

Berichte aus der Thermodynamik

Hannes Geyer

**Entwicklung und Untersuchung von
Gruppenbeitragsmethoden zur Vorhersage
thermodynamischer Stoffgrößen unter Verwendung
von Methoden der Computational Intelligence**

D 290 (Diss. Universität Dortmund)

Shaker Verlag
Aachen 2000

Die Deutsche Bibliothek - CIP-Einheitsaufnahme

Geyer, Hannes:

Entwicklung und Untersuchung von Gruppenbeitragsmethoden zur Vorhersage thermodynamischer Stoffgrößen unter Verwendung von Methoden der Computational Intelligence/Hannes Geyer.

- Als Ms. gedr. - Aachen : Shaker, 2000

(Berichte aus der Thermodynamik)

Zugl.: Dortmund, Univ., Diss., 1999

ISBN 3-8265-7000-6

Copyright Shaker Verlag 2000

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Als Manuskript gedruckt. Printed in Germany.

ISBN 3-8265-7000-6

ISSN 0946-0829

Shaker Verlag GmbH • Postfach 1290 • 52013 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: www.shaker.de • eMail: info@shaker.de

Zusammenfassung (für Werbemaßnahmen)

Im Rahmen dieser Forschungsarbeit wurden zwei neue Gruppenbeitragsmethoden zur Vorhersage thermodynamischer Stoffgrößen entwickelt und vorgestellt: Das Gruppenbeitragsmodell EBGVAP zur Vorhersage der Verdampfungsenthalpien von Reinstoffen und die Gruppenbeitragszustandsgleichung VBGCM zur Vorausberechnung molarer Volumina fluider Reinstoffe. Ziel dieser Entwicklung war es, durch neue physikalische Ansätze die Korrelation und Vorhersage thermodynamischer Stoffgrößen im Vergleich zu konkurrierenden Methoden weiter zu verbessern.

EBGVAP zeichnet sich im Vergleich zum Konkurrenz-Modell UNIVAP durch eine verbesserte Korrelations- und Vorhersagegüte aus und gestattet mit einem mittleren relativen Anpassungsfehler von 1.0 % Vorhersagen von Verdampfungsenthalpien unbekannter Reinstoffe bis zu einer reduzierten Temperatur von $T_r \approx 0.7$, teilweise sogar bis $T_r \approx 0.95$. Für die vorgestellte Gruppenbeitragszustandsgleichung VBGCM zeigte sich, daß sich ein Local-Composition-Ansatz anstelle einer angenommenen zufälligen Verteilung der Moleküle für die Vorhersage molarer Mischungsvolumina nicht bewährte. Dennoch konnte aufgrund eines modifizierten Ansatzes zur Beschreibung der Wechselwirkungsenergie eine Verbesserung der Vorhersage bezüglich der Reinstoffe erzielt werden. Mit einem mittleren relativen Anpassungsfehler von 1.3 % ist VBGCM in der Lage, molare Reinstoffvolumina über einen weiten Temperatur- und Druckbereich vorherzusagen. Um Literaturlücken zu schließen, wurden Dichtemessungen ausgesuchter Reinstoffe und binärer flüssiger Systeme bei verschiedenen Temperaturen und Drücken mit Hilfe eines Biegeschwingers durchgeführt.

Aufgrund des hochgradig nichtlinearen Einflusses der jeweiligen Modellparameter in die zugrundeliegenden Modellgleichungen zählen Parameteroptimierungen für die meisten der im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten und verglichenen Gruppenbeitragsmethoden zur Klasse multimodaler Optimierungsprobleme, deren Lösung die Verwendung von Methoden der Computational Intelligence notwendig machten. Aus diesem Grund wurden verschachtelte Evolutionsstrategien entwickelt und vorgestellt, die in bezug auf nichtlineare Regressionen oftmals effizienter sind als herkömmliche Evolutionsstrategien. Dies wurde anhand mehrerer Anwendungsbeispiele in \mathbf{R}^2 bis \mathbf{R}^{36} demonstriert.

Mit Hilfe Künstlicher Neuronaler Netze wurde gezeigt, daß es mit ihrer Hilfe prinzipiell möglich ist, thermodynamische Stoffdaten von Substanzen vorherzusagen. So konnten sowohl Verdampfungsenthalpien von Reinstoffen mit einer ähnlich hohen Güte wie EBGVAP als auch kritische Größen (T_c , p_c und v_c) mit einer Unsicherheit von etwa 2 %-3 % vorausberechnet werden. Als Eingaben einfacher *feed-forward*-Netze dienten vorwiegend van der Waals'sche Oberflächen von funktionellen Gruppen.