

Modellering af multifaselegvægte

Ved kemisk produktion er det essentielt at kende antallet af faser og deres sammensætning som funktion af tryk og temperatur. Disse kan forudsiges på basis af termodynamiske modeller. Her gives et eksempel på, hvordan modelleringsarbejdet kan gøres

Af Torben Laursen, tl@kt.dtu.dk, Peter Rasmussen, pr@kt.dtu.dk, Simon Ivar Andersen, sia@kt.dtu.dk, IVC-SEP, Institut for Kemiteknik, DTU

En kemisk blanding består ved ligevægt af et antal faser. Når en kemisk produktion planlægges og udføres, er det essentielt at kende antallet af faser og deres sammensætning som funktion af tryk og temperatur. Mængden af eksperimentelle data i litteraturen er mangelfulde, og de få data der findes skal tilpasses en termodynamisk model. På basis af denne model kan man så forsøge at forudsige, hvordan en blanding opfører sig i et procesrelevant temperatur- og tryk-område, hvor der ikke findes målinger.

Det lyder umiddelbart ganske enkelt, men da der kun findes mangelfulde eksperimentelle data, er det vanskeligt at finde en egnet model og derefter at få den valgte model tilpasset en given blanding. Normalt baseres modelleringsarbejdet på data fra tofasesystemer, så når modellen skal anvendes på systemer med mere end to faser, dvs. multifasesystemer, bliver modelleringsproblemet meget vanskeligere.

Termodynamiske modeller

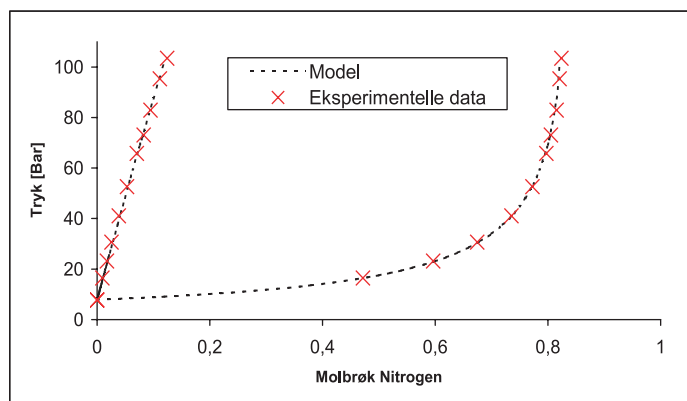
Faselegvægtsberegninger kan baseres på termodynamiske tilstandsligninger. En tilstandsligning er et matematisk udtryk, som giver sammenhængen mellem sammensætningen, tryk, temperatur og volumen for en kemisk blanding. En kubisk tilstandsligning kan omskrives til en 3. gradsligning i volumen. Et eksempel, den såkaldte Soave-Redlich-Kwong-ligning (SRK), er vist i ligning (1):

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

I ligning 1 er P trykket, T temperaturen, v det molære volumen. Parametrene a og b kan let beregnes for rene stoffer ud fra stoffernes kritiske tryk og temperatur.

For blandinger kan man ofte beregne parametrene vha. simple blandingsregler for renkomponentparametrene og blandings sammensætning. For blandinger der indeholder polære og associerende komponenter, er dette dog ikke muligt, hvis tilstandsligningen skal benyttes til nøjagtige faselegvægtsberegninger af f.eks. damp-væskelegvægte (VLE).

I 1979 foreslog Huron og



Figur 1. Eksempel på tilpasning af en termodynamisk model til systemet N_2/DME . $T = 35^\circ C$.

Vidal, at man kunne finde blandingers parametre vha. væskefasemodeller. En væskefasemodel er et matematisk udtryk, der repræsenterer en væskeblandings molære overskuds Gibbs energi (G^E), dvs. forskellen mellem den reelle molære Gibbs energi for blandingen og en molær Gibbs energi, hvis blandingen var ideal. G^E udtrykkes normalt som funktion af blandin-

Få kontrol med vandets renhed!

Vandets renhed kan dokumenteres ved hjælp af sporbare målinger af vands ledningsevne. Som det første nationale måletekniske institut udenfor USA, kan DFM nu levere certificerede standardopløsninger med ledningsevne fra 10 mS/m med en usikkerhed ned til 0,1%. Alle certificerede opløsninger leveres med certifikat.

DFM tilbyder også:

- DFM-GUM kalibreringssoftware
- Kompendium i måleusikkerhed med modeller for kemiske målinger
- Undervisning i god vejteknik og usikkerhedsberegning

DFM  **DANSK INSTITUT FOR FUNDAMENTAL METROLOGI**

Bygning 307 - Anker Engeldunds Vej 1, DK-2800 Lyngby - Tlf.: 4593 1144 - Telefax: 4593 1137
E-mail: info@dfm.dtu.dk - <http://www.dfm.dtu.dk>

gens sammensætning, temperatur samt af to interaktionsparametre for hvert binært par i blandingen. Huron og Vidal viste, at parameteren a for blandingen kan beregnes vha. ligning (2).

$$a = b \left[\sum_{i=1}^N x_i \frac{a_i}{b_i} - \frac{G^E}{\ln 2} \right] \quad (2)$$

Parameteren b beregnes ved ligning 3:

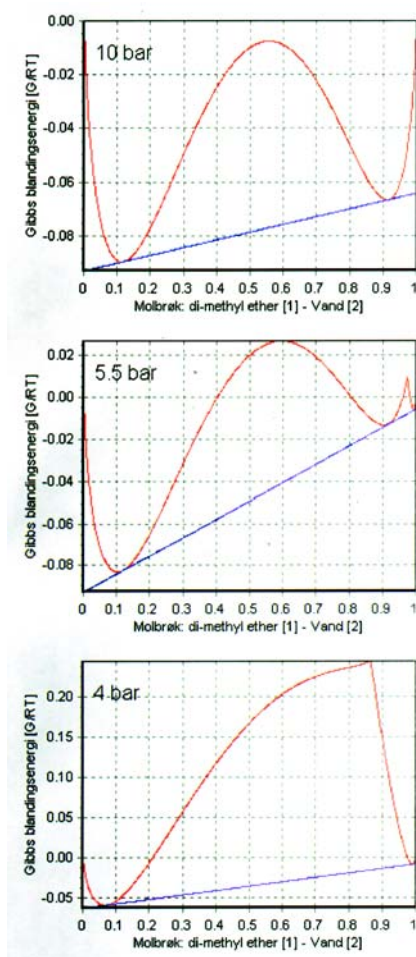
$$b = \sum_{i=1}^N x_i b_i \quad (3)$$

a_i og b_i er renkomponentparametre, mens x_i er molbrøken for komponent i . Blandingen indeholder N komponenter.

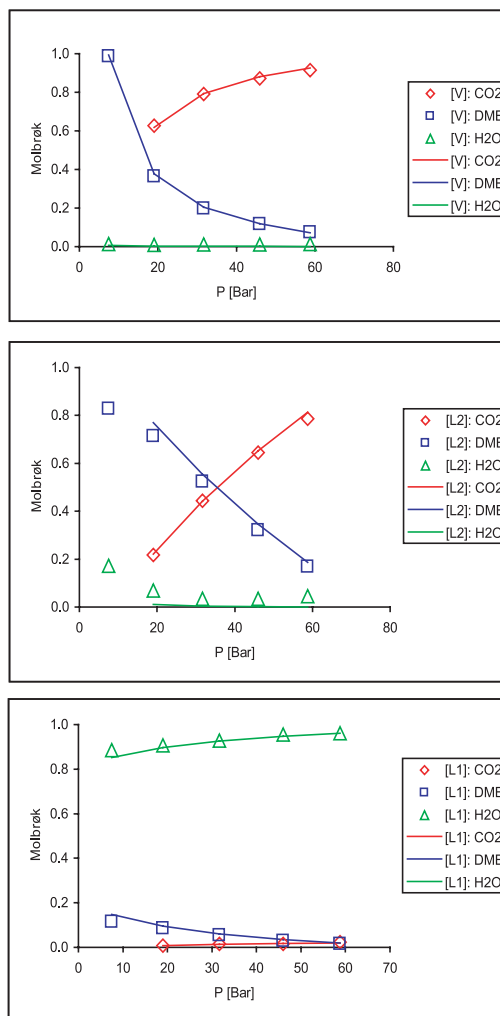
Overskuds Gibbs energien, G^E , beregnes i dette arbejde vha. den såkaldte NRTL-model, ligning 4:

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_{i=1}^N x_i \frac{\sum_{j=1}^N x_j \tau_{ji} \exp(-\alpha \tau_{ji})}{\sum_{l=1}^N x_l \exp(-\alpha \tau_{li})} \quad (4)$$

Ligning 4 er en funktion af molbrøker, x , og binære interaktionsenergier, τ . Parameteren α er et udtryk for, hvor



Figur 2-4. Eksempler på Gibbs blandingsenergi plot for systemet: DME/vand. Temperatur = 25°C. Figurerne viser, hvorledes systemet bevæger sig mellem et LLE-, VLLE- og VLE-system, når trykket sænkes fra 10 bar til 5.5 bar, og sidst til 4 bar.



Figur 5-7. Eksperimentelle og beregnede resultater for systemet: $\text{CO}_2/\text{DME}/\text{H}_2\text{O}$, $T=35^\circ\text{C}$. V: gasfase, L1: nederste væskefase, L2: øverste væskefase. Kurver: model, punkter: eksperimentelle datapunkter.

tilfældigt molekylerne er fordelt i blandingen, og den sættes typisk til en konstant værdi. I dette arbejde benyttes $\alpha = 0.2$.

Tilpasning af den termodynamiske model

For at kunne benytte en model er det først nødvendigt at kende alle de parametre, der indgår. De parametre, som er binære, dvs. afhænger af hvordan to komponenter påvirker hinanden, bestemmes ved at tilpasse modellen til eksperimentelle data. Et eksempel er vist i figur 1 for systemet nitrogen/dimethylether (DME). Figuren viser, hvordan man ved at tilpasse de to parametre for interaktionsenergier, τ_{12} og τ_{21} , kan opnå en overordentlig god tilpasning af et VLE-system. Det gøres for alle par i en blanding, og modellen er herefter klar til at blive anvendt på blandinger med mere end to komponenter. Man bør dog være opmærksom på, at modellen kun er tilpasset binære blandinger, og man ved derfor ikke, om den kan anvendes til blandinger med mere end to komponenter. Samtidig er den kun blevet tilpasset til væske-damp (VLE) data, og man ved derfor heller ikke, om den vil kunne beskrive en ligevægt, som f.eks. består af væske-væske-damp (VLLE).

Beregning af faseligevægte

Beregning af multifaseligevægte gøres vha. en multifaseflash. En flash-rutine er i stand til at beregne antallet og sammensætningen af faser, som er i ligevægt ved givne værdier af tryk og temperatur på basis af en kendt fødeblanding. Ved givne



LÆG DIT CV PÅ
OMARJOB.NU HVIS DU HAR
DET DANSK ERHVERVSLIV
EFTERSPØRGER



Omarjob.nu er mødestedet for danske virksomheder og højt uddannede nydanskere med efterspurgte kompetencer indenfor: biokemi, bromatologi, datalogi, farmakologi, fysik, matematik, medicin, odontologi, polyteknik, statistik og økonomi.

værdier af T og P er den korrekte løsning fra multiflash-rutinen antal faser og fasernes sammensætning svarende til den laveste mulige Gibbs energi. For en binær blanding kan det vises, at afbildes den molære Gibbs blandingsenergi som funktion af sammensætningen vil en tangents berøringspunkter svare til sammensætningen af de enkelte faser.

Princippet kan illustreres grafisk for systemet: DME/vand. Som x-akse haves sammensætningen og som y-akse Gibbs blandingsenergien for en given sammensætning.

Figur 2 - 4 viser principperne grafisk. Figur 2 viser en tofase LLE-ligevægt, i figur 3 er trykket sænket og en gasfase dannes, ligevægt består nu af et VLLE-system. VLLE kan for hver temperatur kun forekomme ved et bestemt tryk. I figur 4 er trykket yderligere sænket, den ene væskefase er forsvundet, og systemet er et VLE-system. Det bemærkes, at figurene ikke kan anvendes til at afgøre om de faser, som er i ligevægt, er gas eller væske. For at afgøre det er det nødvendigt at undersøge de beregnede fasers egenskaber, f.eks. densitet.

Eksempler på resultater

Resultaterne i figur 2-4 stemmer overens med eksperimentelle data, og den benyttede model er således i stand til at modellere både VLE, LLE og VLLE for et binært system.

Figur 5-7 viser både eksperimentelle data og modelresultater for de tre faser i systemet: CO₂/DME/H₂O, ved 35°C. Som figurene viser, opnås et ganske godt resultat for dette system. Det viser, at det er muligt at modellere komplicerede blandinger med en model baseret på en tilstandsligning. Modellen finder kun to faser ved det første målepunkt, hvilket skyldes at CO₂ endnu ikke er tilsat blandingen, og en multiflash kan ikke finde tre faser for et binært system.

Kilder
Måling af multifaselige vægte
Laursen, T., Rasmussen, P., Andersen, S.I.
Dansk Kemi 2002, 04.

VLE and VLLE measurements of dimethyl ether containing systems
Laursen, T., Rasmussen, P., Andersen, S.I.
Journal of Chemical Engineering Data, 2001, vol. 47, nr. 2, 198-202.

New Mixing Rules in Simple Equation of State for Representing Vapour-Liquid Equilibria of strongly non-ideal Mixtures
Huron, M., Vidal, J.
Fluid Phase Equilibria, 1979, Vol. 3, pp. 255-271.

Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures (NRTL)
Renon, H., Prausnitz, J.M.
AIChE, 1968, Vol. 14, Nr. 1, pp. 135-144.

Ph.d.-projekter

Lavtemperatursintring af PZT

Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT) er et meget vigtigt piezoelektrisk keramisk materiale. Piezoelektriske materialer udmærker sig ved at kunne omdanne mekanisk energi (tryk, vibrationer) til elektrisk energi og omvendt, og de har mange vigtige anvendelser, f.eks. vibrationsmåling, ultralydsscanning og udstyr til fin-positionering. En af de mest teknologisk krævende typer af piezokeramiske komponenter er multilagskomponenter, som består af keramiske lag (typisk 20 µm til 400 µm tykke) adskilt af metalelektroder. Da PZT sædvanligvis sintres (brændes) ved over 1200°C, er valget mellem elektrodematerialer indskrænket til ganske få og meget dyre metaller, typisk platin og forskellige palladiumlegeringer. Sænkning af sintringstemperaturen vil muliggøre anvendelsen af billigere elektroder. Desuden vil en lavtsintrende PZT være meget interessant for tykfilmtsteknologi, hvor keramen silketrykkes på et bæremateriale før sintring.

Forskellige sintringsadditivs indvirkning på mikrostruktur og egenskaber ved lavtemperatursintring af to kommercielle PZT-typer blev undersøgt. De undersøgte additiver (Bi₂O₃-WO₃-MnO₂, PbO-WO₃, PbO-Cu₂O samt ZnO-Li₂CO₃) er valgt og bedømt ud fra to hovedkriterier: de skal fremme sintringen ved at danne en væskefase, og de skal forringe egenskaberne af den færdige keramik mindst muligt. De fremstillede materialer er karakteriseret med røntgendiffraktion og scanningelektronmikroskopi (mikrostruktur og brudmekanisme) og massefylde, di- og piezoelektriske egenskaber er blevet målt. En speciel del af karakteriseringen har været at undersøge faseomdannelsen mellem tetragonal og kubisk PZT og herunder sammenligne vidt forskellige metoder til bestemmelse af Curiepunkt (DTA, DSC, M-DSC, dilatometri, permittivitet og røntgendiffraktion). Endvidere er multilagskomponenter blevet underkastet en dynamisk levetidstest.

Hovedkonklusionen på arbejdet er, at der ved lavtemperatursintring af multilagskomponenter med additiv kan opnås bedre egenskaber end ved den sædvanlige sintring af PZT. Ingen af de modificerede materialer er dog overlegne i samtlige egenskaber, og de har alle højere dielektriske tab end de oprindelige materialer. PbO-WO₃ og PbO-Cu₂O er velegnede additiver til sintring af

hård PZT ved omkring 1100°C og virker endnu mere lovende for lavere sintringstemperaturer, hvilket er relevant ved fremstilling af tykfilm.

Eva Ravn Nielsen, Kemisk Institut, DTU

Kontaktmodstand mellem keramiske materialer til brug i fast-oxid-brændselsceller

Studiet er udført ved Forskningscenter Risø og på DTU, og det er finansieret af Forskerakademiet og Forskningscenter Risø.

Fast-oxid-brændselsceller kan pga. den høje effektivitet i omsætningen af kemisk bundet energi til elektricitet samt de lave emissioner blive af stor betydning for fremtidens energiforsyning. En brændselscelle opererer ved 800-1000°C og indeholder en række lag af elektrisk ledende keramiske materialer. For at reducere de indre tab i cellen mest muligt, er det vigtigt, at der etableres en god elektrisk kontakt mellem cellens forskellige materialer.

I det eksperimentelle arbejde er den elektriske kontakt mellem emner af ledende keramer blevet undersøgt. Der er benyttet både elektronledende materialer som strontium-substitueret lanthanmanganat og oxidion-ledende yttriumstabiliseret zirconia. Kontaktmodstandens afhængighed af kontaktryk, elektrisk polarisering, temperatur og atmosfæresammensætning er blevet undersøgt.

Undersøgelsernes vigtigste resultater er, at overførsel af ladning mellem to keramer ikke er en simpel ledningsproces. Grænsefladen indeholder et antal energibarrierer, som skal overvindes, og som resulterer i en ikke-lineær sammenhæng mellem strøm og spænding. Den mekanisme er dominerende ved lavere temperaturer, mens indsnævringen af strømfeltet omkring de enkelte kontaktpunkter giver det største bidrag ved høj temperatur. Det vises desuden, at kontaktmodstanden er stærkt afhængig af kontaktrykket, og at den kan nedbringes med en faktor 10 eller mere ved at indskyde sintringsaktive lag i grænsefladen.

Søren Koch, Kemisk Institut, DTU