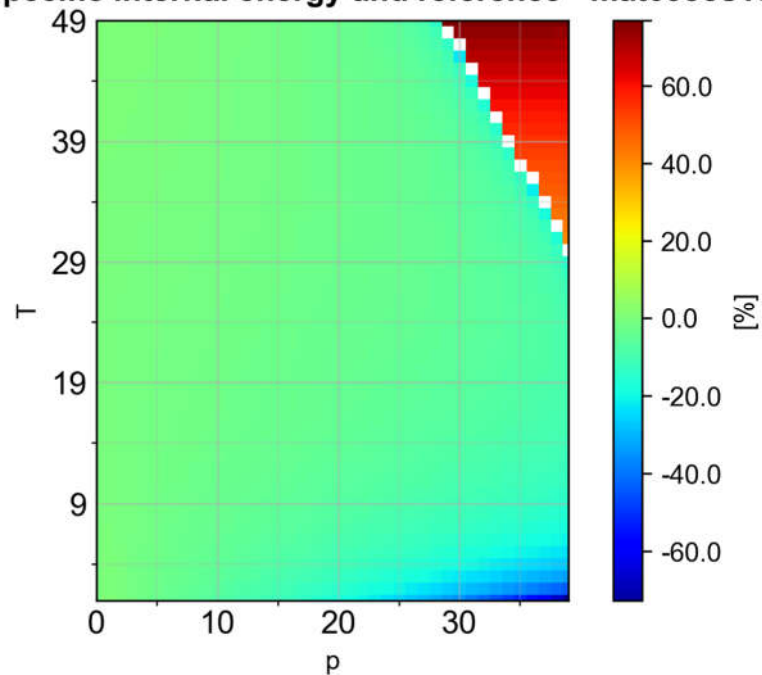


**Relative error between  
EOS based specific internal energy and reference - mat58eos3**



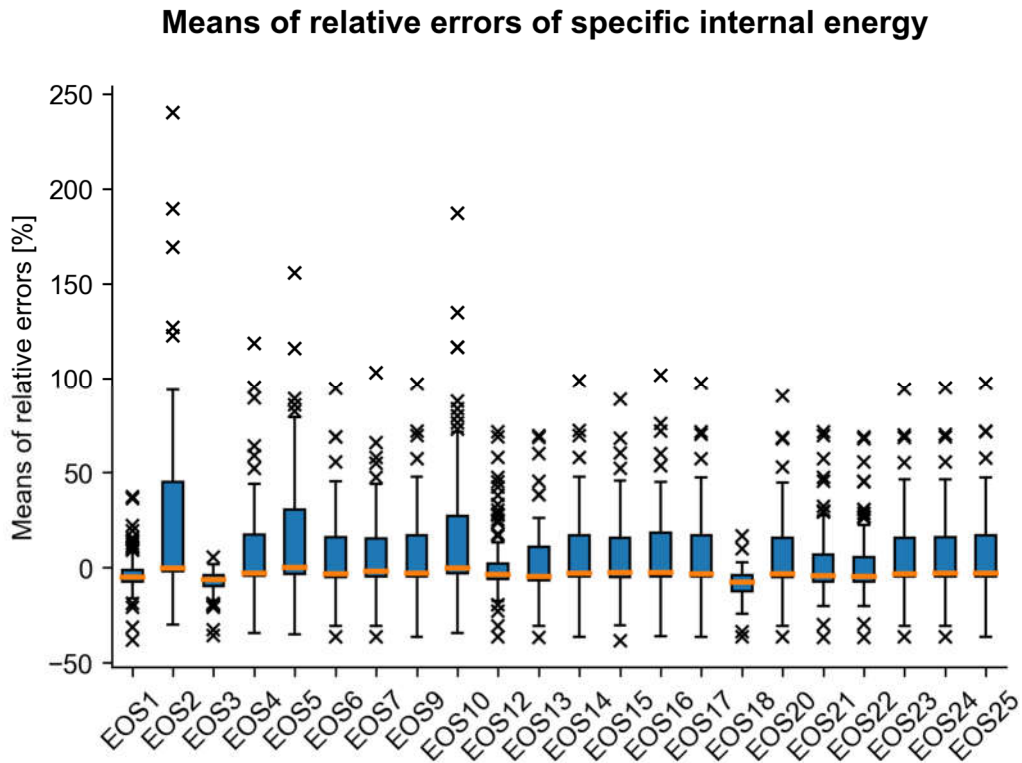
3-8. ábra: Relatív hiba az állapotegyenlet alapján meghatározott fajlagos belső energia és a referencia között – 58-as anyag, 3-as állapotegyenlet

**Relative error between  
EOS based specific internal energy and reference - mat63eos18**



3-9. ábra: Relatív hiba az állapotegyenlet alapján meghatározott fajlagos belső energia és a referencia között – 63-as anyag, 18-as állapotegyenlet

A relatív hiba átlagokat „boxplot”-on jelenítettem meg, így globálisan értékelhetővé váltak az általunk felállított matematikai modell becslései. A fajlagos belső energiára jellemző átlagos relatív hibák eloszlását, minimumát, maximumát, mediánját állapotegyenletenként a 3-10. ábra mutatja. A kiugró értékeket „x”-ek jelzik.



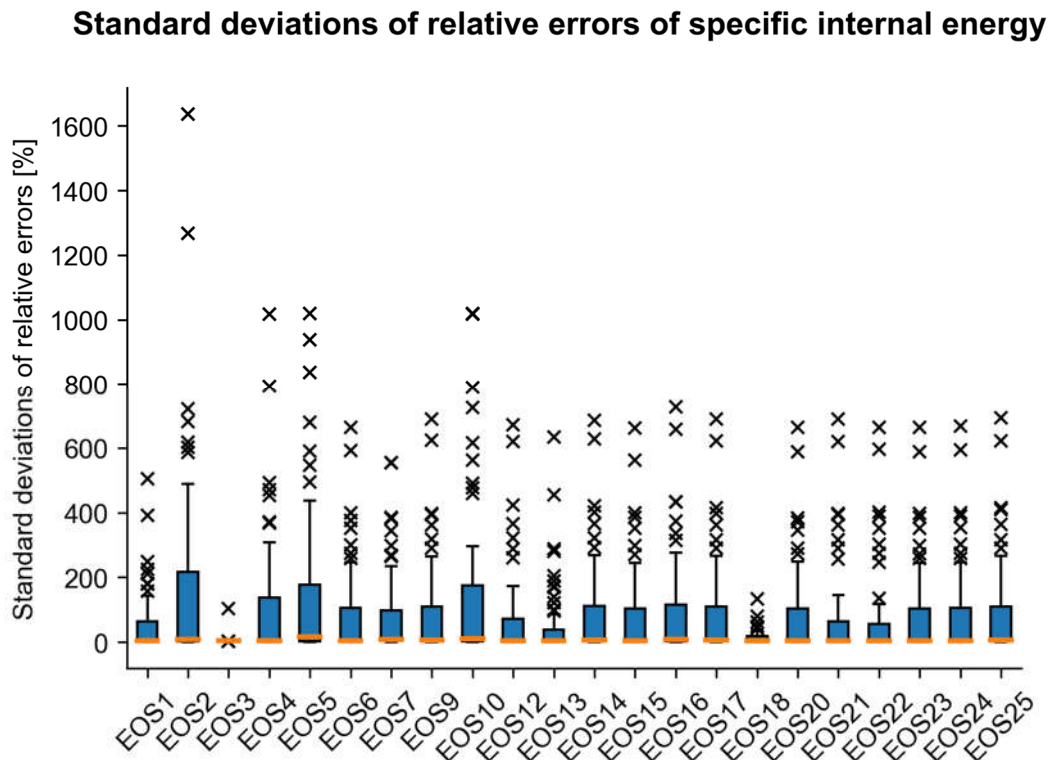
3-10. ábra: A fajlagos belső energia relatív hiba átlagainak eloszlása állapotegyenletenként

Az állapotegyenletek kvantitatív értékelése céljából kiszámoltam az egyes anyagokhoz tartozó abszolút relatív hibaátlagok összes anyagra vett átlagát, minimumát, maximumát, illetve mediánját. A 3-3. táblázat az előbbi négy szempont szerinti sorrendben tartalmazza a legjobb 10 állapotegyenletet a fajlagos belső energia becslésére. A numerikus értékeket a mellékletben található 6-4. táblázat foglalja össze.

3-3. táblázat: Állapotegyenletek sorrendje a fajlagos belső energia becslésére a relatív hiba átlaga alapján

	Átlagos abszolút átlaghiba szerinti sorrend	Maximum abszo- lút átlaghiba sze- rinti sorrend	Minimum abszo- lút átlaghiba sze- rinti sorrend	Medián abszo- lút átlaghiba szerinti sorrend
1	EOS3	EOS3	EOS5	EOS4
2	EOS1	EOS18	EOS7	EOS2
3	EOS18	EOS1	EOS24	EOS10
4	EOS19	EOS19	EOS2	EOS16
5	EOS22	EOS22	EOS10	EOS25
6	EOS21	EOS13	EOS23	EOS9
7	EOS13	EOS21	EOS4	EOS14
8	EOS12	EOS12	EOS20	EOS24
9	EOS15	EOS15	EOS17	EOS23
10	EOS20	EOS20	EOS15	EOS17

A fajlagos belső energia becslésére jellemző relatív hibák szórásának minimumát, maximumát, mediánját állapotegyenletenként a 3-11. ábra mutatja „boxplot”-on. A kiugró értékeket „x”-ek jelzik.



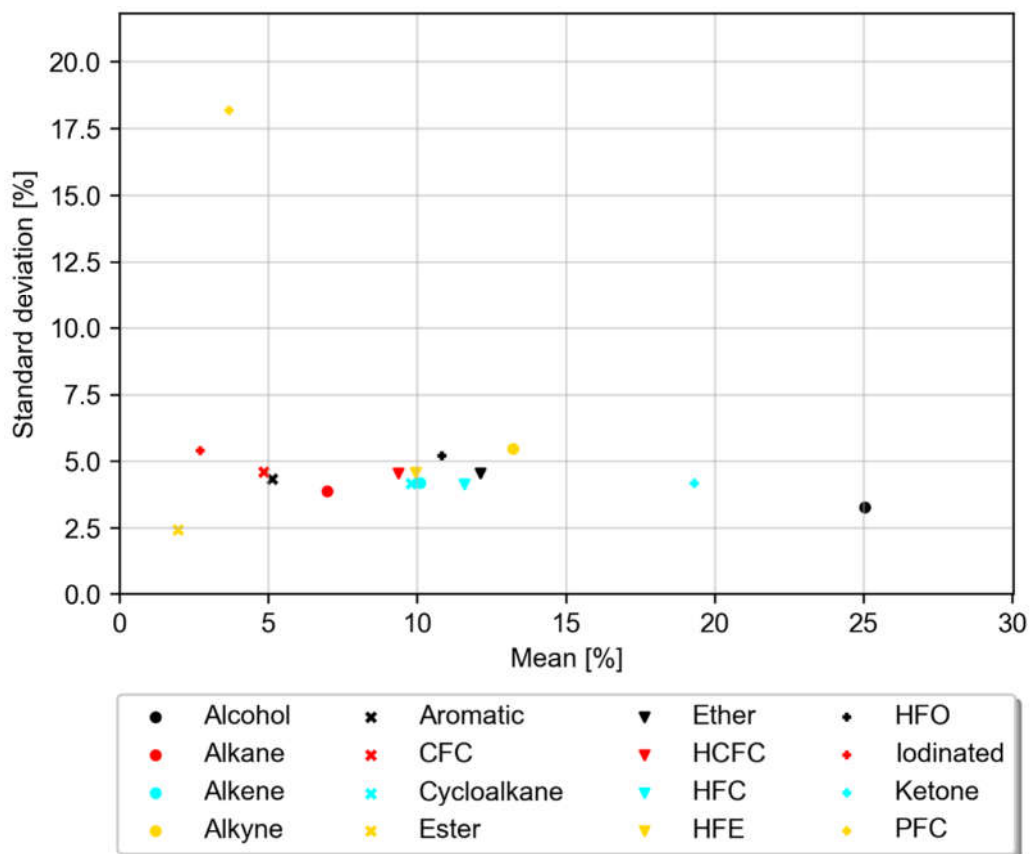
3-11. ábra: Fajlagos belső energia relatív hiba szórásainak eloszlása állapotegyenletenként

A 3-11. ábra alapján azon állapotegyenletek szolgáltatják a legjobb becslést, amelyek szórás mediánja minél kisebb, illetve a szórás is egy szűk tartományon belül ingadozik. Ennek kvantitatív értékelésére kiszámoltam az egyes anyagokhoz tartozó relatív hiba szórások összes anyagra vett átlagát, minimumát, maximumát, illetve mediánját. A 3-4. táblázat az előbbi négy szempont szerinti sorrendben tartalmazza a legjobb 10 állapotegyenletet. A numerikus értékeket a mellékletben található 6-4. táblázat foglalja össze.

3-4. táblázat: Állapotegyenletek sorrendje a fajlagos belső energia becslésére a relatív hiba szórása alapján

	Átlagos szórás szerinti sorrend	Maximális szórás szerinti sorrend	Minimális szórás szerinti sorrend	Medián szórás szerinti sorrend
1	EOS19	EOS19	EOS5	EOS13
2	EOS3	EOS3	EOS4	EOS19
3	EOS18	EOS18	EOS16	EOS12
4	EOS1	EOS1	EOS10	EOS3
5	EOS13	EOS7	EOS18	EOS18
6	EOS22	EOS13	EOS25	EOS4
7	EOS21	EOS15	EOS9	EOS1
8	EOS12	EOS23	EOS14	EOS20
9	EOS20	EOS22	EOS2	EOS15
10	EOS7	EOS20	EOS17	EOS6

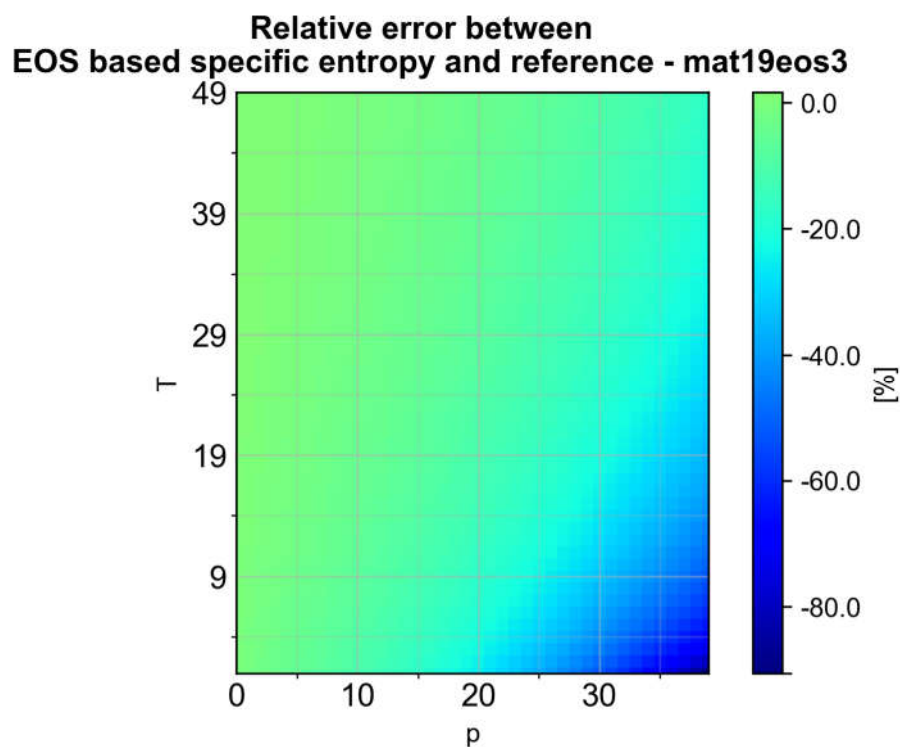
**Az eredmények alapján látható, hogy a fajlagos belső energia robusztus becslésére egyértelműen a 3-as számú állapotegyenlet, vagyis a Berthelot állapotegyenlet a legalkalmasabb.** A Berthelot állapotegyenlet vegyületcsoportonkénti becsléspontosságát a fajlagos belső energiára a 3-12. ábra szemlélteti.



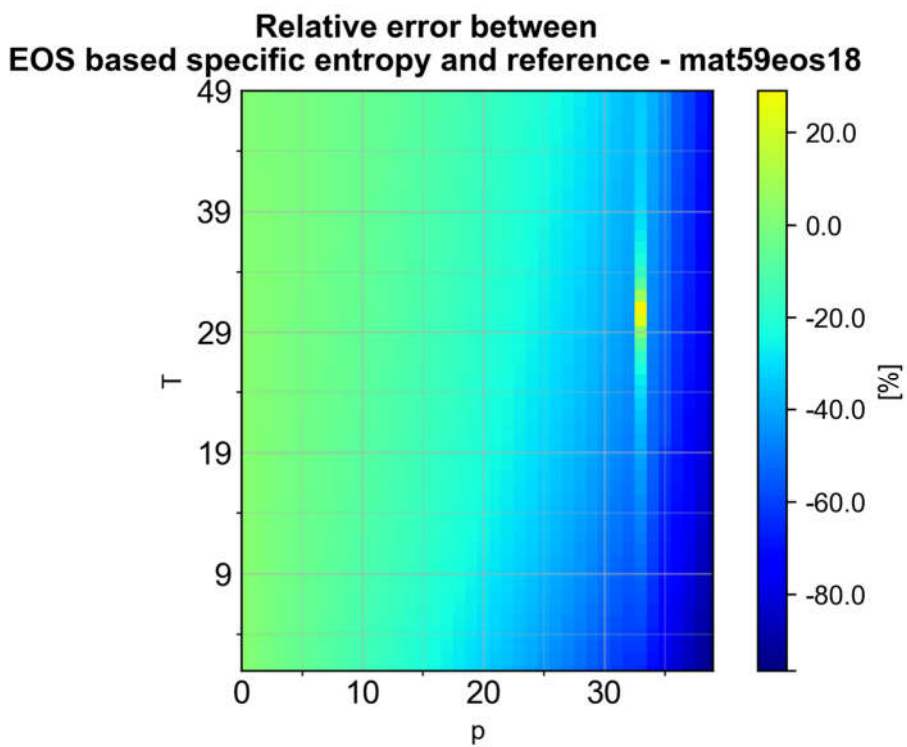
3-12. ábra: A fajlagos belső energia pontos becslésére legalkalmasabb állapotegyenletek

### 3.3.3. A FAJLAGOS ENTRÓPIA BECSLÉSÉNEK KIÉRTÉKELÉSE

Miután meghatározásra került a fajlagos entrópia változása az állapotter szomszédos pontjai között az (57) összefüggést felhasználva, képeztem a RefProp adatbázis értékeihez képesti relatív hibákat. A relatív hibák 49x40-es állapotterén belüli eloszlását hőterképekkel szemléltettem. A 3-13. ábra és a 3-14. ábra mutatja, hogy a GCM módszerrel meghatározott termofizikai jellemzőktől függő fajtérfogatok alapján az állapotter jelentős részében megfelelő becslést nyújt az általunk alkotott matematikai modell a fajlagos entrópiára nézve.

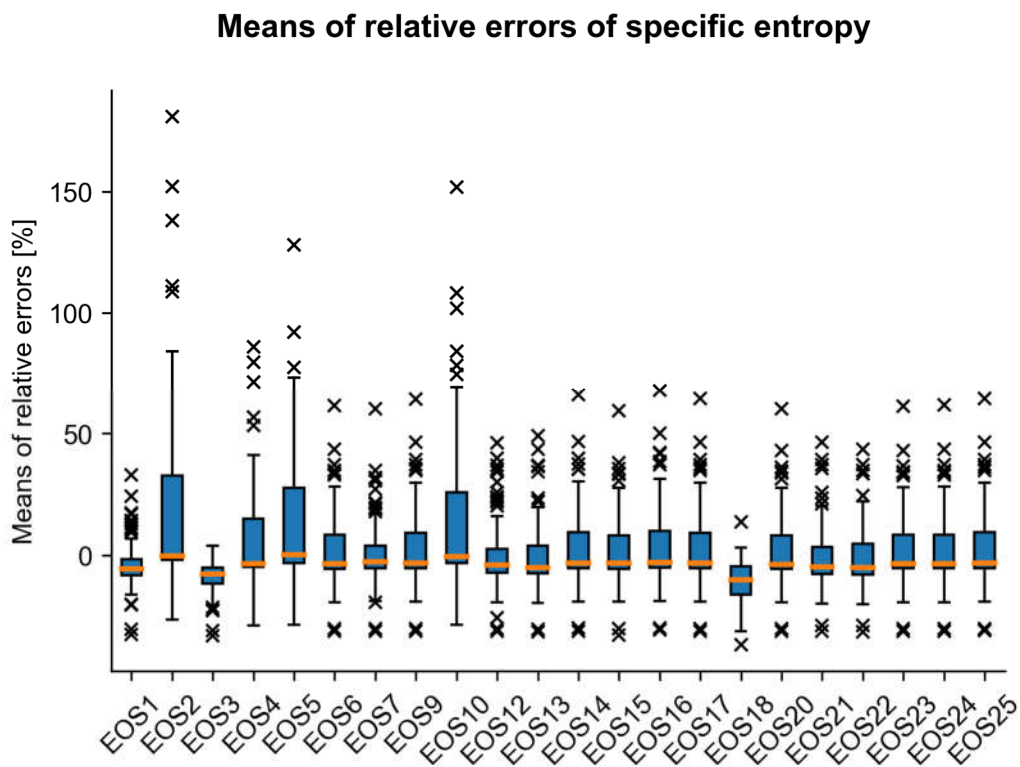


3-13. ábra: Relatív hiba az állapotegyenlet alapján meghatározott fajlagos entrópia és a referencia között – 19-es anyag, 3-as állapotegyenlet



3-14. ábra: Relatív hiba az állapotegyenlet alapján meghatározott fajlagos entrópia és a referencia között – 59-as anyag, 18-as állapotegyenlet

A relatív hiba átlagokat „boxplot”-on jelenítettem meg, így globálisan értékelhetővé váltak az általunk felállított matematikai modell becslései. A fajlagos entrópiára jellemző átlagos relatív hibák eloszlását, minimumát, maximumát, mediánját állapotegyenletenként a 3-15. ábra mutatja. A kiugró értékeket „x”-ek jelzik.



3-15. ábra: A fajlagos entrópia relatív hiba átlagainak eloszlása állapotegyenletenként

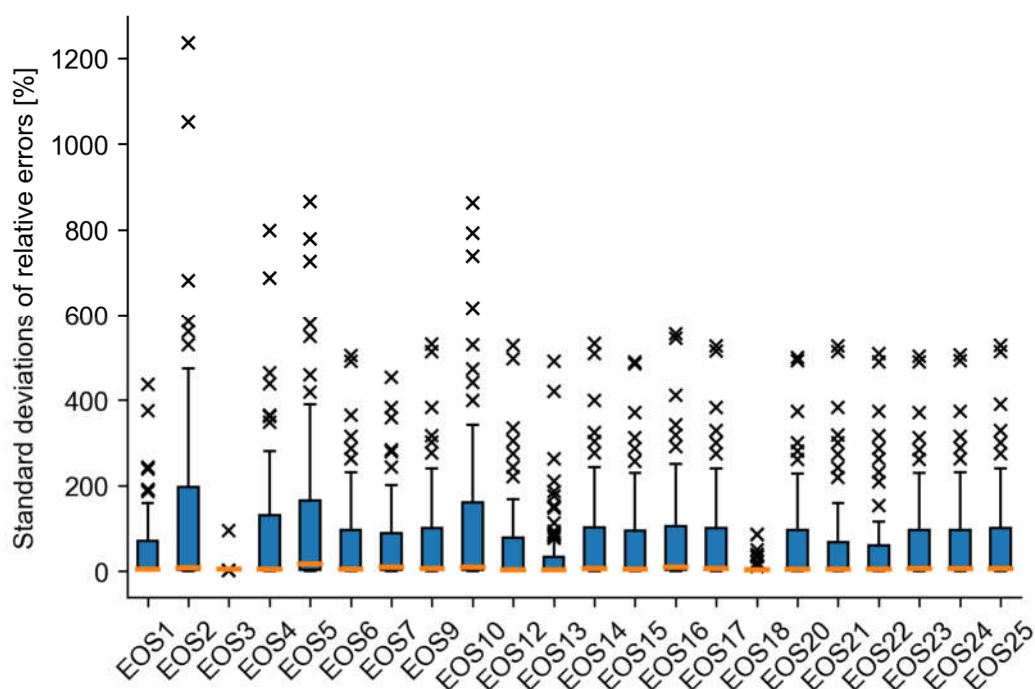
Az állapotegyenletek kvantitatív értékelése céljából kiszámoltam az egyes anyagokhoz tartozó abszolút relatív hibaátlagok összes anyagra vett átlagát, minimumát, maximumát, illetve mediánját. A 3-5. táblázat az előbbi négy szempont szerinti sorrendben tartalmazza a legjobb 10 állapotegyenletet a fajlagos entrópia becslésére. A numerikus értékeket a mellékletben található 6-5. táblázat foglalja össze.

3-5. táblázat: Állapotegyenletek sorrendje a fajlagos entrópia becslésére a relatív hiba átlaga alapján

	Átlagos abszolút átlaghiba szerinti sorrend	Maximum abszo- lút átlaghiba sze- rinti sorrend	Minimum abszo- lút átlaghiba sze- rinti sorrend	Medián abszo- lút átlaghiba szerinti sorrend
1	EOS1	EOS3	EOS5	EOS2
2	EOS3	EOS1	EOS4	EOS4
3	EOS7	EOS18	EOS10	EOS10
4	EOS22	EOS19	EOS7	EOS7
5	EOS21	EOS22	EOS2	EOS5
6	EOS15	EOS12	EOS19	EOS16
7	EOS20	EOS21	EOS1	EOS25
8	EOS12	EOS13	EOS3	EOS14
9	EOS23	EOS15	EOS23	EOS9
10	EOS6	EOS20	EOS6	EOS17

A fajlagos entrópia becslésére jellemző relatív hibák szórásának minimumát, maximumát, mediánját állapotegyenletenként a 3-16. ábra mutatja „boxplot”-on. A kiugró értékeket „x”-ek jelzik.

Standard deviations of relative errors of specific entropy



3-16. ábra: Fajlagos entrópia relatív hiba szórásainak eloszlása állapotegyenletenként

A 3-16. ábra alapján azon állapotegyenletek szolgáltatják a legjobb becslést, amelyek szórás mediánja minél kisebb, illetve a szórás is egy szűk tartományon belül ingadozik. Ennek kvantitatív értékelésére kiszámoltam az egyes anyagokhoz tartozó relatív

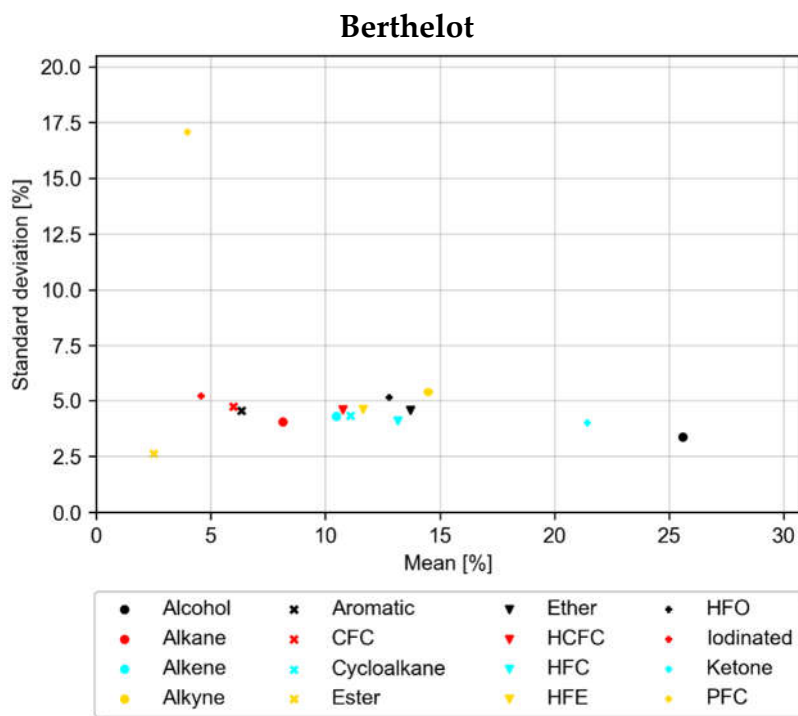
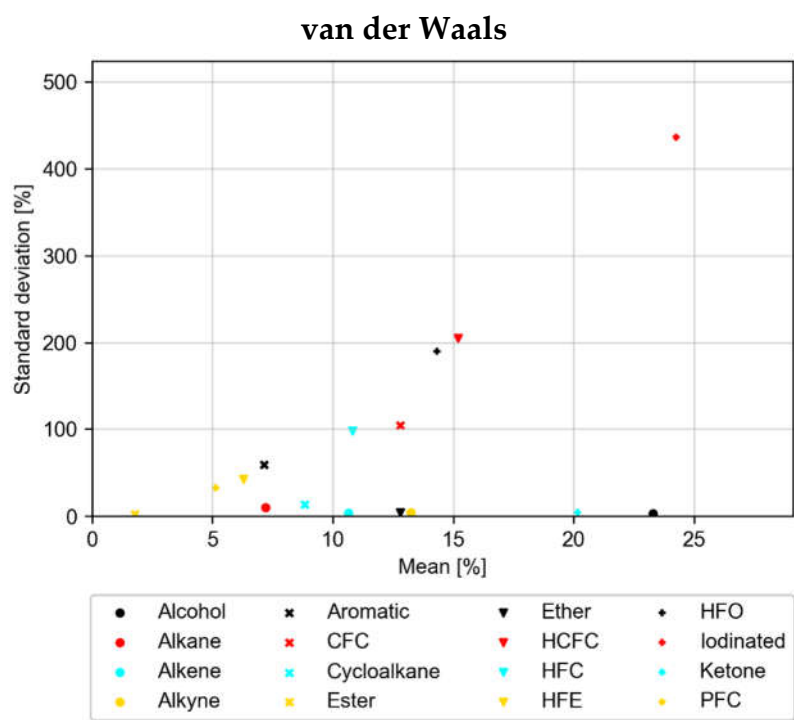


hiba szórások összes anyagra vett átlagát, minimumát, maximumát, illetve mediánját. A 3-6. táblázat az előbbi négy szempont szerinti sorrendben tartalmazza a legjobb 10 állapotegyenletet. A numerikus értékeket a mellékletben található 6-5. táblázat foglalja össze.

3-6. táblázat: Állapotegyenletek sorrendje a fajlagos entrópia becslésére a relatív hiba szórása alapján

	<b>Átlagos szórás szerinti sorrend</b>	<b>Maximális szó-rás szerinti sor-rend</b>	<b>Minimális szórás sze-rinti sorrend</b>	<b>Medián szórás szerinti sor-rend</b>
1	EOS19	EOS19	EOS5	EOS13
2	EOS3	EOS18	EOS4	EOS12
3	EOS18	EOS3	EOS10	EOS18
4	EOS13	EOS1	EOS16	EOS19
5	EOS1	EOS7	EOS18	EOS3
6	EOS22	EOS15	EOS25	EOS1
7	EOS21	EOS13	EOS14	EOS4
8	EOS12	EOS20	EOS9	EOS21
9	EOS7	EOS23	EOS17	EOS22
10	EOS20	EOS6	EOS12	EOS15

Az eredmények alapján látható, hogy a fajlagos entrópia robosztus becslésére egyértelműen az 1-es és 3-as számú állapotegyenlet, vagyis a van der Waals és a Berthelot állapotegyenlet a legalkalmasabb. Az előbbi két állapotegyenlet vegyület-csoportonkénti becsléspontosságát a fajlagos entrópiára a 3-17. ábra szemlélteti.

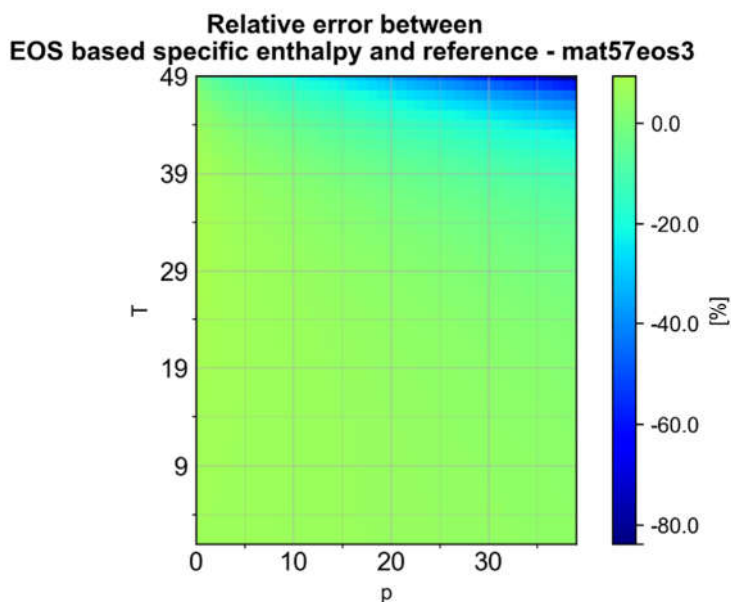


3-17. ábra: A fajlagos entrópia pontos becslésére legalkalmasabb állapotegyenletek

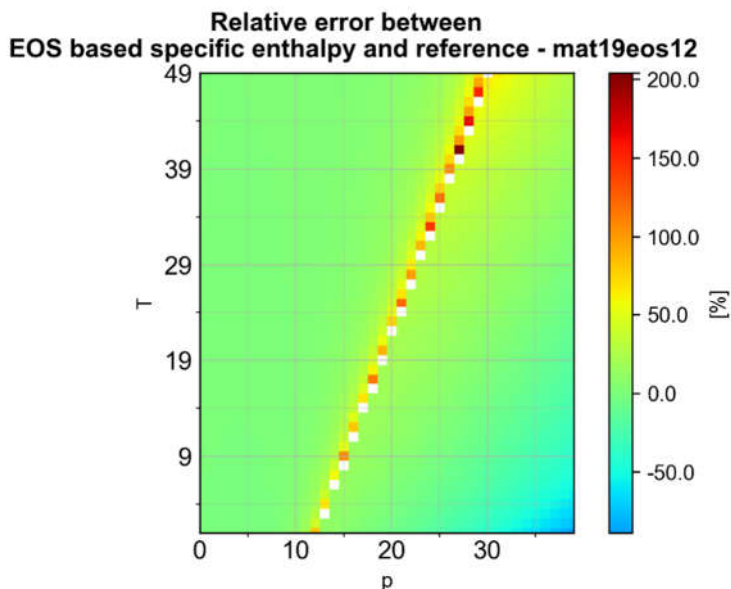
### 3.3.4. A FAJLAGOS ENTALPIA BECSLÉSÉNEK KIÉRTÉKELÉSE

Miután meghatározásra került a fajlagos entalpia változása az állapotter szomszédos pontjai között az (57) összefüggés felhasználásával, képeztem a RefProp adatbázis

értékeihez képesti relatív hibákat. A relatív hibák 49x40-es állapotterén belüli eloszlását hőterképekkel szemléltettem. A 3-18. ábra és a 3-19. ábra mutatja, hogy a GCM módszerrel meghatározott termofizikai jellemzőktől függő fajtérfogatok alapján az állapotter jelentős részében megfelelő becslést nyújt az általunk alkotott matematikai modell a fajlagos entalpiára nézve.

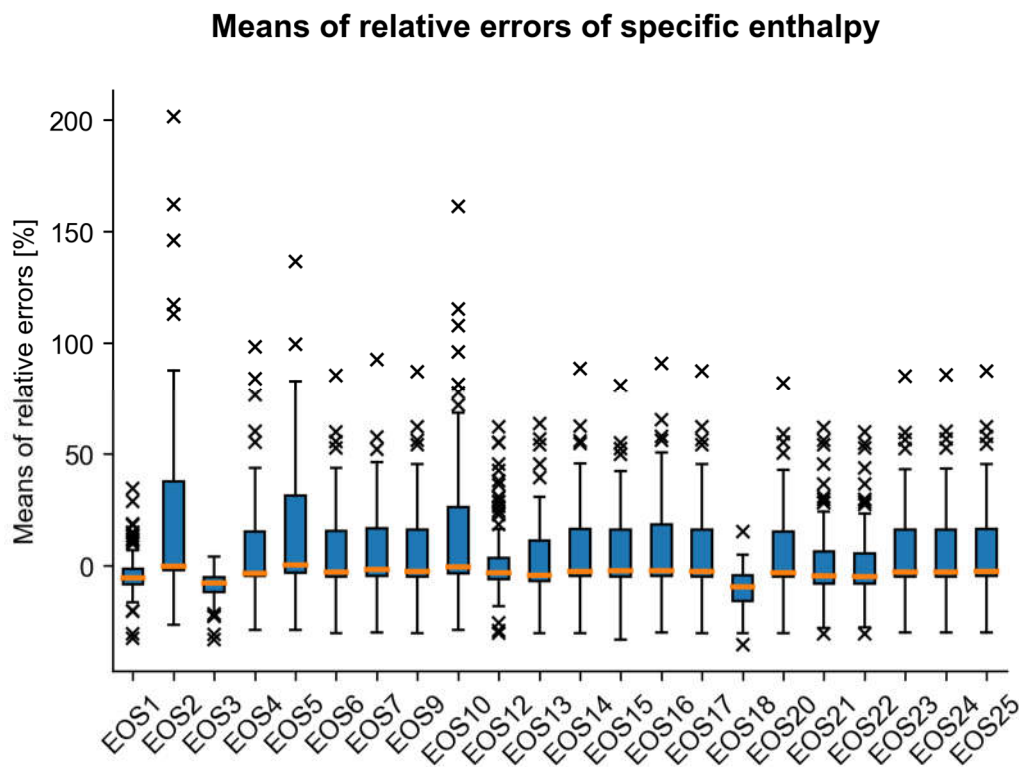


3-18. ábra: Relatív hiba az állapotegyenlet alapján meghatározott fajlagos entalpia és a referencia között – 57-es anyag, 3-as állapotegyenlet



3-19. ábra: Relatív hiba az állapotegyenlet alapján meghatározott fajlagos entalpia és a referencia között – 19-es anyag, 12-es állapotegyenlet

A relatív hiba átlagokat „boxplot”-on jelenítettem meg, így globálisan értékelhetővé váltak az általunk felállított matematikai modell becslései. A fajlagos entalpiára jellemző átlagos relatív hibák eloszlását, minimumát, maximumát, mediánját állapotegyenletenként a 3-20. ábra mutatja. A kiugró értékeket „x”-ek jelzik.



3-20. ábra: A fajlagos entalpia relatív hiba átlagainak eloszlása állapotegyenletenként

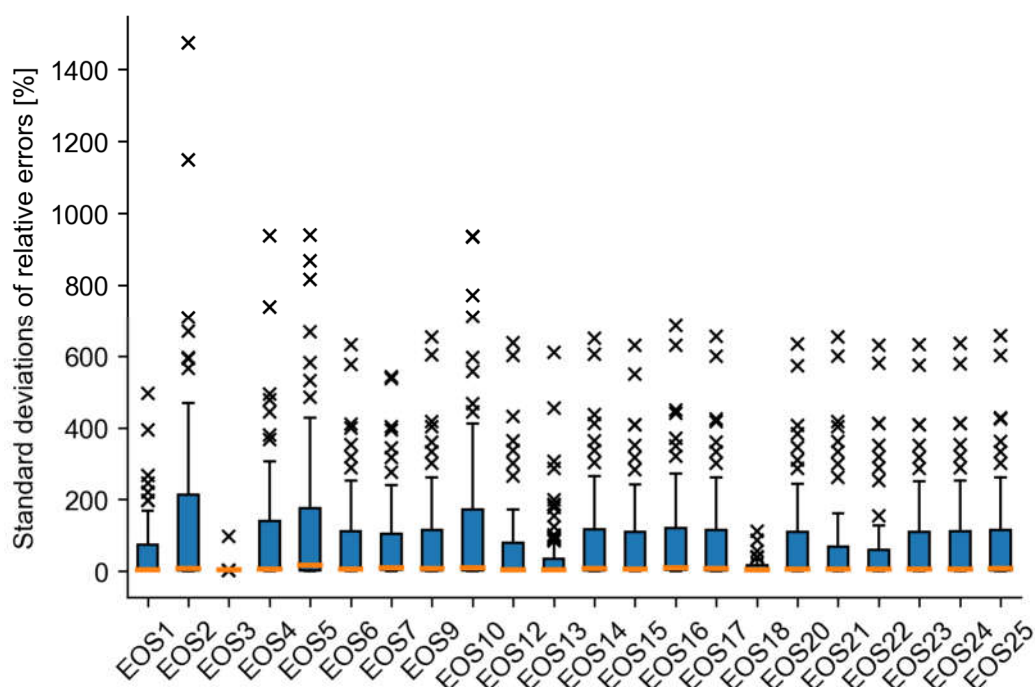
Az állapotegyenletek kvantitatív értékelése céljából kiszámoltam az egyes anyagokhoz tartozó abszolút relatív hibaátlagok összes anyagra vett átlagát, minimumát, maximumát, illetve mediánját. A 3-7. táblázat az előbbi négy szempont szerinti sorrendben tartalmazza a legjobb 10 állapotegyenletet a fajlagos entalpia becslésére. A numerikus értékeket a mellékletben található 6-6. táblázat foglalja össze.

3-7. táblázat: Állapotegyenletek sorrendje a fajlagos entalpia becslésére a relatív hiba átlaga alapján

	Átlagos abszolút átlaghiba szerinti sorrend	Maximum abszo- lút átlaghiba sze- rinti sorrend	Minimum abszo- lút átlaghiba sze- rinti sorrend	Medián abszo- lút átlaghiba szerinti sorrend
1	EOS1	EOS3	EOS16	EOS2
2	EOS3	EOS1	EOS5	EOS4
3	EOS18	EOS18	EOS17	EOS10
4	EOS22	EOS19	EOS7	EOS16
5	EOS21	EOS22	EOS4	EOS7
6	EOS19	EOS21	EOS10	EOS25
7	EOS13	EOS12	EOS2	EOS14
8	EOS12	EOS13	EOS19	EOS9
9	EOS15	EOS15	EOS6	EOS24
10	EOS20	EOS20	EOS3	EOS15

A fajlagos entalpia becslésére jellemző relatív hibák szórásának minimumát, maximumát, mediánját állapotegyenletenként a 3-21. ábra mutatja „boxplot”-on. A kiugró értékeket „x”-ek jelzik.

Standard deviations of relative errors of specific enthalpy



3-21. ábra: Fajlagos entrópia relatív hiba szórásainak eloszlása állapotegyenletenként

A 3-21. ábra alapján azon állapotegyenletek szolgáltatják a legjobb becslést, amelyek szórás mediánja minél kisebb, illetve a szórás is egy szűk tartományon belül ingadozik. Ennek kvantitatív értékelésére kiszámoltam az egyes anyagokhoz tartozó relatív

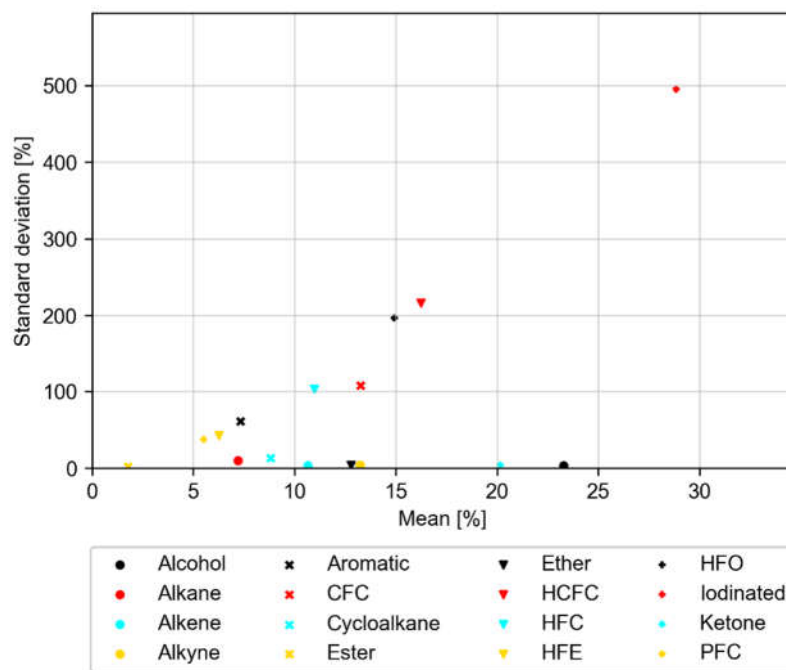
hiba szórások összes anyagra vett átlagát, minimumát, maximumát, illetve mediánját. A 3-8. táblázat az előbbi négy szempont szerinti sorrendben tartalmazza a legjobb 10 állapotegyenletet. A numerikus értékeket a mellékletben található 6-6. táblázat foglalja össze.

3-8. táblázat: Állapotegyenletek sorrendje a fajlagos entrópia becslésére a relatív hiba szórása alapján

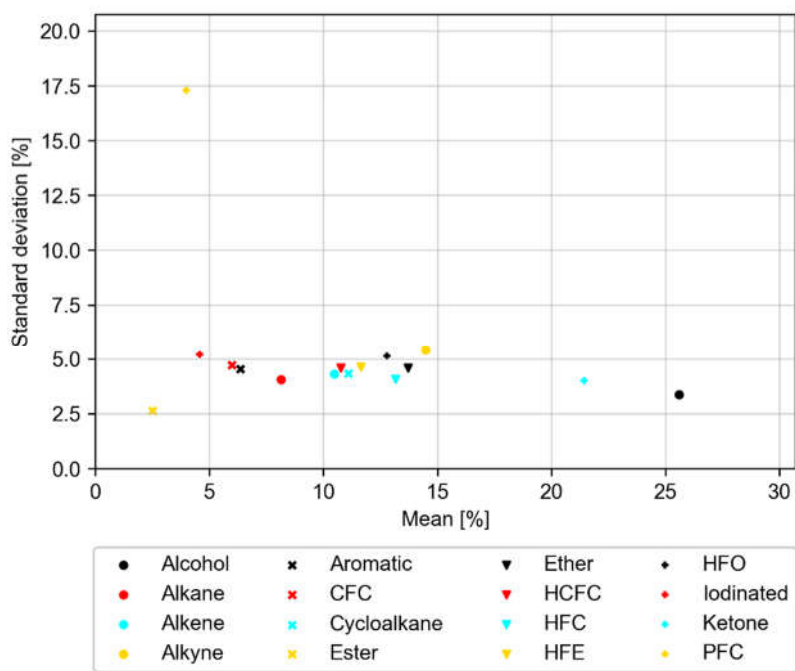
	Átlagos szórás szerinti sorrend	Maximális szórás szerinti sorrend	Minimális szórás szerinti sorrend	Medián szórás szerinti sorrend
1	EOS19	EOS19	EOS5	EOS13
2	EOS3	EOS3	EOS4	EOS12
3	EOS18	EOS18	EOS10	EOS19
4	EOS1	EOS1	EOS16	EOS3
5	EOS13	EOS7	EOS18	EOS18
6	EOS22	EOS13	EOS14	EOS1
7	EOS21	EOS15	EOS25	EOS4
8	EOS12	EOS22	EOS9	EOS21
9	EOS20	EOS23	EOS17	EOS22
10	EOS15	EOS6	EOS12	EOS15

**Az eredmények alapján látható, hogy a fajlagos entalpia robosztus becslésére szintén az 1-es és 3-as számú állapotegyenlet, vagyis a van der Waals és a Berthelot állapotegyenlet a legalkalmasabb.** Az előbbi két állapotegyenlet vegyületcsoportonkénti becsléspontosságát a fajlagos entalpiára a 3-22. ábra szemlélteti.

### van der Waals



### Berthelot



3-22. ábra: A fajlagos entalpia pontos becslésére legalkalmasabb állapottegyenletek

## 4. ÖSSZEFOGLALÁS/EREDMÉNYEK ÉRTÉKELÉSE

Dolgozatomban bemutattam a szerves Rankine-ciklusok hagyományos vízgőzös rendszerekhez képesti előnyeit és hátrányait. Tárgyaltam a munkaközegek hagyományos osztályozását, továbbá, hogy a nedves, száraz és izontróp anyagokhoz milyen technológiai kapcsolások tartoznak.

Kifejtésre került a munkaközeg választás szempontrendszere ezáltal rámutatva a termofizikai, kémiai, transzport tulajdonságok és a környezetre gyakorolt hatás szerinti optimalizálás összetettségére. A dolgozatban bemutattam a csoport-járulék módszer alapjait, kitérve a kutatás során alkalmazott Constantinou és Gani féle GCM sajátosságaira.

Munkám során megadtam a termodinamikai állapottér leírásához szükséges matematikai apparátust. A termodinamikai potenciálfüggvények és a Maxwell relációk felhasználásával levezettem hogyan lehetséges a fajlagos belső energiát, a fajlagos entrópiát, valamint a fajlagos entalpiát kiszámítani a termikus állapotegyenletek által megadott  $p(T; v)$  függvény, valamint egy izochoron ismert fajlagos hőkapacitásfüggvény alapján.

Az állapotegyenletek bemeneti paramétereit 69 anyag esetén a csoport-járulék módszerrel becsültük. Az eredményeket a RefProp [3] adatbázisban található értékekkel vettem össze. A kritikus nyomás, hőmérséklet, fajtérfogat, a moláris tömeg, a forráspont, továbbá az acentricitás becslésére jellemző hibákat diagramokon szemléltettem.

Számításainkat 23 különböző állapotegyenlettel végeztük el. A köbös állapotegyenletek a vizsgált állapottér 2000 pontjában kerültek megoldásra a fajtérfogatra nézve. Az állapothatározók megváltozását 2.3.3 fejezetben található integrálokból kiindulva számítottuk. A fajtérfogatra 50x40-es, míg a fajlagos belső energiára, entrópiára és entalpiára 49x40-es mátrix adódott eredményül. A referenciaértékekhez képesti relatív eltéréseket anyagonként hőtérképeken, a relatív hibák átlagainak és szórásainak eloszlását „boxplot”-on ábrázoltam.

A globális értékeléshez kiszámítottam az egyes anyagokhoz tartozó abszolút relatív hibaátlagok összes anyagra vett átlagát, minimumát, maximumát, illetve mediánját a négy becsült állapothatározó esetén. Az előbbi szempontok szerint rögzítettem az állapotegyenletek sorrendjét. Az értékelés alapján kijelenthető, hogy az állapothatározók GCM módszeren alapuló becslésére általánosan a Berthelot állapotegyenlet a legalkalmasabb.

A csoport-járulék módszer Berthelot állapotegyenlettel való összekapcsolása lehetőséget nyújt arra, hogy megfelelő pontossággal becsüljük a még nem szintetizált anyagok termofizikai tulajdonságait. A módszer segítségével olyan ideális termofizikai paraméterekkel rendelkező munkaközéget hozhatunk létre, amely adott hőforrás-hőnyelő párhoz optimálisan illeszkedik, ezzel fokozva az alacsony hőmérsékletű megújuló hőforrások energiatermelésbe való bevonását.



## 5. FELHASZNÁLT FORRÁSOK

- [1] Marrero J, Gani R. Group-contribution based estimation of pure component properties. *Fluid Phase Equilibria* 2001;183–184:183–208.
- [2] Wen Su, Li Zhao, Shuai Deng, Group contribution methods in thermodynamic cycles: Physical properties estimation of pure working fluids, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 79, 2017, Pages 984-1001, ISSN 1364-0321, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.164>. (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032117307633>)
- [3] RefProp 9.1. 2013. n.d. <https://www.nist.gov/srd/refprop> (accessed October 10, 2023).
- [4] Chen H, Goswami DY, Stefanakos EK. A review of thermodynamic cycles and working fluids for the conversion of low-grade heat. *Renew Sustain Energy Rev* 2010;14:3059–67. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2010.07.006>.
- [5] Groniewsky A, Kustán R, Imre A: Simultaneous working fluid and expander selection method for simplifying Organic Rankine Cycle (ORC) design.
- [6] Kustán Réka (2023): Szerves Rankine-körfolyamat munkaközeg választása a szaturációs görbe tulajdonságai alapján, Ph.D. értekezés
- [7] Babatunde AF, Sunday OO. A Review of Working Fluids for Organic Rankine Cycle (ORC) Applications. *IOP Conf Ser Mater Sci Eng* 2018;413. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/413/1/012019>.
- [8] Calm JM. The next generation of refrigerant-historical review, considerations, and outlook. *Int J Refrig* 2008;31(7):1123–33.
- [9] Papadopoulos AI, Stijepovic M, Linke P. On the systematic design and selection of optimal working fluids for Organic Rankine Cycles. *Appl Therm Eng* 2010;30(6–7):760–9.
- [10] Marco Pizzarelli, The status of the research on the heat transfer deterioration in supercritical fluids: A review, *International Communications in Heat and Mass Transfer*, Volume 95, 2018, Pages 132-138, ISSN 0735-1933, <https://doi.org/10.1016/j.ic-heatmasstransfer.2018.04.006>.
- [11] Linke P, Papadopoulos AI, Seferlis P. Systematic methods for working fluid selection and the design, integration and control of organic rankine cycles-A review. *Energies* 2015;8(6):4775–801.
- [12] Bao J, Zhao L. A review of working fluid and expander selections for organic Rankine cycle. *Renew Sustain Energy Rev* 2013;24(10):325–42.
- [13] Stijepovic MZ, Linke P, Papadopoulos AI, Grujic AS. On the role of working fluid properties in organic Rankine cycle performance. *Appl Therm Eng* 2012;36:406–13.
- [14] Palma-Flores O, Flores-Tlacuahuac A, Canseco-Melchor G. Optimal molecular design of working fluids for sustainable low-temperature energy recovery. *Comput*

Chem Eng 2015;72:334–49.

[15] Chen H, Goswami DY, Stefanakos EK. A review of thermodynamic cycles and working fluids for the conversion of low-grade heat. *Renew Sustain Energy Rev* 2010;14(9):3059–67.

[16] Aboelwafa O, Fateen SEK, Soliman A, Ismail IM. A review on solar Rankine cycles: Working fluids, applications, and cycle modifications. *Renew Sustain Energy Rev* 2018;82:868–85. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2017.09.097>.

[17] Constantinou L, Gani R. New group contribution method for estimating properties of pure compounds. *AIChE J* 1994;40(10):1697–709.

[18] Saville, G. (2006): "ACENTRIC FACTOR". A-to-Z Guide to Thermodynamics, Heat and Mass Transfer, and Fluids Engineering. doi:10.1615/AtoZ.a.acentric\_factor

[19] Elliott, J. Richard, Carl T. Lira, Timothy C. Frank, and Paul M. Mathias. 2019. "PROPERTY CALCULATIONS FROM EQUATIONS OF STATE." Chap. 4.3 in *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. 9th ed., edited by Don W. Green and Marylee Z. Sout-hard. New York: McGraw-Hill Education.

[20] Axel Groniewsky, László Hégyel, Dávid Illés: ESTIMATING MATERIAL PROPERTIES USING GROUP-CONTRIBUTION METHOD-BASED EQUATIONS OF STATE, Conference on Power System Engineering, 2023 Plzen

[21] Dr. Szücs Mátyás: „A hőközlés matematikai alapjai” c. tárgy tananyaga

[22] Axel Groniewsky, PhD: „Thermodynamic Properties of Pure Substances” Lecture, 2018. 5th of February

## 6. MELLÉKLETEK

6-1. táblázat: Egyes vegyületcsoportokba tartozó vizsgált anyagok gyakoriságai

Idegen nyelvű nevezéktan	Magyar nevezéktan	Gyakoriság
Alcohol	Alkoholok	2
Alkane	Alkánok	16
Alkene	Alkének	6
Alkyne	Acetilén-szénhidrogének	1
Aromatic	Aromás vegyületek	6
CFC	Klór-fluor-karbon vegyületek	1
Cycloalkane	Cikloalkánok	5
Ester	Észterek	5
Ether	Éterek	2
HCFC	Hidro-klór-fluor-karbon vegyületek	3
HFC	Hidro-fluor-karbon vegyületek	10
HFE	Hidro-fluor-éterek	2
HFO	Hidro-fluor-olefinek	1
Iodinated	Jódozott vegyületek	1
Ketone	Ketonok	1
PFC	Perfluor-karbonok	7

6-2. táblázat: A kutatás során vizsgált termikus állapotegyenletek

EOS1	van der Waals (1873)	EOS15	Peneloux, et. Al (1982)
EOS2	Clausius (1880)	EOS16	Adachi, et al. (1983)
EOS3	Berthelot (1900)	EOS17	Soave (1984)

EOS4	Redlich Kwong (1949)	EOS18	Adachi, et al. (1985)
EOS5	Wilson (1964)	EOS19	Stryjek and Vera (1986)
EOS6	Soave (1972)	EOS20	Trebbles and Bishnoi (1987)
EOS7	Lee - Erbar - Edmister (1973)	EOS21	Soave (1993)
EOS9	Fuller Peng and Robinson	EOS22	21 Twu, et al. (1995) Stamateris and Olivera-Fuentes (1995)
EOS10	(1976)	EOS23	(1995)
EOS12	Martin (1979)	EOS24	23 Patel (1996)
EOS13	Soave (1979)	EOS25	Zabaloy and Vera (1996, 1998)
EOS14	Patel and Teja (1982)		

6-3. táblázat: A fajterfogat kiértékeléséből származó hibaátlagok, hibaszórások jellemzői az összes anyagra vetítve

EOS	Összes anyagra vett átlaghiba	Maximális átlaghiba	Minimális átlaghiba	Medián átlaghiba	Hibaszórás átlaga	Hibaszórás maximuma	Hibaszórás minimuma	Hibaszórás mediánja
EOS1	9,262	54,637	0,185	3,952	4,459	12,094	0,960	2,716
EOS4	11,011	67,028	0,018	2,831	4,956	13,103	0,319	3,086
EOS13	11,794	69,963	0,615	4,894	5,157	12,338	0,479	3,421
EOS22	11,983	72,211	0,246	3,363	5,029	13,812	0,465	2,883
EOS20	12,293	71,659	0,059	3,678	5,398	13,761	0,104	3,708
EOS6	12,469	72,213	0,125	3,586	5,465	13,815	0,090	3,832
EOS24	12,616	72,239	0,158	3,754	5,490	13,838	0,183	3,844
EOS7	12,720	72,669	0,071	3,643	5,833	13,586	0,176	4,494
EOS17	12,765	73,605	0,053	3,326	5,355	13,710	0,193	3,866
EOS9	12,786	73,586	0,031	3,297	5,382	13,711	0,188	3,889
EOS14	12,808	74,119	0,057	3,478	5,379	13,655	0,204	3,920
EOS15	12,825	68,122	0,146	5,946	5,596	13,417	0,515	3,800
EOS5	12,830	71,575	0,308	4,066	5,547	13,821	0,148	4,169
EOS25	12,840	73,663	0,072	3,417	5,386	13,699	0,203	3,889
EOS21	12,858	73,627	0,016	4,418	4,877	13,710	0,628	2,678
EOS23	13,114	68,047	0,270	6,142	5,524	13,468	0,547	3,816
EOS16	13,408	74,387	0,120	3,957	5,384	13,558	0,245	3,732
EOS12	14,961	74,144	0,052	4,213	5,107	13,735	0,180	3,199
EOS10	15,465	84,400	0,232	5,035	5,471	14,422	0,145	3,354
EOS2	15,936	84,410	0,023	5,608	5,674	14,491	0,183	3,506
EOS3	17,728	36,487	2,234	16,933	6,383	10,971	1,559	6,276
EOS18	18,104	36,000	0,040	22,097	3,543	17,713	0,137	3,377

6-4. táblázat: A fajlagos belső energia kiértékeléséből származó hibaátlagok, hibaszórások jellemzői az összes anyagra vetítve

EOS	Összes anyagra vett átlaghiba	Maximális átlaghiba	Minimális átlaghiba	Medián átlaghiba	Hibaszórás átlaga	Hibaszórás maximuma	Hibaszórás minimuma	Hibaszórás mediánja
EOS3	8,355	35,701	0,442	6,272	5,478	103,668	1,569	4,175
EOS1	9,318	38,062	0,932	6,497	47,569	505,269	1,266	4,420
EOS18	9,948	36,442	0,899	7,776	14,153	132,971	0,885	4,264
EOS19	10,993	41,510	1,500	8,535	3,946	5,181	1,519	4,005
EOS22	12,938	68,872	0,891	6,745	65,033	663,225	1,346	4,767
EOS21	13,175	71,550	1,053	7,086	67,979	689,244	1,263	4,678
EOS13	13,495	69,387	0,899	6,792	50,591	633,870	1,593	3,915
EOS12	13,989	71,576	0,267	6,022	70,694	672,055	1,096	4,102
EOS15	14,256	88,855	0,128	6,001	75,985	661,098	1,152	4,471
EOS20	14,511	90,354	0,101	5,940	75,165	664,479	1,154	4,442
EOS7	14,597	102,902	0,012	5,873	75,778	554,400	1,253	9,095
EOS23	14,839	94,118	0,053	5,843	76,545	663,148	1,155	5,215
EOS6	14,863	94,441	0,138	5,915	76,734	664,542	1,152	4,524
EOS24	14,902	94,624	0,020	5,830	77,243	667,915	1,133	5,288
EOS9	15,147	96,773	0,382	5,821	80,428	689,190	1,024	5,632
EOS17	15,224	97,107	0,115	5,863	80,301	690,186	1,038	5,653
EOS14	15,278	98,565	0,433	5,822	81,523	684,902	1,026	6,049
EOS25	15,283	97,323	0,410	5,766	80,974	693,029	1,020	5,688
EOS16	15,797	101,577	0,130	5,735	86,030	727,948	0,863	9,015
EOS4	16,638	118,348	0,072	4,473	97,722	1017,248	0,831	4,304
EOS5	21,854	155,818	0,011	5,900	136,474	1019,359	0,495	17,247
EOS10	23,922	187,210	0,051	4,802	132,857	1018,779	0,876	10,187

6-5. táblázat: A fajlagos entrópia kiértékeléséből származó hibaátlagok, hibaszórások jellemzői az összes anyagra vetítve

EOS	Összes anyagra vett átlaghiba	Maximális átlaghiba	Minimális átlaghiba	Medián átlaghiba	Hibaszórás átlaga	Hibaszórás maximuma	Hibaszórás minimuma	Hibaszórás mediánja
EOS1	9,193	32,918	0,148	6,954	47,344	436,204	1,333	4,415
EOS3	9,451	32,881	0,185	7,573	5,454	95,130	1,754	4,263
EOS7	10,525	60,282	0,101	5,345	64,584	452,732	1,119	10,079
EOS22	10,683	43,461	1,184	7,268	58,040	508,223	1,164	4,999
EOS21	10,941	46,312	1,210	7,713	60,683	526,402	1,106	4,939

EOS15	11,312	59,418	0,265	6,647	67,152	489,151	0,911	5,377
EOS20	11,568	60,123	0,242	6,577	66,313	500,150	0,931	5,438
EOS12	11,591	46,143	0,446	6,681	62,156	528,167	0,880	3,939
EOS23	11,644	61,093	0,210	6,506	66,976	502,063	0,917	6,370
EOS6	11,704	61,515	0,224	6,555	67,188	503,632	0,928	5,527
EOS24	11,706	61,616	0,311	6,483	67,574	506,183	0,899	6,432
EOS13	11,983	49,099	1,364	7,526	45,562	490,786	1,630	3,933
EOS9	12,010	64,192	0,332	6,397	70,542	530,906	0,816	6,735
EOS18	12,036	36,681	0,390	10,145	9,203	86,184	0,687	4,031
EOS17	12,071	64,297	0,580	6,436	70,197	527,252	0,838	6,749
EOS25	12,078	64,399	0,302	6,358	70,748	528,532	0,807	6,768
EOS14	12,125	65,850	0,276	6,394	71,419	532,876	0,814	7,077
EOS16	12,531	67,761	0,344	6,306	75,089	555,596	0,664	9,220
EOS19	12,886	37,524	0,130	10,464	4,014	5,067	1,684	4,173
EOS4	14,941	86,120	0,071	4,932	88,493	797,555	0,606	4,924
EOS5	19,213	127,911	0,016	5,778	121,211	865,417	0,506	16,366
EOS10	21,044	151,814	0,083	5,240	116,778	863,073	0,635	9,853

6-6. táblázat: A fajlagos entalpia kiértékeléséből származó hibaátlagok, hibaszórások jellemzői az összes anyagra vetítve

EOS	Összes anyagra vett átlaghiba	Maximális átlaghiba	Minimális átlaghiba	Medián átlaghiba	Hibaszórás átlaga	Hibaszórás maximuma	Hibaszórás minimuma	Hibaszórás mediánja
EOS1	9,391	34,508	0,566	6,919	50,236	495,343	1,332	4,415
EOS3	9,452	32,881	0,208	7,573	5,476	96,644	1,756	4,263
EOS18	11,587	35,285	1,151	9,669	13,374	111,953	0,667	4,372
EOS22	12,580	59,962	1,440	7,381	67,078	630,714	1,174	5,008
EOS21	12,786	61,961	1,497	7,677	69,514	653,295	1,139	4,929
EOS19	12,884	37,523	0,132	10,463	4,014	5,067	1,686	4,173
EOS13	13,195	63,504	1,069	6,989	51,708	609,439	1,733	4,019
EOS12	13,450	62,019	0,510	5,872	71,812	637,769	0,842	4,043
EOS15	13,485	80,739	0,333	5,716	77,862	630,574	0,878	5,434
EOS20	13,717	81,843	0,295	5,910	76,798	633,150	0,887	5,499
EOS7	13,774	92,495	0,053	5,501	77,938	542,946	1,124	10,235
EOS23	14,016	85,242	0,323	5,725	78,181	631,631	0,881	6,472
EOS6	14,051	85,387	0,196	5,849	78,280	632,575	0,884	5,606
EOS24	14,066	85,609	0,374	5,711	78,772	635,655	0,865	6,534
EOS9	14,261	87,060	0,569	5,695	81,449	653,201	0,785	6,828
EOS17	14,347	87,315	0,052	5,793	81,246	654,547	0,800	6,846
EOS14	14,366	88,429	0,532	5,690	82,408	649,333	0,780	7,170

EOS25	14,377	87,554	0,493	5,643	81,920	656,110	0,783	6,870
EOS16	14,794	90,927	0,012	5,465	86,393	686,258	0,654	9,312
EOS4	15,632	98,452	0,056	4,932	95,870	937,073	0,606	4,923
EOS5	20,266	136,425	0,016	5,778	131,700	938,674	0,506	16,424
EOS10	22,094	161,274	0,083	5,240	127,632	935,057	0,635	9,877