ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

Σχολή Χημικών Μηχανικών

Τομέας ΙΙ: Ανάλυσης, Σχεδιασμού και Ανάπτυξης Διεργασιών & Συστημάτων

Εργαστήριο Θερμοδυναμικής & Φαινομένων Μεταφοράς

Διπλωματική Εργασία

της

Μαρίνας-Ευφροσύνης Παντελή

Μοντελοποίηση της Ταυτόχρονης Χημικής Ισορροπίας & Ισορροπίας Φάσεων σε Αντιδρώντα Συστήματα με Έμφαση σε Αζεοτροπικά Συστήματα

Επιβλέπων: Επαμεινώνδας Βουτσάς, Καθηγητής

Αθήνα, Ιούνιος 2019

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Θερμοδυναμικής & Φαινομένων Μεταφοράς της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, κατά το ακαδημαϊκό έτος 2018-2019.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Καθηγητή κ. Επαμεινώνδα Βουτσά για το θέμα που μου ανέθεσε και τη συνεχή καθοδήγηση που μου προσέφερε καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Βασίλη Κουλοχέρη και την Δρ. Ειρήνη Πετροπούλου για την πολύτιμη βοήθειά τους και την παρουσία τους σε κάθε στάδιο εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια, η οποία στέκεται διαρκώς δίπλα μου και στηρίζει τους στόχους μου.

Περίληψη

Οι εστέρες και οι αιθέρες αποτελούν πολύ σημαντικές οργανικές ενώσεις με ευρεία χρήση στη χημική και πετρελαϊκή βιομηχανία. Προκειμένου να λαμβάνονται σε υψηλή καθαρότητα, εκτός από τη σύνθεσή τους μέσω χημικών αντιδράσεων θα πρέπει συγχρόνως να διαχωρίζονται με απόσταξη από τα αντιδρώντα, τα υπόλοιπα προϊόντα και τα αδρανή, όταν αυτά υπάρχουν. Επειδή όμως τα μίγματα των ενώσεων που συμμετέχουν στις αντιδράσεις εμφανίζουν σημαντικές αποκλίσεις από την ιδανικότητα που καθιστούν τον διαχωρισμό του συστήματος στα συστατικά του ιδιαίτερα δύσκολο, το πρόβλημα της ταυτόχρονης χημικής ισορροπίας και ισορροπίας φάσεων τείνει να είναι αρκετά σύνθετο.

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η ταυτόχρονη επίλυση της χημικής ισορροπίας και ισορροπίας φάσεων, με χρήση διαφορετικών θερμοδυναμικών μοντέλων. Έτσι μελετάται η επίδραση των διαφόρων παραμέτρων στα τελικά αποτελέσματα όταν αποκατασταθεί η ισορροπία. Για τον σκοπό αυτόν, αρχικά εξασφαλίζεται η ικανοποιητική περιγραφή της ισορροπίας φάσεων των επιμέρους δυαδικών μιγμάτων, καθώς και η προσαρμογή των παραμέτρων αλληλεπίδρασης, όπου αυτό κρίνεται απαραίτητο. Στη συνέχεια, μελετώνται πολυσυστατικά συστήματα ως προς την ισορροπία φάσεων. Τέλος γίνεται ταυτόχρονη επίλυση της ισορροπίας φάσεων και της χημικής ισορροπίας με ελαχιστοποίηση της ελεύθερης ενέργειας Gibbs μη-στοιχειομετρικά.

Η μεθοδολογία επίλυσης αξιολογείται με τη μελέτη ενός σχετικά απλού συστήματος, όπως είναι η σύνθεση οξικού αμυλεστέρα. Για τη θερμοδυναμική μοντελοποίηση επιλέγεται το μοντέλο συντελεστή ενεργότητας NRTL, ενώ για τον υπολογισμό της τάσης διαφυγής στην ατμώδη φάση ακολουθούνται δύο μεθοδολογίες, α) ιδανική ατμώδης φάση και β) η καταστατική εξίσωση Virial. Ο αλγόριθμος επίλυσης κρίνεται αξιόπιστος έπειτα από τη σύγκριση με πειραματικά δεδομένα και υπολογιστικά αποτελέσματα με το ίδιο μοντέλο. Επομένως, είναι δυνατή η εφαρμογή του σε πιο σύνθετα συστήματα όπως αυτά που σχηματίζουν *αντιδρώντα αζεότροπα*. Κατά τον σχηματισμό αντιδρώντος αζεοτρόπου σε σύστημα που υφίσταται απόσταξη, όλες οι συστάσεις παραμένουν αμετάβλητες, χωρίς όμως να είναι απαραίτητα ίσες για κάθε ένωση στην υγρή και στην ατμώδη φάση. Τα συστήματα που μελετώνται είναι η σύνθεση MTBE και η σύνθεση οξικού ισοπροπυλεστέρα.

Η αποκατάσταση της χημικής ισορροπίας και ισορροπίας φάσεων μελετάται με τέσσερα θερμοδυναμικά μοντέλα και συγκεκριμένα τα UNIQUAC, UNIFAC, UMR-UNIQUAC και UMR-UNIFAC, εφαρμόζοντας την παραπάνω μεθοδολογία. Πολύ καλή περιγραφή τόσο για τα δυαδικά, όσο και για τα πολυσυστατικά μίγματα παρατηρείται με όλα τα μοντέλα. Στο σύστημα σύνθεσης MTBE, τα τέσσερα μοντέλα

δίνουν παρόμοια αποτελέσματα ενώ στο σύστημα σύνθεσης οξικού ισοπροπυλεστέρα, τα καλύτερα αποτελέσματα τα δίνει η UNIQUAC. Αυτό είναι αναμενόμενο, καθώς οι παράμετροι αλληλεπίδρασης του μοντέλου αυτού έχουν προσαρμοστεί σε δυαδικά πειραματικά δεδομένα ισορροπίας φάσεων. Επίσης, κατασκευάζονται οι Υπολειμματικές Καμπύλες και παρατηρείται ότι ποιοτικά μπορεί να φανεί ο ρόλος του αντιδρώντος αζεοτρόπου στον διαχωρισμό του κάθε συστήματος στα συστατικά του.

Abstract

Esters and ethers are very important organic compounds and are widely used in the chemical industry and the refineries. In order for them to be produced in high purity, apart from their synthesis through chemical reactions, they need to be separated from the reactants, other products and inert components in case those exist, with distillation. However, because compounds that take part in such reactions tend to present deviations from ideality which make the separation of the system to its components particularly difficult, the problem of the simultaneous chemical and phase equilibria (CPE) tends to be quite complex.

The purpose of the Diploma thesis at hand is the simultaneous solution of the chemical and phase equilibria, with the use of a variety of thermodynamic models. Thus, the effect of several parameters on the final results once the simultaneous equilibria is reached, is studied. Initially, for this to be achieved the phase equilibrium of the binary mixtures within the system must be sufficiently described and the parameters must be fitted where necessary. This is followed by the study of the phase equilibrium of the multicomponent systems. Eventually, the simultaneous chemical and phase equilibria calculations are carried out through the minimization of the Gibbs free energy non-stoichiometrically.

The methodology is evaluated through the study of a relatively simple system such as the synthesis of amyl acetate via esterification. The chosen thermodynamic model for this system is the activity coefficient model NRTL, while two approaches are made for the calculation of the fugacity of the vapor phase: a) ideal vapor phase and b) the Virial equation of state. The algorithm is deemed reliable after comparisons between experimental data and calculations are made. Therefore, its application to more complex systems such as those which form *reactive* azeotropes is possible. During the formation of a reactive azeotrope in a system that is being separated by distillation, all compositions remain constant, without necessarily being equal for each component in the liquid and in the vapor phase. The systems that are studied are the synthesis of MTBE and the synthesis of isopropyl acetate.

The simultaneous chemical and phase equilibria is studied with four thermodynamic models and specifically with UNIQUAC, UNIFAC, UMR-UNIQUAC and UMR-UNIFAC, through the application of the aforementioned methodology. All models describe both the binaries and the multicomponent mixtures very well. While for the synthesis of MTBE all four models give similar results, for the synthesis of isopropyl acetate, the best results are given by UNIQUAC. This is expected, since the model's interaction parameters have been fitted to experimental data for the phase equilibrium of binary systems. In addition, the Residue Curves were plotted and it is made evident that qualitatively it is possible to show the role of the reactive azeotrope in facilitating the separation of each system to its components.

Περιεχόμενα

Περίληψη....ii
Abstract....iv
Ευρετήριο Διαγραμμάτων....vii
Ευρετήριο Πινάκων....x
Συμβολισμοί....xi
1. Εισαγωγή - Σκοπός....1
1.1 Αντιδράσεις εστεροποίησης....2
1.2 Αντιδράσεις αιθεροποίησης....2
1.3 Σκοπός....2
2. Προσέγγιση προβλήματος ισορροπίας φάσεων παρουσία χημικής αντίδρασης....3
2.1. Ισοζύγια μάζας....3
2.2. Η επίλυση του προβλήματος ισορροπίας φάσεων παρουσία χημικής αντίδρασης 4
2.3. Αζεοτροπικά συστήματα....9
2.3.1. Κλασικά αζεότροπα....9
2.3.2. Αντιδρώντα αζεότροπα....11
2.4. Υπολειμματικές Καμπύλες....12
3. Θερμοδυναμικά μοντέλα....16
3.1. Μοντέλα συντελεστή ενεργότητας....17
3.1.1. Το μοντέλο συντελεστή ενεργότητας NRTL....17
3.1.2. Το μοντέλο συντελεστή ενεργότητας UNIQUAC....18
3.1.3. Το μοντέλο συντελεστή ενεργότητας UNIFAC....19
3.2. Καταστατικές Εξισώσεις....19
3.2.1. Η Καταστατική Εξίσωση Virial....20
3.2.2. Το μοντέλο UMR-PRU....20
4. Αποτελέσματα....23
4.1. Αξιολόγηση του αλγορίθμου....23
4.1.1. Σύνθεση οξικού αμυλεστέρα με αντίδραση εστεροποίησης....23
4.2. Ταυτόχρονη επίλυση ΙΦ και χημικής ισορροπίας σε συστήματα που εμφανίζουν αντιδρώντα αζεότροπα....34
4.2.1. Σύνθεση MTBE με αντίδραση αιθεροποίησης....34
4.2.2. Σύνθεση οξικού ισοπροπυλεστέρα με αντίδραση εστεροποίησης....49
5. Συμπεράσματα....68
6. Προτάσεις για μελλοντική εργασία....70
7. Βιβλιογραφία....71
8. Παραρτήματα....I

Α. Hayden και Ο' Connell / Nothnagel για την πρόρρηση του δεύτερου συντελεστή Virial…….I
Β. Πειραματικά δεδομένα συστημάτων……VII
Γ. Εκτεταμένη εξίσωση Antoine και σταθερές……X

Δ. Μέθοδος προσαρμογής σταθεράς της εκτεταμένης εξίσωσης Antoine……..XII

Ε. Διαγράμματα χημικής ισορροπίας & ισορροπίας φάσεων παρουσία χημικής αντίδρασης για το σύστημα σύνθεσης MTBE……..XIII

ΣΤ. Παράμετροι UNIQUAC δυαδικού συστήματος ισοπροπανόλης-νερού πριν και μετά από την προσαρμογή……..XVII

Ζ. Σταθερές χημικών αντιδράσεων……..XVIII

Βιβλιογραφία Παραρτήματος……...XXII

Ευρετήριο Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1: Διάγραμμα ροής του αλγορίθμου επίλυσης ταυτόχρονης χημικής ισορροπίας και ισορροπίας φάσεων (CPE). [8] 9
Διάγραμμα 2: Ποιοτικά διαγράμματα αζεοτρόπων ελαχίστου σημείου βρασμού (αριστερά) και μεγίστου σημείου βρασμού (δεξιά) υπό σταθερή πίεση. [14]..... 10
Διάγραμμα 3: Υπολειμματικές καμπύλες για το σύστημα–MTBE–ισοβουτένιο, σε P=1 atm. Απεικονίζονται ως προς μη-μετασχηματισμένες συστάσεις. [19] Πάνω: απουσία αντίδρασης. Κάτω: Παρουσία αντίδρασης. Οι διακεκομμένες γραμμές αναπαριστούν σταθερές μετασχηματισμένες συστάσεις..... 14
Διάγραμμα 4: Υπολειμματικές Καμπύλες για το αντιδρών σύστημα μεθανόλη–MTBE–ισοβουτένιο–κ-βουτάνιο, για P=10.1325 bar. Οι συστάσεις είναι μετασχηματισμένες. [12] 15
Διάγραμμα 5: Ισορροπία φάσεων οξικού οξέος (1) / 1-πεντανόλης (2). Τα πειραματικά δεδομένα λαμβάνονται από [29]. Οι υπολογισμοί γίνονται με τα μοντέλα Virial/ NRTL, Ideal/NRTL με παραμέτρους που προσαρμόζονται στα πειραματικά δεδομένα. 25
Διάγραμμα 6: Ισορροπία φάσεων οξικού οξέος (1) / οξικού αμυλεστέρα (2). Τα πειραματικά δεδομένα λαμβάνονται από [29]. Οι υπολογισμοί γίνονται με τα μοντέλα Virial/ NRTL, Ideal/NRTL, με παραμέτρους που προσαρμόζονται στα πειραματικά δεδομένα. 26
Διάγραμμα 7: Ισορροπία φάσεων οξικού οξέος (1) / νερού (2). Τα πειραματικά δεδομένα λαμβάνονται από [30]. Οι υπολογισμοί γίνονται με τα μοντέλα Virial/ NRTL, Ideal/NRTL, με παραμέτρους που προσαρμόζονται στα πειραματικά δεδομένα. 27
Διάγραμμα 8: Ισορροπία φάσεων 1-πεντανόλης (1) / οξικού αμυλεστέρα (2). Τα πειραματικά δεδομένα λαμβάνονται από [31]. Οι υπολογισμοί γίνονται με τα μοντέλα Virial/ NRTL, Ideal/NRTL, με παραμέτρους που προσαρμόζονται στα πειραματικά δεδομένα. 27
Διάγραμμα 9: Ισορροπία φάσεων νερού (1) / 1-πεντανόλης (2). Τα πειραματικά δεδομένα λαμβάνονται από [32]. Οι υπολογισμοί γίνονται με τα μοντέλα Virial/ NRTL, Ideal/NRTL, με παραμέτρους που προσαρμόζονται στα πειραματικά δεδομένα. 28
Διάγραμμα 10: Αποτελέσματα ισορροπίας φάσεων του τετραδικού συστήματος εστεροποίησης για την παραγωγή οξικού αμυλεστέρα, απουσία χημικής αντίδρασης. Οι πειραματικές συστάσεις λαμβάνονται από [29]. Οι υπολογισμένες συστάσεις προκύπτουν από τον συνδυασμό θερμοδυναμικών μοντέλων (α) Ideal/NRTL και (β) Virial/ NRTL. 30
Διάγραμμα 11: Αποτελέσματα CPE. Πειραματικές συστάσεις λαμβάνονται από [29], υπολογισμένες συστάσεις προκύπτουν με το μοντέλο Ideal/NRTL. 31
Διάγραμμα 12: Αποτελέσματα CPE. Πειραματικές συστάσεις λαμβάνονται από [29], υπολογισμένες συστάσεις προκύπτουν με το μοντέλο Virial/ NRTL. 32
Διάγραμμα 13: Ισορροπία φάσεων MTBE (1) / μεθανόλης (2). Τα πειραματικά δεδομένα λαμβάνονται από [37]. Οι υπολογισμοί γίνονται με τα μοντέλα UNIQUAC, UNIFAC, UMR-UNIQUAC και UMR-UNIFAC. 36
Διάγραμμα 14: Ισορροπία φάσεων ισοβουτενίου (1) / MTBE (2). Τα πειραματικά δεδομένα στους 323.15K λαμβάνονται από [38], ενώ στους 353.15K από [38]. Οι υπολογισμοί γίνονται με τα μοντέλα UNIQUAC, UNIFAC, UMR-UNIQUAC και UMR-UNIFAC. 37
Διάγραμμα 15: Ισορροπία φάσεων κ-βουτανίου (1) / MTBE (2). Τα πειραματικά δεδομένα λαμβάνονται από [39, 40]. Οι υπολογισμοί γίνονται με τα μοντέλα UNIQUAC, UNIFAC, UMR-UNIQUAC και UMR-UNIFAC. 37

Διάγραμμα 16: Ισορροπία φάσεων μεθανόλης (1) / ισοβουτενίου (2). Τα πειραματικά δεδομένα λαμβάνονται από [41]. Οι υπολογισμοί γίνονται με τα μοντέλα UNIQUAC, UNIFAC, UMR-UNIQUAC και UMR-UNIFAC. 38
Διάγραμμα 17: Ισορροπία φάσεων μεθανόλης (1) / κ-βουτανίου (2). Τα πειραματικά δεδομένα στους 273.12K, 323.14K, 373.12K λαμβάνονται από [41, 42]. Οι υπολογισμοί γίνονται με τα μοντέλα UNIQUAC, UNIFAC, UMR-UNIQUAC και UMR-UNIFAC. 39
Διάγραμμα 18: Ισορροπία φάσεων κ-βουτανίου (1) / ισοβουτενίου (2). Τα πειραματικά δεδομένα λαμβάνονται από [43]. Οι υπολογισμοί γίνονται με τα μοντέλα UNIQUAC, UNIFAC, UMR-UNIQUAC και UMR-UNIFAC. 40
Διάγραμμα 19: Αποτελέσματα ισορροπίας φάσεων του τριαδικού συστήματος αιθεροποίησης για την παραγωγή MTBE, απουσία χημικής αντίδρασης. Οι πειραματικές συστάσεις λαμβάνονται από [47], ενώ οι υπολογισμένες προκύπτουν με τα μοντέλα UNIQUAC, UNIFAC, UMR-UNIQUAC και UMR-UNIFAC. 42
Διάγραμμα 20: Η θερμοκρασιακή εξάρτηση της σταθεράς ισορροπίας για τη σύνθεση MTBE από μεθανόλη και ισοβουτένιο. Κυκλικά σημεία για αντίδραση στην υγρή φάση (μπλε από [48], γκρι από [49], κίτρινο από [50], πράσινο και καφέ μέσω [11, 51]. Σταυρός, τριγωνικό σημείο και τετραγωνικό σημείο για αντίδραση στην αέρια φάση από [52], [53], [52, 53] αντίστοιχα. 43
Διάγραμμα 21: Αποτελέσματα CPE των συστάσεων όλων των ενώσεων. Οι υπολογισμένες συστάσεις είναι εκείνες που έχουν προκύψει από την ισορροπία φάσεων παρουσία χημικής αντίδρασης (CPE) με τη σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης των Tejero et al. [53], με UMR-UNIFAC. Ως πειραματικές εννοούνται συστάσεις των Nezbeda et al. [52]. 46
Διάγραμμα 22: Υπολειμματικές Καμπύλες (Residue Curves) σύνθεσης MTBE από μεθανόλη και ισοβουτένιο παρουσία αδρανούς (κ-βουτανίου), με UMR-UNIFAC [26] και K από Tejero et al. [53] (α) σε 1 atm και (β) σε 7 atm. Χρησιμοποιούνται μετασχηματισμένες συστάσεις. [12] 48
Διάγραμμα 23: Ισορροπία φάσεων οξικού οξέος (1) / ισοπροπανόλης (2). Τα πειραματικά δεδομένα λαμβάνονται από [56]. Οι υπολογισμοί γίνονται με τα μοντέλα Virial/UNIQUAC, Virial/UNIFAC, UMR-UNIQUAC και UMR-UNIFAC. 52
Διάγραμμα 24: Ισορροπία φάσεων οξικού οξέος (1) / οξικού ισοπροπυλεστέρα (2). Τα πειραματικά δεδομένα λαμβάνονται από [57, 58]. Οι υπολογισμοί γίνονται με τα μοντέλα Virial/UNIQUAC, Virial/UNIFAC, UMR-UNIQUAC και UMR-UNIFAC. 52
Διάγραμμα 25: Ισορροπία φάσεων οξικού οξέος (1) / νερού (2). Τα πειραματικά δεδομένα λαμβάνονται από [58-60] αντίστοιχα. Οι υπολογισμοί γίνονται με τα μοντέλα Virial/UNIQUAC, Virial/UNIFAC, UMR-UNIQUAC και UMR-UNIFAC. 53
Διάγραμμα 26: Ισορροπία φάσεων ισοπροπανόλης (1) / οξικού ισοπροπυλεστέρα (2). Τα πειραματικά δεδομένα λαμβάνονται από [61, 62]. Οι υπολογισμοί γίνονται με τα μοντέλα Virial/UNIQUAC, Virial/UNIFAC, UMR-UNIQUAC και UMR-UNIFAC. 53
Διάγραμμα 27: Ισορροπία φάσεων ισοπροπανόλης (1) / νερού (2). Τα πειραματικά δεδομένα λαμβάνονται από [63, 64]. Οι υπολογισμοί γίνονται με τα μοντέλα Virial/UNIQUAC, Virial/UNIFAC, UMR-UNIQUAC και UMR-UNIFAC. 54
Διάγραμμα 28: Ισορροπία φάσεων νερού / οξικού ισοπροπυλεστέρα. Τα πειραματικά δεδομένα λαμβάνονται από [65-67]. Οι υπολογισμοί γίνονται με τα μοντέλα UNIQUAC, UNIFAC, UMR-UNIQUAC και UMR-UNIFAC. 55
Διάγραμμα 29: Αποτελέσματα ισορροπίας φάσεων του τετραδικού συστήματος εστεροποίησης για την παραγωγή οξικού ισοπροπυλεστέρα, απουσία χημικής αντίδρασης. Οι υπολογισμένες συστάσεις προκύπτουν τα θερμοδυναμικά μοντέλα Virial/ UNIQUAC (μπλε σημεία), Virial/ UNIFAC (κόκκινα σημεία), UMR-UNIQUAC (πορτοκαλί σημεία), UMR-

UNIFAC (πράσινα σημεία). Οι πειραματικές συστάσεις λαμβάνονται από τους Lee και Kuo. [70] 58
Διάγραμμα 30: Θερμοκρασιακή εξάρτηση της σταθεράς ισορροπίας για την αντίδραση εστεροποίησης ισοπροπανόλης με οξικό οξύ. Η σταθερά ισορροπίας παρουσιάζεται στη λογαριθμική κλίμακα. 60
Διάγραμμα 31: Υπολειμματικές Καμπύλες. Οι υπολογισμοί της παρούσας μελέτης απεικονίζονται με συνεχείς πράσινες γραμμές και το προβλεπόμενο αντιδρών αζεότροπο απεικονίζεται με κόκκινο σημείο. Τα μοντέλα που εφαρμόζονται είναι το Virial (Nothnagel)/ UNIQUAC (α), το Virial (Nothnagel)/ UNIFAC (β), το UMR-UNIQUAC (γ) και το UMR-UNIFAC (δ). Σταθερά ισορροπίας αντίδρασης από εξ. 4.11. Με συνεχείς μαύρες γραμμές απεικονίζονται οι υπολογισμένες καμπύλες της δημοσίευσης των Song et al. [15] με χρήση του μοντέλου NRTL, ενώ με χρωματιστά σημεία απεικονίζονται τα πειραματικά αποτελέσματα CPE. Η απεικόνιση είναι ως προς μετασχηματισμένες συστάσεις κατά Song et al. [15] 65
Διάγραμμα 32: Υπολειμματικές Καμπύλες. Οι υπολογισμοί της παρούσας μελέτης απεικονίζονται με συνεχείς πράσινες γραμμές και το προβλεπόμενο αντιδρών αζεότροπο απεικονίζεται με κόκκινο σημείο. Το μοντέλο που εφαρμόζεται είναι το Virial (Nothnagel)/ UNIQUAC. Με συνεχείς μαύρες γραμμές απεικονίζονται οι υπολογισμένες καμπύλες της δημοσίευσης των Song et al. [15] με χρήση του μοντέλου NRTL, ενώ με χρωματιστά σημεία απεικονίζονται τα πειραματικά αποτελέσματα CPE. Η απεικόνιση είναι ως προς μετασχηματισμένες συστάσεις κατά Song et al. [15] 66

Ευρετήριο Πινάκων

Πίνακας 1: Δυαδικές παράμετροι NRTL (εξ. 3.4) για ιδανική ατμώδη φάση με A_{ij}=0 για όλα τα επιμέρους ζεύγη. 24
Πίνακας 2: Δυαδικές παράμετροι NRTL (εξ. 3.4) για ατμώδη φάση που περιγράφεται μέσω της Virial με A_{ij}=0 για όλα τα επιμέρους ζεύγη. 24
Πίνακας 3: Αποκλίσεις ισορροπίας φάσεων των δυαδικών μιγμάτων του συστήματος εστεροποίησης 1-πεντανόλης με οξικό οξύ. 29
Πίνακας 4: Αποκλίσεις ισορροπίας φάσεων του τετραδικού συστήματος εστεροποίησης 1-πεντανόλης με οξικό οξύ. Τα πειραματικά δεδομένα λαμβάνονται από τους Lee et al. [29] 30
Πίνακας 5: Αποκλίσεις ισορροπίας φάσεων παρουσία χημικής αντίδρασης του τετραδικού συστήματος εστεροποίησης 1-πεντανόλης με οξικό οξύ. Τα πειραματικά δεδομένα λαμβάνονται από τους Lee et al. [29] 32
Πίνακας 6: Σημεία βρασμού ενώσεων συστήματος από την εκτεταμένη εξίσωση του ASPEN Plus V8.8 και από τη βιβλιογραφία. 34
Πίνακας 7: Σταθερά A εκτεταμένης εξίσωσης Antoine για το ισοβουτένιο πριν και μετά την προσαρμογή της σε πειραματικά δεδομένα τάσεων ατμού [36]. Εύρος: -140.34°C-144.75°C. 35
Πίνακας 8: Δυαδικές παράμετροι NRTL (εξ. 3.11) με A_{ij}=0 για όλα τα επιμέρους ζεύγη. 35
Πίνακας 9: Παράμετροι Mathias and Copeman [28] για τις ενώσεις του συστήματος. 36
Πίνακας 10: Μέσα ποσοστιαία σφάλματα πίεσης και αποκλίσεις σύστασης ατμώδους φάσης*100 για τα δυαδικά μίγματα των ενώσεων που συμμετέχουν στο σύστημα σύνθεσης MTBE, με τα μοντέλα UNIQUAC, UNIFAC, UMR-UNIQUAC, UMR-UNIFAC. Η παύλα (-) υποδηλώνει έλλειψη πειραματικών δεδομένων για τη σύσταση της αέριας φάσης. 40
Πίνακας 11: Αποκλίσεις πρόβλεψης αζεοτρόπου με τη UNIQUAC. Για το σύστημα μεθανόλη-κ-βουτάνιο χρησιμοποιούνται πειραματικά δεδομένα από [44, 45]. Για το σύστημα μεθανόλη-MTBE χρησιμοποιούνται πειραματικά δεδομένα από [46]. 41
Πίνακας 12: Σφάλματα ισορροπίας φάσεων του τριαδικού συστήματος αιθεροποίησης μεθανόλης με ισοβουτένιο. Τα πειραματικά δεδομένα λαμβάνονται από τους Vetere et al. [47] 42
Πίνακας 13: Βιβλιογραφικές πηγές θερμοκρασιακά εξαρτώμενων σταθερών ισορροπίας. . 43
Πίνακας 14: Αποκλίσεις *100 συστάσεων από υπολογισμούς χημικής ισορροπίας, με τη χρήση UNIQUAC, UNIFAC, UMR-UNIQUAC, UMR-UNIFAC [26], ως προς τις πειραματικές συστάσεις από [54]. 45
Πίνακας 15: Αποκλίσεις*100 από υπολογισμούς CPE, με τη χρήση UNIQUAC, UNIFAC, UMR-UNIQUAC, UMR-UNIFAC, ως προς τις πειραματικές συστάσεις από [52]. 45
Πίνακας 16: Πρόβλεψη αζεοτρόπου μεταξύ ισοπροπανόλης (1) και νερού (2) στην 1 atm με την εξίσωση UNIQUAC πριν και μετά την προσαρμογή των παραμέτρων της. 50
Πίνακας 17: Δυαδικές παράμετροι NRTL (εξ. 3.11). Με αστερίσκο (*) σημειώνονται οι παράμετροι που έχουν προσαρμοστεί σε πειραματικά δεδομένα. 51
Πίνακας 18: Παράμετροι c_1, c_2, c_3 Mathias-Copeman [28] για τις ενώσεις του συστήματος. 51
Πίνακας 19: Αποκλίσεις για τα δυαδικά μίγματα των ενώσεων που συμμετέχουν στο σύστημα σύνθεσης οξικού ισοπροπυλεστέρα, με τα μοντέλα Virial/ UNIQUAC, Virial/ UNIFAC, UMR-UNIQUAC, UMR-UNIFAC. Για το σύστημα νερού-οξικού ισοπροπυλεστέρα με UMR-UNIFAC, συστάσεις υπολογίζονται ως VLE 2 παραμέτρων. 56
Πίνακας 20: Αποκλίσεις πρόβλεψης αζεοτρόπων με τη Virial/ UNIQUAC και με τη Virial/ UNIFAC. 57

Πίνακας 21: Αποκλίσεις ισορροπίας φάσεων του τριαδικού συστήματος εστεροποίησης ισοπροπανόλης με οξικό οξύ. Τα πειραματικά δεδομένα λαμβάνονται από τους Lee και Kuo. [70] 58
Πίνακας 22: Τιμές θερμοκρασίας, συστάσεων και μετασχηματισμένων συστάσεων και οι αποκλίσεις τους για το σύστημα οξικού οξύ (1), ισοπροπανόλη (2), νερό (3), οξικός ισοπροπυλεστέρας (4), στο αντιδρών αζεότροπο από υπολογισμούς CPE, με τα μοντέλα Virial/ UNIQUAC, Virial/ UNIFAC, UMR-UNIQUAC, UMR-UNIFAC. Πειραματικό σημείο από Song et al. [15]..... 66

Συμβολισμοί

CPE: Χημική ισορροπία και ισορροπία φάσεων (Chemical and Phase Equilibria)

ΚΕ, EoS: Καταστατική Εξίσωση (Equation of State)

UMR-PRU: Καταστατική εξίσωση Peng-Robinson σε συνδυασμό με το μοντέλο συντελεστή ενεργότητας UNIFAC και τον καθολικό κανόνα ανάμειξης (Universal Mixing Rule)

MC: εκφράσεις MC για την ενεργειακή παράμετρο του ελκτικού όρου α

VLE: Ισορροπία ατμού-υγρού (Vapor-Liquid Equilibrium)

LLE: Ισορροπία υγρού-υγρού (Liquid-Liquid Equilibrium)

1. Εισαγωγή - Σκοπός

Σε πολλές διεργασίες, από την πετρελαϊκή και τη χημική βιομηχανία μέχρι και την φαρμακοβιομηχανία και τη βιομηχανία τροφίμων, ιδιαίτερα διαδεδομένη είναι η σύνθεση οργανικών ενώσεων όπως είναι οι εστέρες και οι αιθέρες. Οι ενώσεις αυτές αποδεικνύονται ιδιαίτερα σημαντικές τόσο ως πρώτες ύλες για τη σύνθεση άλλων τελικών προϊόντων όσο και για τη βελτίωση των ιδιοτήτων αυτών.

Οι εστέρες είναι βασικής σημασίας στη χημική βιομηχανία και έχουν εφαρμογή σε πολλούς τομείς της καθημερινής ζωής. [1] Στη φύση, οι εστέρες συναντώνται στα φρούτα στα οποία και προσδίδουν το χαρακτηριστικό άρωμα τους, όπως για παράδειγμα στον ανανά. Για τον λόγο αυτόν βρίσκουν εφαρμογή κυρίως στη βιομηχανία των καλλυντικών και ειδών περιποίησης καθώς και στη βιομηχανία τροφίμων όπου χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα για τη βελτίωση της γεύσης και της οσμής των επεξεργασμένων τροφίμων. Επιπλέον, οι εστέρες αποτελούν πρώτη ύλη για την παραγωγή πολυεστέρων, οι οποίοι τελικά χρησιμοποιούνται για την παρασκευή συνθετικών ινών. Ορισμένοι εστέρες μπορούν να αντιστέκονται στην ανάπτυξη μικροοργανισμών, οπότε και χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα για τη συντήρηση τροφίμων και φαρμάκων. [2]

Οι εστέρες μικρού μοριακού βάρους, όπως είναι για παράδειγμα ο οξικός αιθυλεστέρας, έχουν εξαιρετικές διαλυτικές ιδιότητες για οργανικές ενώσεις. Έτσι, εφαρμόζονται μεταξύ άλλων και για την παραγωγή αλοιφών για εγκαύματα και πλαστικοποιητών. Οι εστέρες μεγάλου μοριακού βάρους από την άλλη, και ιδίως τα τριγλυκερίδια, μέσω υδρόλυσης, οδηγούν στην παραγωγή σαπουνιών και απορρυπαντικών (αντίδραση σαπωνοποίησης). [3]

Από το τέλος της δεκαετίας του 1990, οι αιθέρες έχουν αποκτήσει ιδιαίτερο ενδιαφέρον για την πετρελαιοβιομηχανία, καθώς αντικατέστησαν τη χρήση του μολύβδου ως πρόσθετο της βενζίνης για τη βελτίωση της αντικροτικής συμπεριφοράς της. Παράγονται με την αντίδραση ολεφινών με κατάλληλη αλκοόλη (μεθανόλη ή αιθανόλη) και οι πιο διαδεδομένοι στον ευρωπαϊκό χώρο είναι ο μεθυλοτριτοταγής βουτυλαιθέρας (MTBE) και ο τριτοταγήςαμυλομεθυλαιθέρας (TAME). Ωστόσο, τα τελευταία χρόνια, αυξανόμενη είναι η χρήση των αντίστοιχων αιθέρων που παράγονται από την αιθανόλη, όπως είναι ο αιθυλο-τριτοταγής-βουτυλαιθέρας (ETBE) και ο τριτοταγής αμυλο-αιθυλαιθέρας (TAAE). Οι αιθέρες έχουν υψηλό αριθμό οκτανίου, χαμηλές τάσεις ατμών και υψηλή αναμιξιμότητα με τη βενζίνη. Επιπλέον, η διαλυτότητα των αιθέρων στο νερό είναι χαμηλή και συνεπώς δεν παρουσιάζεται ο κίνδυνος σχηματισμού διφασικού μίγματος. [4]

1.1 Αντιδράσεις εστεροποίησης

Οι αντιδράσεις εστεροποίησης πραγματοποιούνται στην υγρή φάση, μεταξύ ενός καρβοξυλικού οξέος και μίας αλκοόλης, και τα παραγόμενα προϊόντα τους είναι το νερό και ένας εστέρας. Η γενική τους μορφή παρουσιάζεται ακολούθως:

$$R - CO - \boldsymbol{OH} + \boldsymbol{H} - O - R' \overset{H^+}{\leftrightarrow} R - C - O - R' + \boldsymbol{H} - \boldsymbol{O} - \boldsymbol{H} \qquad \textbf{(Αντίδραση 1)}$$

Στη συγκεκριμένη εργασία, θα μελετηθούν δύο αντιδράσεις εστεροποίησης και συγκεκριμένα, η σύνθεση του οξικού αμυλεστέρα (Αντίδραση 1.α) και η σύνθεση του οξικού ισοπροπυλεστέρα (Αντίδραση 1.β).

$$CH_3COOH + C_5H_{12}O \leftrightarrow H_2O + C_7H_{14}O_2 \qquad \text{Αντίδραση 1.α}$$

$$CH_3COOH + C_3H_8O \leftrightarrow H_2O + C_5H_{10}O_2 \qquad \text{Αντίδραση 1.β}$$

1.2 Αντιδράσεις αιθεροποίησης

Το MTBE παράγεται από την αντίδραση μεταξύ μεθανόλης και ισοβουτενίου. Η Αντίδραση 1.γ που περιγράφει τη σύνθεση αυτήν μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε στην υγρή είτε στην ατμώδη φάση. [5]

$$CH_3OH + (CH_3)_2C = CH_2 \xleftrightarrow[C_4H_{10}]{\text{παρουσία αδρανούς}} (CH_3)_3COCH_3 \qquad \text{Αντίδραση 1.γ}$$

Συνηθέστερα, η σύνθεση του MTBE πραγματοποιείται κατά τις διεργασίες κατεργασίας κλασμάτων του αργού πετρελαίου, και συγκεκριμένα με την αντίδραση μεθανόλης με το ρεύμα βουτενίων που προέρχεται από τη μονάδα καταλυτικής πυρόλυσης. Το τελευταίο, δεν περιέχει μόνο το 1-βουτένιο, που είναι και το αντιδρών, αλλά ένα μίγμα συστατικών. Για τον λόγο αυτόν, η αντίδραση σύνθεσης MTBE μελετάται παρουσία αδρανούς και συγκεκριμένα κ-βουτανίου, το οποίο συνήθως αποτελεί σημαντικό ποσοστό του μίγματος. [6]

1.3 Σκοπός

Αφού παραχθούν τα επιθυμητά προϊόντα, στην περίπτωσή μας οι εστέρες και οι αιθέρες, για την παραλαβή τους στην επιθυμητή καθαρότητα, θα πρέπει να πραγματοποιηθεί κάποιος περαιτέρω διαχωρισμός, συνήθως μέσω απόσταξης. Ορισμένες αντιδράσεις ευνοούνται από την πραγματοποίησή τους με παράλληλο διαχωρισμό, οπότε η αντίδραση πραγματοποιείται σε κατάλληλα διαμορφωμένη καταλυτική κλίνη, μέσα στην αποστακτική στήλη (reactive distillation). Τα βασικά πλεονεκτήματα που προσφέρει η παραπάνω μεθοδολογία είναι η βελτίωση της απόδοσης της αντίδρασης, αφού συνεχώς απομακρύνεται το παραγόμενο προϊόν και η ταυτόχρονη παραλαβή του σε υψηλή καθαρότητα.

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η ανάπτυξη μίας μεθόδου υπολογισμού των ποσοτήτων των ενώσεων στις δύο φάσεις ενός αντιδρώντος συστήματος, όταν έχει αποκατασταθεί χημική ισορροπία συγχρόνως με την ισορροπία φάσεων και αναφέρονται ως CPE (**C**hemical and **P**hase **E**quilibria). Η μέθοδος αυτή θα μπορεί να εφαρμόζεται τόσο σε απλά συστήματα όσο και σε πιο σύνθετα συστήματα στα οποία σχηματίζονται αζεότροπα. Τα συστήματα αυτά χαρακτηρίζονται ως «πιο σύνθετα» αφού ο διαχωρισμός τους στα συστατικά τους συνήθως δεν επιτρέπει την παραλαβή προϊόντων υψηλής καθαρότητας. Στην παρούσα εργασία, ιδιαίτερη έμφαση θα δοθεί στα τελευταία και συγκεκριμένα, θα μελετηθεί η επίδραση της χημικής αντίδρασης στον διαχωρισμό των συστημάτων αυτών.

2. Προσέγγιση προβλήματος ισορροπίας φάσεων παρουσία χημικής αντίδρασης

2.1. Ισοζύγια μάζας

Σε ένα κλειστό σύστημα, η ποσότητα της ύλης των χημικών στοιχείων διατηρείται. Αν για παράδειγμα ένα σύστημα αποτελείται από τις μη-αντιδρούσες χημικές ενώσεις H_2O, CH_4, σε ποσότητες 2 moles και 5 moles αντίστοιχα, τότε ισχύουν οι ακόλουθες ισότητες (2.1):

$$moles\ H = 2 \times 2 + 4 \times 5$$

$$moles\ O = 1 \times 2 + 0 \times 5 \tag{2.1}$$

$$moles\ C = 0 \times 2 + 1 \times 5$$

Γενικεύοντας, οι παραπάνω ισότητες συνοψίζονται από τη σχέση πινάκων [7]:

$$\boldsymbol{A} \times \boldsymbol{n} = \boldsymbol{b} \tag{2.2}$$

όπου, αν *N* το πλήθος των χημικών ενώσεων και *M* το πλήθος των χημικών στοιχείων,

$\boldsymbol{A}$: ο $\mathrm{M} \times N$ πίνακας με στήλες τις χημικές ενώσεις και γραμμές τα άτομα των χημικών στοιχείων που υπάρχουν στις ενώσεις.

$\boldsymbol{n}$: ο $\mathrm{N} \times 1$ πίνακας με τις ποσότητες (moles) των χημικών ενώσεων.

$\boldsymbol{b}$: ο $\mathrm{M} \times 1$ πίνακας με τις ποσότητες (moles) των χημικών στοιχείων, που είναι αμετάβλητος για ένα κλειστό σύστημα.

Σε ένα σύστημα όπου επιπλέον λαμβάνει χώρα μία χημική αντίδραση, οι ποσότητες των χημικών στοιχείων εξακολουθούν να διατηρούνται. Αν για παράδειγμα εντός του συστήματος πραγματοποιείται η Αντίδραση 2.α:

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O \qquad \text{(Αντίδραση 2.α)}$$

τότε,

$$\begin{aligned} &\text{για } H\text{: } 4 \times (-1) + 0 \times (-2) + 0 \times (1) + 2 \times (2) = 0 \\ &\text{για } O\text{: } 0 \times (-1) + 2 \times (-2) + 2 \times (1) + 1 \times (2) = 0 \\ &\text{για } C\text{: } 1 \times (-1) + 0 \times (-2) + 1 \times (1) + 0 \times (2) = 0 \end{aligned} \qquad (2.3)$$

όπου οι αριθμοί εντός παρένθεσης αναφέρονται στους στοιχειομετρικούς συντελεστές της αντίδρασης, ενώ οι αριθμοί εκτός στην ποσότητα εμφάνισης του στοιχείου στην ένωση.

Γενικεύοντας, οι παραπάνω ισότητες συνοψίζονται από τη σχέση πινάκων [7]:

$$\boldsymbol{A} \times \boldsymbol{N} = \boldsymbol{0} \qquad (2.4)$$

όπου, αν *R* το πλήθος των χημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στο σύστημα, τότε:

$\boldsymbol{N}$: ο $N \times R$ πίνακας με τους στοιχειομετρικούς συντελεστές των ενώσεων σε κάθε αντίδραση.

Για την εύρεση των πινάκων **A**, **N**, αρκεί να είναι γνωστές οι χημικές αντιδράσεις ούτως ώστε να σχηματιστεί, με τη βοήθεια των στοιχειομετρικών συντελεστών, απευθείας ο πίνακας **N** και στη συνέχεια, επιλέγεται ένας πίνακας **A** που να πληροί την Εξίσωση 2.4. Με τον τρόπο αυτόν, εξασφαλίζεται η ικανοποίηση της αρχής της διατήρησης της ποσότητας της ύλης σε ένα κλειστό σύστημα όπου πραγματοποιείται χημική αντίδραση. Είναι δυνατή και η αντίστροφη διαδικασία, δηλαδή ο σχηματισμός του πίνακα **A** από τον αριθμό των διαφόρων ατόμων που απαρτίζουν τις ενώσεις και στη συνέχεια, η επιλογή ενός πίνακα **N** ούτως ώστε να ικανοποιείται η Εξίσωση 2.4.

2.2. Η επίλυση του προβλήματος ισορροπίας φάσεων παρουσία χημικής αντίδρασης

Οι υπολογισμοί ισορροπίας φάσεων παρουσία χημικής αντίδρασης έχουν αδιαμφισβήτητη σημασία σε πολλές εφαρμογές Χημικής Μηχανικής. Οι παραπάνω υπολογισμοί είναι ιδιαίτερης σημασίας ιδίως κατά τη μελέτη του διαχωρισμού με απόσταξη ενός αντιδρώντος μίγματος. Παρόλο που ενδέχεται στην πράξη να μην αποκαθίσταται πλήρως η ισορροπία, οι συστάσεις οι οποίες λαμβάνονται με τη βοήθεια αυτών των υπολογισμών αποτελούν την ένδειξη του θερμοδυναμικού

ορίου, δηλαδή των μέγιστων δυνατών μετατροπών που μπορεί να πραγματοποιηθούν για τη συγκεκριμένη αντίδραση και συνθήκες. Επίσης, αξίζει να μελετηθούν διότι γίνεται μέσω αυτών μπορεί να προβλεφθεί η επίδραση της αντίδρασης στον διαχωρισμό με απόσταξη. Το τελευταίο αφορά κυρίως μίγματα τα οποία εμφανίζουν ένα ή περισσότερα αζεότροπα. Σε ορισμένες περιπτώσεις, όπως για παράδειγμα στη σύνθεση του οξικού ισοπροπυλεστέρα, η χημική αντίδραση μπορεί να είναι υπεύθυνη για την εξάλειψη κάποιων από τα επιμέρους αζεότροπα, καθιστώντας έτσι εφικτό το διαχωρισμό τους.

Οι αλγόριθμοι για την επίλυση ισορροπίας φάσεων και χημικής αντίδρασης εντάσσονται σε δύο κατηγορίες: 1) ταυτόχρονη επίλυση των εξισώσεων ισορροπίας και 2) ελαχιστοποίηση της ελεύθερης ενέργειας Gibbs. Η δεύτερη γίνεται είτε στοιχειομετρικά επιλύοντας ως προς τις εκτάσεις είτε μη-στοιχειομετρικά, συνήθως μέσω πολλαπλασιαστών Lagrange. Στην παρούσα εργασία γίνεται ελαχιστοποίηση της ελεύθερης ενέργειας Gibbs μέσω των πολλαπλασιαστών Lagrange.

Για την επίλυση των παραπάνω εξισώσεων έχει αναπτυχθεί αλγόριθμος σε προγραμματιστικό περιβάλλον Fortran, που επιλύει τις ισορροπίες με τη βοήθεια μίας επαναληπτικής διαδικασίας. Ο αλγόριθμος μπορεί να εφαρμοστεί σε μη-ιδανικά συστήματα πολλαπλών φάσεων, όπου λαμβάνουν χώρα πολλαπλές αντιδράσεις**.** Ως είσοδοι δίνονται η θερμοκρασία (T), η πίεση (P), τα συνολικά moles στην τροφοδοσία ($\mathbf{n_F}$) και μία εκτίμηση των συνολικών moles στην ισορροπία ($\mathbf{n_t}$). Ως έξοδοι του αλγορίθμου λαμβάνονται τα moles στην ισορροπία ($\mathbf{n_t}$), ο αριθμός των φάσεων σε ισορροπία (N_p), οι συστάσεις των ενώσεων στις δύο φάσεις ($\mathbf{x_t}$) και οι πολλαπλασιαστές Lagrange των ενώσεων ($\boldsymbol{\lambda}$). Οι εξισώσεις ελαχιστοποίησης επιλύονται με τη μέθοδο του Newton. Ξεκινώντας από μία φάση, ο αλγόριθμος εφαρμόζεται μέχρι να συγκλίνει, δηλαδή μέχρι να βρεθούν τα $\mathbf{n_t}$, $\boldsymbol{\lambda}$ ώστε να ικανοποιούνται τα ισοζύγια μάζας. Έπειτα, μέσω ανάλυσης σταθερότητας εξετάζεται εάν πρέπει να προστεθεί νέα φάση στο σύστημα και τελικά, το σύνολο φάσεων που μέσω της ανάλυσης σταθερότητας κρίνεται ως σταθερό αποτελεί την τελική λύση. [8-10]

Σε ένα κλειστό σύστημα θα πρέπει για τα χημικά είδη που περιέχονται να πληρούνται οι εξής περιορισμοί:

- Οι ποσότητες (moles) των χημικών ειδών να είναι μη-αρνητικές, δηλαδή να έχουν φυσική σημασία.
- Να ισχύει η διατήρηση της ποσότητας της ύλης (Εξισώσεις 2.2, 2.4).

Όπως αναφέρθηκε, ένα σύστημα που συμμετέχει σε αμφίδρομη χημική αντίδραση και που σχηματίζει ατμώδη και υγρή φάση ισορροπεί όταν η ελεύθερη ενέργεια Gibbs του ελαχιστοποιείται. Αυτό εκφράζεται μαθηματικά μέσω της Εξίσωσης 2.5.

$$min\frac{G(T,p,\boldsymbol{n})}{RT} = min\sum_{k=1}^{Np}\sum_{i=1}^{N}\frac{n_{ik}\mu_{ik}(T,P,\boldsymbol{n_k})}{RT} \quad (2.5)$$

όπου, δεδομένου ότι με *k* συμβολίζεται η εκάστοτε φάση,

$G(T,p,\boldsymbol{n})$: η ελεύθερη ενέργεια Gibbs.

μ_{ik}: το χημικό δυναμικό του συστατικού *i* στην φάση *k*.

R: η σταθερά των αερίων.

Το χημικό δυναμικό υπολογίζεται με βάση τη τιμή του σε κατάσταση αναφοράς (μ_{ik}^{o}, σε T=298K, P=1 atm) μέσω της Εξίσωσης 2.6.[11]

$$\mu_{ik} = \mu_{ik}^{o} + RTln\frac{\hat{f}_{ik}}{f_{ik}^{o}} \quad (2.6)$$

όπου:

$\hat{f}_{ik}$: η τάση διαφυγής του συστατικού *i* στην φάση *k*.

f_{ik}^{o}: η τάση διαφυγής του συστατικού *i* στην φάση *k*, σε κατάσταση αναφοράς.

Στην περίπτωση όπου χρησιμοποιείται η ίδια καταστατική εξίσωση για όλες τις φάσεις, ως κατάσταση αναφοράς ιδανικού αερίου επιλέγεται η θερμοκρασία του συστήματος, δηλαδή $\mu_{ik}^{o} = \mu_{i}^{*}(T,p^{*})$ και $f_{ik}^{o} = p^{*}$, όπου $p*$ συνήθως είναι η ατμοσφαιρική πίεση. Οι τάσεις διαφυγής περιγράφονται από την Εξίσωση 2.7. [11]

$$\hat{f}_{ik} = x_{ik}\hat{\varphi}_{ik}p \quad (2.7)$$

όπου:

x_{ik}: η σύσταση του συστατικού *i* στην φάση *k*.

$\hat{\varphi}_{ik}$: ο συντελεστής τάσης διαφυγής του συστατικού *i* στην φάση *k*. Για ιδανική ατμώδη φάση ισούται με 1.

Στην περίπτωση όπου χρησιμοποιείται μοντέλο συντελεστή ενεργότητας για την περιγραφή της υγρής φάσης, τότε $\mu_{ik}^{o} = \mu_{ik}^{pure}(T,p)$ και $f_{ik}^{o} = f_{ik}(T,p)$, όπου T, p οι συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης του συστήματος. Οι τάσεις διαφυγής περιγράφονται από την Εξίσωση 2.8. [11]

$$\hat{f}_{ik} = x_{ik}\gamma_{ik}f_{ik} \quad (2.8)$$

όπου:

γ_{ik}: ο συντελεστής ενεργότητας του συστατικού *i* στην φάση *k*. Για ιδανική υγρή φάση ισούται με 1.

Για την μετάβαση από τη κατάσταση αναφοράς της καταστατικής εξίσωσης στην κατάσταση αναφοράς του μοντέλου συντελεστή ενεργότητας, εφαρμόζεται η Εξίσωση 2.9. [11]

$$\mu_i^* - \mu_{ik}^{pure} = RTln\frac{p^*}{f_{ik}} \tag{2.9}$$

Κατά την επίλυση του προβλήματος, το πρότυπο χημικό δυναμικό υπολογίζεται μέσω της σταθεράς ισορροπίας της αντίδρασης, K_r, από τη σχέση $\mu_{ik}^o = -\frac{RT\ln K_r}{\nu_{ir}}$, όπου με ν_{ir} συμβολίζεται ο στοιχειομετρικός συντελεστής της ένωσης i στην αντίδραση r.

Συνεπώς, για την εύρεση των συστάσεων ενός συστήματος που ισορροπεί τόσο φυσικά όσο και χημικά, από τις Εξισώσεις 2.1, 2.5, υπολογίζεται αρχικά ο πολλαπλασιαστής Lagrange της ανηγμένης ελεύθερης ενέργειας Gibbs ($G(T,p,\boldsymbol{n})/RT$), μέσω της Εξίσωσης 2.10. [8]

$$L(\boldsymbol{n},\boldsymbol{\lambda}) = \sum_{k=1}^{N_p}\sum_{i=1}^{N_c}\frac{n_{ik}\mu_{ik}}{RT} - \sum_{j=1}^{N_E}\lambda_j\left(\sum_{k=1}^{N_p}\sum_{i=1}^{N_c}A_{ij}n_{ik} - b_j\right) \tag{2.10}$$

όπου λ_j: ο πολλαπλασιαστής Lagrange του συστατικού j.

Το ελάχιστο της ελεύθερης ενέργειας Gibbs που αναζητείται συσχετίζεται άμεσα με τους πολλαπλασιαστές Lagrange, σύμφωνα με την Εξίσωση 2.19:

$$\frac{G_{min}}{RT} = \sum_{j=1}^{N_E} b_j\lambda_j\,,\ \ \acute{\alpha}\rho\alpha\ \left(\frac{\partial G_{min}}{\partial b_j}\right)_{T,p,b_{q\neq j}} = RT\lambda_j \tag{2.11}$$

Η Εξίσωση 2.11 αποκαλύπτει ότι οι πολλαπλασιαστές Lagrange αντιπροσωπεύουν την ελάχιστη ελεύθερη ενέργεια Gibbs δηλαδή και το χημικό δυναμικό των συστατικών σε ισορροπία. [8]

Προκειμένου λοιπόν να ελαχιστοποιηθεί η ανηγμένη ελεύθερη ενέργεια Gibbs, προσδιορίζεται το σημείο σέλας της εξίσωσης Lagrange (Εξίσωση 2.10), που αποτελεί λύση του συστήματος των Εξισώσεων (2.12, 2.14) [8].

$$\frac{\partial L}{\partial n_{ik}} = \frac{\mu_{ik}}{RT} - \sum_{j=1}^{N_E}A_{ji}\lambda_j = 0,\ \ i = 1,\dots,N_c\ \ \ k = 1,\dots,N_p \tag{2.12}$$

η οποία μέσω της Εξίσωσης 2.6 εκφράζεται ως εξής (Εξίσωση 2.13):

$$\ln x_{ik} = \sum_{j=1}^{N_E}A_{ji}\lambda_j - \frac{\mu_{ik}^o}{RT} - \ln\frac{\hat{\varphi}_{ik}p}{f_{ik}^o} \tag{2.13}$$

$$\frac{\partial L}{\partial \lambda_j} = -\sum_{k=1}^{N_p}\sum_{i=1}^{N_c}A_{ij}n_{ik} + b_j = 0,\ \ j = 1,\dots,N_E \tag{2.14}$$

η οποία μπορεί να γραφεί και ως εξής (Εξίσωση 2.15):

$$F_j^A = \sum_{k=1}^{N_p}n_{t,k}\sum_{i=1}^{N_c}A_{ji}x_{ik} - b_j = 0,\ \ j = 1,\dots,N_E \tag{2.15}$$

Επιπλέον, το άθροισμα των συστάσεων όλων των χημικών ενώσεων σε κάθε φάση πρέπει να ισούται με τη μονάδα, δηλαδή:

$$F_k^B = \sum_{i=1}^{N_c} x_{ik} - 1 = 0, k = 1, \dots, N_p \tag{2.16}$$

Οι Εξισώσεις 2.15, 2.16 αποτελούν τις βασικές σχέσεις για την επίλυση του προβλήματος. Οι ανεξάρτητες μεταβλητές στην ισορροπία, οι **λ**, $\mathbf{n_t}$, είναι ρίζες του διανύσματος συναρτήσεων **F** (Εξίσωση 2.17). [8]

$$\boldsymbol{F}(\boldsymbol{\lambda}, \boldsymbol{n_t}) = \begin{bmatrix} \boldsymbol{F^A} \\ \boldsymbol{F^B} \end{bmatrix} \tag{2.17}$$

Για την εύρεση των ριζών της Εξίσωσης 2.17, απαιτείται η αντίστοιχη Ιακωβιανή, που περιγράφεται από την Εξίσωση 2.18. [8]

$$\boldsymbol{J}(\boldsymbol{\lambda}, \boldsymbol{n_t}) = \begin{bmatrix} \boldsymbol{J^A} & \boldsymbol{J^B} \\ (\boldsymbol{J^B})^{\boldsymbol{T}} & \boldsymbol{0} \end{bmatrix} \tag{2.18}$$

όπου:

$$\begin{aligned} J_{jq}^A &= \sum_{k=1}^{N_p} n_{t,k} \sum_{i=1}^{N_c} A_{ji} A_{qi} x_{ik}, j = 1, \dots, N_E, q = 1, \dots, N_E \\ J_{jq}^B &= \sum_{i=1}^{N_c} A_{ji} x_{iq}, j = 1, \dots, N_E, q = 1, \dots, N_p \\ J_{kq}^C &= \sum_{i=1}^{N_c} A_{qi} x_{ik} = J_{qk}^B, k = 1, \dots, N_p, q = 1, \dots, N_E \\ J_{kq}^D &= 0, k = 1, \dots, N_p, q = 1, \dots, N_p \end{aligned} \tag{2.19}$$

Όπως αναφέρθηκε λοιπόν, η επίλυση γίνεται επαναληπτικά, μέσω της μεθόδου Newton, σύμφωνα με την Εξίσωση 2.20.

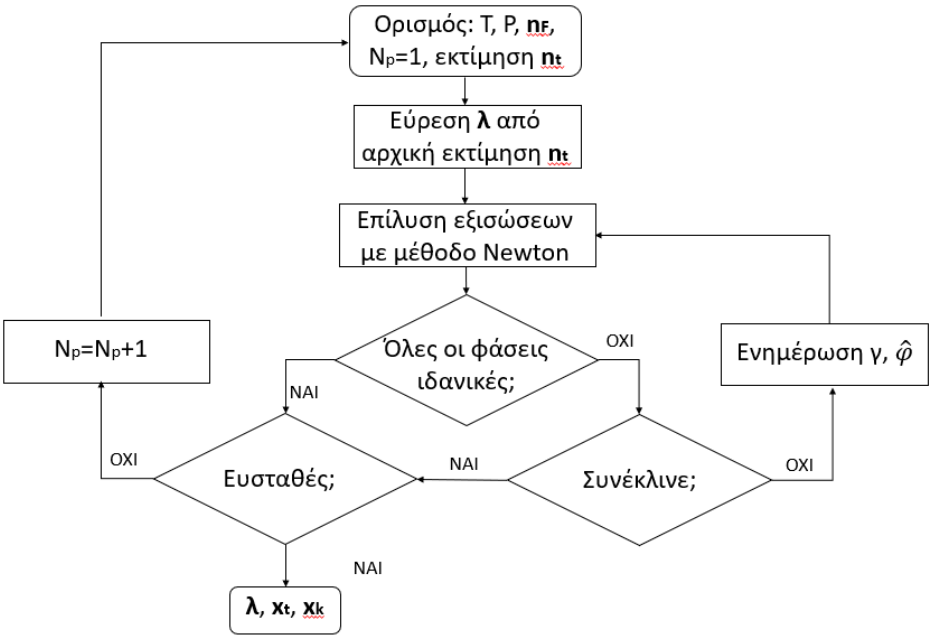
$$\boldsymbol{J}(\boldsymbol{\lambda}, \boldsymbol{n_t}) \begin{bmatrix} \boldsymbol{\Delta\lambda} \\ \boldsymbol{\Delta n_t} \end{bmatrix} = -\boldsymbol{F} \tag{2.20}$$

Προκειμένου να εφαρμοστεί η επαναληπτική μέθοδος Newton, ως αρχική τιμή του ιδιοδιανύσματος **λ** λαμβάνεται η λύση της Εξίσωσης 2.20 θεωρώντας την συνολική ποσότητα moles $\mathbf{n_t}$ σταθερή και ίση με την αρχική της εκτίμηση.

Στον αλγόριθμο επίλυσης υπάρχουν δύο βρόχοι, ένας εσωτερικός και ένας εξωτερικός. Στον εσωτερικό βρόχο ο συντελεστής τάσης διαφυγής ή ο συντελεστής ενεργότητας, ανάλογα με τη φύση του θερμοδυναμικού μοντέλου, διατηρούνται σταθερά και εφαρμόζεται η Εξίσωση 2.20 έως ότου επιτευχθεί σύγκλιση. Το κριτήριο σύγκλισης είναι το άθροισμα των τετραγώνων των διαφορών των **λ** μεταξύ δύο επαναλήψεων να είναι μικρότερο από κάποιο όριο που τίθεται (10^{-12}). Όταν η Εξίσωση 2.20 συγκλίνει, το ιδιοδιάνυσμα **λ** χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό τον συστάσεων, μέσω της Εξίσωσης 2.13, και έτσι είναι δυνατή η ενημέρωση των μεγεθών που σχετίζονται με μη-ιδανικότητα στον εξωτερικό βρόχο. Ως κριτήριο

σύγκλισης επιλέγεται η διαφορά των συστάσεων **x** κάθε ένωσης μεταξύ δύο επαναλήψεων να είναι μικρότερη από κάποιο όριο που τίθεται (10^{-10}).

Τα παραπάνω συνοψίζονται με τη μορφή διαγράμματος ροής στο Διάγραμμα 1. [8]



Διάγραμμα 1: Διάγραμμα ροής του αλγορίθμου επίλυσης ταυτόχρονης χημικής ισορροπίας και ισορροπίας φάσεων (CPE). [8]

2.3. Αζεοτροπικά συστήματα

Η παρουσία αζεοτρόπου είναι καθοριστικής σημασίας για τον διαχωρισμό ενός μίγματος με τη μέθοδο της απόσταξης. Στην παρούσα εργασία, τα αζεότροπα απουσία χημικής αντίδρασης αναφέρονται ως *κλασικά αζεοτρόπα* και η ύπαρξη τους σε ένα σύστημα δυσκολεύει τον διαχωρισμό αυτού στα συστατικά του. Η πραγματοποίηση χημικής αντίδρασης ταυτόχρονα με διαχωρισμό των προϊόντων, όπως για παράδειγμα σε μία στήλη κλασματικής απόσταξης όπου ταυτόχρονα λαμβάνει χώρα χημικής αντίδραση, μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα ο διαχωρισμός να γίνεται πιο εύκολος, με τον σχηματισμό *αντιδρώντος αζεοτρόπου (reactive azeotrope)*. [12] Σε αυτή την περίπτωση δύναται να εξαλειφθούν κάποια από τα επιμέρους αζεότροπα και τελικά να λαμβάνουμε προϊόν υψηλότερης καθαρότητας.

2.3.1. Κλασικά αζεότροπα

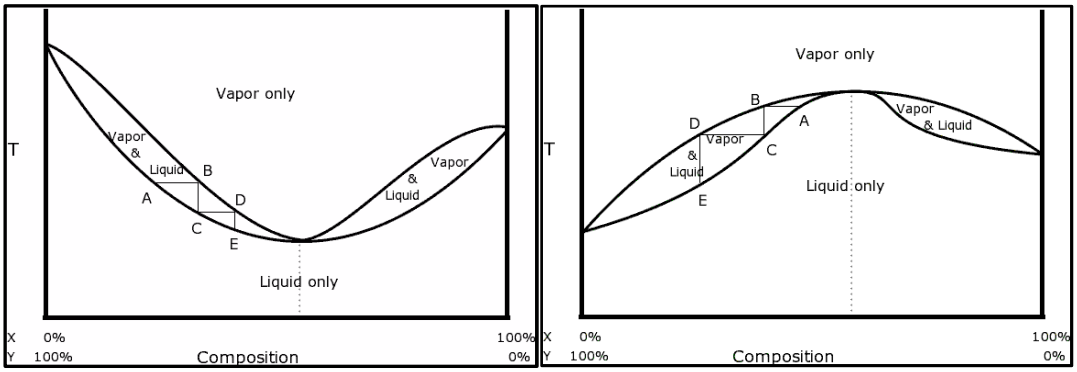
Ένα μίγμα σχηματίζει αζεότροπο όταν η σύσταση του κάθε συστατικού στην υγρή φάση ισούται με τη σύστασή του στην ατμώδη φάση. Δηλαδή ικανοποιείται η Εξίσωση 2.21.

$$x_{i,az} = y_{i,az} \tag{2.21}$$

όπου x_i η σύσταση του συστατικού *i* στην υγρή φάση, y_i η σύσταση του συστατικού *i* στην ατμώδη φάση και ο δείκτης *az* δηλώνει ότι βρισκόμαστε στην αζεοτροπική σύσταση.

Στην περίπτωση όπου στη θερμοκρασία ισορροπίας το υγρό μίγμα είναι ομογενές, το αζεότροπο αποκαλείται ομοαζεότροπο. Αντίθετα, εάν στην ισορροπία η ατμώδης φάση συνυπάρχει με δύο υγρές, το αζεότροπο αποκαλείται ετεροαζεότροπο. [13]

Σε δεδομένη πίεση, ένα τέτοιο μίγμα μπορεί να έχει είτε υψηλότερο είτε χαμηλότερο σημείο βρασμού από όλα τα συστατικά του. Τα αζεότροπα χαρακτηρίζονται ως *μεγίστου* σημείου βρασμού και *ελαχίστου* σημείου βρασμού, αντίστοιχα, και παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 2. [8] Εφόσον στο αζεότροπο οι συστάσεις κάθε ένωσης στις δύο φάσεις ισούνται, γίνεται εύκολα αντιληπτό ότι δε δύναται να αυξηθεί περεταίρω η καθαρότητα με απόσταξη. Ακολούθως, περιγράφονται οι επιτρεπτοί διαχωρισμοί σε ένα αζεοτροπικό σύστημα.



Διάγραμμα 2: Ποιοτικά διαγράμματα αζεοτρόπων ελαχίστου σημείου βρασμού (αριστερά) και μεγίστου σημείου βρασμού (δεξιά) υπό σταθερή πίεση. [14]

Για να γίνει καλύτερα κατανοητή η επίδραση του αζεοτρόπου, η ανάλυση πραγματοποιείται εξετάζοντας δυαδικά μίγματα. Στην περίπτωση όπου εμφανίζεται αζεότροπο μεγίστου σημείου βρασμού και με σύσταση τροφοδοσίας του συστατικού αναφοράς 1 μεγαλύτερη από αυτήν του αζεοτρόπου, στο απόσταγμα της στήλης λαμβάνεται το καθαρό συστατικό 1, ενώ το υπόλειμμα θα έχει την αζεοτροπική σύσταση. Αντιθέτως, ξεκινώντας από σύσταση του συστατικού αναφοράς *1* στην τροφοδοσία μικρότερη από αυτήν του αζεοτρόπου, στο απόσταγμα της στήλης λαμβάνεται το καθαρό συστατικό 2, ενώ το υπόλειμμα θα έχει αζεοτροπική σύσταση.

Εξετάζοντας δυαδικά μίγματα, στην περίπτωση αζεοτρόπου ελαχίστου σημείου βρασμού και με σύσταση του συστατικού αναφοράς *i* στην τροφοδοσία μεγαλύτερη από αυτήν του αζεοτρόπου, στο υπόλειμμα της στήλης λαμβάνεται το καθαρό συστατικό *i*, ενώ το απόσταγμα θα έχει αζεοτροπική σύσταση. Ξεκινώντας από σύσταση του συστατικού αναφοράς *i* στην τροφοδοσία μικρότερη από αυτήν του

αζεοτρόπου, από το υπόλειμμα της στήλης λαμβάνεται το καθαρό συστατικό *j* (δηλαδή το άλλο συστατικό), ενώ το απόσταγμα θα έχει αζεοτροπική σύσταση.

Επομένως, ο διαχωρισμός ενός αζεοτροπικού μίγματος τίθεται υπό περιορισμό όσον αφορά τη σύσταση είτε του αποστάγματος είτε του υπολείμματος και συνεπώς δεν είναι εύκολη η παραλαβή προϊόντων επιθυμητής καθαρότητας. [11]

2.3.2. Αντιδρώντα αζεότροπα

Σε ένα αντιδρών σύστημα, όταν αποκαθίσταται χημική ισορροπία και ισορροπία μεταξύ της υγρής και της ατμώδους φάσης, είναι δυνατόν να σχηματιστεί μία κατάσταση που αναφέρεται ως *αντιδρών αζεότροπο*. Κατά την εμφάνιση ενός αντιδρώντος αζεοτρόπου, οι συστάσεις όλων των ενώσεων δεν μεταβάλλονται όταν το σύστημα υφίσταται απόσταξη, χωρίς όμως οι συστάσεις της υγρής φάσης να είναι απαραιτήτως ίσες με τις αντίστοιχες της ατμώδους φάσης, όπως συμβαίνει στην περίπτωση των κλασικών αζεοτρόπων. [12, 15]

Σύμφωνα με το θεωρητικό θερμοδυναμικό πλαίσιο που θεμελίωσαν οι Ung και Doherty [16] για τη μελέτη συστημάτων αντιδρώντων αζεοτρόπων, για τα χημικά είδη ενός συστήματος χρησιμοποιούνται μετασχηματισμένες συστάσεις ως προς κάποιο συστατικό αναφοράς (reference component), έτσι ώστε να διευκολύνεται η μαθηματική προσέγγιση του προβλήματος. Με *c* συμβολίζεται το πλήθος των χημικών ειδών που συμμετέχουν στις αντιδράσεις, με *I* το πλήθος των αδρανών ειδών, με *C* το πλήθος όλων των χημικών ειδών (δηλαδή C=*I*+*c*), με *R* το πλήθος των χημικών αντιδράσεων, με $\boldsymbol{N}$ ο πίνακας των στοιχειομετρικών συντελεστών των *R* ενώσεων και με $\boldsymbol{\nu}_i^T$ ο πίνακας-στήλης των στοιχειομετρικών συντελεστών της ένωσης *I* για κάθε αντίδραση. Για τα ανεξάρτητα χημικά είδη είναι επομένως δυνατόν να οριστούν οι ακόλουθες μετασχηματισμένες συστάσεις στην υγρή και στην αέρια φάση, αντίστοιχα (Εξισώσεις 2.22, 2.23):

$$X_i = \frac{x_i - \boldsymbol{\nu}_i^T \boldsymbol{N}^{-1} \boldsymbol{x}_{Ref}}{1 - \boldsymbol{\nu}_{TOT}^T \boldsymbol{N}^{-1} \boldsymbol{x}_{Ref}},\ i = 1, \dots, C - R - 1 \tag{2.22}$$

$$Y_i = \frac{y_i - \boldsymbol{\nu}_i^T \boldsymbol{N}^{-1} \boldsymbol{y}_{Ref}}{1 - \boldsymbol{\nu}_{TOT}^T \boldsymbol{N}^{-1} \boldsymbol{y}_{Ref}},\ i = 1, \dots, C - R - 1 \tag{2.23}$$

Ένας εναλλακτικός ορισμός μετασχηματισμένων συστάσεων που χρησιμοποιείται και στη δημοσίευση των Song et al. [15], όπως περιγράφεται στις σχέσεις 2.24, 2.25.

$$X_i = x_i - \boldsymbol{\nu}_i^T \boldsymbol{N}^{-1} x_{Ref},\ i = 1, \dots, C - R - 1 \tag{2.24}$$

$$Y_i = y_i - \boldsymbol{\nu}_i^T \boldsymbol{N}^{-1} y_{Ref},\ i = 1, \dots, C - R - 1 \tag{2.25}$$

Και με τους δύο ορισμούς μετασχηματισμένων συστάσεων, εύκολα μπορεί να αποδειχθεί ότι το άθροισμα τους για όλα τα χημικά είδη σε κάθε φάση είναι ίσο με

τη μονάδα. [16] Όπως γίνεται εύκολα αντιληπτό, οι μετασχηματισμένες συστάσεις αντιπροσωπεύουν έναν γεωμετρικό τόπο κλασικών συστάσεων.

Η ικανή και αναγκαία συνθήκη που εξασφαλίζει την εμφάνιση αντιδρώντος αζεοτρόπου σε κλειστό διφασικό σύστημα του οποίου τα συστατικά συμμετέχουν σε χημικές αντιδράσεις φαίνεται στην Εξίσωση 2.26.

$$X_{i,ra} = Y_{i,ra} \tag{2.26}$$

όπου ο δείκτης *ra*, συμβολίζει το σημείο αντιδρώντος αζεοτρόπου.

Η Εξίσωση 2.26 αποτελεί μαθηματικό περιορισμό και ως αποτέλεσμα αυτού, οι μετασχηματισμένες συστάσεις στο αντιδρών αζεότροπο δεν αφορούν πλέον γεωμετρικό τόπο συστάσεων αλλά σε μοναδικές συστάσεις.

2.4. Υπολειμματικές Καμπύλες

Η εύρεση των αντιδρώντων αζεοτρόπων, δηλαδή των αζεοτρόπων που εμφανίζουν συστάσεις που ικανοποιούν την Εξίσωση 2.26, βρίσκεται μέσω της κατασκευής του διαγράμματος υπολειμματικών καμπυλών (Residue Curves) για δεδομένο σύστημα. Υπολειμματικές Καμπύλες αποκαλούνται οι καμπύλες που περιγράφουν τη μεταβολή στη σύσταση του υγρού υπολείμματος με τη συνεχή απομάκρυνση των ατμών σε απόσταξη με μία μόνο βαθμίδα, πράγμα που εξασφαλίζει ότι η υγρή φάση βρίσκεται συνεχώς σε ισορροπία με την ατμώδη. [17, 18] Εφαρμόζονται, συνήθως, σε συστήματα τριών ή τεσσάρων συστατικών και απεικονίζονται σε τριγωνικό ή τετραγωνικό διάγραμμα. Διαφορετικές τροφοδοσίες ίδιας θερμοκρασίας δημιουργούν διαφορετικές καμπύλες. Η αξία των Υπολειμματικών Καμπυλών αναδεικνύεται από το γεγονός ότι παρέχουν πληροφορίες σχετικά με την εφικτότητα ή μη ενός υπό μελέτη διαχωρισμού.

Στα άκρα των Υπολειμματικών Καμπυλών υπάρχουν κόμβοι. Όταν το συστατικό (ή το αζεότροπο) έχει το υψηλότερο σημείο βρασμού μίας περιοχής, ο κόμβος είναι *ευσταθής* καθώς όλες οι καμπύλες της περιοχής καταλήγουν σε αυτόν. Αντίθετα, όταν το συστατικό (ή το αζεότροπο) έχει το χαμηλότερο σημείο βρασμού μίας περιοχής, ο κόμβος είναι *ασταθής* και από αυτόν απομακρύνονται οι καμπύλες. Τέλος, συστάσεις συστατικών (ή αζεοτρόπων) με σημεία βρασμού μεταξύ των σημείων βρασμού των ευσταθών και ασταθών κόμβων αποτελούν τα λεγόμενα *σαγματικά σημεία*. Από τα σημεία αυτά πρώτα εισέρχονται και ύστερα εξέρχονται οι υπολειμματικές καμπύλες.

Δύο είναι τα κύρια χαρακτηριστικά των Υπολειμματικών Καμπυλών [17]:

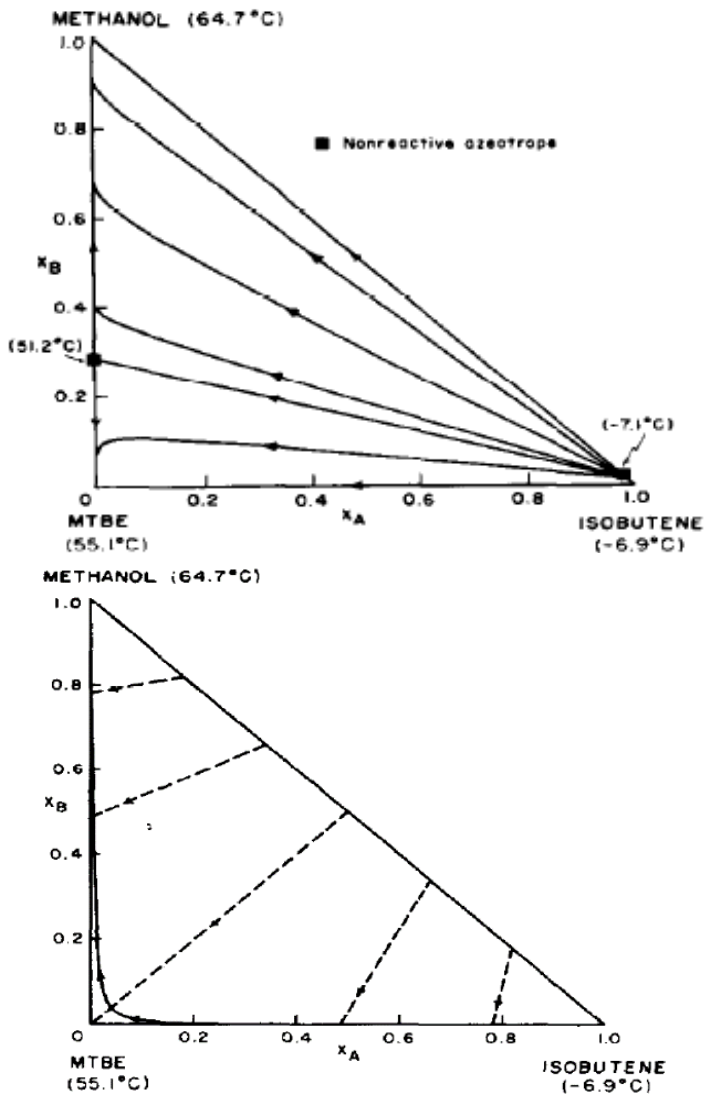
- Έχουν κατεύθυνση από κόμβο χαμηλότερου σημείου βρασμού σε κόμβο υψηλότερου σημείου βρασμού.

- Παρουσία αζεοτρόπων, σχηματίζονται όρια απόσταξης που χωρίζουν το τριγωνικό διάγραμμα σε περιοχές, έτσι ώστε να μην μπορεί να διαχωριστεί πλήρως το αζεοτροπικό μίγμα σε καθαρά συστατικά. Συστάσεις από διαφορετικές περιοχές δεν μπορούν να προκύψουν σε διαχωρισμό μέσω απόσταξης, δηλαδή οι περιοχές αυτές δεν «επικοινωνούν» μεταξύ τους.

Υπάρχουν ορισμένες περιπτώσεις κατά τις οποίες τα μη-αντιδρώντα αζεότροπα μεταξύ δύο ενώσεων παύουν να υπάρχουν, εάν ληφθεί υπόψη η χημική αντίδραση στην οποία αυτές συμμετέχουν. Με τον σχηματισμό ενός επιπλέον κόμβου, αυτόν που ορίζεται από το *αντιδρών αζεότρόπο*, οι καμπύλες του τριγωνικού διαγράμματος τροποποιούνται. Κατά συνέπεια, εξαφανίζεται ένας κόμβος στο τριγωνικό διάγραμμα και πλέον οι περιοχές του διαγράμματος είναι κατά μία λιγότερες, επιτρέποντας έτσι την «επικοινωνία» δύο περιοχών που απουσία αντίδρασης ήταν αδύνατη. Με άλλα λόγια, η χημική αντίδραση μπορεί να καταστήσει τον διαχωρισμό μεταξύ δύο ενώσεων εφικτό.

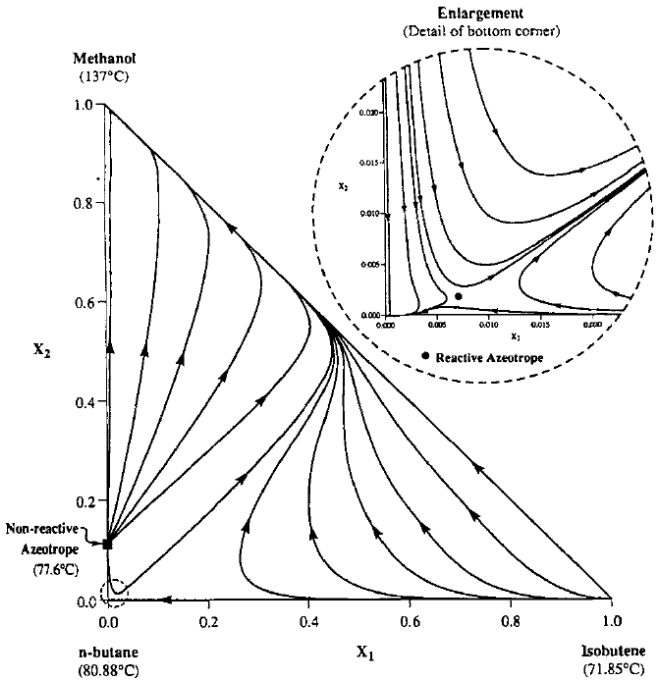
Ένα τέτοιο παράδειγμα αποτελεί η σύνθεση MTBE από μεθανόλη και ισοβουτένιο (Αντίδραση 1.γ). Όταν το τετραδικό μίγμα υφίσταται απουσία αντίδρασης, όπως για παράδειγμα έχουμε όταν ο αντιδραστήρας και η αποστακτική στήλη βρίσκονται σε σειρά, σχηματίζονται αζεότροπα μεταξύ μεθανόλης–MTBE, μεθανόλης–ισοβουτενίου και μεθανόλης–κ-βουτανίου. Όταν η αντίδραση λαμβάνει χώρα εντός κατάλληλης στήλης απόσταξης με ταυτόχρονη χημική αντίδραση, η εμφάνιση του κόμβου του αντιδρώντος αζεοτρόπου στο τριγωνικό διάγραμμα των μετασχηματισμένων συστάσεων έχει ως αποτέλεσμα μόνο το αζεότροπο μεταξύ μεθανόλης και κ-βουτανίου να εξακολουθεί να υπάρχει, ενώ τα άλλα δύο αζεότροπα εξαλείφονται. [12]

Στο Διάγραμμα 3 παρουσιάζονται το σύνολο των Υπολειμματικών Καμπυλών (Residue Curve Maps) του συστήματος μεθανόλης–MTBE–ισοβουτενίου χωρίς το αδρανές, με και χωρίς αντίδραση.



Διάγραμμα 3: Υπολειμματικές καμπύλες για το σύστημα–MTBE–ισοβουτένιο, σε P=1 atm. Απεικονίζονται ως προς μη-μετασχηματισμένες συστάσεις. [19] Πάνω: απουσία αντίδρασης. Κάτω: Παρουσία αντίδρασης. Οι διακεκομμένες γραμμές αναπαριστούν σταθερές μετασχηματισμένες συστάσεις.

Ακολουθεί το σύνολο των Υπολειμματικών Καμπυλών (τριγωνικό διάγραμμα) του ιδίου συστήματος παρουσία αδρανούς, δηλαδή του συστήματος μεθανόλης–MTBE–ισοβουτενίου–κ-βουτανίου, όταν συμβαίνει χημική αντίδραση. Όπως φαίνεται από τους κόμβους στο Διάγραμμα 4, λόγω σχηματισμού του αντιδρώντος αζεοτρόπου, το μοναδικό μη-αντιδρών αζεότροπο που υπάρχει πλέον είναι αυτό μεταξύ μεθανόλης και κ-βουτανίου.



Διάγραμμα 4: Υπολειμματικές Καμπύλες για το αντιδρών σύστημα μεθανόλη–MTBE–ισοβουτένιο–κ-βουτάνιο, για P=10.1325 bar. Οι συστάσεις είναι μετασχηματισμένες. [12]

Ενώσεις που απουσία αντίδρασης σχηματίζουν αζεότροπο δεν εμφανίζουν κατ' ανάγκη αντιδρών αζεότροπο παρουσία χημικής αντίδρασης. Παράδειγμα αποτελεί το μίγμα οξικού οξέος–αιθανόλης–οξικού αιθυλεστέρα–νερού. Τα αζεότροπα μεταξύ αιθανόλης–νερού και αιθανόλης–αιθανικού αιθυλεστέρα εξακολουθούν να υπάρχουν παρουσία της αντίδρασης εστεροποίησης χωρίς όμως να έχουμε το σχηματισμό αντιδρώντος αζεοτρόπου. [20]

3. Θερμοδυναμικά μοντέλα

Η αποκατάσταση της ισορροπίας μεταξύ της υγρής (*l*: liquid) και της ατμώδους (*v*: vapor) φάσης ενός συστήματος συνεπάγεται την εξίσωση των τάσεων διαφυγής κάθε συστατικού (*i*) στις δύο φάσεις (Εξίσωση 3.1).

$$\hat{f}_i^v = \hat{f}_i^l \tag{3.1}$$

όπου $\hat{f}_i$, ο συντελεστής τάσης διαφυγής του συστατικού *i* στο μίγμα.

Οι τάσεις διαφυγής υπολογίζονται ανάλογα με τη φύση των συστατικών του μίγματος ή της ολικής πίεσης του συστήματος.

- Σε μη-πολικά συστήματα και σε υψηλές πιέσεις, οι συντελεστές τάσης διαφυγής ($\hat{\varphi}_i^v, \hat{\varphi}_i^l$) υπολογίζονται συνήθως απευθείας μέσω καταστατικών εξισώσεων.

- Σε πολικά συστήματα και σε χαμηλές πιέσεις, συνήθως ακολουθείται η λεγόμενη μεθοδολογία γ-φ, οπότε η μη-ιδανικότητα που υφίσταται κυρίως στην υγρή φάση εκφράζεται μέσω της τάσης διαφυγής πρότυπης κατάστασης, ενώ στην ατμώδη φάση μέσω μίας κατάλληλης καταστατικής εξίσωσης. (Εξισώσεις 3.2, 3.3)

$$\hat{f}_i^v = y_i \hat{\varphi}_i^v P \tag{3.2}$$
$$\hat{f}_i^l = x_i \gamma_i \hat{\varphi}_i^s P_i^s (Pe)_i \tag{3.3}$$

Οι συντελεστές τάσης διαφυγής ($\hat{\varphi}_i^v, \hat{\varphi}_i^s$) υπολογίζονται συνήθως μέσω της καταστατικής εξίσωσης Virial, η οποία μέσω των εκφράσεων Hayden και O'Connell/Nothnagel [21, 22] λαμβάνει υπόψη τη μη-ιδανικότητα πολλών οργανικών ενώσεων και τον διμερισμό των καρβοξυλικών οξέων στην ατμώδη φάση. Η τάση ατμών (P_i^s) συνηθίζεται να υπολογίζεται μέσω της εξίσωσης Antoine ή κάποιας εκτεταμένης μορφής της. Ο συντελεστής ενεργότητας (γ_i^s) υπολογίζεται μέσω μοντέλων συντελεστή ενεργότητας και γενικώς εξαρτάται από τη θερμοκρασία, τη φύση των συστατικών και τη σύσταση τους.

Ορίζεται το μέγεθος $F_i = \frac{\hat{\varphi}_i^v}{\hat{\varphi}_i^s (Pe)_i}$, μέσω του οποίο αντιπροσωπεύεται η συνεισφορά στο γ_i της μη-ιδανικότητας της φάσης των ατμών, $\hat{\varphi}_i^v$, $\hat{\varphi}_i^s$, και της επίδρασης της πίεσης στην τάση διαφυγής της υγρής φάσης $(Pe)_i$. Σε χαμηλές πιέσεις, η ατμώδης φάση θεωρείται ιδανική και το F_i είναι πολύ κοντά στη μονάδα. Επομένως, η εξίσωση των τάσεων διαφυγής απλοποιείται στην $y_i P = x_i \gamma_i P_i^s$. [11]

3.1. Μοντέλα συντελεστή ενεργότητας

Σε μη-ιδανικά συστήματα υπό χαμηλές πιέσεις, η μη-ιδανικότητα παρουσιάζεται κυρίως στην υγρή φάση. Η παρουσία πολικών συστατικών που μπορούν να αναπτύξουν δεσμούς υδρογόνου όπως είναι οι αλκοόλες, το νερό, οι εστέρες και τα καρβοξυλικά οξέα εντείνει τη μη-ιδανικότητα. Επομένως, για τον υπολογισμό της ισορροπίας φάσεων τέτοιων μιγμάτων σε χαμηλές πιέσεις, χρησιμοποιούνται για την υγρή φάση κατά βάση μοντέλα συντελεστή ενεργότητας τα οποία μπορούν να περιγράψουν με ικανοποιητική ακρίβεια τέτοιες συμπεριφορές.

Στην παρούσα εργασία, τα μοντέλα συντελεστή ενεργότητας που χρησιμοποιούνται είναι το NRTL, η UNIQUAC και η UNIFAC.

3.1.1. Το μοντέλο συντελεστή ενεργότητας NRTL

Το μοντέλο συντελεστή ενεργότητας NRTL αναπτύχθηκε το 1968 από τους Renon και Prausnitz. [23] Εφαρμόζεται τόσο σε αναμίξιμα όσο και σε μερικώς αναμίξιμα συστήματα [11] και περιγράφεται από ένα σύνολο εξισώσεων που παρουσιάζεται παρακάτω ακολουθώντας την έκφραση που χρησιμοποιείται στο Aspen Plus V8.8. (Εξισώσεις 3.4 – 3.6)

$$\tau_{ij} = \frac{g_{ij} - g_{jj}}{T} = A_{ij} + \frac{B_{ij}}{T} \tag{3.4}$$

$$G_{ij} = \exp\left(-\alpha_{ij}\tau_{ij}\right) \tag{3.5}$$

όπου G_{ij},: η ελεύθερη ενέργεια Gibbs

A_{ij}, B_{ij}: οι δυαδικές παράμετροι αλληλεπίδρασης (K)

g_{ij}: υπόλοιπο της ελεύθερης ενέργειας Gibbs

τ_{ij}: η ενεργειακή παράμετρος

$\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$: παράμετρος μη-τυχαίας κατανομής

Ο συντελεστής ενεργότητας του συστατικού *i*, γ_i, υπολογίζεται για ένα δυαδικό μίγμα ως εξής:

$$ln\gamma_i = x_j^2 \left[\tau_{ji}\left(\frac{G_{ji}}{x_i + x_j G_{ji}}\right)^2 + \left(\frac{\tau_{ij} G_{ij}}{(x_j + x_i G_{ij})^2}\right)\right] \tag{3.6}$$

όπου x_i: η σύσταση του συστατικού *i* στην υγρή φάση

3.1.2. Το μοντέλο συντελεστή ενεργότητας UNIQUAC

Το μοντέλο συντελεστή ενεργότητας UNIQUAC αναπτύχθηκε το 1975 από τους Abrams και Prausnitz [24] και λαμβάνει υπόψη τις διαφορές στο μέγεθος και το σχήμα των μορίων. Εφαρμόζεται τόσο σε αναμίξιμα όσο και σε μερικώς αναμίξιμα συστήματα. Ο συντελεστής ενεργότητας, *γ*, αποτελείται από δύο τμήματα, το συνδυαστικό (combinatorial, *C*), που εκφράζει τις εντροπικές αλληλεπιδράσεις και σχετίζεται με τις διαφορές ως προς το μέγεθος και το σχήμα των μορίων, και το υπολειμματικό (residual, *R*), το οποίο εκφράζει τις ενθαλπικές αλληλεπιδράσεις και σχετίζεται με την ενέργεια αλληλεπίδρασης μεταξύ των μορίων του μίγματος. [11] Το μοντέλο περιγράφεται από ένα σύνολο εξισώσεων που παρουσιάζονται με τη μορφή που εκφράζονται στο Aspen Plus V8.8. (Εξισώσεις 3.7 – 3.12)

$$ln\gamma_i = ln\gamma_i^C + ln\gamma_i^R \tag{3.7}$$

όπου,

$$ln\gamma_i^C = ln\frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2}q_i ln\frac{\Theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i}\sum x_j l_j \tag{3.8}$$

$$ln\gamma_i^R = -q_i \ln\left(\sum \Theta_j \tau_{ij}\right) + q_i - q_i \sum \frac{\Theta_j \tau_{ij}}{\sum \Theta_k \tau_{kj}} \tag{3.9}$$

$$\Theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum q_j x_j},\ \Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum r_j x_j} \tag{3.10}$$

όπου Θ_i, Φ_i: τα κλάσματα επιφάνειας και όγκου αντίστοιχα

u_{ij}: ενεργειακές παράμετροι

z: αριθμός σύνταξης (ίσος με 10)

q, r: παράμετροι επιφάνειας και μεγέθους αντίστοιχα. Προκύπτουν από τις τιμές των παραμέτρων όγκου (R_i) και επιφάνειας (Q_i) των δομικών ομάδων που αποτελούν μία ένωση.

Η ενεργειακή παράμετρος του ενθαλπικού όρου υπολογίζεται από την Εξίσωση 3.11.

$$\tau_{ij} = exp\left(-\frac{u_{ij}-u_{jj}}{T}\right) = exp\left(-\frac{\Delta u_{ij}}{T}\right) = \exp\left(A_{ij} + \frac{B_{ij}}{T}\right) \tag{3.11}$$

$$l_{ij} = \frac{z}{2}\left(r_j - q_j\right) - \left(r_j - 1\right) \tag{3.12}$$

όπου, A_{ij}, B_{ij}: οι δυαδικές παράμετροι αλληλεπίδρασης (K)

τ_{ij}: η ενεργειακή παράμετρος του ενθαλπικού τμήματος

3.1.3. Το μοντέλο συντελεστή ενεργότητας UNIFAC

Οι Fredenslund et al. [25] το 1975 βασίστηκαν στη θεωρία της UNIQUAC ώστε να αναπτύξουν μία μέθοδο για την εκτίμηση συντελεστών ενεργότητας, *γ*, διαλυμάτων που δεν περιέχουν ηλεκτρολύτες, την UNIFAC. Η διαφοροποίηση έγκειται στο *σπάσιμο* των ενώσεων σε βασικές χαρακτηριστικές *δομικές ομάδες* (π.χ. OH, CH_3, CH_3COO), μεταξύ των οποίων υπολογίζονται οι αλληλεπιδράσεις. Ενώ για το συνδυαστικό μέρος του συντελεστή ενεργότητας *γ* ισχύουν οι αντίστοιχες σχέσεις της UNIQUAC, για τον υπολογισμό του υπολειμματικού μέρους το διάλυμα αντιμετωπίζεται όχι σύνολο ενώσεων αλλά ως ένα σύνολο *k* ομάδων. [11, 25] Ακολούθως παρουσιάζονται οι εξισώσεις της UNIFAC. (Εξίσωσεις 3.13 – 3.16).

$$ln\gamma_i^R = \sum_k \nu_k^{(i)} [ln\Gamma_k - ln\Gamma_k^{(i)}] \tag{3.13}$$

$$ln\Gamma_k = Q_k \left[1 - ln(\sum \Theta_m \Psi_{mk}) - \sum \frac{\Theta_m \Psi_{km}}{\sum \Theta_n \Psi_{nm}}\right] \tag{3.14}$$

$$\Theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum Q_n X_n} \tag{3.15}$$

$$\Psi_{nm} = \exp\left(-\frac{U_{mn} - U_{nn}}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{a_{mn}}{T}\right) \tag{3.16}$$

όπου Γ_k: ο εναπομένων συντελεστής ενεργότητας της ομάδας k

$\Gamma_k^{(i)}$: ο εναπομένων συντελεστής ενεργότητας της ομάδας *k* σε ένα διάλυμα αναφοράς, που περιέχει μόνο μόρια του συστατικού *i*

Θ_m, X_m: το κλάσμα της επιφάνειας της ομάδας m στο μίγμα και το γραμμομοριακό κλάσμα της ομάδας m στο μίγμα αντίστοιχα

Ψ_{nm}: η παράμετρος αλληλεπίδρασης μεταξύ των ομάδων m και n

U_{mn}: το μέτρο της ενέργειας αλληλεπίδρασης μεταξύ των ομάδων m και n

3.2. Καταστατικές Εξισώσεις

Οι Καταστατικές Εξισώσεις (ΚΕ) προσφέρουν αναλυτικές εκφράσεις των ογκομετρικών ιδιοτήτων ενός ρευστού. Διακρίνονται σε ΚΕ ιδανικού αερίου, την ΚΕ εξίσωση Virial, κυβικές και μη-κυβικές καταστατικές εξισώσεις. Ακολούθως αναφέρονται η καταστατική εξίσωση Virial και το μοντέλο UMR-PRU, που χρησιμοποιούνται στην παρούσα εργασία.

3.2.1. Η Καταστατική Εξίσωση Virial

Η ΚΕ Virial προκύπτει από ανάπτυξη του συντελεστή συμπιεστότητας *z* σε δυναμοσειρά του 1/*V* , όπου *V* ο γραμμομοριακός όγκος, σε κάποια συγκεκριμένη θερμοκρασία καθώς η πίεση τείνει στο μηδέν, δηλαδή γύρω από το *z*=1. [11] Η έκφρασή της δίνεται από την Εξίσωση 3.17.

$$z = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \cdots = 1 + \frac{BP}{RT} + \frac{C-B^2}{(RT)^2} + \cdots \tag{3.17}$$

Οι συντελεστές $B, C, \ldots$ εξαρτώνται μόνο από τη θερμοκρασία και, σε περίπτωση που έχουμε μίγμα, τη σύσταση του μίγματος. Συχνά, η εξίσωση Virial αποκόπτεται στον δεύτερο συντελεστή και επομένως, απαιτείται γνώση μόνο του συντελεστή B.

Ανάμεσα στις εμπειρικές σχέσεις μέσω των οποίων υπολογίζεται ο συντελεστής B, εκτεταμένη εφαρμογή βρίσκει το σύνολο σχέσεων των Hayden και O'Connell, ιδίως για μίγματα που περιέχουν πολικά συστατικά. [21] Στο Παράρτημα Α παρουσιάζονται οι εξισώσεις πρόβλεψης του δεύτερου συντελεστή Virial κατά Hayden και O'Connell. Ο διμερισμός των οργανικών οξέων στην ατμώδη φάση λαμβάνεται υπόψη μέσω της διόρθωσης του Nothnagel [22] που επίσης παρουσιάζεται αναλυτικά στο Παράρτημα Α.

3.2.2. Το μοντέλο UMR-PRU

Το μοντέλο UMR-PRU είναι ένα μοντέλο πρόβλεψης που αναπτύχθηκε στο Εργαστήριο Θερμοδυναμικής και Φαινομένων Μεταφοράς του ΕΜΠ το 2004 από τους Βουτσάς, Μαγουλάς και Τασσιός. [26] Ανήκει στην κατηγορία των EoS/G^E και συνδυάζει την κυβική καταστατική εξίσωση Peng-Robinson/Mathias-Copeman [27, 28] (Εξίσωση 3.18) με το μοντέλο συντελεστή ενεργότητας UNIFAC, μέσω του καθολικού κανόνα ανάμιξης, του λεγόμενου Universal Mixing Rule (UMR).

Οι χρησιμοποιούμενες σχέσεις της PR δίνονται από τις Εξισώσεις 3.18-3.21.

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)+b(v-b)} \tag{3.18}$$

$$\alpha = \mathrm{a_c a} \tag{3.19}$$

$$\mathrm{a_c} = 0.45724\ \frac{(RT_c)^2}{P_c} \tag{3.20}$$

$$b = 0.07780\,\frac{RT_c}{P_c} \tag{3.21}$$

Για τα καθαρά συστατικά χρησιμοποιούνται οι εκφράσεις MC για την ενεργειακή παράμετρο του ελκτικού όρου (α) με στόχο την βελτίωση της πρόβλεψης της τάσης ατμών, σύμφωνα με τις Εξισώσεις 3.21.

$$\alpha = [1 + c_1(1 - T_r^{0.5}) + c_2(1 - T_r^{0.5})^2 + c_3(1 - T_r^{0.5})^3]^2 \quad \gamma\iota\alpha\ T \leq T_r \tag{3.21}$$

$$\alpha = [1 + c_1(1 - T_r^{0.5})]^2 \quad \gamma\iota\alpha\ T > T_r$$

Για την επέκταση του μοντέλου σε μίγματα εφαρμόζεται ο κανόνας ανάμιξης UMR (Εξισώσεις 3.22, 3.23):

$$\frac{\alpha}{bRT} = \frac{1}{A}\frac{G_{AC}^{E,SG} + G_{AC}^{E,res}}{RT} + \sum_i \frac{x_i a_i}{b_i RT} \tag{3.22}$$

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \qquad b_{ij} = \left(\frac{b_i^{0.5} + b_j^{0.5}}{2}\right)^2 \tag{3.23}$$

όπου *a*, η ενεργειακή παράμετρος του ελκτικού όρου
b, η παράμετρος του όγκου
A: παράμετρος ίση με -0.53 για την PR

R: παγκόσμια σταθερά των αερίων

T: θερμοκρασία

x_i: γραμμομοριακό κλάσμα του συστατικού *i* στο μίγμα

$G_{AC}^{E,SG}$, $G_{AC}^{E,res}$: όροι Staverman-Guggenheim για τον συνδυαστικό και τον υπολειμματικό όρο της ελεύθερης ενέργειας Gibbs (G^E) αντίστοιχα

Το Staverman-Guggenheim τμήμα της ελεύθερης ενέργειας Gibbs υπολογίζεται από την Εξίσωση 3.24 ενώ το υπολειπόμενο τμήμα από την Εξίσωση 3.25.

$$\frac{G_{AC}^{E,SG}}{RT} = 5\sum_i x_i q_i \ln\left(\frac{\theta_i}{\varphi_i}\right) \tag{3.24}$$

$$\frac{G_{AC}^{E,res}}{RT} = \sum_i x_i \nu_k^i \ln\left(\frac{\Gamma_k}{\Gamma_k^i}\right) \tag{3.25}$$

Η έκφραση του συντελεστή ενεργότητας σε κάθε ομάδα μορίων δίνεται κατ' αντιστοιχία με τη UNIFAC από τις Εξισώσεις 3.26 – 3.31.

$$\ln\Gamma_k = Q_k \left[1 - ln(\sum_m \theta_m \Psi_{mk}) - \sum_m \frac{\theta_m \Psi_{mk}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}}\right] \quad (3.26)$$

Για το συστατικό *i*:

$$\varphi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (3.27)$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_j}{\sum_j x_j q_j} \quad (3.28)$$

Για την ομάδα UNIFAC *m*:

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (3.29)$$

$$X_m = \frac{\sum_j v_m^{(j)} x_j}{\sum_j \sum_n v_n^{(j)} x_j} \quad (3.30)$$

$$\Psi_{nm} = \exp\left[-\frac{A_{nm} + B_{nm}(T - 298.15) + C_{nm}(T - 298.15)^2}{T}\right] \quad (3.31)$$

όπου v: γραμμομοριακός όγκος

r_i: σχετικός όγκος van der Waals του συστατικού *i*

q_i: σχετική επιφάνεια van der Waals του συστατικού *i*

φ_i: κλάσμα όγκου του συστατικού *i*

θ_i: κλάσμα επιφάνειας του συστατικού *i*

Q_k: σχετική επιφάνεια van der Waals της υπο-ομάδας *k*

X_m : γραμμομοριακό κλάσμα της ομάδας *m*

Γ_k: υπολειμματικός συντελεστής ενεργότητας της ομάδας *k* σε διάλυμα

Ψ_m : παράμετρος αλληλεπίδρασης μεταξύ των ομάδων *m*, *n*.

A_{nm}, B_{nm}, C_{nm}: συντελεστές αλληλεπίδρασης της UNIFAC ανάμεσα στις ομάδες *n* και m (προκύπτουν από προσαρμογή σε πειραματικά δεδομένα)

4. Αποτελέσματα

4.1. Αξιολόγηση του αλγορίθμου

4.1.1. Σύνθεση οξικού αμυλεστέρα με αντίδραση εστεροποίησης

Το σύστημα εστεροποίησης αμυλικής αλκοόλης με οξικό οξύ περιγράφεται από την Αντίδραση 1.α που επαναλαμβάνεται ακολούθως:

$$CH_3COOH + C_5H_{12}O \leftrightarrow H_2O + C_7H_{14}O_2 \qquad \text{(Αντίδραση 1.α)}$$

Πρόκειται για ένα σχετικά απλό σύστημα αφού δε σχηματίζει αντιδρών αζεότροπο. Για τον λόγο αυτόν επιλέγεται να μελετηθεί με στόχο να αξιολογηθεί η μεθοδολογία επίλυσης της ισορροπίας φάσεων με ταυτόχρονη χημική αντίδραση.

Το σύστημα αυτό μελετήθηκε από τους Lee et al. [29], σε αναλογίες αντιδρώντων 1-πεντανόλης προς οξικό οξύ 1:3, 1:2, 1:1, 2:1, 3:1 στην τροφοδοσία, για θερμοκρασίες 373.15K, 383.15K, 393.15K, σε διάφορες πιέσεις. Μετά την πραγματοποίηση των αντιδράσεων και αφού αποκαταστάθηκαν οι ισορροπίες, καταγράφηκαν οι συστάσεις των τεσσάρων συστατικών τόσο στην υγρή όσο και στην ατμώδη φάση.

- <u>Ισορροπία φάσεων δυαδικών συστημάτων</u>

Το θερμοδυναμικό μοντέλο που επιλέγεται για την περιγραφή του συστήματος είναι το μοντέλο συντελεστή ενεργότητας NRTL για την υγρή φάση, ενώ η ατμώδης φάση αντιμετωπίζεται με δύο τρόπους. Στην πρώτη περίπτωση θεωρείται ιδανική, ενώ στη δεύτερη περιγράφεται μέσω της καταστατικής εξίσωσης Virial. Στην τελευταία περίπτωση, για την ατμώδη φάση επιλέγονται οι εμπειρικές συσχετίσεις Hayden και O'Connell/Nothnagel [21, 22] για την πρόρρηση του δεύτερου συντελεστή της Virial, δεδομένου ότι υπάρχουν πολικές ενώσεις στο σύστημα αλλά και επειδή έτσι λαμβάνεται υπόψιν ο διμερισμός του οξικού οξέος στην ατμώδη φάση. (βλ. Παράρτημα Α)[21] Οι παράμετροι των συσχετίσεων Hayden και O'Connell παρατίθενται στους Πίνακες Α.1, Α.2 του παραρτήματος.

Οι παράμετροι α_{ij} του μοντέλου NRTL διατηρούνται σταθερές, οι παράμετροι A_{ij}, A_{ji} λαμβάνονται μηδενικές, ενώ οι B_{ij}, B_{ji} προσαρμόζονται σε πειραματικά δεδομένα δυαδικών συστημάτων (βλ. Πίνακα Β.1 Παραρτήματος Β)[29-32] μέσω της ελαχιστοποίησης του μέσου απόλυτου σφάλματος της πίεσης ή της θερμοκρασίας του σημείου φυσαλίδας, ανάλογα με τα πειραματικά δεδομένα. Η πραγματοποίηση των υπολογισμών έγινε μέσω του λογισμικού Aspen PLUS V8.8 και θεωρήθηκαν δύο περιπτώσεις.

- Προσαρμογή σε πειραματικά δεδομένα με θεώρηση ιδανικής ατμώδους φάσης
- Προσαρμογή σε πειραματικά δεδομένα με θεώρηση ατμώδους φάσης που περιγράφεται από την καταστατική εξίσωση Virial

Οι χρησιμοποιούμενες παράμετροι της NRTL παρουσιάζονται στους Πίνακες 1 και 2.

Πίνακας 1: Δυαδικές παράμετροι NRTL (εξ. 3.4) για ιδανική ατμώδη φάση με A_{ij}=0 για όλα τα επιμέρους ζεύγη.

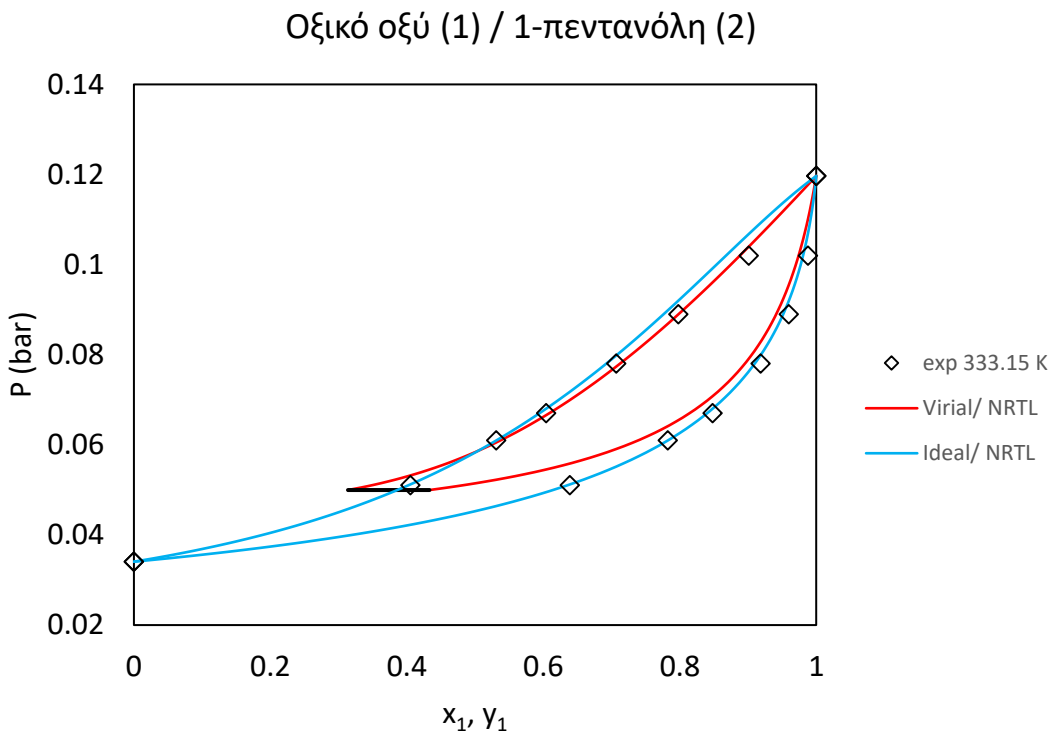
B_{ij} (K)	**Οξικό οξύ**	**1-πεντανόλη**	**Νερό**	**Οξικός αμυλεστέρας**
Οξικό οξύ	0	384.46	364.01	-489.02
1-πεντανόλη	-477.80	0	76.90	966.89
Νερό	-114.37	1803.26	0	2183.72
Οξικός αμυλεστέρας	441.66	-474.47	90.00	0
α_{ij} (K)	Οξικό οξύ	1-πεντανόλη	Νερό	Οξικός αμυλεστέρας
Οξικό οξύ	0	0.4	0.6	0.2
1-πεντανόλη	0.4	0	0.227	0.3009
Νερό	0.6	0.227	0	0.2
Οξικός αμυλεστέρας	0.2	0.3009	0.2	0

Πίνακας 2: Δυαδικές παράμετροι NRTL (εξ. 3.4) για ατμώδη φάση που περιγράφεται μέσω της Virial με A_{ij}=0 για όλα τα επιμέρους ζεύγη.

B_{ij} (K)	**Οξικό οξύ**	**1-πεντανόλη**	**Νερό**	**Οξικός αμυλεστέρας**
Οξικό οξύ	0	-169.70	96.99	335.13
1-πεντανόλη	2034.80	0	76.90	365.73
Νερό	167.53	1803.26	0	180.00
Οξικός αμυλεστέρας	-176.10	-190.71	2141.38	0
α_{ij} (K)	Οξικό οξύ	1-πεντανόλη	Νερό	Οξικός αμυλεστέρας
Οξικό οξύ	0	0.4	0.6	0.2
1-πεντανόλη	0.4	0	0.227	0.3009
Νερό	0.6	0.227	0	0.2
Οξικός αμυλεστέρας	0.2	0.3009	0.2	0

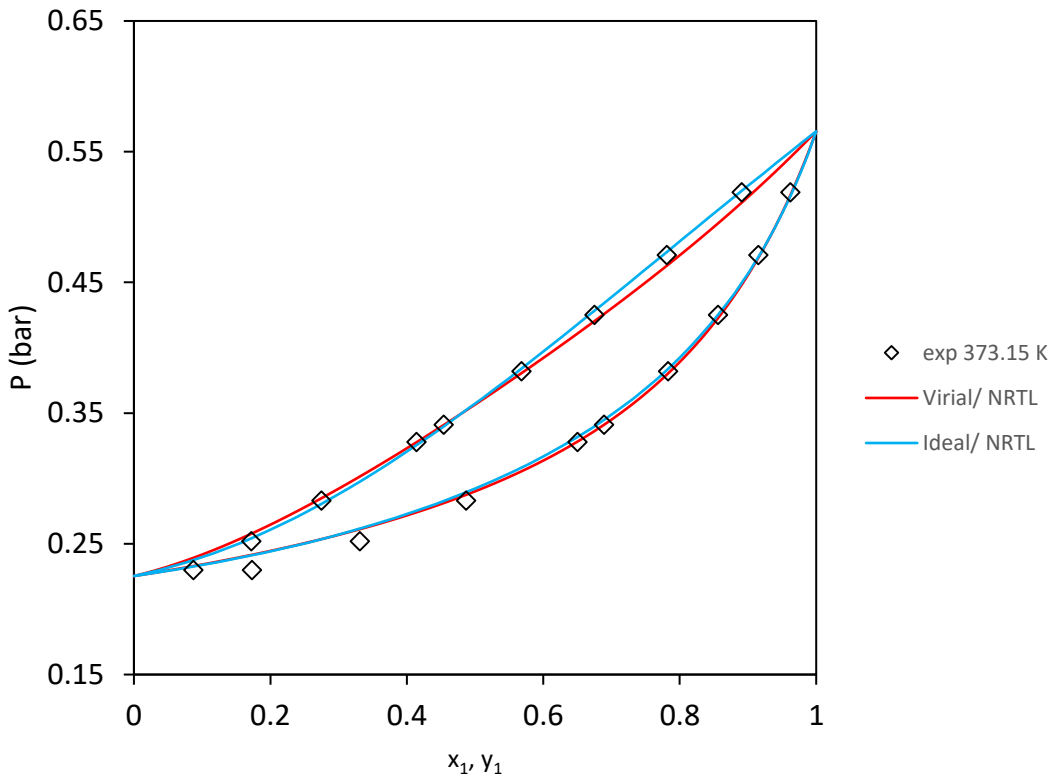
Το δυαδικό μίγμα οξικού αμυλεστέρα—νερού παρουσιάζει ισορροπία δύο υγρών φάσεων (LLE), οπότε η προσαρμογή των παραμέτρων B_{ij}, B_{ji} του NRTL γίνεται σε πειραματικά δεδομένα VLE του τετραδικού μίγματος (βλ. Πίνακα Β.2 στο Παράρτημα Β) [29] μέσω της ελαχιστοποίησης του μέσου ποσοστιαίου σφάλματος της πίεσης του σημείου φυσαλίδας. Κατά την προσαρμογή αυτήν, για τα υπόλοιπα δυαδικά συστήματα λαμβάνονται οι παράμετροι που παρουσιάστηκαν στους Πίνακες 1 και 2 αντίστοιχα.

Στα Διαγράμματα 5-9 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα ισορροπίας φάσεων ατμών – υγρού για τα δυαδικά μίγματα

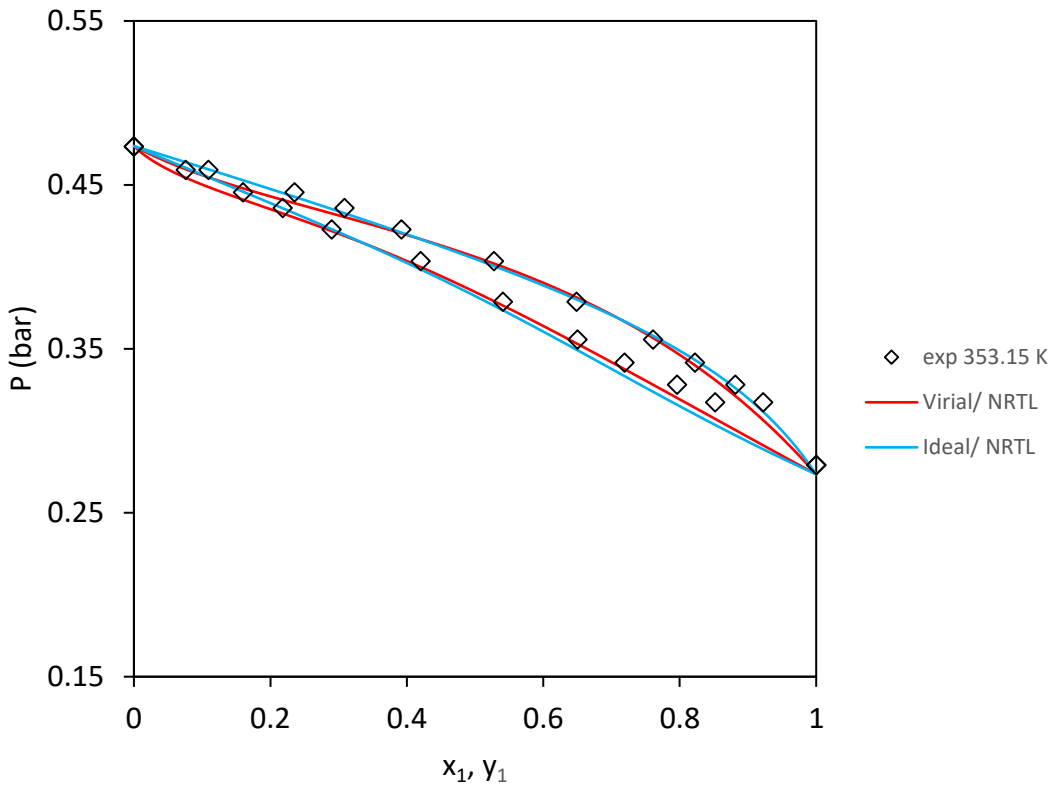


Διάγραμμα 5: Ισορροπία φάσεων οξικού οξέος (1) / 1-πεντανόλης (2). Τα πειραματικά δεδομένα λαμβάνονται από [29]. Οι υπολογισμοί γίνονται με τα μοντέλα Virial/ NRTL, Ideal/NRTL με παραμέτρους που προσαρμόζονται στα πειραματικά δεδομένα.

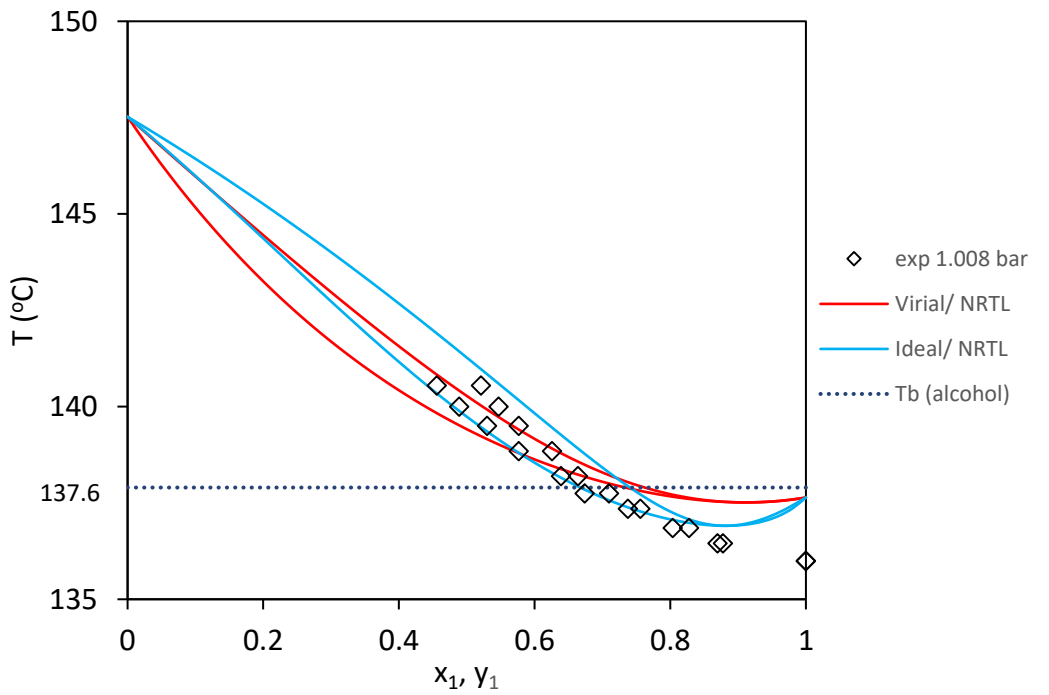
Όπως μπορεί να φανεί από το Διάγραμμα 5, για χαμηλές συστάσεις, η θεώρηση ατμώδους φάσης που περιγράφεται από τη Virial παρουσιάζει ισορροπία δύο υγρών φάσεων στο σύστημα οξικού οξέος—1-πεντανόλης. Το όριο της εμφάνισης ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού αποτυπώνεται με μαύρο οριζόντιο ευθύγραμμο τμήμα στο Διάγραμμα 5. Οι σταθερές της εκτεταμένης εξίσωσης Antoine λαμβάνονται από το Aspen PLUS V8.8. (βλ. Πίνακα Γ.1 Παραρτήματος Γ)



Διάγραμμα 6: Ισορροπία φάσεων οξικού οξέος (1) / οξικού αμυλεστέρα (2). Τα πειραματικά δεδομένα λαμβάνονται από [29]. Οι υπολογισμοί γίνονται με τα μοντέλα Virial/ NRTL, Ideal/NRTL, με παραμέτρους που προσαρμόζονται στα πειραματικά δεδομένα.

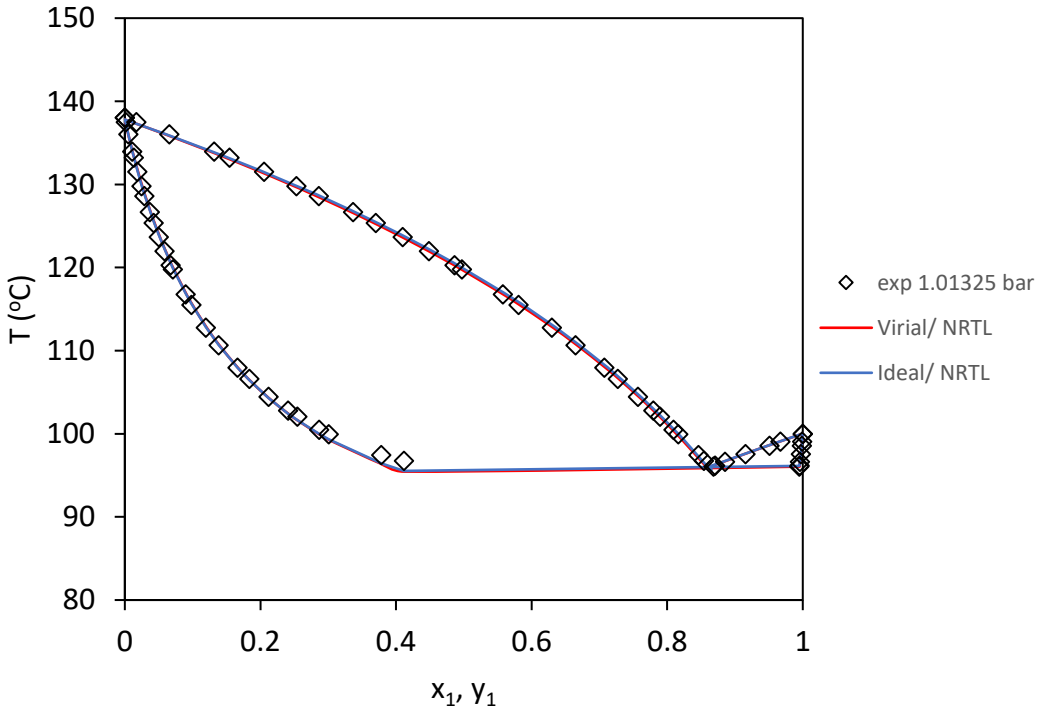


Διάγραμμα 7: Ισορροπία φάσεων οξικού οξέος (1) / νερού (2). Τα πειραματικά δεδομένα λαμβάνονται από [30]. Οι υπολογισμοί γίνονται με τα μοντέλα Virial/ NRTL, Ideal/NRTL, με παραμέτρους που προσαρμόζονται στα πειραματικά δεδομένα.



Διάγραμμα 8: Ισορροπία φάσεων 1-πεντανόλης (1) / οξικού αμυλεστέρα (2). Τα πειραματικά δεδομένα λαμβάνονται από [31]. Οι υπολογισμοί γίνονται με τα μοντέλα Virial/ NRTL, Ideal/NRTL, με παραμέτρους που προσαρμόζονται στα πειραματικά δεδομένα.

Όπως μπορεί να φανεί από το Διάγραμμα 8, τα μοντέλα με τις προσαρμοσμένες παραμέτρους περιγράφουν το σύστημα 1-πεντανόλης—οξικού αμυλεστέρα με μία σημαντική απόκλιση από τα πειραματικά δεδομένα. Παρατηρείται ότι για πίεση ίση με 1.008 bar, η θερμοκρασία βρασμού της 1-πεντανόλης υπολογίζεται από την εκτεταμένη εξίσωση Antoine ίση με 137.6^{o}C. [33] (βλ. Πίνακα Γ.1 Παραρτήματος Γ). Αντίθετα, σύμφωνα με τα πειραματικά δεδομένα του δυαδικού μίγματος [31], το σημείο του βρασμού της 1-πεντανόλης βρίσκεται στους 136.0^{o}C. Αυτή η διαφορά μεταξύ των σημείων βρασμού είναι αρκετά σημαντική ώστε να αιτιολογεί την εμφανή απόκλιση που παρατηρείται. Δεδομένου ότι υπάρχουν και άλλα δεδομένα τάσεων ατμών καθαρού συστατικού [34] τα οποία είναι σε ικανοποιητική συμφωνία με την πρόβλεψη από την εκτεταμένη Antoine, τα πειραματικά δεδομένα του δυαδικού μίγματος θεωρούνται αναξιόπιστα.



Διάγραμμα 9: Ισορροπία φάσεων νερού (1) / 1-πεντανόλης (2). Τα πειραματικά δεδομένα λαμβάνονται από [32]. Οι υπολογισμοί γίνονται με τα μοντέλα Virial/ NRTL, Ideal/NRTL, με παραμέτρους που προσαρμόζονται στα πειραματικά δεδομένα.

Οι αποκλίσεις της ισορροπίας φάσεων των δυαδικών μιγμάτων παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.

Πίνακας 3: Αποκλίσεις ισορροπίας φάσεων των δυαδικών μιγμάτων του συστήματος εστεροποίησης 1-πεντανόλης με οξικό οξύ.

Σύστημα	Ideal/ NRTL			Virial/ NRTL		
	Δy*100[α]	**AADP %**[β]	**ΔT**[γ]	**Δy*100**[α]	**AADP %**[β]	**ΔT**[γ]
Οξικό οξύ—1-πεντανόλη[29]	7.33	1.56	-	4.59	1.06	-
Οξικό οξύ—Οξικός αμυλεστέρας[29]	1.68	0.90	-	0.86	0.10	-
Οξικό οξύ—Νερό[30]	2.13	0.72	-	0.91	0.07	-
1-πεντανόλη—Οξικός αμυλεστέρας[31]	3.25	-	0.30	1.25	-	0.57
Νερό—1-πεντανόλη[32]	0.41	-	0.23	0.57	-	0.27

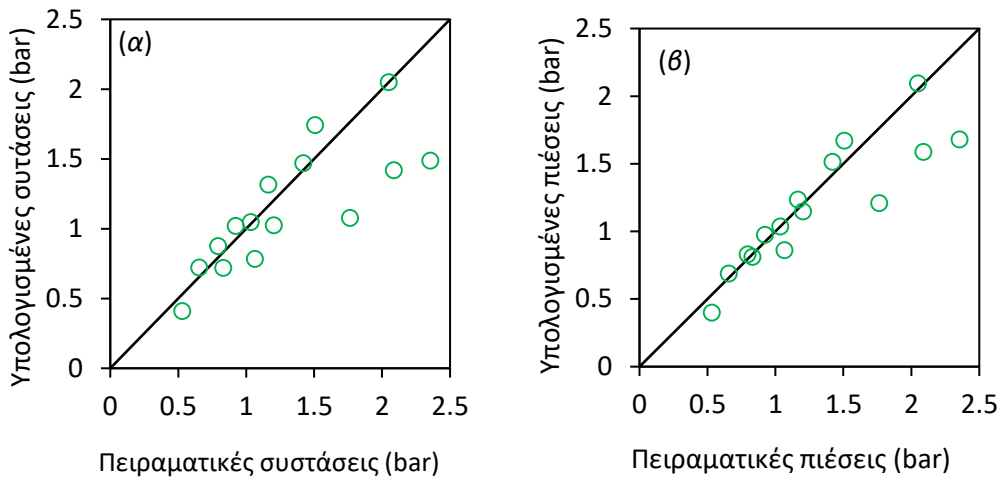
[α] $\boldsymbol{\Delta y * 100 = |y_{exp} - y_{calc}| \times 100}$, [β] $\boldsymbol{AADP\% = \frac{|P_{exp} - P_{calc}|}{P_{exp}} \times 100\%}$, $\boldsymbol{\Delta T = |T_{exp} - T_{calc}|}$

Από τον Πίνακα 3 φαίνεται ότι το μοντέλο NRTL προβλέπει αρκετά καλά τα δυαδικά μίγματα του συστήματος εστεροποίησης 1-πεντανόλης με οξικό οξύ, με τις μέσες απόλυτες αποκλίσεις της σύστασης να μην υπερβαίνουν το 0.075.

- <u>Ισορροπία φάσεων πολυσυστατικού μίγματος</u>

Όπως προαναφέρθηκε, οι παράμετροι B_{ij}, B_{ji} της NRTL για το δυαδικό σύστημα οξικού αμυλεστέρα—νερού υπολογίζονται με προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα του τετραδικού συστήματος του Πίνακα Β.2 (βλ. Παράρτημα Β). Για τα υπόλοιπα δυαδικά συστήματα, χρησιμοποιούνται οι προσαρμοσμένες παράμετροι B_{ij}, B_{ji} του NRTL (Πίνακες 1-2). Η προσαρμογή γίνεται μέσω της ελαχιστοποίησης του μέσου ποσοστιαίου σφάλματος της πίεσης του σημείου φυσαλίδας.

Στα Διαγράμματα 10, 11 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πιέσεων σημείου φυσαλίδας όταν η υγρή και η ατμώδης φάση του τετραδικού συστήματος ισορροπούν.



Διάγραμμα 10: Αποτελέσματα ισορροπίας φάσεων του τετραδικού συστήματος εστεροποίησης για την παραγωγή οξικού αμυλεστέρα, απουσία χημικής αντίδρασης. Οι πειραματικές συστάσεις λαμβάνονται από [29]. Οι υπολογισμένες συστάσεις προκύπτουν από τον συνδυασμό θερμοδυναμικών μοντέλων (α) Ideal/NRTL και (β) Virial/ NRTL.

Φαίνεται ότι επιτυγχάνεται πολύ καλή προσαρμογή των παραμέτρων, από την εγγύτητα των σημείων στη διαγώνιο του γραφήματος.

Οι αποκλίσεις της ισορροπίας φάσεων του τετραδικού συστήματος παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.

Πίνακας 4: Αποκλίσεις ισορροπίας φάσεων του τετραδικού συστήματος εστεροποίησης 1-πεντανόλης με οξικό οξύ. Τα πειραματικά δεδομένα λαμβάνονται από τους Lee et al. [29]

Ιδανική αέρια φάση/ NRTL		Virial/ NRTL	
Δy*100 [α]	**AADP %** [β]	**Δy*100** [α]	**AADP %** [β]
7.74	16.65	6.88	11.74
$^{\alpha}\boldsymbol{\Delta y * 100} = \left\lvert \boldsymbol{y_{exp}} - \boldsymbol{y_{calc}} \right\rvert \times \mathbf{100}$, $^{\beta}\boldsymbol{AADP}\% = \frac{\left\lvert \boldsymbol{P_{exp}} - \boldsymbol{P_{calc}} \right\rvert}{\boldsymbol{P_{exp}}} \times \mathbf{100}\%$			

Όπως φαίνεται από το Διάγραμμα 10, το μοντέλο NRTL και ιδιαίτερα σε συνδυασμό με την ΚΕ Virial για την περιγραφή της ατμώδους φάσης περιγράφει με ικανοποιητική ακρίβεια τις πιέσεις σημείου φυσαλίδας, με το μέσο σφάλμα να μην υπερβαίνει το 12%.

- <u>Ισορροπία φάσεων παρουσία χημικής αντίδρασης</u>

Στη δημοσίευση των Lee et al. [29] έχει υπολογιστεί η θερμοκρασιακή εξάρτηση της σταθεράς ισορροπίας της αντίδρασης K για το σύστημα εστεροποίησης της 1-πεντανόλης με οξικό οξύ και περιγράφεται από την Εξίσωση 4.1.

$$K = \exp\left(12.404 - \frac{141.102}{T} - 1.736 \ln T\right) \tag{4.1}$$

όπου K η θερμοδυναμική σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης και T η θερμοκρασία (K).

Για την αντίδραση εστεροποίησης που μελετάται, ο πίνακας N των στοιχειομετρικών συντελεστών των ενώσεων δίνεται από την ισότητα 4.2.

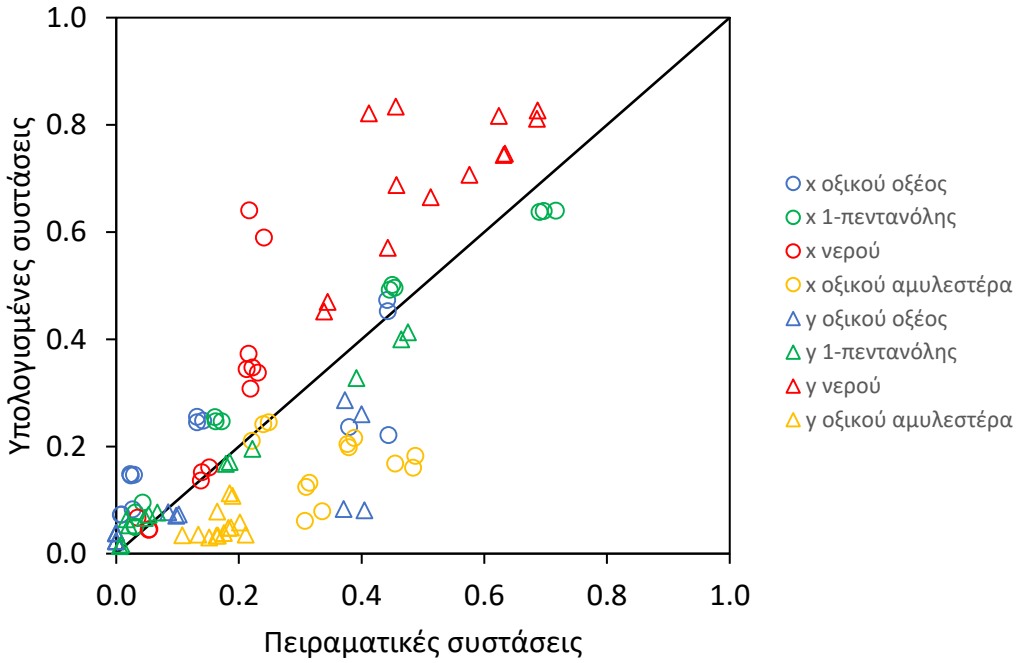
$$N = \begin{bmatrix} -1 \\ -1 \\ +1 \\ +1 \end{bmatrix} \tag{4.2}$$

Όπως περιεγράφηκε στην Ενότητα 2.1, προκειμένου να εξασφαλίζεται η διατήρηση της μάζας των χημικών στοιχείων, ο πίνακας A των χημικών στοιχείων που εμπεριέχονται στις χημικές ενώσεις πρέπει να πληροί την Εξίσωση 2.4. Τέτοιος είναι ο πίνακας της ισότητας 4.3.

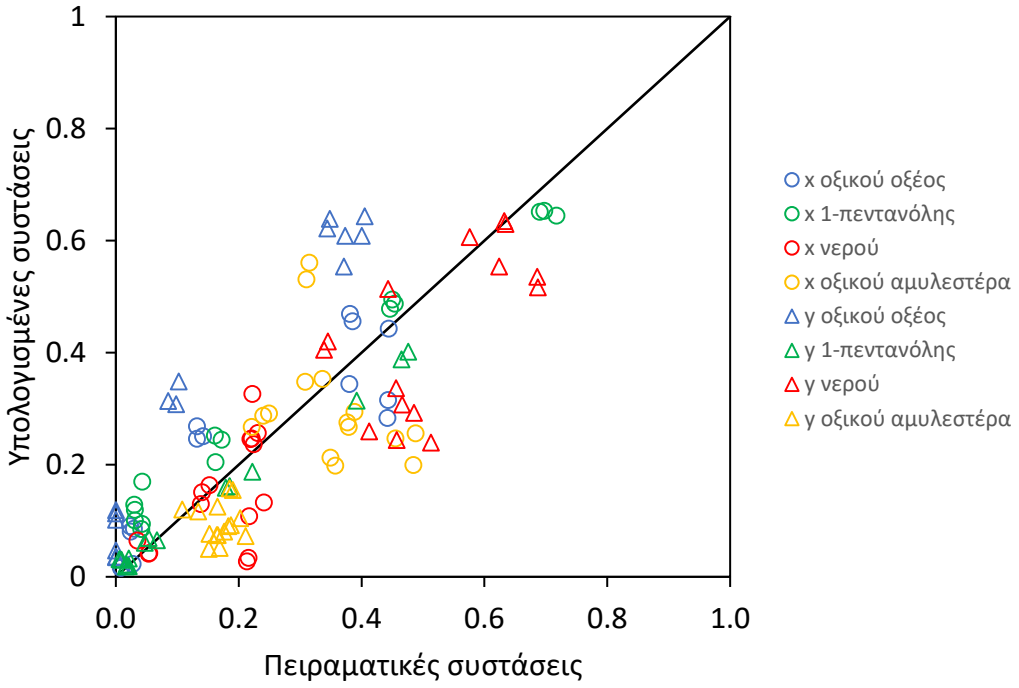
$$A = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \tag{4.3}$$

Είναι επομένως δυνατόν με τις παραμέτρους NRTL των Πινάκων 1, 2 να υπολογιστούν οι συστάσεις του τετραδικού συστήματος όταν έχει επέλθει ισορροπία φάσεων συγχρόνως με χημική ισορροπία, για τις συνθήκες τροφοδοσίας, θερμοκρασίας και πίεσης του Πίνακα Β.2 (βλ. Παράρτημα Β).

Στα Διαγράμματα 11, 12 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των συστάσεων που προκύπτουν μετά από την αποκατάσταση της ισορροπίας φάσεων και της χημικής ισορροπίας για όλες τις ενώσεις που συμμετέχουν, στην υγρή και στην ατμώδη φάση.



Διάγραμμα 11: Αποτελέσματα CPE. Πειραματικές συστάσεις λαμβάνονται από [29], υπολογισμένες συστάσεις προκύπτουν με το μοντέλο Ideal/NRTL.



Διάγραμμα 12: Αποτελέσματα CPE. Πειραματικές συστάσεις λαμβάνονται από [29], υπολογισμένες συστάσεις προκύπτουν με το μοντέλο Virial/ NRTL.

Οι αποκλίσεις της ισορροπίας φάσεων παρουσία αντίδρασης του συστήματος παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.

Πίνακας 5: Αποκλίσεις ισορροπίας φάσεων παρουσία χημικής αντίδρασης του τετραδικού συστήματος εστεροποίησης 1-πεντανόλης με οξικό οξύ. Τα πειραματικά δεδομένα λαμβάνονται από τους Lee et al. [29]

Ιδανική αέρια φάση/ NRTL		Virial/ NRTL	
Δx*100 [α]	**Δy*100** [β]	**Δx*100** [α]	**Δy*100** [β]
11.50	9.69	8.08	9.75
$^{\alpha}\Delta x * 100 = \lvert x_{exp} - x_{calc} \rvert \times 100$, $^{\beta}\Delta y * 100 = \lvert y_{exp} - y_{calc} \rvert \times 100$			

Από τον Πίνακα 5 συμπεραίνεται ότι οι υπολογισμένες συστάσεις του συστήματος όταν έχει αποκατασταθεί ισορροπία φάσεων ταυτόχρονα με χημική ισορροπία απέχουν από τις πειραματικές. Αυτό γίνεται αντιληπτό και από την απόκλιση των σημείων από τις κύριες διαγώνιους στα Διαγράμματα 11-12. Εντούτοις, τα αποτελέσματα είναι αρκετά ικανοποιητικά ώστε να αποδεικνύεται η αξιοπιστία της μεθόδου και επομένως, ο αλγόριθμος επίλυσης CPE μπορεί να εφαρμοστεί στη συνέχεια σε πιο σύνθετα συστήματα.

Σε όλα τα στάδια της ανάλυσης, θα ήταν αναμενόμενο η εφαρμογή της καταστατικής εξίσωσης Virial να προβλέπει πολύ πιο ικανοποιητικά την ατμώδη φάση σε αντίθεση με τη θεώρηση ιδανικής ατμώδους φάσης. Παρόλα αυτά, από τους υπολογισμούς

φαίνεται ότι τα σφάλματα στην πρόβλεψη της ατμώδους φάσης είναι παραπλήσια είτε χρησιμοποιείται η καταστατική εξίσωση Virial είτε με την ιδανική θεώρηση. Συμπεραίνεται λοιπόν ότι οι σχέσεις HOC/Nothnagel δεν προβλέπουν με ικανοποιητική ακρίβεια τη μη-ιδανικότητα της ατμώδους φάσης των συγκεκριμένων μιγμάτων.

4.2. Ταυτόχρονη επίλυση ΙΦ και χημικής ισορροπίας σε συστήματα που εμφανίζουν αντιδρώντα αζεότροπα

4.2.1. Σύνθεση MTBE με αντίδραση αιθεροποίησης

Το σύστημα αιθεροποίησης ισοβουτενίου με μεθανόλη παρουσία αδρανούς (κ-βουτάνιο) περιγράφεται από την Αντίδραση 1.β.

$$CH_3OH + (CH_3)_2C = CH_2 \xleftrightarrow{\text{παρουσία αδρανούς}} (CH_3)_3COCH_3 \qquad \text{(Αντίδραση 1.β)}$$

Οι ενώσεις του μίγματος αυτού, απουσία αντίδρασης, εμφανίζουν αζεότροπα μεταξύ μεθανόλης και ισοβουτενίου, μεθανόλης και MTBE, καθώς και μεταξύ μεθανόλης και κ-βουτανίου. [12]

- <u>Τάσεις ατμών ενώσεων συστήματος σύνθεσης MTBE</u>

Η εκτεταμένη εξίσωση Antoine που χρησιμοποιείται στο ASPEN Plus V8.8 είναι η $lnP^{sat} = A + \frac{B}{T+C} + DT + ElnT + FT^G,\ T_{low} \leq T \leq T_{high},\ [bar, °C]$.

Για τις ενώσεις του συστήματος σύνθεσης MTBE παρουσία κ-βουτανίου, η εκτεταμένη εξίσωση Antoine με τις σταθερές του ASPEN Plus V8.8 αναπαραγάγει για ατμοσφαιρική πίεση τις θερμοκρασίες βρασμού των ενώσεων που συναντώνται στη βιβλιογραφία [12, 35] με διαφορά που δεν υπερβαίνει τους ±0.2°C. Οι τελευταίες παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.

Πίνακας 6: Σημεία βρασμού ενώσεων συστήματος από την εκτεταμένη εξίσωση του ASPEN Plus V8.8 και από τη βιβλιογραφία.

Ένωση	T_b (°C)	
	extended Antoine	**πειραματικό**
Μεθανόλη[12]	64.5	64.7
Ισοβουτένιο[12]	-7.1	-6.9
MTBE[35]	55.0	55.2
κ-βουτάνιο[12]	-0.5	-0.5

Λόγω της θερμοκρασίας βρασμού του ισοβουτενίου, που με τη χρήση της εκτεταμένης εξίσωσης Antoine με τις σταθερές του ASPEN Plus V8.8 αποκλίνει από την βιβλιογραφική της τιμή [12] κατά -0.2°C, δεν μπορεί να περιγραφεί το αζεότροπο μεταξύ ισοβουτενίου και μεθανόλης μέσω της UNIQUAC, καθώς σε ατμοσφαιρική πίεση εμφανίζεται σε συστάσεις πολύ κοντινές στο καθαρό ισοβουτένιο. Το τελευταίο καθιστά την πρόβλεψή του μέσω θερμοδυναμικών μοντέλων ιδιαίτερα δύσκολη. Προκειμένου να μπορεί να περιγραφεί το αζεότροπο, επιδιώκεται

μεγαλύτερη ακρίβεια στον υπολογισμό της θερμοκρασίας βρασμού του ισοβουτενίου, ώστε να αναπαράγεται η βιβλιογραφική τιμή της ένωσης (T_b=-6.9^{o}C). [12] Αυτό επιτυγχάνεται με προσαρμογή της σταθεράς *A* της εκτεταμένης εξίσωσης Antoine σε πειραματικά δεδομένα τάσεων ατμών (βλ. Πίνακα Β.3 Παραρτήματος Β) [36] με κατάλληλη αντικειμενική συνάρτηση ελαχιστοποίησης (βλ. Παράρτημα Δ).

Με την προσαρμοσμένη σταθερά *A*, επομένως, η εκτεταμένη εξίσωση Antoine αναπαράγει πλέον για ατμοσφαιρική πίεση τη θερμοκρασία βρασμού T_b του ισοβουτενίου (-6.9^{o}C). [12]

Στον Πίνακα 7 παρουσιάζονται οι σταθερές της εκτεταμένης εξίσωσης Antoine για το ισοβουτένιο πριν και μετά από την προσαρμογή.

Πίνακας 7: Σταθερά Α εκτεταμένης εξίσωσης Antoine για το ισοβουτένιο πριν και μετά την προσαρμογή της σε πειραματικά δεδομένα τάσεων ατμού [36]. Εύρος: -140.34^{o}C-144.75^{o}C.

Σταθερά	Πριν από την προσαρμογή	Μετά από την προσαρμογή
A	66.49707	66.48998

- <u>Ισορροπία φάσεων δυαδικών συστημάτων</u>

Τα θερμοδυναμικά μοντέλα που επιλέγονται για την περιγραφή του συστήματος είναι τα μοντέλα συντελεστή ενεργότητας UNIQUAC και UNIFAC για την υγρή φάση με την ατμώδη φάση να θεωρείται ιδανική, καθώς και τα μοντέλα τύπου EoS/G^E UMR-UNIQUAC, UMR-UNIFAC.

Για το μοντέλο UNIQUAC λαμβάνονται, για όσα δυαδικά συστήματα υπάρχουν, οι δυαδικές παράμετροι της βάσης δεδομένων του ASPEN Plus V8.8. Για το σύστημα ισοβουτένιο—κ-βουτάνιο δεν υπάρχουν οι δυαδικές παράμετροι της UNIQUAC στο ASPEN και για τον λόγο αυτόν γίνεται πρόβλεψή τους με τη βοήθεια της UNIFAC. Για το σύστημα MTBE—κ-βουτάνιο επίσης δεν υπάρχουν δυαδικές παράμετροι της UNIQUAC στο ASPEN και για τον λόγο αυτόν λαμβάνονται οι προσαρμοσμένες παράμετροι από προηγούμενη Διπλωματική Εργασία. [6] Τα χρησιμοποιούμενα πειραματικά δεδομένα των δυαδικών συστημάτων περιγράφονται στον Πίνακα Β.4 του Παραρτήματος Β.

Στον Πίνακα 8 παρουσιάζονται οι παράμετροι UNIQUAC που χρησιμοποιούνται.

Πίνακας 8: Δυαδικές παράμετροι NRTL (εξ. 3.11) με A_{ij}=0 για όλα τα επιμέρους ζεύγη.

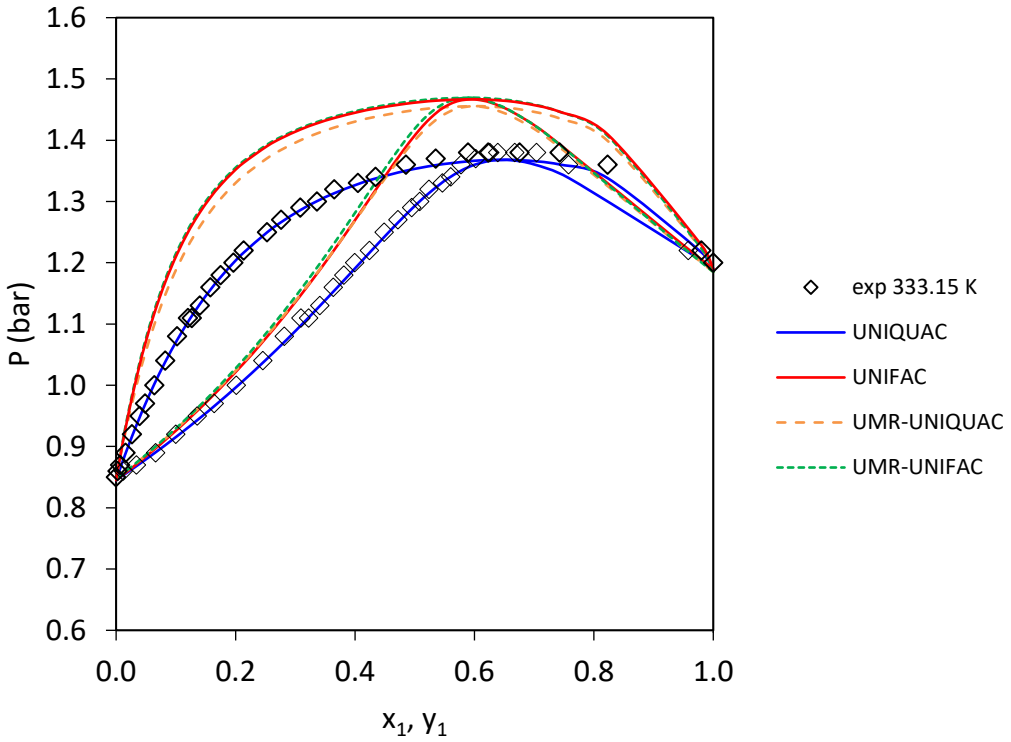
B_{ij} (K)	**Μεθανόλη**	**Ισοβουτένιο**	**MTBE**	**κ-βουτάνιο**
Μεθανόλη	0	41.6742	76.1634	-13.1601
Ισοβουτένιο	-766.906	0	162.968	28.53
MTBE	-431.664	-232.667	0	-148.003
κ-βουτάνιο	-638.057	-37.683	114.931	0

Στις περιπτώσεις όπου χρησιμοποιείται η καταστατική εξίσωση UMR-PRU, ο ελκτικός όρος των κανόνων της Peng-Robinson περιγράφεται από την τροποποιημένη σχέση των Mathias and Copeman. Στον Πίνακα 9 παρατίθενται οι παράμετροι c_1, c_2 και c_3 για τις ενώσεις του υπό μελέτη συστήματος.

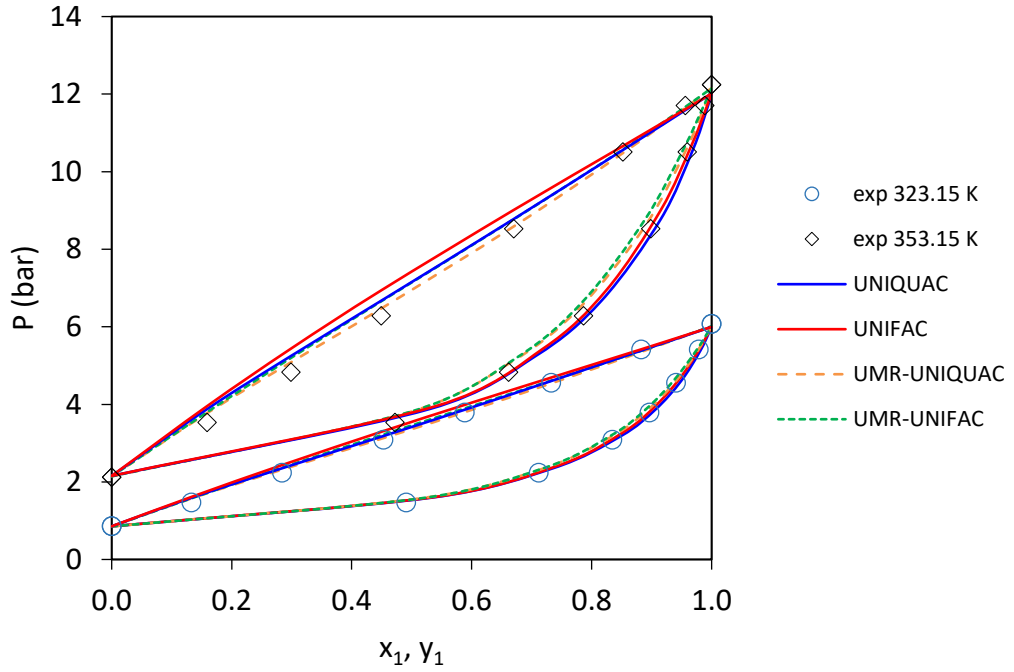
Πίνακας 9: Παράμετροι Mathias and Copeman [28] για τις ενώσεις του συστήματος.

Ένωση	c_1	c_2	c_3
Μεθανόλη	1.20979	-0.11342	-0.88667
Ισοβουτένιο	0.67583	0.03359	-0.4177
MTBE	0.73832	0.17566	-0.05901
κ-βουτάνιο	0.67123	-0.03803	0.21886

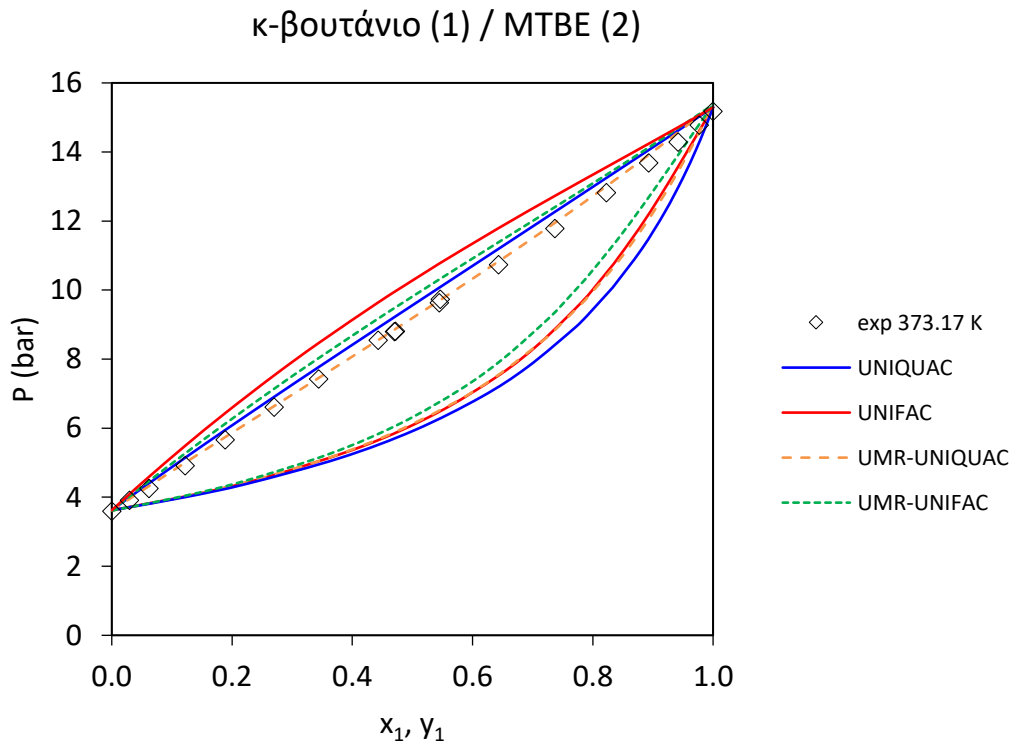
Στα Διαγράμματα 13-18 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα ισορροπίας φάσεων για τα δυαδικά συστήματα.



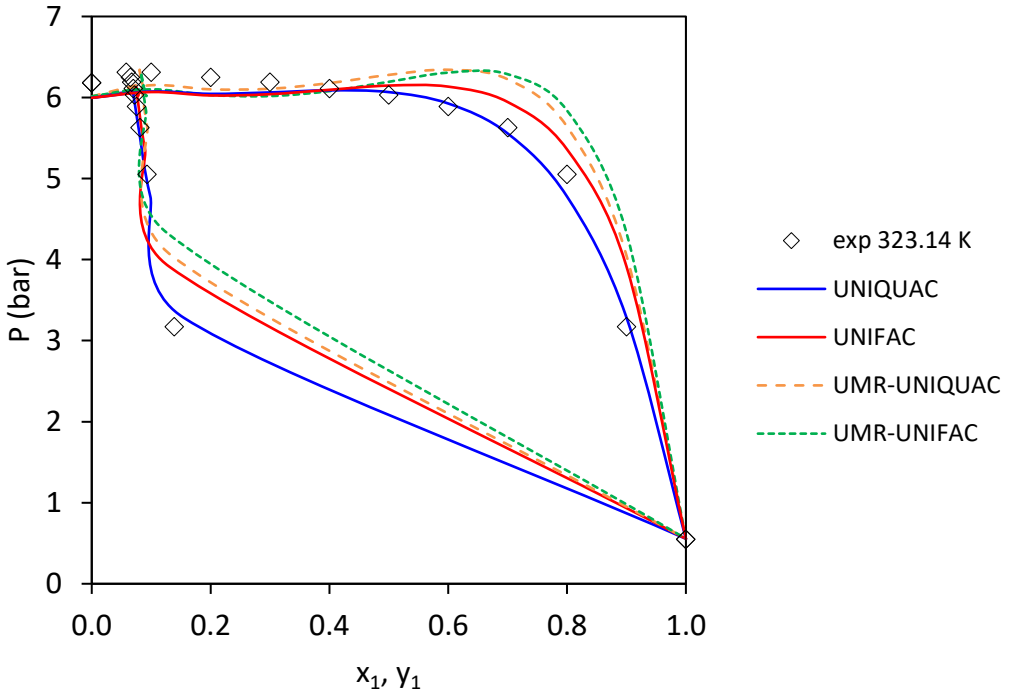
Διάγραμμα 13: Ισορροπία φάσεων MTBE (1) / μεθανόλης (2). Τα πειραματικά δεδομένα λαμβάνονται από [37]. Οι υπολογισμοί γίνονται με τα μοντέλα UNIQUAC, UNIFAC, UMR-UNIQUAC και UMR-UNIFAC.



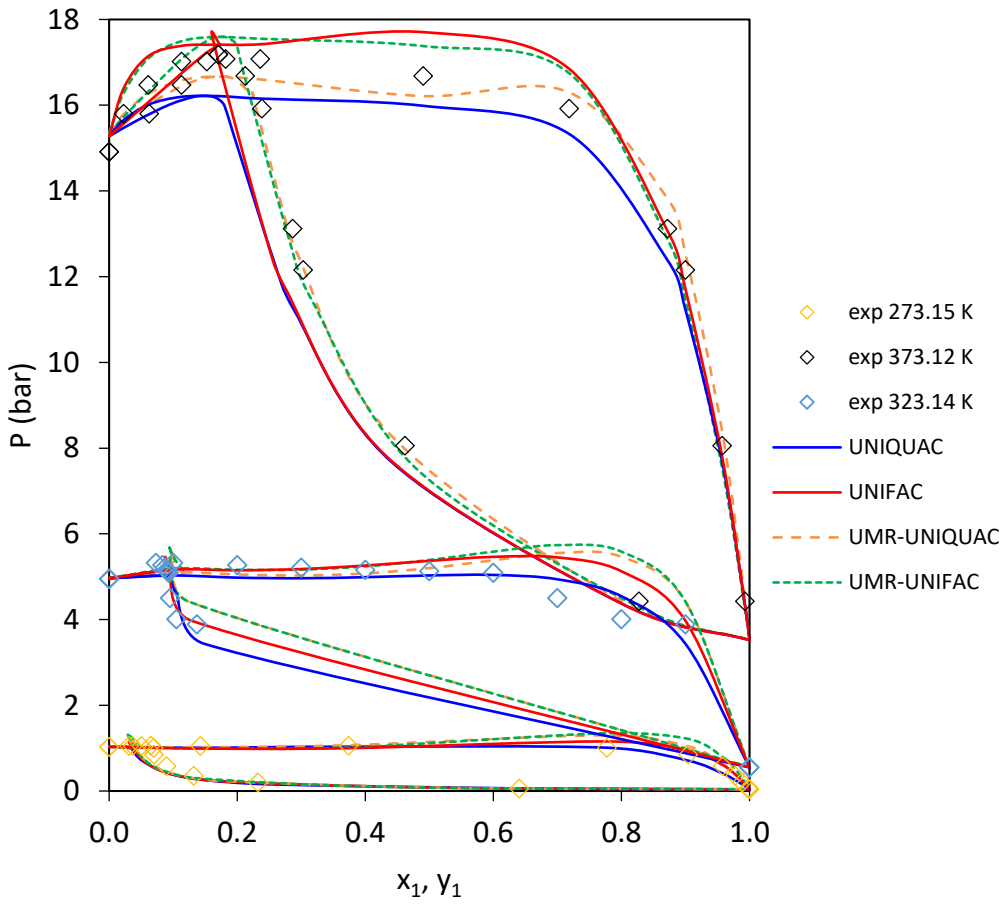
Διάγραμμα 14: Ισορροπία φάσεων ισοβουτενίου (1) / MTBE (2). Τα πειραματικά δεδομένα στους 323.15K λαμβάνονται από [38], ενώ στους 353.15K από [38]. Οι υπολογισμοί γίνονται με τα μοντέλα UNIQUAC, UNIFAC, UMR-UNIQUAC και UMR-UNIFAC.



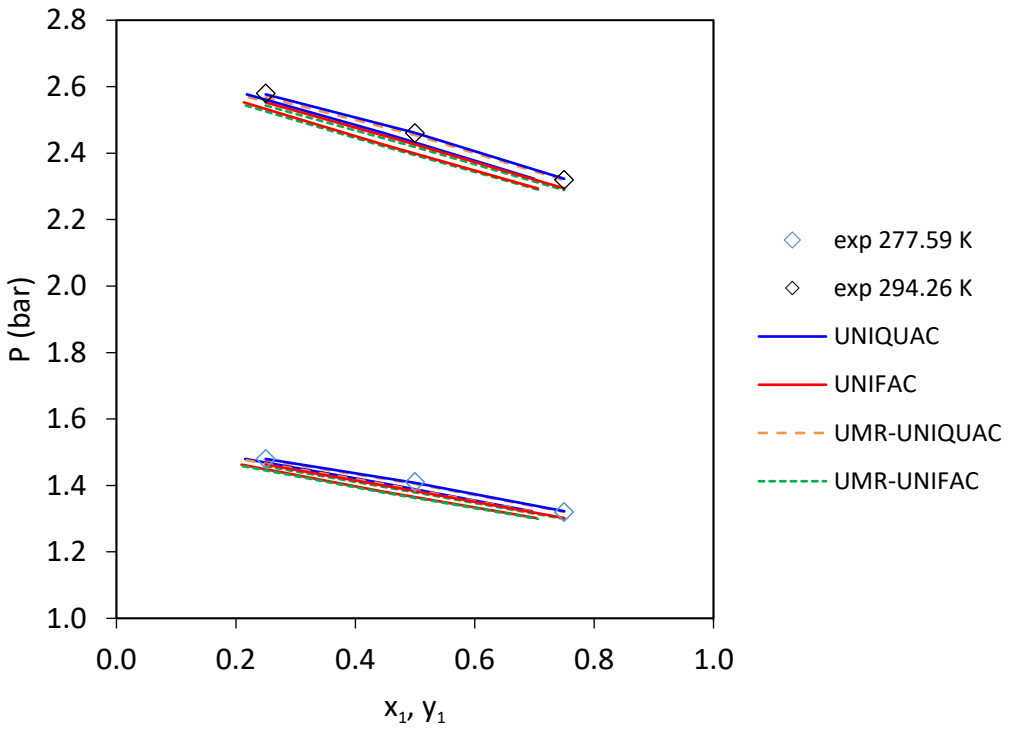
Διάγραμμα 15: Ισορροπία φάσεων κ-βουτανίου (1) / MTBE (2). Τα πειραματικά δεδομένα λαμβάνονται από [39, 40]. Οι υπολογισμοί γίνονται με τα μοντέλα UNIQUAC, UNIFAC, UMR-UNIQUAC και UMR-UNIFAC.



Διάγραμμα 16: Ισορροπία φάσεων μεθανόλης (1) / ισοβουτενίου (2). Τα πειραματικά δεδομένα λαμβάνονται από [41]. Οι υπολογισμοί γίνονται με τα μοντέλα UNIQUAC, UNIFAC, UMR-UNIQUAC και UMR-UNIFAC.



Διάγραμμα 17: Ισορροπία φάσεων μεθανόλης (1) / κ-βουτανίου (2). Τα πειραματικά δεδομένα στους 273.12K, 323.14K, 373.12K λαμβάνονται από [41, 42]. Οι υπολογισμοί γίνονται με τα μοντέλα UNIQUAC, UNIFAC, UMR-UNIQUAC και UMR-UNIFAC.



Διάγραμμα 18: Ισορροπία φάσεων κ-βουτανίου (1) / ισοβουτενίου (2). Τα πειραματικά δεδομένα λαμβάνονται από [43]. Οι υπολογισμοί γίνονται με τα μοντέλα UNIQUAC, UNIFAC, UMR-UNIQUAC και UMR-UNIFAC.

Οι αποκλίσεις της ισορροπίας φάσεων των δυαδικών μιγμάτων παρουσιάζονται στον Πίνακα 10.

*Πίνακας 10: Μέσα ποσοστιαία σφάλματα πίεσης και αποκλίσεις σύστασης ατμώδους φάσης*100 για τα δυαδικά μίγματα των ενώσεων που συμμετέχουν στο σύστημα σύνθεσης MTBE, με τα μοντέλα UNIQUAC, UNIFAC, UMR-UNIQUAC, UMR-UNIFAC. Η παύλα (-) υποδηλώνει έλλειψη πειραματικών δεδομένων για τη σύσταση της αέριας φάσης.*

Δυαδικά Συστήματα	UNIQUAC		UNIFAC		UMR-UNIQUAC		UMR-UNIFAC	
	AADP%$^{\alpha}$	**Δy*100$^{\beta}$**	**AADP%$^{\alpha}$**	**Δy*100$^{\beta}$**	**AADP%$^{\alpha}$**	**Δy*100$^{\beta}$**	**AADP%$^{\alpha}$**	**Δy*100$^{\beta}$**
MTBE/MeOH [37]	0.5	0.30	8.1	4.04	6.9	3.20	8.3	3.85
MTBE/i-but[38]	3.4	1.90	5.1	2.23	2.1	0.60	3.2	0.70
MTBE/nC4[39, 40]	3.0	-	7.4	-	1.3	-	4.6	-
MeOH/i-but[41]	2.3	0.40	5.0	0.60	6.6	1.00	8.0	1.30
MeOH/nC4[41, 42]	6.4	1.50	6.2	2.59	7.5	2.20	12.4	2.40
i-but/nC4[43]	0.1	-	1.3	-	0.2	-	1.6	-

$^{\alpha}\mathbf{AADP\%} = \frac{|P_{exp}-P_{calc}|}{P_{exp}} \times 100\%$, $^{\beta}\Delta y * 100 = |y_{exp} - y_{calc}| \times 100$

Από τον Πίνακα 10 διαπιστώνεται ότι τα μοντέλα UNIQUAC, UNIFAC, UMR-UNIQUAC και UMR-UNIFAC περιγράφουν ιδιαίτερα ικανοποιητικά τα δυαδικά μίγματα μεταξύ των συστατικών που συμμετέχουν στην αντίδραση σύνθεσης MTBE. Οι μέσες απόλυτες αποκλίσεις στη σύσταση της ατμώδους φάση δεν υπερβαίνουν το 0.04, ενώ το μέγιστο μέσο σφάλμα της πίεσης είναι 12.4%. Αξίζει να σημειωθεί ότι το UMR εφαρμόζεται και στις δύο περιπτώσεις καθαρά ως μοντέλο πρόβλεψης, δίνοντας ικανοποιητικά αποτελέσματα.

Από τα μοντέλα που χρησιμοποιούνται στην ανάλυση, η UNIQUAC χρησιμοποιείται για σύγκριση των προβλεπόμενων αζεοτροπικών με πειραματικά δεδομένα για τα συστήματα μεθανόλη—κ-βουτάνιο και μεθανόλη—MTBE. Τα αποτελέσματα της σύγκρισης παρουσιάζονται στον Πίνακα 11.

Πίνακας 11: Αποκλίσεις πρόβλεψης αζεοτρόπου με τη UNIQUAC. Για το σύστημα μεθανόλη-κ-βουτάνιο χρησιμοποιούνται πειραματικά δεδομένα από [44, 45]. Για το σύστημα μεθανόλη-MTBE χρησιμοποιούνται πειραματικά δεδομένα από [46].

Σύστημα	**Δx*100** [α]	**AADP %** [β]	**ΔT** [γ]
MeOH—nC4	0.004	-	2.425
MeOH—MTBE	2.367	1.678	-

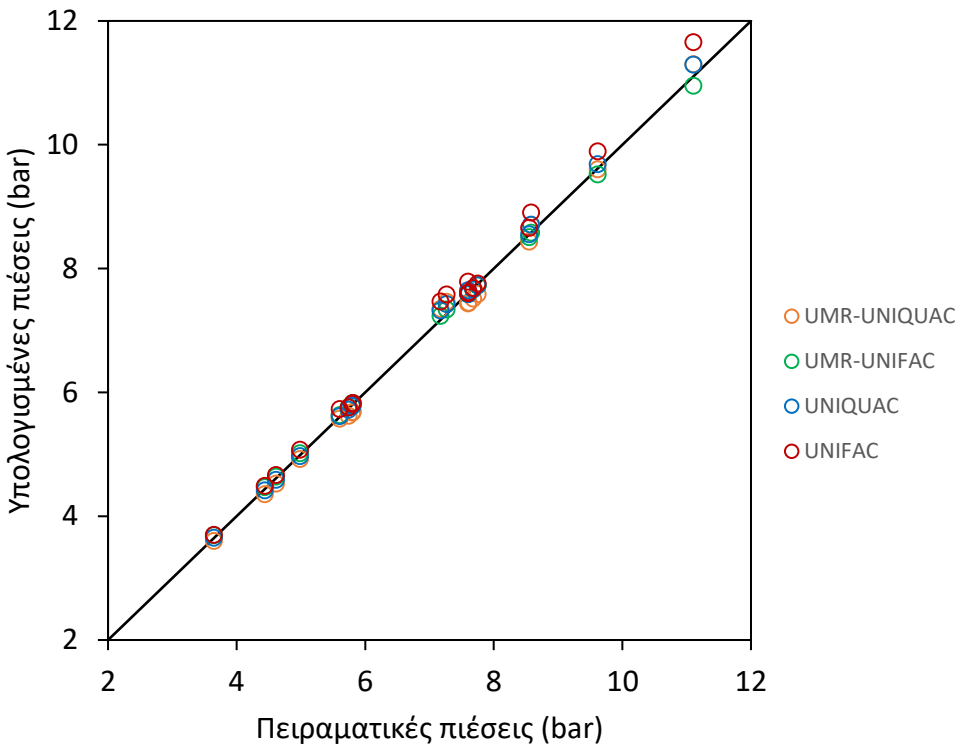
[α] $\boldsymbol{\Delta x * 100 = |x_{exp} - x_{calc}| \times 100}$, [β] $\mathbf{AADP\%} = \frac{|P_{exp} - P_{calc}|}{P_{exp}} \times 100\%$, [γ] $\boldsymbol{\Delta T = |T_{exp} - T_{calc}|}$

Οι αποκλίσεις του Πίνακα 11 είναι πολύ μικρές και επομένως αποδεικνύεται η καλή πρόβλεψη των αζεοτρόπων στα μίγματα μεθανόλης—κ-βουτανίου και μεθανόλης—MTBE.

- <u>Ισορροπία φάσεων πολυσυστατικού μίγματος</u>

Οι Vetere et al. [47] έχουν πραγματοποιήσει πειράματα ισορροπίας φάσεων χωρίς χημική αντίδραση για το υπό μελέτη σύστημα, απουσία αδρανούς. Τα πειραματικά δεδομένα δίνονται στον Πίνακα B.5 του Παραρτήματος B. Μετά την πολύ καλή περιγραφή των επιμέρους δυαδικών συστημάτων, τα μοντέλα UNIQUAC, UNIFAC, UMR-UNIQUAC και UMR-UNIFAC [26] εφαρμόζονται στην πρόβλεψη της ισορροπίας φάσεων του τριαδικού μίγματος μεθανόλης, ισοβουτενίου και απουσία αντίδρασης. Για τη UNIQUAC χρησιμοποιούνται οι παράμετροι του Πίνακα 8 ενώ στα μοντέλα UMR-PRU χρησιμοποιούνται οι παράμετροι Mathias-Copeman του Πίνακα 9.

Στο Διάγραμμα 19 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα ως προς την πίεση σημείου φυσαλίδας όταν η υγρή και η ατμώδης φάση του τριαδικού συστήματος είναι σε ισορροπία, ενώ ποσοτικά τα σφάλματα της ισορροπίας φάσεων του τριαδικού συστήματος παρουσιάζονται στον Πίνακα 12.



Διάγραμμα 19: Αποτελέσματα ισορροπίας φάσεων του τριαδικού συστήματος αιθεροποίησης για την παραγωγή MTBE, απουσία χημικής αντίδρασης. Οι πειραματικές συστάσεις λαμβάνονται από [47], ενώ οι υπολογισμένες προκύπτουν με τα μοντέλα UNIQUAC, UNIFAC, UMR-UNIQUAC και UMR-UNIFAC.

Αποκλίσεις σύστασης ατμώδους φάσης δεν μπορούν να υπολογιστούν αφού στα πειραματικά αποτελέσματα των Vetere et al. παρουσιάζεται μόνο η σύσταση της υγρής φάσης. [47]

Πίνακας 12: Σφάλματα ισορροπίας φάσεων του τριαδικού συστήματος αιθεροποίησης μεθανόλης με ισοβουτένιο. Τα πειραματικά δεδομένα λαμβάνονται από τους Vetere et al. [47]

Θερμοδυναμικό Μοντέλο	**AADP %**[α]
UNIQUAC	0.65
UNIFAC	1.73
UMR-UNIQUAC	1.65
UMR-UNIFAC	0.55

[α] $\mathbf{AADP\%} = \frac{|\mathbf{P_{exp}} - \mathbf{P_{calc}}|}{\mathbf{P_{exp}}} \times \mathbf{100\%}$

Από την εγγύτητα των αποτελεσμάτων στην κύρια διαγώνιο του Διαγράμματος 19, εύκολα διαπιστώνεται ότι τα μοντέλα UNIQUAC, UNIFAC, UMR-UNIQUAC και UMR-UNIFAC περιγράφουν πάρα πολύ καλά την ισορροπία φάσεων του τριαδικού συστήματος απουσία χημικής αντίδρασης. Μάλιστα, το μοντέλο UMR-UNIFAC προβλέπει την ισορροπία φάσεων ιδιαίτερα ικανοποιητικά, με μέσο απόλυτο σφάλμα της πίεσης του σημείου φυσαλίδας ίσο με 0.55%, όπως φαίνεται και στον Πίνακα 12.

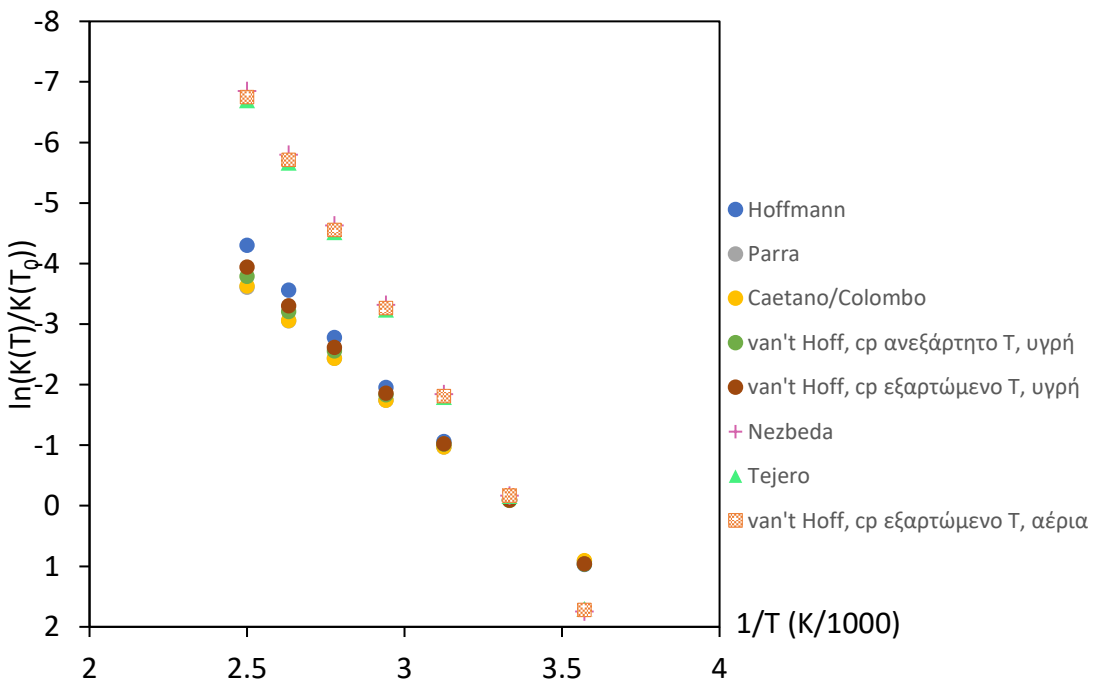
- Σταθερά ισορροπίας χημικής αντίδρασης

Για τον υπολογισμό της θερμοκρασιακής εξάρτησης της σταθεράς ισορροπίας της αντίδρασης αιθεροποίησης, χρησιμοποιείται μία ποικιλία βιβλιογραφικών πηγών που παρουσιάζονται στον Πίνακα 13. Σε ορισμένες από αυτές η σταθερά αφορά αντίδραση στην υγρή φάση ενώ σε άλλες, αντίδραση στην ατμώδη φάση, όπως φαίνεται στον πίνακα 13.

Πίνακας 13: Βιβλιογραφικές πηγές θερμοκρασιακά εξαρτώμενων σταθερών ισορροπίας.

Πηγή	Φάση Αντίδρασης
Hoffmann[48]	Υγρή
Parra[49]	Υγρή
Caetano/Colombo[50]	Υγρή
van't Hoff, $c_p \neq f(T)$[11, 51]	Υγρή
van't Hoff, $c_p = f(T)$[11, 51]	Υγρή
Nezbeda[52]	Αέρια
Tejero[53]	Αέρια
van't Hoff, $\Delta H = f(T)$[52, 53]	Αέρια

Στο Διάγραμμα 20 παρουσιάζεται η θερμοκρασιακή εξάρτηση της σταθεράς ισορροπίας τόσο για αντίδραση που πραγματοποιείται στην υγρή φάση όσο και για αντίδραση που πραγματοποιείται στην ατμώδη φάση. Η έκφραση της θερμοκρασιακής εξάρτησης των σταθερών δίνεται από τις Εξισώσεις Ζ.9-Ζ.13 του Παραρτήματος Ζ.



Διάγραμμα 20: Η θερμοκρασιακή εξάρτηση της σταθεράς ισορροπίας για τη σύνθεση MTBE από μεθανόλη και ισοβουτένιο. Κυκλικά σημεία για αντίδραση στην υγρή φάση (μπλε από [48], γκρι από [49], κίτρινο από [50],

πράσινο και καφέ μέσω [11, 51]. Σταυρός, τριγωνικό σημείο και τετραγωνικό σημείο για αντίδραση στην αέρια φάση από [52], [53], [52, 53] αντίστοιχα.

Σε κάθε φάση, οι διάφορες σταθερές K είναι παραπλήσιες. Για την υγρή φάση χρησιμοποιούνται στην μετέπειτα ανάλυση οι σταθερές K του Hoffman [48], του Colombo/Caetano [50] καθώς και αυτές που υπολογίστηκαν αναλυτικά σε αυτή την εργασία μέσω της εξίσωσης van't Hoff, υπολογίζοντας τη θερμοκρασιακή εξάρτηση της ειδικής θερμότητας [11, 51]. (βλ. Παράρτημα Ζ) Για την ατμώδη φάση, χρησιμοποιούνται τόσο οι σταθερές ισορροπίας K υπολογισμένες από τη σχέση των Tejero et al. [53] όσο και αυτές υπολογισμένες από τη σχέση των Nezbeda et al. [52].

- <u>Ισορροπία φάσεων παρουσία χημικής αντίδρασης</u>

Οι Izquierdo et al. [54], έχουν πραγματοποιήσει πειραματική σύνθεση του MTBE απουσία αδρανούς στην υγρή φάση χωρίς παράλληλο σχηματισμό ατμώδους φάσης. Επομένως, οι μετρήσεις τους αφορούν αποκατάσταση μόνο χημικής ισορροπίας (CE).

Οι Nezbeda et al. [52] έχουν παρουσιάσει στη δημοσίευσή τους αποτελέσματα πρόβλεψης της ισορροπίας φάσεων για τη σύνθεση MTBE απουσία αδρανούς μέσω μοριακής προσομοίωσης. Η αντίδραση πραγματοποιείται στην ατμώδη φάση και παράλληλα με την αποκατάστασή της, η υγρή και η ατμώδης φάση φτάνουν σε ισορροπία. Τα αποτελέσματα αυτά αναφέρονται ως *ψευδοπειραματικά* αφού έχουν προκύψει από τη μέθοδο προσομοίωσης Monte Carlo με τρόπο τέτοιον ώστε να συνυπολογίζεται η χημική αντίδραση.

Τα δεδομένα των Izquierdo και Nezbeda περιγράφονται στον Πίνακα Β.6 του Παραρτήματος Β.

Οι υπολογισμοί CE για τα πειραματικά σημεία των Izquierdo et al. [54] πραγματοποιούνται με τις σταθερές ισορροπίας για αντίδραση στην υγρή φάση, ενώ οι υπολογισμοί CPE για τα πειραματικά σημεία του Nezbeda [52] γίνονται με τις σταθερές ισορροπίας για αντίδραση στην ατμώδη φάση, σύμφωνα με τον Πίνακα 13. Χρησιμοποιήθηκαν περισσότερες της μίας σταθερές ισορροπίας σε κάθε περίπτωση ώστε να εξακριβωθεί η επίπτωση της χρησιμοποιούμενης σταθεράς ισορροπίας στο τελικό αποτέλεσμα μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας.

Για την αντίδραση αιθεροποίησης που μελετάται απουσία αδρανούς, ο πίνακας N των στοιχειομετρικών συντελεστών των ενώσεων δίνεται από την ισότητα 4.4.

$$N = \begin{bmatrix} -1 \\ -1 \\ +1 \end{bmatrix} \tag{4.4}$$

Όπως περιεγράφηκε στην Ενότητα 2.1, προκειμένου να εξασφαλίζεται η διατήρηση της μάζας των χημικών στοιχείων, ο πίνακας A των χημικών στοιχείων που

εμπεριέχονται στις ενώσεις πρέπει να πληροί την Εξίσωση 2.4. Τέτοιος είναι ο πίνακας της ισότητας 4.5.

$$A = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 \end{bmatrix} \tag{4.5}$$

Είναι επομένως δυνατό με τις παραμέτρους των Πινάκων 8, 9, ανάλογα με το μοντέλο που εφαρμόζεται, να υπολογιστούν οι συστάσεις του τριαδικού συστήματος όταν έχει επέλθει ισορροπία φάσεων συγχρόνως με τη χημική ισορροπία.

Στους Πίνακες 14, 15 παρουσιάζονται οι αποκλίσεις των συστάσεων στην υγρή και στην ατμώδη φάση, μετά από την επίλυση της ισορροπίας φάσεων παρουσία χημικής αντίδρασης με τη χρήση των διαφόρων θερμοδυναμικών μοντέλων.

*Πίνακας 14: Αποκλίσεις *100 συστάσεων από υπολογισμούς χημικής ισορροπίας, με τη χρήση UNIQUAC, UNIFAC, UMR-UNIQUAC, UMR-UNIFAC [26], ως προς τις πειραματικές συστάσεις από [54].*

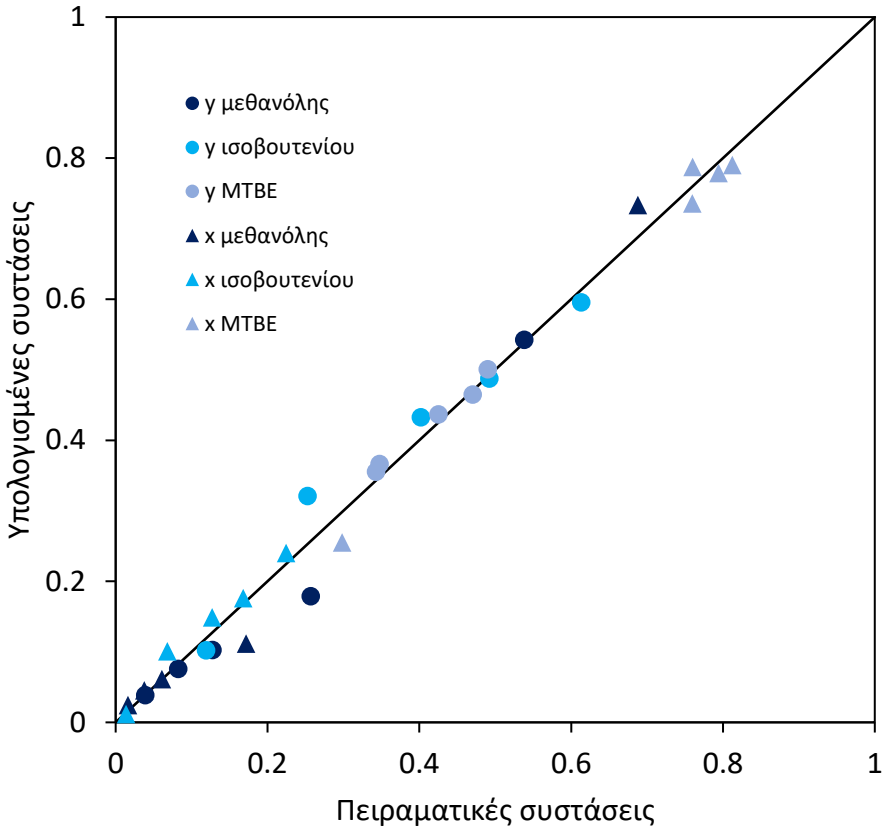
	Αντίδραση στην υγρή φάση		
Θερμοδυναμικό Μοντέλο	K_Colombo[50]	K_Hoffmann[48]	K_van't Hoff, ΔH=f(T)*[11],[51]
	Δx*100 α	**Δx*100 α**	**Δx*100 α**
UNIQUAC	5.09	4.88	4.97
UNIFAC	5.26	5.00	5.16
UMR-UNIQUAC[26]	5.17	4.97	5.05
UMR-UNIFAC[26]	5.18	4.98	5.06
$^{\alpha}\boldsymbol{\Delta x * 100 = \lvert x_{exp} - x_{calc} \rvert \times 100}$			

*Πίνακας 15: Αποκλίσεις*100 από υπολογισμούς CPE, με τη χρήση UNIQUAC, UNIFAC, UMR-UNIQUAC, UMR-UNIFAC, ως προς τις πειραματικές συστάσεις από [52].*

	Αντίδραση στην αέρια φάση					
Θερμοδυναμικό Μοντέλο	K_Tejero[53]		K_Nezbeda[52]		K_van't Hoff, ΔH=f(T)*[53]	
	Δx*100α	**Δy*100β**	**Δx*100α**	**Δy*100β**	**Δx*100α**	**Δy*100β**
UNIQUAC	5.44	5.71	4.06	4.63	3.96	4.62
UNIFAC	1.79	3.36	1.54	2.42	1.60	2.26
UMR-UNIQUAC[26]	2.32	2.38	2.05	1.55	2.18	1.47
UMR-UNIFAC[26]	2.23	2.08	2.22	1.30	2.36	1.23
$^{\alpha}\boldsymbol{\Delta x * 100 = \lvert x_{exp} - x_{calc} \rvert \times 100}$, $^{\beta}\boldsymbol{\Delta y * 100 = \lvert y_{exp} - y_{calc} \rvert \times 100}$						

Από τον Πίνακα 14 γίνεται αντιληπτό ότι τα τέσσερα θερμοδυναμικά μοντέλα (UNIQUAC, UNIFAC, UMR-UNIQUAC, UMR-UNIFAC) περιγράφουν πολύ ικανοποιητικά τη χημική ισορροπία του συστήματος σύνθεσης MTBE απουσία αδρανούς στη μονοφασική υγρή φάση. Το ίδιο ισχύει και στην περίπτωση αντίδρασης στην ατμώδη φάση με σχηματισμό υγρής φάσης, όπως φαίνεται στον Πίνακα 15.

Στο Διάγραμμα 21 απεικονίζονται τα αποτελέσματα όλων των συστάσεων μετά από τους υπολογισμούς CPE, με χρήση του θερμοδυναμικού μοντέλου UMR-UNIFAC και της σταθεράς ισορροπίας των Tejero et al. [53]



Διάγραμμα 21: Αποτελέσματα CPE των συστάσεων όλων των ενώσεων. Οι υπολογισμένες συστάσεις είναι εκείνες που έχουν προκύψει από την ισορροπία φάσεων παρουσία χημικής αντίδρασης (CPE) με τη σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης των Tejero et al. [53], με UMR-UNIFAC. Ως πειραματικές *εννοούνται συστάσεις των Nezbeda et al. [52].*

Όπως φαίνεται από το Διάγραμμα 21, οι συστάσεις είναι πολύ κοντά στη διαγώνιο, πράγμα που δείχνει ότι ο συνδυασμός αυτού του μοντέλου με τη σταθερά ισορροπίας των Tejero et al. είναι πολύ καλός. Συγκεκριμένα, οι μέσες απόλυτες αποκλίσεις στις συστάσεις δεν υπερβαίνουν το 0.03.

Το σύνολο των αποτελεσμάτων για τους υπολογισμούς χημικής ισορροπίας και ισορροπίας φάσεων παρουσία χημικής αντίδρασης με όλα τα μοντέλα και με τις διάφορες σταθερές ισορροπίας αντίδρασης που επιλέχθηκαν, εμπεριέχεται στο Παράρτημα Ε.

- Υπολειμματικές Καμπύλες

Το μοντέλο UMR-UNIFAC και η σταθερά ισορροπίας K από τη δημοσίευση των Tejero et al. [53] που έδωσαν την καλύτερη περιγραφή του συστήματος, χρησιμοποιούνται για την κατασκευή του γραφήματος Υπολειμματικών Καμπυλών για το αντιδρών σύστημα παρουσία αδρανούς (κ-βουτάνιο). [12]

Η σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης των Tejero et al. [53] δίνεται από την Εξίσωση 4.6:

$$K(T) = \exp\left(\frac{7840}{T} - 20.94\right) \tag{4.6}$$

Για την αντίδραση αιθεροποίησης που μελετάται παρουσία αδρανούς, ο πίνακας N των στοιχειομετρικών συντελεστών των ενώσεων δίνεται από την ισότητα 4.7.

$$N = \begin{bmatrix} -1 \\ -1 \\ +1 \\ 0 \end{bmatrix} \tag{4.7}$$

Ο αντίστοιχος πίνακας A των χημικών στοιχείων που εμπεριέχονται στις χημικές ενώσεις που πληροί την Εξίσωση 2.4 είναι ο πίνακας της ισότητας 4.8.

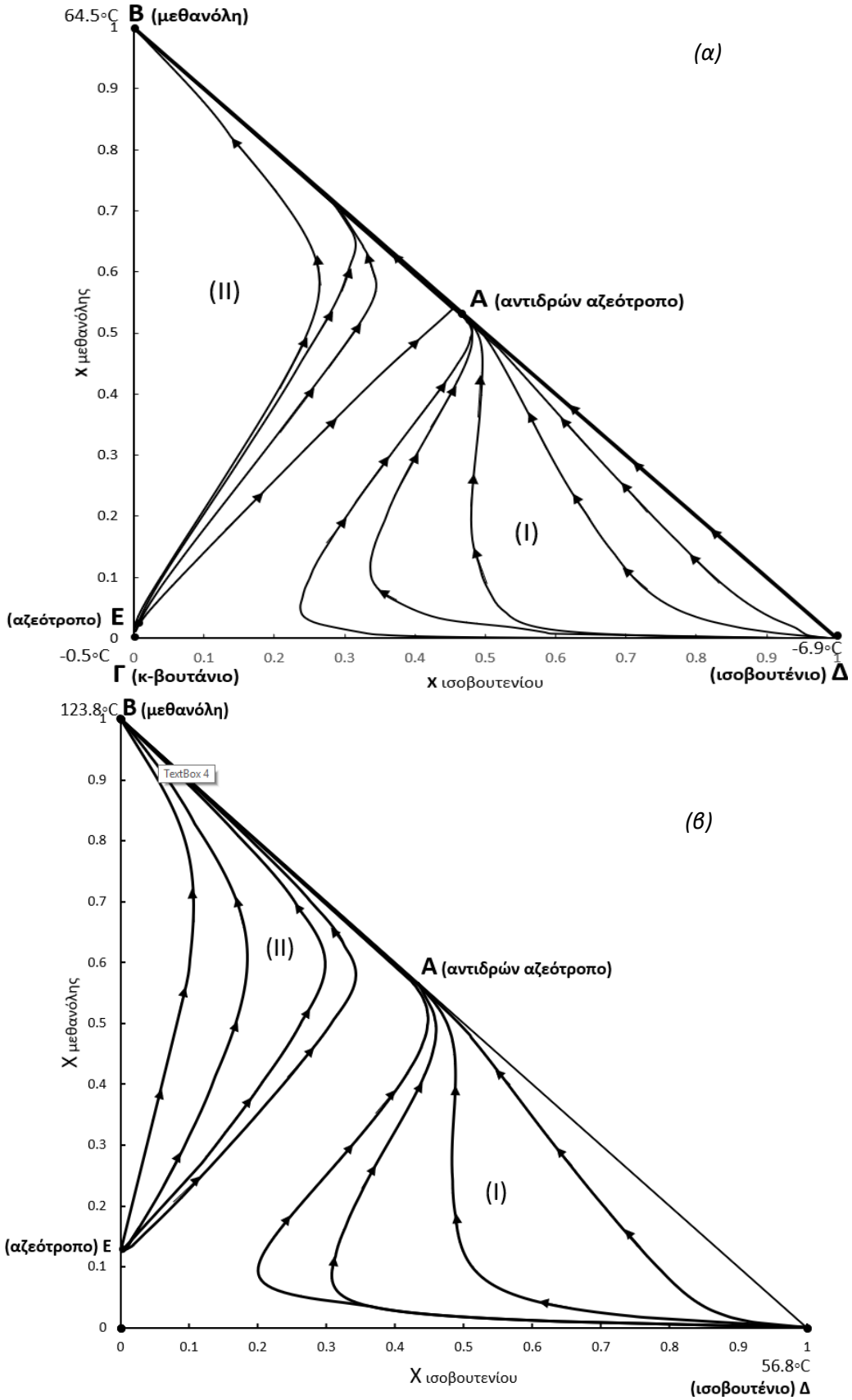
$$A = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \tag{4.8}$$

Στα Διαγράμματα 23 και 24 παρουσιάζονται τα σύνολα Υπολειμματικών Καμπυλών (Residue Curves Map) για το σύστημα, παρουσία αδρανούς (κ-βουτανίου) σε πιέσεις 1 atm και 7 atm αντίστοιχα. Τονίζεται ότι, ακολουθώντας το θεωρητικό υπόβαθρο που ανέπτυξαν οι Ung και Doherty [12], τα διαγράμματα αυτά έχουν ως άξονες τις μετασχηματισμένες συστάσεις με συστατικό αναφοράς το MTBE που εκφράζονται από τις σχέσεις 4.9-4.11.

$$\boldsymbol{X}_{\mu\varepsilon\theta\alpha\nu\acute{o}\lambda\eta\varsigma} = \frac{x_{\mu\varepsilon\theta\alpha\nu\acute{o}\lambda\eta\varsigma} + x_{MTBE}}{1 + x_{MTBE}} \tag{4.9}$$

$$\boldsymbol{X}_{\iota\sigma o\beta o\upsilon\tau\varepsilon\nu\acute{\iota}o\upsilon} = \frac{x_{\iota\sigma o\beta o\upsilon\tau\varepsilon\nu\acute{\iota}o\upsilon} + x_{MTBE}}{1 + x_{MTBE}} \tag{4.10}$$

$$\boldsymbol{X}_{\kappa-\beta o\upsilon\tau\alpha\nu\acute{\iota}o\upsilon} = \frac{x_{\kappa-\beta o\upsilon\tau\alpha\nu\acute{\iota}o\upsilon}}{1 + x_{MTBE}} \tag{4.11}$$



Διάγραμμα 22: Υπολειμματικές Καμπύλες (Residue Curves) σύνθεσης MTBE από μεθανόλη και ισοβουτένιο παρουσία αδρανούς (κ-βουτανίου), με UMR-UNIFAC [26] και K από Tejero et al. [53] (α) σε 1 atm και (β) σε 7 atm. Χρησιμοποιούνται μετασχηματισμένες συστάσεις. [12]

Από το Διάγραμμα 22 φαίνεται ότι το μοντέλο UMR-UNIFAC σε συνδυασμό με την σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης από τη δημοσίευση των Tejero et al. [53] μπορεί να αναπαραγάγει ποιοτικά αρκετά ικανοποιητικά τα ευρήματα των Ung και Doherty [12].

Καταρχάς, παρατηρείται ο χωρισμός των τριγωνικών διαγραμμάτων σε δύο περιοχές (I, II). Οι καμπύλες της κάτω τριγωνικής περιοχής (I) έχουν σιγμοειδή μορφή και ξεκινώντας από το καθαρό ισοβουτένιο καταλήγουν στον κόμβο του αντιδρώντος αζεοτρόπου. Με τον τρόπο αυτόν, ο κόμβος A καθίσταται ευσταθής. Από την άλλη, οι καμπύλες της άνω τριγωνικής περιοχής (II), πλησιάζουν τον κόμβο του αντιδρώντος αζεοτρόπου και ύστερα απομακρύνονται από αυτόν, κατευθυνόμενες προς τον κόμβο της καθαρής μεθανόλης. Με τον τρόπο αυτόν, ο κόμβος A καθίσταται σε σαγματικό σημείο και έτσι η αντίδραση δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί σε αυτήν την περιοχή.

Ο κόμβος A αναπαριστά το αντιδρών αζεότροπο του συστήματος. Ως εκ τούτου, τα κλασικά αζεότροπα των μιγμάτων μεθανόλης—ισοβουτενίου και μεθανόλης—MTBE εξαλείφονται και το μοναδικό κλασικό αζεότροπο που διατηρείται είναι αυτό μεταξύ μεθανόλης και κ-βουτανίου. Επομένως, διευκολύνεται ο διαχωρισμός του αντιδρώντος μίγματος στα συστατικά του. Επιπλέον, συγκρίνοντας την πρόβλεψη του μοντέλου για τις δύο διαφορετικές πιέσεις, βλέπουμε ότι στη μεγαλύτερη πίεση το αντιδρών αζεότροπο έχει μετατοπιστεί ως προς τη σύσταση, ενώ ποιοτικά εμφανίζει πλέον χαρακτηριστικά σαγματικού σημείου, κάτι που είναι σε συμφωνία με τις παρατηρήσεις των Ung και Doherty.

Τέλος, από την ποσοτική ανάλυση των CPE κατά την κατασκευή των Υπολειμματικών Καμπυλών, παρατηρείται ότι η μέγιστη σύσταση του MTBE βρίσκεται κοντά στη σύσταση του αντιδρώντος αζεοτρόπου, πράγμα που επιβεβαιώνει τα ευρήματα της δημοσίευσης των Ung και Doherty [12]. Επομένως, προκειμένου να παραχθεί υπόλειμμα πλούσιο σε MTBE, η τροφοδοσία θα έχει σύσταση εντός της περιοχής (I) των Υπολειμματικών Καμπυλών.

4.2.2. Σύνθεση οξικού ισοπροπυλεστέρα με αντίδραση εστεροποίησης

Η εστεροποίηση ισοπροπανόλης με οξικό οξύ περιγράφεται από την Αντίδραση 1.γ που επαναλαμβάνεται ακολούθως:

$$CH_3COOH + C_3H_8O \leftrightarrow H_2O + C_5H_{10}O_2 \qquad \text{(Αντίδραση 1.γ)}$$

Από τις ενώσεις του συστήματος αυτού, απουσία αντίδρασης εμφανίζονται αζεότροπα μεταξύ ισοπροπανόλης και νερού, ισοπροπανόλης και οξικού

ισοπροπυλεστέρα, νερού και οξικού ισοπροπυλεστέρα, καθώς και στο τριαδικό σύστημα ισοπροπανόλης, νερού και οξικού ισοπροπυλεστέρα. [15]

- Ισορροπία φάσεων δυαδικών συστημάτων

Τα θερμοδυναμικά μοντέλα που επιλέγονται για την περιγραφή του συστήματος είναι τα μοντέλα συντελεστή ενεργότητας UNIQUAC και UNIFAC για την υγρή φάση με την ατμώδη φάση να περιγράφεται από την καταστατική εξίσωση Virial, καθώς και τα μοντέλα τύπου EoS/G^E UMR-UNIQUAC, UMR-UNIFAC. Στις περιπτώσεις όπου χρησιμοποιείται η Virial, ο δεύτερος συντελεστής της υπολογίζεται μέσα από τις εξισώσεις των Hayden and O'Connell/Nothnagel, αφού έτσι λαμβάνεται υπόψη ο διμερισμός του οξικού οξέος στην ατμώδη φάση (βλ. Παράρτημα Α).[21] Οι παράμετροι των συσχετίσεων Hayden και O'Connell παρατίθενται στους Πίνακες Α.1, Α.3 του Παραρτήματος Α.

Για τη UNIQUAC, οι δυαδικές παράμετροι αλληλεπίδρασης λήφθηκαν από τη βάση δεδομένων του ASPEN Plus V8.8. Ωστόσο, στις περιπτώσεις όπου δεν περιέγραφαν ικανοποιητικά την ισορροπία φάσεων και συγκεκριμένα μίγματα οξικού οξέος—νερού, οξικού οξέος—οξικού ισοπροπυλεστέρα και ισοπροπανόλης—νερού, πραγματοποιήθηκε προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα ισορροπίας φασεων ατμών – υγρού μέσω της ελαχιστοποίησης του μέσου ποσοστιαίου σφάλματος της θερμοκρασίας του σημείου φυσαλίδας. Τα χρησιμοποιούμενα πειραματικά δεδομένα των δυαδικών συστημάτων περιγράφονται στον Πίνακα Β.7 του Παραρτήματος Β.

Σημειώνεται ότι ενώ για τα δύο δυαδικά συστήματα οξικού οξέος—νερού και οξικού οξέος—οξικού ισοπροπυλεστέρα η ανεπαρκής πρόβλεψη της ισορροπίας φάσεων φαίνεται από μεγάλα σφάλματα στη θερμοκρασία του σημείου φυσαλίδας και στη σύσταση της ατμώδους φάσης, το ίδιο δεν ισχύει για το δυαδικό σύστημα ισοπροπανόλης—νερού. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιώντας τις παραμέτρους UNIQUAC του ASPEN Plus V8.8 για το σύστημα ισοπροπανόλης—νερού, τα σφάλματα στη θερμοκρασία του σημείου φυσαλίδας και στη σύσταση της ατμώδους φάσης είναι αρκετά μικρά. Εντούτοις, η ανάγκη προσαρμογής των παραμέτρων για το σύστημα αυτό προκύπτει από την αδυναμία ικανοποιητικής πρόβλεψης του αζεοτρόπου με τις παραμέτρους UNIQUAC του ASPEN Plus, όπως φαίνεται στον Πίνακα 16.

Πίνακας 16: Πρόβλεψη αζεοτρόπου μεταξύ ισοπροπανόλης (1) και νερού (2) στην 1 atm με την εξίσωση UNIQUAC πριν και μετά την προσαρμογή των παραμέτρων της.

	Πειραματικό σημείο [37]	**Με παραμέτρους Aspen***	**Απόκλιση$^{\alpha}$**	**Με προσαρμοσμένες παραμέτρους**	**Απόκλιση$^{\alpha}$**

$x_{1,az}$	0.684	0.644	4.03	0.683	0.120
T_{az} (°C)	79.70	79.41	0.29	80.18	0.48
$^{\alpha}\boldsymbol{\Delta x * 100 = \lvert x_{exp} - x_{calc} \rvert \times 100}$, $\boldsymbol{\Delta T = \lvert T_{exp} - T_{calc} \rvert}$					

**Οι παράμετροι UNIQUAC πριν την προσαρμογή παρατίθενται στον Πίνακα ΣΤ.1 του Παραρτήματος ΣΤ.*

Στον Πίνακα 17 παρουσιάζονται οι παράμετροι UNIQUAC που τελικά χρησιμοποιούνται.

Πίνακας 17: Δυαδικές παράμετροι NRTL (εξ. 3.11). Με αστερίσκο (*) σημειώνονται οι παράμετροι που έχουν προσαρμοστεί σε πειραματικά δεδομένα.

A_{ij} (-)	Οξικό οξύ	Ισοπροπανόλη	Νερό	Οξικός ισοπροπυλεστέρας
Οξικό οξύ	0	0	0	0
Ισοπροπανόλη	0	0	2.9234	0
Νερό	0	-3.3127	0	0
Οξικός ισοπροπυλεστέρας	0	0	0	0
B_{ij} (K)	Οξικό οξύ	Ισοπροπανόλη	Νερό	Οξικός ισοπροπυλεστέρας
Οξικό οξύ	0	284.65	-539.14*	188.43*
Ισοπροπανόλη	-301.83	0	-1133.35*	67.34
Νερό	280.86*	1106.26*	0	-124.82
Οξικός ισοπροπυλεστέρας	-435.17*	-163.54	-404.29	0

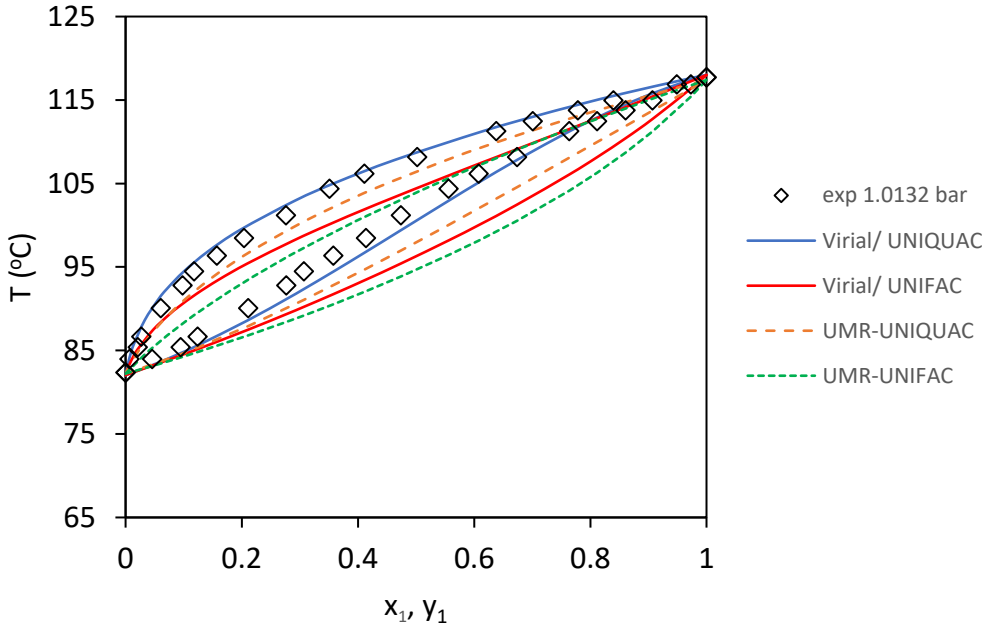
Στις περιπτώσεις όπου χρησιμοποιείται η καταστατική εξίσωση UMR-PRU, ο ελκτικός όρος των κανόνων της Peng-Robinson περιγράφεται από την τροποποιημένη σχέση των Mathias and Copeman. Στον Πίνακα 18 παρατίθενται οι παράμετροι c_1, c_2 και c_3 για τις ενώσεις του υπό μελέτη συστήματος.

Πίνακας 18: Παράμετροι c_1, c_2, c_3 Mathias-Copeman [28] για τις ενώσεις του συστήματος.

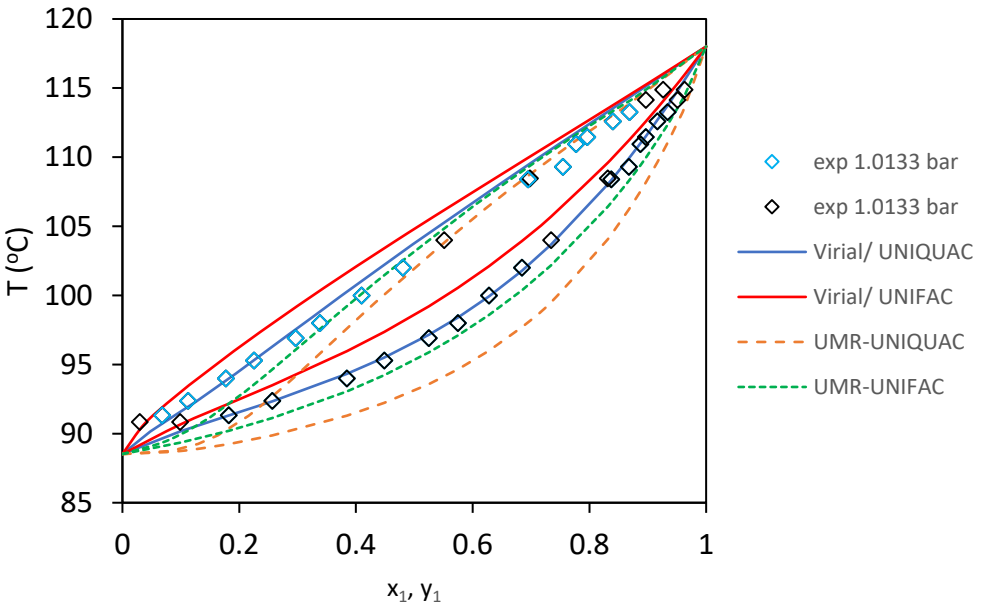
Ένωση	**c_1**	**c_2**	**c_3**
Οξικό οξύ	1.22453	-1.5764	2.41004
Ισοπροπανόλη	1.18454	0.69615	0.03812
Νερό	0.92366	-0.37937	0.44243
Οξικός ισοπροπυλεστέρας*	0.847582	0.52717	-0.9450612

**Για τον οξικό ισοπροπυλεστέρα, οι παράμετροι Mathias-Copeman υπολογίστηκαν με προσαρμογή σε πειραματικά δεδομένα τάσης ατμών του καθαρού συστατικού από DIPPR [55] (T_t=199.75K- T_c=532.00K, με βήμα ΔT=11.43K) με μέσο σφάλμα στη πίεση ίσο με 1.26%.*

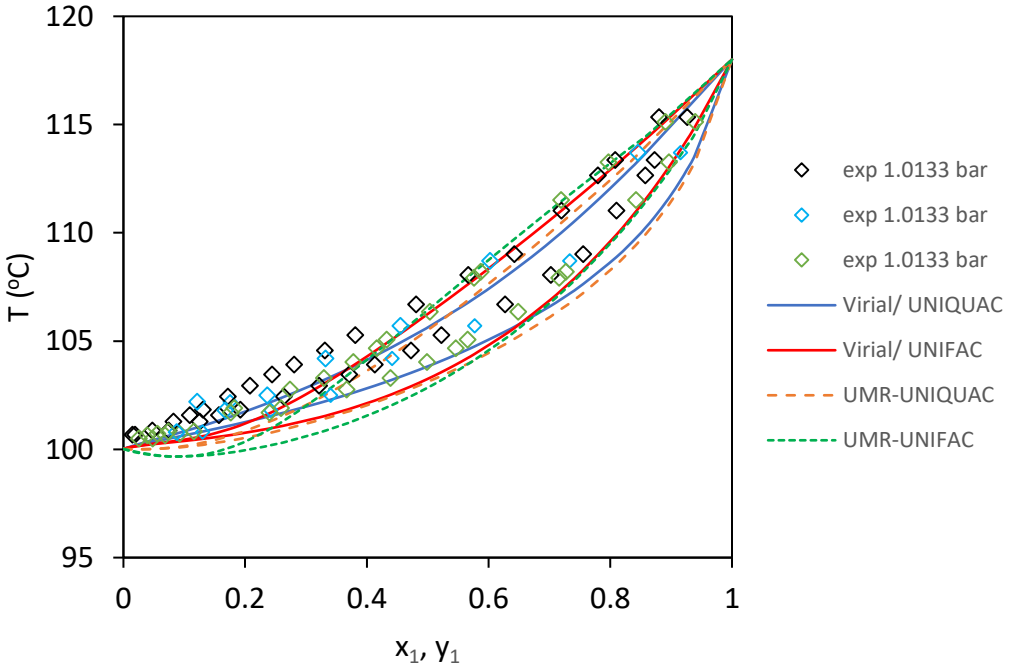
Στα Διαγράμματα 23-28 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα ισορροπίας φάσεων για τα δυαδικά συστήματα.



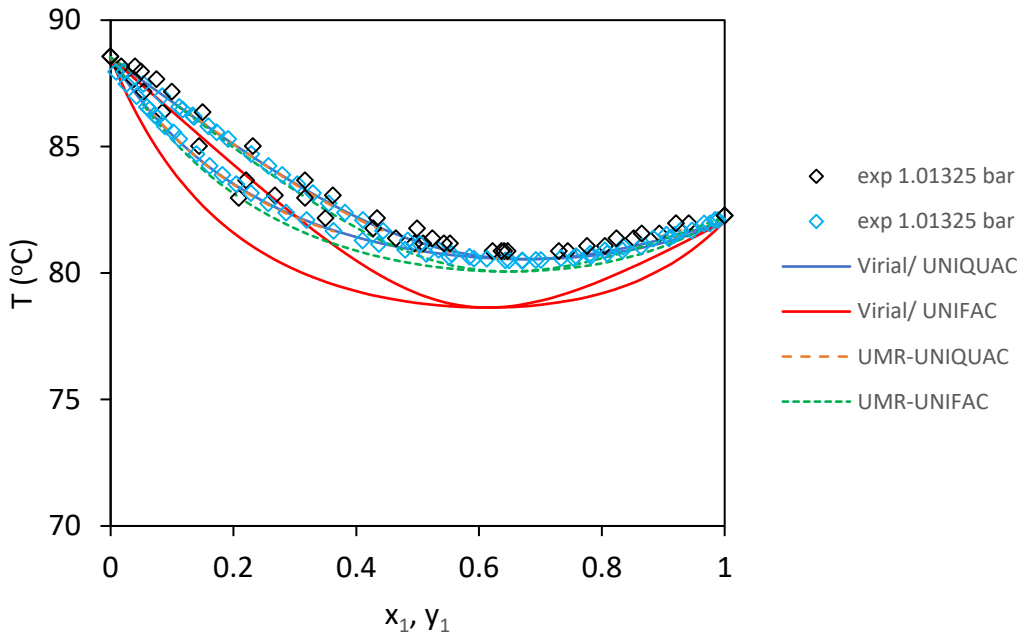
Διάγραμμα 23: Ισορροπία φάσεων οξικού οξέος (1) / ισοπροπανόλης (2). Τα πειραματικά δεδομένα λαμβάνονται από [56]. Οι υπολογισμοί γίνονται με τα μοντέλα Virial/UNIQUAC, Virial/UNIFAC, UMR-UNIQUAC και UMR-UNIFAC.



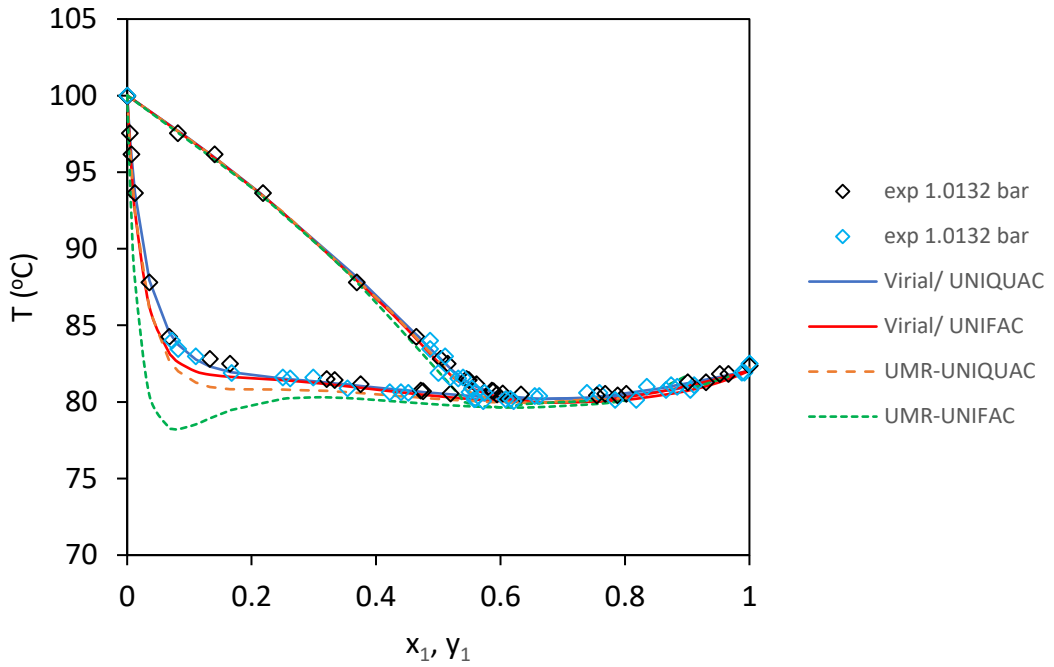
Διάγραμμα 24: Ισορροπία φάσεων οξικού οξέος (1) / οξικού ισοπροπυλεστέρα (2). Τα πειραματικά δεδομένα λαμβάνονται από [57, 58]. Οι υπολογισμοί γίνονται με τα μοντέλα Virial/UNIQUAC, Virial/UNIFAC, UMR-UNIQUAC και UMR-UNIFAC.



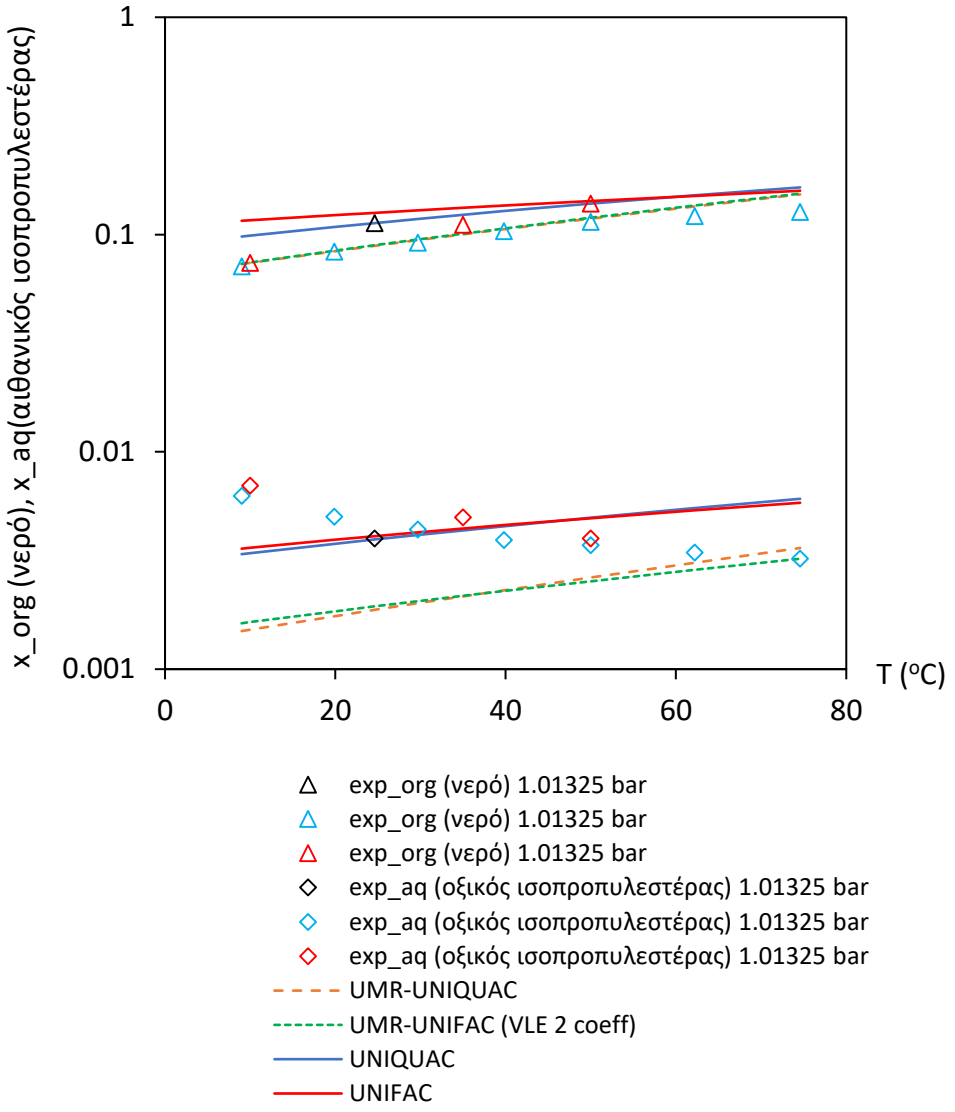
Διάγραμμα 25: Ισορροπία φάσεων οξικού οξέος (1) / νερού (2). Τα πειραματικά δεδομένα λαμβάνονται από [58-60] αντίστοιχα. Οι υπολογισμοί γίνονται με τα μοντέλα Virial/UNIQUAC, Virial/UNIFAC, UMR-UNIQUAC και UMR-UNIFAC.



Διάγραμμα 26: Ισορροπία φάσεων ισοπροπανόλης (1) / οξικού ισοπροπυλεστέρα (2). Τα πειραματικά δεδομένα λαμβάνονται από [61, 62]. Οι υπολογισμοί γίνονται με τα μοντέλα Virial/UNIQUAC, Virial/UNIFAC, UMR-UNIQUAC και UMR-UNIFAC.



Διάγραμμα 27: Ισορροπία φάσεων ισοπροπανόλης (1) / νερού (2). Τα πειραματικά δεδομένα λαμβάνονται από [63, 64]. Οι υπολογισμοί γίνονται με τα μοντέλα Virial/UNIQUAC, Virial/UNIFAC, UMR-UNIQUAC και UMR-UNIFAC.



Διάγραμμα 28: Ισορροπία φάσεων νερού / οξικού ισοπροπυλεστέρα. Τα πειραματικά δεδομένα λαμβάνονται από [65-67]. Οι υπολογισμοί γίνονται με τα μοντέλα UNIQUAC, UNIFAC, UMR-UNIQUAC και UMR-UNIFAC.

Οι αποκλίσεις της ισορροπίας φάσεων των δυαδικών μιγμάτων παρουσιάζονται στον Πίνακα 19.

Πίνακας 19: Αποκλίσεις για τα δυαδικά μίγματα των ενώσεων που συμμετέχουν στο σύστημα σύνθεσης οξικού ισοπροπυλεστέρα, με τα μοντέλα Virial/ UNIQUAC, Virial/ UNIFAC, UMR-UNIQUAC, UMR-UNIFAC. Για το σύστημα νερού-οξικού ισοπροπυλεστέρα με UMR-UNIFAC, συστάσεις υπολογίζονται ως VLE 2 παραμέτρων.

Δυαδικά Συστήματα	**Virial/ UNIQUAC**		**Virial/ UNIFAC**		**UMR-UNIQUAC**		**UMR-UNIFAC**	
	ΔΤ^{α}	**Δy*100^{β}**	**ΔΤ^{α}**	**Δy*100^{β}**	**ΔΤ^{α}**	**Δy*100^{β}**	**ΔΤ^{α}**	**Δy*100^{β}**
Οξικό οξύ-Ισοπροπανόλη[56]	1.00	2.90	3.32	3.43	2.33	2.95	4.42	4.60
Οξικό οξύ-Οξικός ισοπροπυλεστέρας[57],[58]	0.26	2.60	1.53	0.69	3.11	7.69	1.25	5.40
Οξικό οξύ-Νερό[60],[59],[57]	0.89	1.64	0.91	2.17	1.46	0.05	1.35	3.22
Ισοπροπανόλη-Οξικός ισοπροπυλεστέρας[62],[61]	0.19	0.29	1.50	2.42	0.23	0.28	0.47	3.46
Ισοπροπανόλη-Νερό[63],[64]	0.18	0.62	0.42	0.85	0.70	1.51	1.82	3.87
	Δx$^{(1)}$*100^{γ}	**Δx$^{(2)}$*100^{γ}**	**Δx$^{(1)}$*100^{γ}**	**Δx$^{(2)}$*100^{γ}**	**Δx$^{(1)}$*100^{γ}**	**Δx$^{(2)}$*100^{γ}**	**Δx$^{(1)}$*100^{γ}**	**Δx$^{(2)}$*100^{γ}**
Νερό-Οξικός ισοπροπυλεστέρας[65],[66],[67]	2.11	0.15	2.95	0.14	0.23	0.96	0.23	1.00

$^{α}\boldsymbol{\Delta y * 100 = |y_{exp} - y_{calc}| \times 100}$, $^{β}\boldsymbol{\Delta T = |T_{exp} - T_{calc}|}$, $^{γ}\boldsymbol{\Delta x * 100 = |x_{exp} - x_{calc}| \times 100}$

Από τον Πίνακα 19 παρατηρείται ότι σε κάθε δυαδικό σύστημα και με όλα τα θερμοδυναμικά μοντέλα που επιλέγονται, οι μέσες απόλυτες αποκλίσεις στη σύσταση και στη θερμοκρασία είναι ικανοποιητικά μικρές. Συνολικά, τα βέλτιστα μοντέλα για την περιγραφή των δυαδικών συστημάτων σε ισορροπία φάσεων είναι ο συνδυασμός μοντέλων Virial/ UNIQUAC και το μοντέλο UMR-UNIQUAC.

Από τα μοντέλα που χρησιμοποιούνται στην παρούσα ανάλυση, με τη Virial/ UNIQUAC και με τη Virial/ UNIFAC γίνεται σύγκριση των προβλεπόμενων αζεοτρόπων με πειραματικά δεδομένα, για όσα από τα τέσσερα αζεοτροπικά συστήματα υπάρχουν. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 20.

Πίνακας 20: Αποκλίσεις πρόβλεψης αζεοτρόπων με τη Virial/ UNIQUAC και με τη Virial/ UNIFAC.

Σύστημα	Virial/ UNIQUAC		Virial/ UNIFAC	
	Δx*100 [α]	ΔT [β]	Δx*100 [α]	ΔT [β]
Ισοπροπανόλη-Νερό[68]	0.120	0.480	0.700	0.250
Ισοπροπανόλη-Οξικός ισοπροπυλεστέρας[61]	1.390	0.329	7.571	2.242
Ισοπροπανόλη-Νερό-Οξικός ισοπροπυλεστέρας[69]	3.284	0.182	3.966	0.433

$^{\alpha}\boldsymbol{\Delta x * 100} = |\boldsymbol{x_{exp}} - \boldsymbol{x_{calc}}| \times \mathbf{100}$, $^{\beta}\boldsymbol{\Delta T} = |\boldsymbol{T_{exp}} - \boldsymbol{T_{calc}}|$

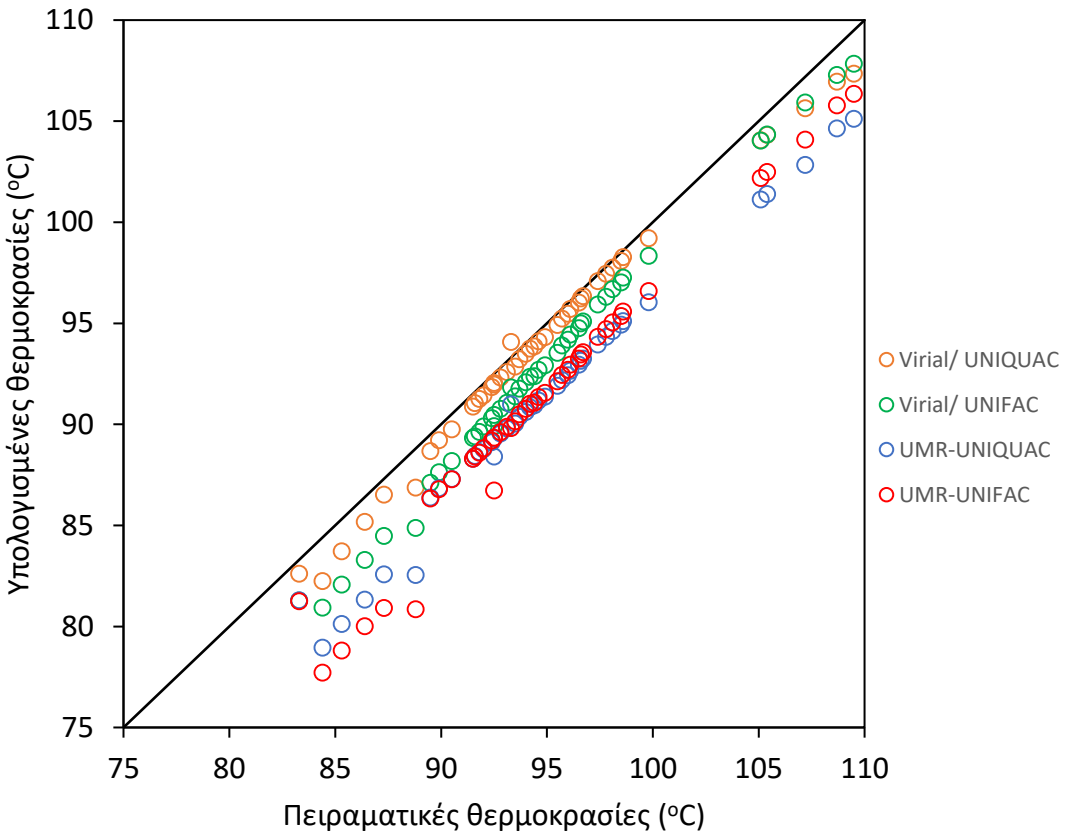
Οι μέσες απόλυτες αποκλίσεις είναι αρκετά μικρές και επομένως, η Virial/ UNIFAC και ακόμα περισσότερο η Virial/ UNIQUAC προβλέπουν αρκετά ικανοποιητικά τα αζεότροπα των συστημάτων ισοπροπανόλης—νερού, ισοπροπανόλης—οξικού ισοπροπυλεστέρα και ισοπροπανόλης—νερού—οξικού ισοπροπυλεστέρα.

- <u>Ισορροπία φάσεων πολυσυστατικού μίγματος</u>

Οι Lee και Kuo [70] έχουν πραγματοποιήσει πειράματα ισορροπίας φάσεων για το υπό μελέτη σύστημα εστεροποίησης. Στη δημοσίευσή τους παρουσιάζονται οι συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης κάθε πειραματικής μέτρησης, καθώς και οι συστάσεις των ενώσεων στην υγρή και στην ατμώδη φάση (βλ. Παράρτημα Β, Πίνακα Β.8).

Μέσω των θερμοδυναμικών μοντέλων Virial/ UNIQUAC, Virial/ UNIFAC, UMR-UNIQUAC και UMR-UNIFAC επιλύεται η ισορροπία φάσεων του συστήματος οξικού οξέος, ισοπροπανόλης, νερού και οξικού ισοπροπυλεστέρα και τα αποτελέσματα συγκρίνονται τα πειράματα των Lee και Kuo [70]. Επίσης, για τη UNIQUAC χρησιμοποιούνται οι παράμετροι του Πίνακα 16 ενώ στα μοντέλα UMR-PRU χρησιμοποιούνται οι παράμετροι Mathias-Copeman του Πίνακα 17.

Στο Διάγραμμα 29 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των θερμοκρασιών σημείου φυσαλίδας όταν η υγρή και η ατμώδης φάση του τετραδικού συστήματος ισορροπούν.



Διάγραμμα 29: Αποτελέσματα ισορροπίας φάσεων του τετραδικού συστήματος εστεροποίησης για την παραγωγή οξικού ισοπροπυλεστέρα, απουσία χημικής αντίδρασης. Οι υπολογισμένες συστάσεις προκύπτουν τα θερμοδυναμικά μοντέλα Virial/ UNIQUAC (μπλε σημεία), Virial/ UNIFAC (κόκκινα σημεία), UMR-UNIQUAC (πορτοκαλί σημεία), UMR-UNIFAC (πράσινα σημεία). Οι πειραματικές συστάσεις λαμβάνονται από τους Lee και Kuo. [70]

Οι αποκλίσεις της ισορροπίας φάσεων του τετραδικού συστήματος παρουσιάζονται στον Πίνακα 21.

Πίνακας 21: Αποκλίσεις ισορροπίας φάσεων του τριαδικού συστήματος εστεροποίησης ισοπροπανόλης με οξικό οξύ. Τα πειραματικά δεδομένα λαμβάνονται από τους Lee και Kuo. [70]

Θερμοδυναμικό Μοντέλο	ΔT [α]	Δy*100 [β]
Virial/ UNIQUAC	0.75	0.74
Virial/ UNIFAC	1.99	0.85
UMR-UNIQUAC	3.66	3.59
UMR-UNIFAC	2.17	3.62

[α] $\boldsymbol{\Delta T = |T_{exp} - T_{calc}|}$, [β] $\boldsymbol{\Delta y * 100 = |y_{exp} - y_{calc}| \times 100}$

Από το Διάγραμμα 29 και τον Πίνακα 21 διαπιστώνεται ότι τα μοντέλα Virial/ UNIFAC, UMR-UNIQUAC, UMR-UNIFAC και ιδίως το μοντέλο Virial/ UNIQUAC περιγράφουν αρκετά καλά την ισορροπία φάσεων του τετραδικού συστήματος απουσία χημικής

αντίδρασης. Η καλύτερη πρόρρησή της επιτυγχάνεται μέσω του μοντέλου Virial/UNIQUAC όπως φαίνεται άμεσα από την εγγύτητα των σημείων του Διαγράμματος 29 στην κύρια διαγώνιο με το μοντέλο αυτό. Αυτό είναι λογικό καθώς οι παράμετροί του έχουν προσαρμοστεί σε κάθε σύστημα και δίνει την καλύτερη συμπεριφορά στα δυαδικά ενώ παράλληλα λαμβάνεται υπόψη ο διμερισμός του οξικού οξέος με τη βοήθεια των εκφράσεων HOC/Nothnagel, οπότε περιγράφεται ικανοποιητικά και η ατμώδης φάση.

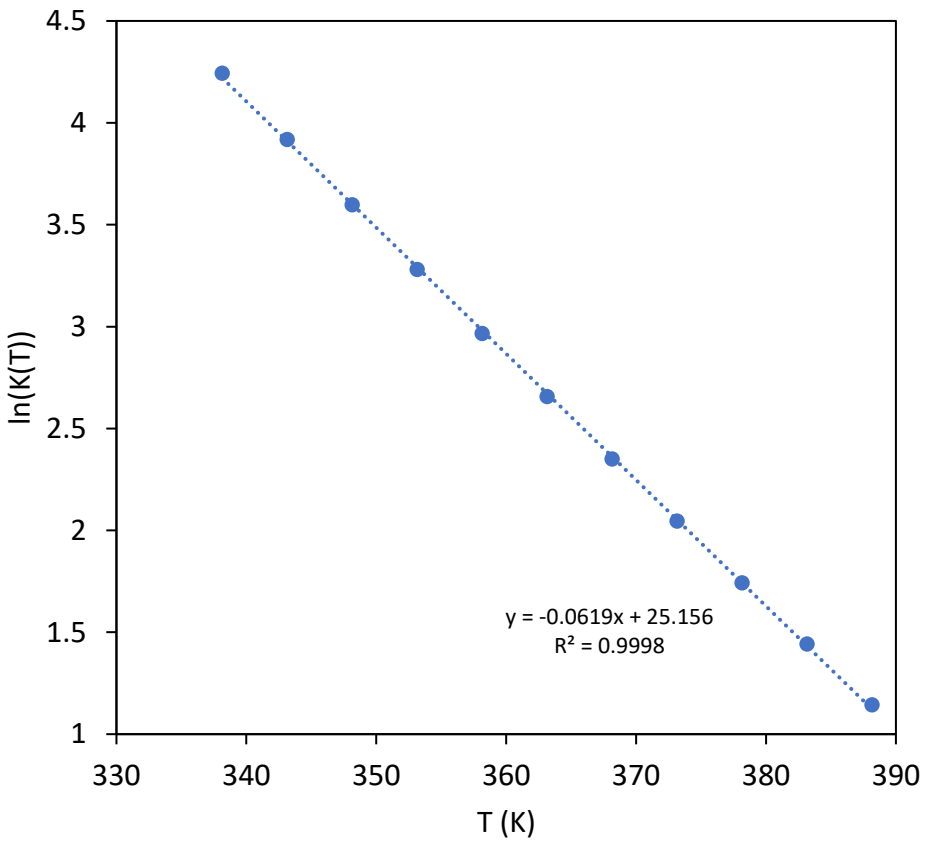
- Σταθερά ισορροπίας χημικής αντίδρασης

Για την εύρεση της θερμοκρασιακής εξάρτησης της σταθεράς ισορροπίας της αντίδρασης εστεροποίησης εφαρμόζεται η εξίσωση van’t Hoff [11] μέσα από τα θερμοδυναμικά μεγέθη και τις σταθερές που παρατίθενται στους Πίνακες Ζ.1, Ζ.2 του Παραρτήματος Ζ.

Επομένως, με βάση τις σχέσεις του Παραρτήματος Ζ είναι εφικτός ο υπολογισμός της σταθεράς ισορροπίας της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας. Με γραμμικοποίησή της λαμβάνει την απλοποιημένη μορφή της Εξίσωσης 4.11.

$$K_{eq} = \exp(-0.0619T + 25.156) \tag{4.11}$$

Η γραμμική εξάρτηση της σταθεράς ισορροπίας της αντίδρασης από τη θερμοκρασία αναπαρίσταται στο Διάγραμμα 30.



Διάγραμμα 30: Θερμοκρασιακή εξάρτηση της σταθεράς ισορροπίας για την αντίδραση εστεροποίησης ισοπροπανόλης με οξικό οξύ. Η σταθερά ισορροπίας παρουσιάζεται στη λογαριθμική κλίμακα.

- <u>Υπολειμματικές Καμπύλες</u>

Για το σύστημα σύνθεσης οξικού ισοπροπυλεστέρα μέσα από αντίδραση εστεροποίησης, οι Song et al. [15], ύστερα από εκτέλεση πειραμάτων CPE σε διάφορες αρχικές τροφοδοσίες και θερμοκρασίες, κατασκεύασαν Υπολειμματικές Καμπύλες. Στη συνέχεια, πραγματοποίησαν επίλυση της ισορροπίας φάσεων και χημικής ισορροπίας με μοντέλο συντελεστή ενεργότητας NRTL και μία σταθερή τιμή της σταθεράς ισορροπίας της αντίδρασης ίση με 8.7. Τόσο οι πειραματικές, όσο και οι υπολογισμένες με το θερμοδυναμικό μοντέλο καμπύλες οδηγούν στο σχηματισμό αντιδρώντος αζεοτρόπου.

Για την αντίδραση εστεροποίησης που μελετάται, ο πίνακας N των στοιχειομετρικών συντελεστών των ενώσεων δίνεται από την ισότητα 4.12.

$$N = \begin{bmatrix} -1 \\ -1 \\ +1 \\ +1 \end{bmatrix} \tag{4.12}$$

Ο αντίστοιχος πίνακας A των χημικών στοιχείων που εμπεριέχονται στις χημικές ενώσεις που πληροί την Εξίσωση 2.4 είναι ο πίνακας της ισότητας 4.13.

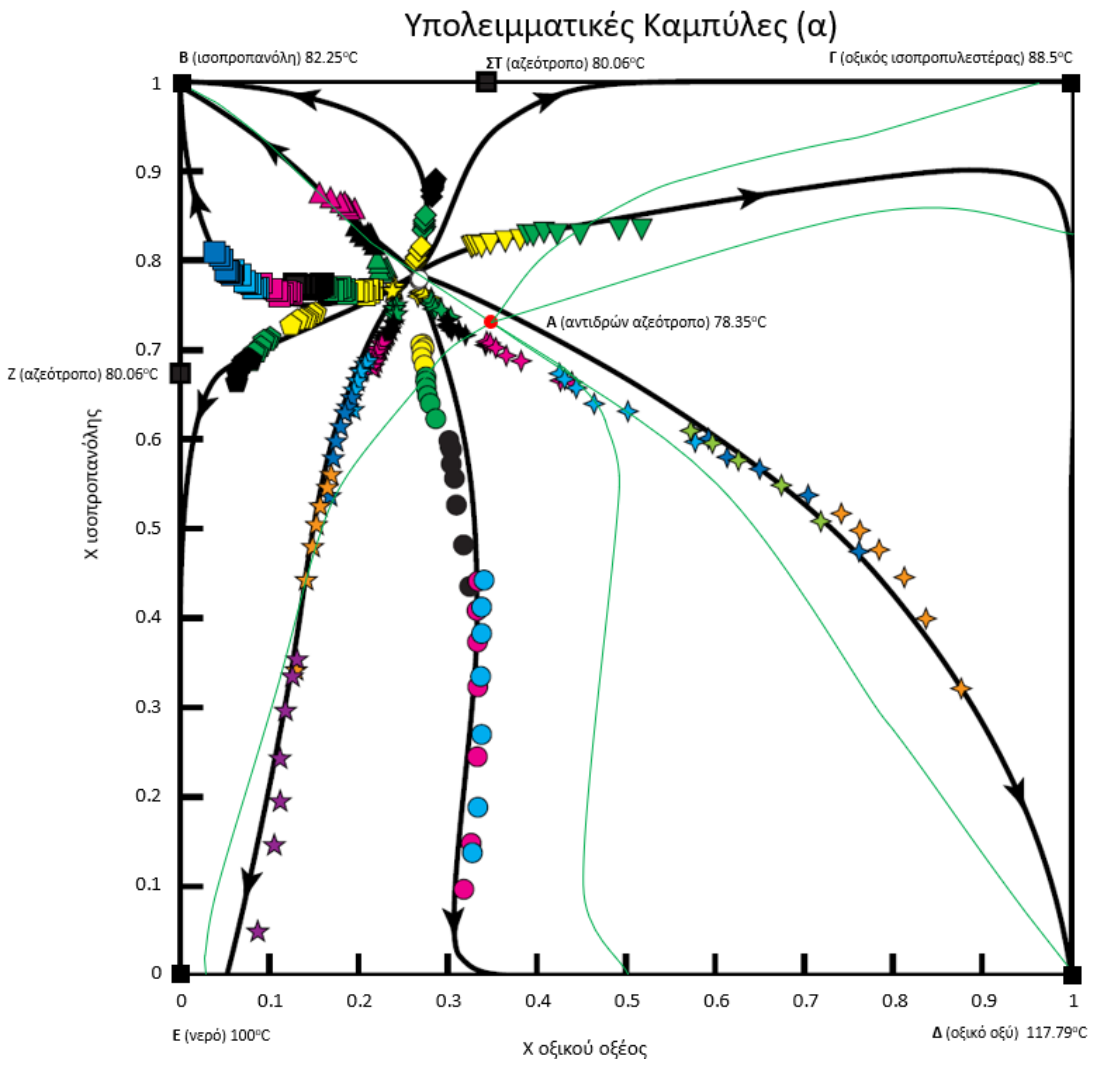
$$A = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \tag{4.13}$$

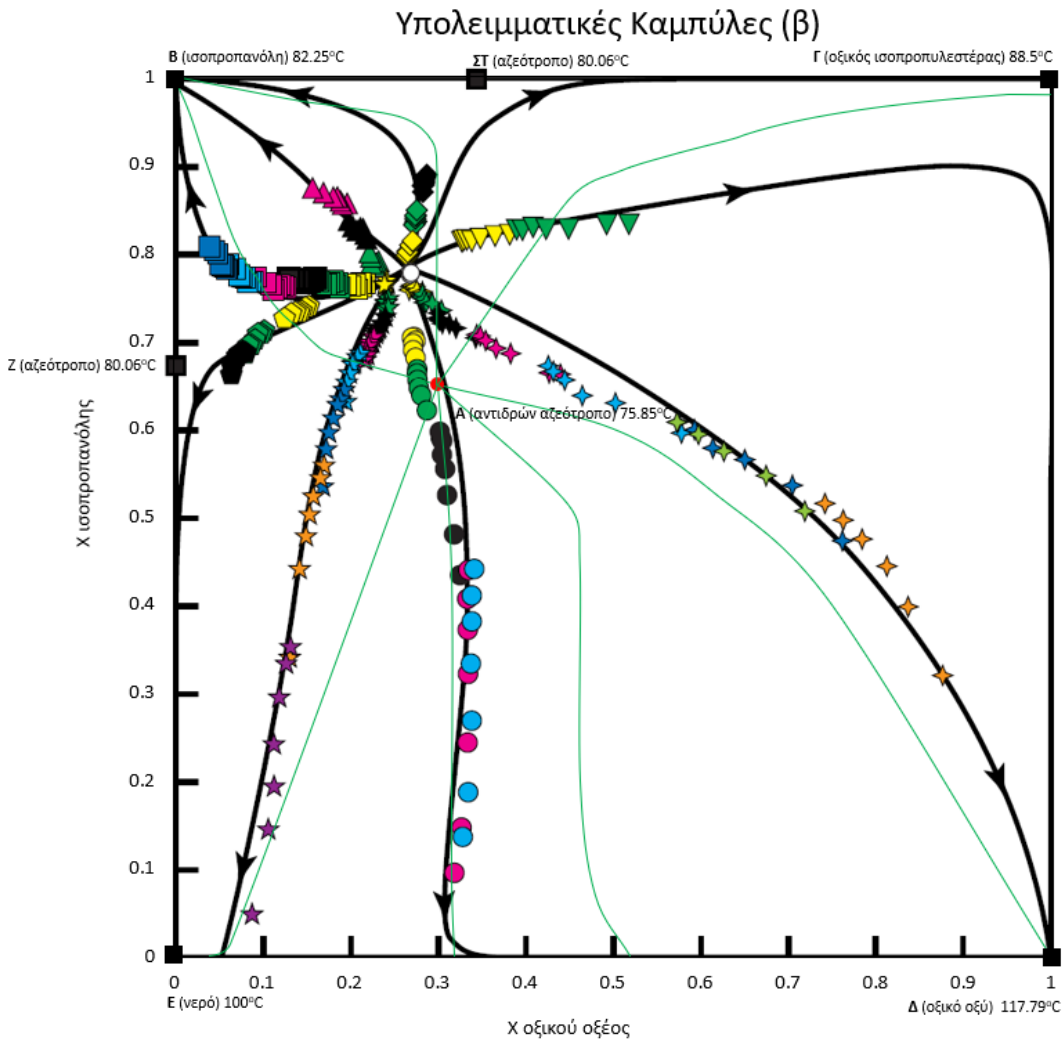
Με τα τέσσερα θερμοδυναμικά μοντέλα (Virial/ UNIQUAC, Virial/ UNIFAC, UMR-UNIQUAC, UMR-UNIFAC) και τη σταθερά ισορροπίας που υπολογίστηκε προηγουμένως (Εξίσωση 4.11), γίνεται πρόβλεψη του σχηματισμού αντιδρώντος αζεοτρόπου. Κατασκευάζονται Υπολειμματικές Καμπύλες και συγκρίνονται με αυτές των Song et al. [15] όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 31. Σημειώνεται ότι οι μετασχηματισμένες συστάσεις κατά Song et al. [15] είναι οι εξής (Εξισώσεις 4.14-4.16):

$$X_{\text{οξικού οξέος}} = x_{\text{οξικού οξέος}} + x_{\text{αιθανικού ισοπροπυλεστέρα}} \tag{4.14}$$

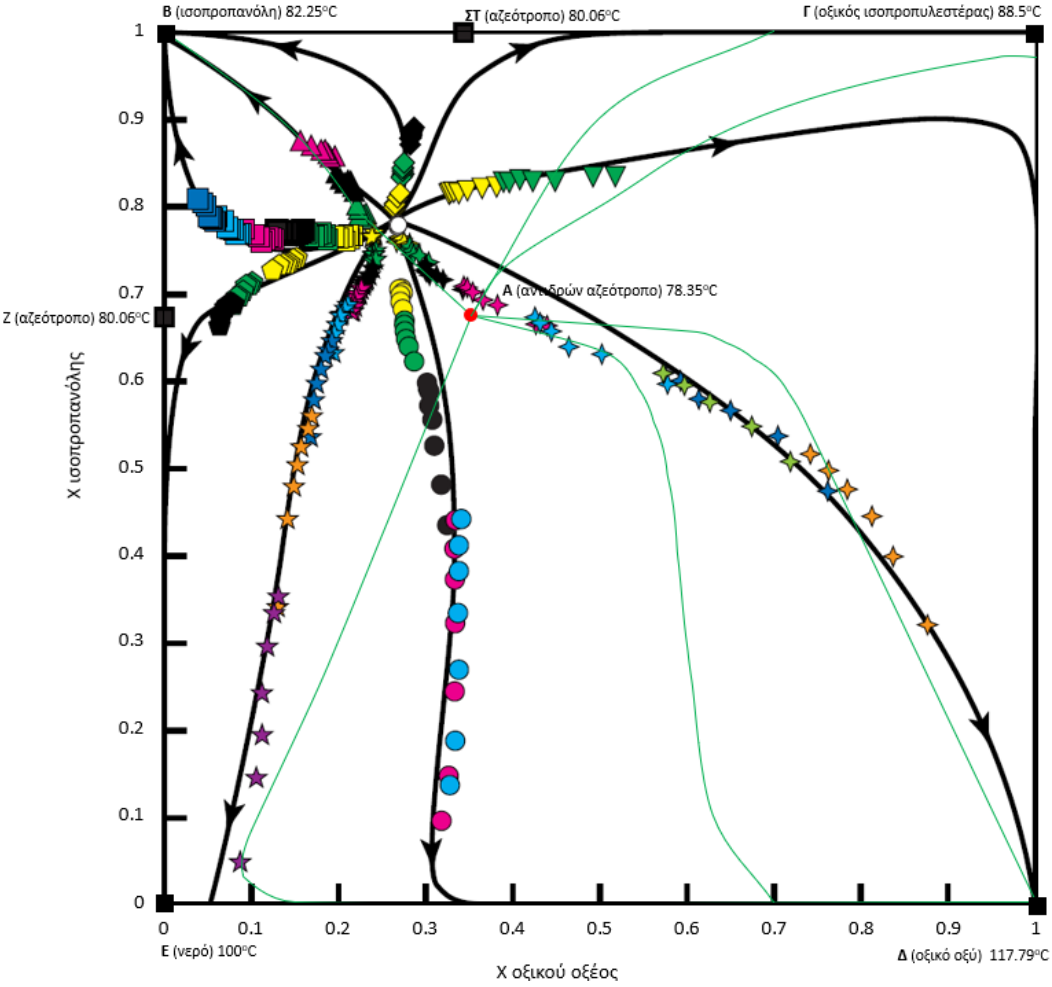
$$X_{\text{ισοπροπανόλης}} = x_{\text{ισοπροπανόλης}} + x_{\text{αιθανικού ισοπροπυλεστέρα}} \tag{4.15}$$

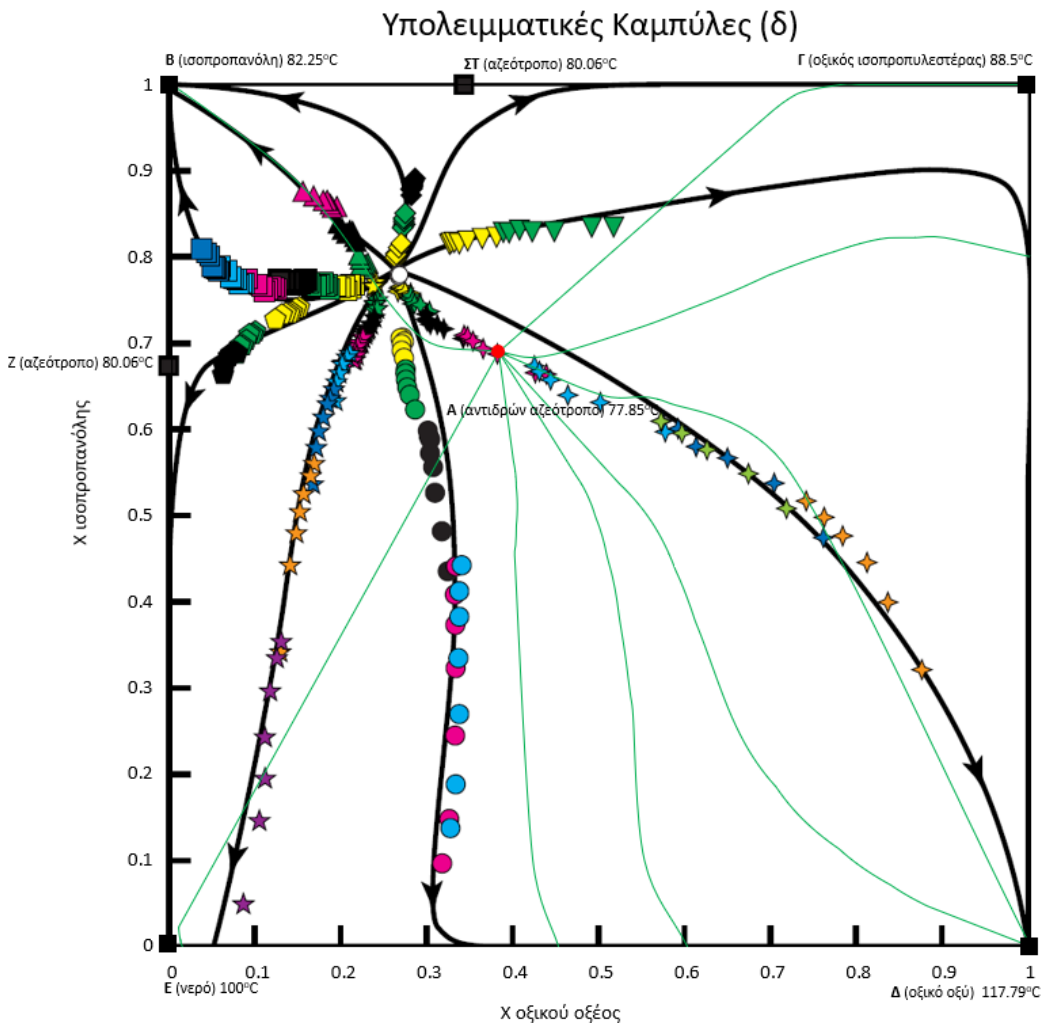
$$X_{\text{νερού}} = x_{\text{νερού}} - x_{\text{αιθανικού ισοπροπυλεστέρα}} \tag{4.16}$$


Υπολειμματικές Καμπύλες (α)
Β (ισοπροπανόλη) 82.25°C
ΣΤ (αζεότροπο) 80.06°C
Γ (οξικός ισοπροπυλεστέρας) 88.5°C
Α (αντιδρών αζεότροπο) 78.35°C
Ζ (αζεότροπο) 80.06°C
Χ ισοπροπανόλης
Χ οξικού οξέος
Ε (νερό) 100°C
Δ (οξικό οξύ) 117.79°C
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1


Υπολειμματικές Καμπύλες (β)
Β (ισοπροπανόλη) 82.25°C
ΣΤ (αζεότροπο) 80.06°C
Γ (οξικός ισοπροπυλεστέρας) 88.5°C
Ζ (αζεότροπο) 80.06°C
Α (αντιδρών αζεότροπο) 75.85°C
Ε (νερό) 100°C
Δ (οξικό οξύ) 117.79°C
Χ ισοπροπανόλης
Χ οξικού οξέος
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1

Υπολειμματικές Καμπύλες (γ)



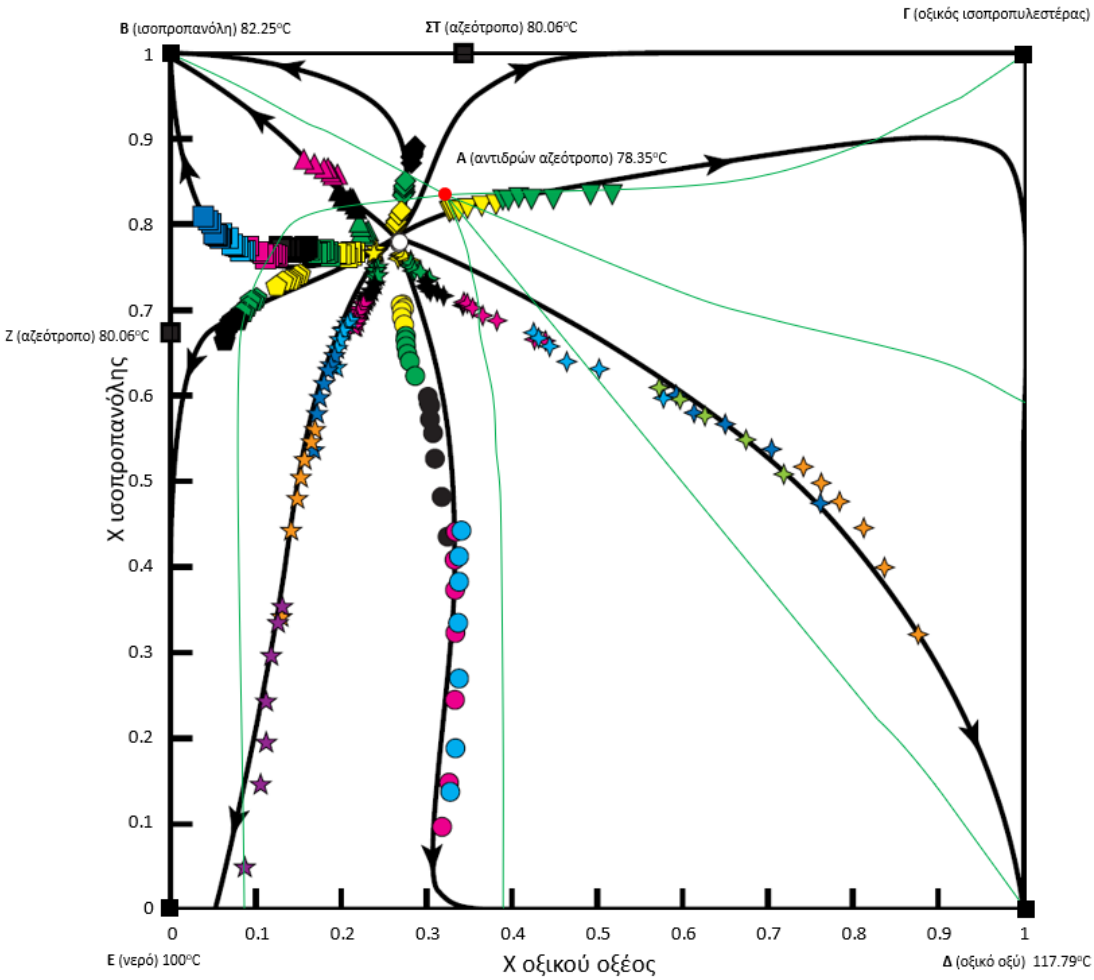


Διάγραμμα 31: Υπολειμματικές Καμπύλες. Οι υπολογισμοί της παρούσας μελέτης απεικονίζονται με συνεχείς πράσινες γραμμές και το προβλεπόμενο αντιδρών αζεότροπο απεικονίζεται με κόκκινο σημείο. Τα μοντέλα που εφαρμόζονται είναι το Virial (Nothnagel)/ UNIQUAC (α), το Virial (Nothnagel)/ UNIFAC (β), το UMR-UNIQUAC (γ) και το UMR-UNIFAC (δ). Σταθερά ισορροπίας αντίδρασης από εξ. 4.11. Με συνεχείς μαύρες γραμμές απεικονίζονται οι υπολογισμένες καμπύλες της δημοσίευσης των Song et al. [15] με χρήση του μοντέλου NRTL, ενώ με χρωματιστά σημεία απεικονίζονται τα πειραματικά αποτελέσματα CPE. Η απεικόνιση είναι ως προς μετασχηματισμένες συστάσεις κατά Song et al. [15]

Από το Διάγραμμα 31 φαίνεται ότι τα τέσσερα θερμοδυναμικά μοντέλα ποιοτικά αναπαράγουν αρκούντως ικανοποιητικά τα ευρήματα των Song et al. [15] Επίσης, το αζεότροπο μεταξύ νερού και οξικού ισοπροπυλεστέρα έχει εξαλειφθεί. Ακόμη, εφόσον όλες οι Υπολειμματικές Καμπύλες απομακρύνονται από το αντιδρών αζεότροπο (άρα, ασταθής ο κόμβος Α), στο απόσταγμα θα παραλαμβάνεται η σύσταση του αντιδρώντος αζεοτρόπου, πράγμα που αναφέρουν και στη δημοσίευσή τους οι Mandagarán et al. [69] Ποιοτικά, οι υπολειμματικές καμπύλες είναι παρόμοιας μορφής με αυτές του NRTL όπως δίνονται από τους Song et al. και προβλέπουν τον σχηματισμό αντιδρώντος αζεοτρόπου.

Όπως φαίνεται από το Διάγραμμα 31, το αντιδρών αζεότροπο προβλέπεται βέλτιστα με το μοντέλο UNIQUAC. Επομένως, χρησιμοποιώντας τη σταθερά ισορροπίας των Song et al. [15] (ίση με 8.7) και με τις παραμέτρους UNIQUAC του Πίνακα 17,

κατασκευάζονται οι Υπολειμματικές καμπύλες ούτως ώστε να μελετηθεί η επίδραση της σταθεράς ισορροπίας της αντίδρασης (Διάγραμμα 32).



Διάγραμμα 32: Υπολειμματικές Καμπύλες. Οι υπολογισμοί της παρούσας μελέτης απεικονίζονται με συνεχείς πράσινες γραμμές και το προβλεπόμενο αντιδρών αζεότροπο απεικονίζεται με κόκκινο σημείο. Το μοντέλο που εφαρμόζεται είναι το Virial (Nothnagel)/ UNIQUAC. Με συνεχείς μαύρες γραμμές απεικονίζονται οι υπολογισμένες καμπύλες της δημοσίευσης των Song et al. [15] με χρήση του μοντέλου NRTL, ενώ με χρωματιστά σημεία απεικονίζονται τα πειραματικά αποτελέσματα CPE. Η απεικόνιση είναι ως προς μετασχηματισμένες συστάσεις κατά Song et al. [15]

Οι αποκλίσεις του αντιδρώντος αζεοτρόπου παρουσιάζονται στον Πίνακα 22.

Πίνακας 22: Τιμές θερμοκρασίας, συστάσεων και μετασχηματισμένων συστάσεων και οι αποκλίσεις τους για το σύστημα οξικού οξύ (1), ισοπροπανόλη (2), νερό (3), οξικός ισοπροπυλεστέρας (4), στο αντιδρών αζεότροπο από υπολογισμούς CPE, με τα μοντέλα Virial/ UNIQUAC, Virial/ UNIFAC, UMR-UNIQUAC, UMR-UNIFAC. Πειραματικό σημείο από Song et al. [15]

			K_r από εξ. 4.11				K_r =8.7[15]
		Πειραμ.	**UNIQUAC**	**UNIFAC**	**UMR-UNIQUAC**	**UMR-UNIFAC**	**UNIQUAC**
Υγρή φάση	x_1	0.054	0.089	0.094	0.076	0.070	0.059

	x_2	0.565	0.474	0.444	0.396	0.380	0.573
	x_3	0.167	0.179	0.256	0.251	0.240	0.106
Απόκλιση	**$\Delta x*100^{\alpha}$**	**-**	**4.600**	**8.333**	**9.167**	**9.133**	**2.467**
Ατμώδης φάση	y_1	0	0.021	0.031	0.010	0.014	0.013
	y_2	0.491	0.406	0.381	0.330	0.324	0.527
	y_3	0.239	0.247	0.319	0.317	0.296	0.152
Απόκλιση	**$\Delta y*100^{\beta}$**	**-**	**3.800**	**7.367**	**8.300**	**7.933**	**4.533**
Μετασχηματισμένες συστάσεις κατά Song[15]	$X_1=Y_1$	0.268	0.347	0.300	0.353	0.380	0.321
	$X_2=Y_2$	0.779	0.732	0.650	0.673	0.690	0.835
Απόκλιση	**$\Delta X*100^{\gamma}$**	**-**	**6.300**	**8.050**	**9.550**	**10.050**	**5.450**
T (K)		351.75	351.5	349.0	351.5	351.0	353.3
Απόκλιση	**ΔT^{δ}**	**-**	**0.25**	**2.75**	**0.25**	**0.75**	**1.55**

$^{\alpha}\boldsymbol{\Delta x * 100 = |x_{exp} - x_{calc}| \times 100}$, $^{\beta}\boldsymbol{\Delta y * 100 = |y_{exp} - y_{calc}| \times 100}$,
$^{\gamma}\boldsymbol{\Delta X * 100 = |X_{exp} - X_{calc}| \times 100}$, $^{\delta}\boldsymbol{\Delta T = |T_{exp} - T_{calc}|}$

Από τον Πίνακα 22 γίνεται αντιληπτό ότι με σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης από την εξ. 4.11, τα μοντέλα περιγράφουν αρκετά ικανοποιητικά το αντιδρών αζεότροπο που σχηματίζεται. Γενικώς, τα μοντέλα UNIFAC και UMR-UNIFAC εμφανίζουν τις μεγαλύτερες αποκλίσεις. Αυτό είναι λογικό αφού οι παράμετροί τους δεν έχουν προκύψει από προσαρμογή σε πειραματικά δεδομένα δυαδικών μιγμάτων, αλλά αποτελούν αποτέλεσμα καθαρής πρόβλεψης. Από την άλλη, το μοντέλο UNIQUAC φαίνεται να περιγράφει αρκετά ικανοποιητικά το αντιδρών αζεότροπο, με μέσες απόλυτες αποκλίσεις που στις κανονικές συστάσεις δεν υπερβαίνουν το 0.05, στις μετασχηματισμένες συστάσεις δεν υπερβαίνουν το 0.063 και με διαφορά από την πειραματική θερμοκρασία μόνο 0.25 βαθμών.

Από τον Πίνακα 22 φαίνεται ότι με τη σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης σταθερή και ίση με 8.7 [15], τα σφάλματα είναι γενικώς μικρότερα από την περίπτωση της χρήσης της θερμοκρασιακά εξαρτώμενης σταθεράς.

Από τα γραφήματα παρατηρείται ότι προκειμένου να παραληφθεί υπόλειμμα με υψηλή σύσταση στο επιθυμητό προϊόν (οξικός ισοπροπυλεστέρας), θα πρέπει η τροφοδοσία να είναι σχετικά πλούσια σε ισοπροπανόλη και φτωχή σε νερό. Θα πρέπει δηλαδή να είναι στην άνω δεξιά περιοχή των τετραγωνικών διαγραμμάτων που παρουσιάστηκαν (Διάγραμμα 31).

5. Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιείται ταυτόχρονη επίλυση της ισορροπίας φάσεων και της χημικής ισορροπίας. Αυτό επιτυγχάνεται με την ανάπτυξη ενός θερμοδυναμικού εργαλείου που θα μπορεί με ικανοποιητική ακρίβεια να προβλέψει τις μέγιστες επιτρεπτές μετατροπές για δεδομένη αντίδραση ελαχιστοποιώντας την ελεύθερη ενέργεια Gibbs μη-στοιχειομετρικά.

Αρχικά γίνεται αξιολόγηση του αλγορίθμου επίλυσης CPE χρησιμοποιώντας το μοντέλο συντελεστή ενεργότητας NRTL σε σύστημα που δεν εμφανίζει αντιδρών αζεότροπο και συγκεκριμένα στο σύστημα σύνθεσης οξικού αμυλεστέρα. Η μεθοδολογία που ακολουθείται βασίζεται στην καλή περιγραφή των δυαδικών συστημάτων και στην πρόρρηση της ισορροπίας φάσεων του τετραδικού συστήματος απουσία αντίδρασης. Η ταυτόχρονη επίλυση της ισορροπίας φάσεων και της χημικής ισορροπίας δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα, ιδίως με το μοντέλο Virial/NRTL. Συγκεκριμένα, παρά τις ιδιαιτερότητες της ατμώδους φάσης που οφείλονται στον διμερισμό του οξικού οξέος, οι μέσες απόλυτες αποκλίσεις στις συστάσεις δεν ξεπερνάνε το 0.098, πράγμα που αρκεί για να θεωρείται αξιόπιστη η μέθοδος. Επομένως, ο αλγόριθμος είναι ικανός να εφαρμοστεί σε πιο πολύπλοκα συστήματα που συνοδεύονται από την εμφάνιση αντιδρώντος αζεοτρόπου.

Συγκεκριμένα, οι αντιδράσεις που εξετάζονται είναι η σύνθεση MTBE από μεθανόλη και ισοβουτένιο και η εστεροποίηση οξικού ισοπροπυλεστέρα. Για την επίλυση CPE, μελετώνται τα μοντέλα συντελεστή ενεργότητας UNIQUAC και UNIFAC καθώς και τα μοντέλα UMR-UNIQUAC και UMR-UNIFAC. Τα τελευταία εφαρμόζονται ως μοντέλα πρόβλεψης, χρησιμοποιώντας τις παραμέτρους αλληλεπίδρασης που λήφθηκαν από τη UNIQUAC ή τη UNIFAC αντίστοιχα.

Σε αντιστοιχία με τη σύνθεση οξικού αμυλεστέρα, στο σύστημα σύνθεσης MTBE αρχικά μελετώνται τα επιμέρους δυαδικά μίγματα, τα οποία και περιγράφονται αρκετά καλά. Η ισορροπία φάσεων απουσία χημικής αντίδρασης του τριαδικού συστήματος περιγράφεται με ιδιαίτερα ικανοποιητική ακρίβεια με τα τέσσερα μοντέλα, και ιδίως με το μοντέλο UMR-UNIFAC, όπου το μέσο απόλυτο σφάλμα στην πίεση του σημείου φυσαλίδας είναι 0.55%. Ομοίως, η CPE περιγράφεται πάρα πολύ καλά, τόσο όταν η χημική αντίδραση πραγματοποιείται στην υγρή φάση όσο και όταν πραγματοποιείται στην ατμώδη φάση, με την απόλυτη απόκλιση στη σύσταση να μην υπερβαίνει το 0.058. Στη συνέχεια, μελετάται η εμφάνιση του αντιδρώντος αζεοτρόπου, με την κατασκευή του διαγράμματος Υπολειμματικών Καμπυλών. Για τον σκοπό αυτόν επιλέγεται το μοντέλο UMR-UNIFAC, το οποίο περιέγραψε ιδιαίτερα καλά την ισορροπία φάσεων του πολυσυστατικού μίγματος καθώς και την CPE. Αποδεικνύεται ότι σε συνδυασμό με κατάλληλη σταθερά ισορροπίας αντίδρασης, το μοντέλο αυτό περιγράφει πολύ καλά την ποιοτική μεταβολή της σύστασης του

υπολείμματος αυξανομένης της θερμοκρασίας με συνεχή απομάκρυνση των ατμών, καθώς δίνει παρόμοια αποτελέσματα με αυτά της βιβλιογραφίας. Μάλιστα, προβλέπει πολύ ικανοποιητικά τη (μετασχηματισμένη) σύσταση του αντιδρώντος αζεοτρόπου και τη λειτουργία του στην εξάλειψη δύο κλασικών αζεοτροπικών συστημάτων (μεθανόλη—ισοβουτένιο, μεθανόλη—MTBE), καθώς και την επίδραση της πίεσης. Τέλος, δεδομένου ότι στη σύσταση του αντιδρώντος αζεοτρόπου μεγιστοποιείται η σύσταση του MTBE στο υπόλειμμα, συμπεραίνεται ότι ξεκινώντας από τροφοδοσία σχετικά πλούσια σε ισοβουτένιο και φτωχή σε μεθανόλη, είναι δυνατή η παραλαβή MTBE υψηλής καθαρότητας, όταν η αντίδραση πραγματοποιείται με ταυτόχρονη ισορροπία φάσεων.

Στο σύστημα σύνθεσης οξικού ισοπροπυλεστέρα, οι ισορροπίες φάσεων των δυαδικών συστημάτων ύστερα από προσαρμογή περιγράφονται ικανοποιητικά. Συγκεκριμένα, με το μοντέλο UNIQUAC, οι μέσες απόλυτες αποκλίσεις στις συστάσεις δεν υπερβαίνουν το 0.033. Η ισορροπία φάσεων απουσία χημικής αντίδρασης του τριαδικού συστήματος επίσης περιγράφεται αρκετά καλά, ιδίως με τη UNIQUAC όπου η απόλυτη απόκλιση στις συστάσεις είναι 0.007. Σχεδιάζοντας τις Υπολειμματικές Καμπύλες και με τα τέσσερα μοντέλα, συμπεραίνεται ότι είναι δυνατή η ποιοτική περιγραφή τους σε ικανοποιητικό βαθμό. Αν ποιοτική περιγραφή των Υπολειμματικών Καμπυλών είναι σύμφωνη με τα ευρήματα της βιβλιογραφίας, η πρόβλεψη της σύστασης του αντιδρώντος αζεοτρόπου δεν είναι αρκετά ικανοποιητική, παρά μόνο με το μοντέλο UNIQUAC με το οποίο η απόλυτη απόκλιση στη σύσταση είναι 0.063. Από τους υπολογισμούς CPE για την κατασκευή των Υπολειμματικών Καμπυλών συμπεραίνεται ότι ξεκινώντας από τροφοδοσία σχετικά πλούσια σε ισοπροπανόλη και φτωχή σε νερό, είναι δυνατή η παραλαβή οξικού ισοπροπυλεστέρα υψηλής καθαρότητας.

Από τη χρήση των σχέσεων HOC/Nothnagel για την πρόρρηση του δεύτερου συντελεστή της καταστατικής εξίσωσης της Virial στα συστήματα εστεροποίησης που μελετώνται, συμπεραίνεται ότι οι σχέσεις αυτές δεν αρκούν για την πάρα πολύ καλή περιγραφή των μη-ιδανικοτήτων της ατμώδους φάσης.

Στα δύο τελευταία συστήματα όπου εφαρμόστηκαν τέσσερα διαφορετικά μοντέλα, παρατηρείται ότι τόσο η επιλογή του θερμοδυναμικού μοντέλου όσο και η επιλογή της κατάλληλης σταθεράς ισορροπίας αντίδρασης έχουν άμεση επίδραση στις προβλεπόμενες συστάσεις των δύο φάσεων.

Συνοψίζοντας, από τη μελέτη των τριών αντιδρώντων συστημάτων είναι πλέον εμφανές ότι με τον συνδυασμό κατάλληλου θερμοδυναμικού μοντέλου που περιγράφει ικανοποιητικά τις ισορροπίες φάσεων τόσο των δυαδικών μιγμάτων όσο και του πολυσυστατικού μίγματος, και αξιόπιστης σταθεράς ισορροπίας χημικής αντίδρασης, είναι δυνατή η πρόβλεψη του σχηματισμού αντιδρώντος αζεοτρόπου.

6. Προτάσεις για μελλοντική εργασία

Με στόχο τη βελτίωση της προσέγγισης του προβλήματος ισορροπίας φάσεων παρουσία χημικής αντίδρασης μπορούν να γίνουν οι ακόλουθες προτάσεις για επιπλέον μελέτη.

- Θα ήταν πολύτιμο να πραγματοποιηθούν περισσότερες μετρήσεις ισορροπίας φάσεων για τα μίγματα των ενώσεων που μετέχουν στις αντιδράσεις. Με τον τρόπο αυτόν, οι παράμετροι αλληλεπίδρασης και ως εκ τούτου τα μοντέλα που χρησιμοποιούνται θα μπορούν να αξιολογηθούν με μεγαλύτερη αξιοπιστία σε πρώτο στάδιο της ανάλυσης.

- Επειδή τα υπάρχοντα δεδομένα συστημάτων που καταλήγουν σε CPE είναι λίγα και ελλιπή, προτείνεται η απόκτηση μετρήσεων για περισσότερα συστήματα. Ένα σύστημα στο οποίο αποκαθίσταται ισορροπία φάσεων ταυτόχρονα με χημική ισορροπία είναι το σύστημα παραγωγής οξικού αιθυλεστέρα με αντίδραση εστεροποίησης. Η πραγματοποίηση πειραμάτων και η καταγραφή όλων των απαραίτητων πληροφοριών (θερμοκρασία, πίεση και αναλογία ενώσεων στην τροφοδοσία) θα επιτρέψει την επαλήθευση του μη-στοιχειομετρικού αλγορίθμου που περιγράφεται στην παρούσα εργασία.

- Θα άξιζε για κάθε σύστημα που μελετάται να κατασκευάζονται Υπολειμματικές Καμπύλες ώστε να προσδιοριστεί το σύνολο των επιτρεπτών συστάσεων τροφοδοσίας που οδηγεί σε υψηλή καθαρότητα του επιθυμητού προϊόντος. Παράλληλα, υπάρχει η πιθανότητα μέσω των Υπολειμματικών Καμπυλών να διαπιστωθεί η βοηθητική δράση της αντίδρασης στον διαχωρισμό του συστήματος στις ενώσεις του.

- Θα άξιζε να ενσωματωθεί η μεθοδολογία σε προσομοιωτές ώστε να μπορεί να γίνει απευθείας εφαρμογή σε στήλη κλασματικής απόσταξης με ταυτόχρονη χημική αντίδραση.

7. Βιβλιογραφία

1. Lee, L.-s. and S.-j. Liang, *Phase and reaction equilibria of acetic acid–1-pentanol–water– n-amyl acetate system at 760 mmHg.* Fluid Phase Equilibria, 1998. **149**(1): p. 57-74.
2. Nan, A., *Chapter 47 - Miscellaneous Drugs, Materials, Medical Devices and Techniques*, in *Side Effects of Drugs Annual*, S.D. Ray, Editor. 2015, Elsevier. p. 603-619.
3. Soffar, H. *Importance and uses of esters in our life*. 2018 [cited 2019 20/05]; Available from: https://www.online-sciences.com/chemistry/importance-and-uses-of-esters-in-our-life/.
4. *Fuel ethers for gasoline*. Fuel Information [cited 2019 21/05]; Available from: https://www.iea-amf.org/content/fuel_information/ethanol/ethers.
5. M. Adams, J., et al., *Methyl t-Butyl Ether (MTBE) Production: A Comparison of Montmorillonite-Derived Catalysts with an Ion-Exchange Resin*. Vol. 34. 1986. 597-603.
6. Μυλωνά, Π., *Αριστοποίηση μονάδας διαχωρισμού MTBE διυλιστηρίου ΕΛ.ΠΕ. Ασπροπύργου με χρήση Aspen Plus*, in *Εργαστήριο θερμοδυναμικής και φαινομένων μεταφοράς*. 2016, Εθνικο Μετσοβιο Πολυτεχνειο.
7. Smith, W. and R. W. Missen, *Chemical reaction equilibrium analysis : theory and algorithms / William R. Smith, Ronald W. Miseen*. 1991.
8. Tsanas, C., E.H. Stenby, and W. Yan, *Calculation of simultaneous chemical and phase equilibrium by the method of Lagrange multipliers.* Chemical Engineering Science, 2017. **174**: p. 112-126.
9. Michelsen, M.L., *Calculation of multiphase ideal solution chemical equilibrium.* Fluid Phase Equilibria, 1989. **53**: p. 73-80.
10. Michael L. Michelsen, J.M., *Thermodynamic Models: Fundamentals and Computational Aspects*, ed. E.H. Stenby. 2007, Denmark: Tie-Line Publications.
11. Τασσιός, Δ., *ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΧΗΜΙΚΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ*. 2001: Ε.Μ.Π. ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΕΣ ΕΚΔΟΣΕΙΣ.
12. Ung, S. and M.F. Doherty, *Necessary and sufficient conditions for reactive azeotropes in multireaction mixtures.* AIChE Journal, 1995. **41**(11): p. 2383-2392.
13. Sandler, S.I., *Chemical, Biochemical, and Engineering Thermodynamics*. 5th ed. 2017, New Jersey: Wiley.
14. Liang, S., et al., *Insight into Pressure-Swing Distillation from Azeotropic Phenomenon to Dynamic Control*. Vol. 117. 2016.
15. Song, W., et al., *Discovery of a reactive azeotrope.* Nature, 1997. **388**(6642): p. 561-563.
16. Ung, S. and M.F. Doherty, *Vapor-liquid phase equilibrium in systems with multiple chemical reactions.* Chemical Engineering Science, 1995. **50**(1): p. 23-48.
17. Widagdo, S. and W.D. Seider, *Journal review. Azeotropic distillation.* AIChE Journal, 1996. **42**(1): p. 96-130.
18. Vuyokazi Kiva, E.K.H., Sigurd Skogesta, *Azeotropic phase equilibrium diagrams: a survey.* Chemical Engineering Science, 2003(508): p. 1903-1953.
19. Barbosa, D. and M.F. Doherty, *The simple distillation of homogeneous reactive mixtures.* Chemical Engineering Science, 1988. **43**(3): p. 541-550.
20. Doherty, M.F. and J.S. Rowlinson, *A topological theory of phase diagrams for multiphase reacting mixtures.* Proceedings of the Royal Society of London. Series A: Mathematical and Physical Sciences, 1990. **430**(1880): p. 669-678.

21. Hayden, J.G. and J.P. O'Connell, *A Generalized Method for Predicting Second Virial Coefficients.* Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, 1975. **14**(3): p. 209-216.
22. Nothnagel, K.H., Abrams, D.S., Prausnitz, J.M., *Generalized Correlation for Fugacity Coefficients in Mixtures at Moderate Pressures. Application of Chemical Theory of Vapor Imperfections.* Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, 1973. **12**(25).
23. Renon, H. and J.M. Prausnitz, *Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures.* AIChE Journal, 1968. **14**(1): p. 135-144.
24. Abrams, D.S. and J.M. Prausnitz, *Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems.* AIChE Journal, 1975. **21**(1): p. 116-128.
25. Fredenslund, A., R.L. Jones, and J.M. Prausnitz, *Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures.* AIChE Journal, 1975. **21**(6): p. 1086-1099.
26. Voutsas, E., K. Magoulas, and D. Tassios, *Universal Mixing Rule for Cubic Equations of State Applicable to Symmetric and Asymmetric Systems: Results with the Peng–Robinson Equation of State.* Industrial & Engineering Chemistry Research, 2004. **43**(19): p. 6238-6246.
27. Peng, D.-Y. and D.B. Robinson, *A New Two-Constant Equation of State.* Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, 1976. **15**(1): p. 59-64.
28. Hernández-Garduza, O., et al., *Vapor pressures of pure compounds using the Peng–Robinson equation of state with three different attractive terms*. Vol. 198. 2002. 195-228.
29. Lee, M.-J., et al., *Simultaneous Chemical and Phase Equilibria for Mixtures of Acetic Acid, Amyl Alcohol, Amyl Acetate, and Water.* Industrial & Engineering Chemistry Research, 2000. **39**(11): p. 4383-4391.
30. Gmehling, J., Onken, U., & Arlt, W., *Aqueous-Organic System*. Vapor-Liquid Equilibrium Data Collections ed. G. Kreysa. Vol. 1. 1991, Frankfurt/Main: DECHEMA. 750.
31. Gmehling, J., Onken, U., & Arlt, W., *Organic Hydroxy Compounds: Alcohols and Phenols*. Vapor-Liquid Equilibrium Data Collections ed. G. Kreysa. Vol. 1. 1978, Frankfurt/Main: DECHEMA.
32. Cho, T.H., K. Ochi, and K. Kojima, *Isobaric Vapor-Liquid Equilibria for Binary Systems with Limited Miscibility, Water-n-Amyl Alcohol and Water-Isoamyl Alcohol.* KAGAKU KOGAKU RONBUN, 1984. **10**: p. 181-183.
33. Daubert TE, D.R., Sibul H, Stebbins C, *Physical and thermodynamic properties of pure chemicals: data compilation*. Hemisphere ed. 1994, New York.
34. *1-Pentanol, CID=6276*. Available from: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1-Pentanol.
35. *Methyl tert-butyl ether, CID=15413*. National Center for Biotechnology Information, PubChem Database.
36. Lamb, A.B. and E.E. Roper, *The Vapor Pressures of Certain Unsaturated Hydrocarbons.* Journal of the American Chemical Society, 1940. **62**(4): p. 806-814.
37. Toghiani, R.K., H. Toghiani, and G. Venkateswarlu, *Vapor-liquid equilibria for methyl tert-butyl ether + methanol and tert-amyl methyl ether + methanol.* Fluid Phase Equilibria, 1996. **122**(1): p. 157-168.
38. Leu, A.-D. and D.B. Robinson, *Vapor–Liquid Equilibrium for Four Binary Systems.* Journal of Chemical & Engineering Data, 1999. **44**(3): p. 398-400.
39. Clark, A.Q., S.E. McBain, and J. Kilner, *(Vapour plus liquid) equilibria of (alkoxyalkanes plus alkanes, or o-xylene, or water, or methanol) for ether mole fractions 0 to 0.5,*

between temperatures 293 K and 323 K. JOURNAL OF CHEMICAL THERMODYNAMICS, 1997. **29**: p. 441-446.

40. Wilding, W.V., N.F. Giles, and L.C. Wilson, *Phase Equilibrium Measurements on Nine Binary Mixtures.* Journal of Chemical & Engineering Data, 1996. **41**(6): p. 1239-1251.
41. Churkin, V.N.G., V. A.; Pavlov, S. Y.; Levicheva, E. N.; Karpacheva, *L. L. Liquid–vapor equilibrium in C4 hydrocarbon–methanol binary systems.* Zhurnal Fizicheskoi Khimii, 1978.
42. Leu, A.D. and D.B. Robinson, *Equilibrium phase properties of the n-butane-hydrogen sulfide and isobutane-hydrogen sulfide binary systems.* Journal of Chemical & Engineering Data, 1989. **34**(3): p. 315-319.
43. Martinez-Ortiz, J.A. and D.B. Manley, *Vapor pressures for the system isobutane-isobutylene-n-butane.* Journal of Chemical & Engineering Data, 1978. **23**(2): p. 165-167.
44. Dell'Era, C., et al., *Vapour–liquid equilibrium for the systems butane+methanol, +2-propanol, +1-butanol, +2-butanol, +2-methyl-2-propanol at 364.5K.* Fluid Phase Equilibria, 2007. **254**(1): p. 49-59.
45. Moilanen, P., et al., *Vapor–Liquid Equilibrium for Butane + Methanol, + Ethanol, + 2-Propanol, + 2-Butanol, and + 2-Methyl-2-Propanol (TBA) at 323 K.* Journal of Chemical & Engineering Data, 2008. **53**(1): p. 83-88.
46. Loras, S., et al., *Azeotropic Behavior in the System Methanol + Methyl 1,1-Dimethylethyl Ether.* Journal of Chemical & Engineering Data, 1999. **44**(2): p. 203-208.
47. Vetere, A., I. Miracca, and F. Cianci, *Correlation and prediction of the vapor-liquid equilibria of the binary and ternary systems involved in MTBE synthesis.* Fluid Phase Equilibria, 1993. **90**(1): p. 189-203.
48. Rehfinger, A. and U. Hoffmann, *Kinetics of methyl tertiary butyl ether liquid phase synthesis catalyzed by ion exchange resin—I. Intrinsic rate expression in liquid phase activities.* Chemical Engineering Science, 1990. **45**(6): p. 1605-1617.
49. Parra, D., et al., *Kinetic study of mtbe liquid-phase synthesis using C4 olefinic cut.* Chemical Engineering Science, 1994. **49**(24, Part A): p. 4563-4578.
50. Colombo, F., et al., *Equilibrium constant for the methyl tert-butyl ether liquid-phase synthesis using UNIFAC.* Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, 1983. **22**(2): p. 219-223.
51. Badia, J.H., et al., *Thermodynamic Analysis of the Experimental Equilibria for the Liquid-Phase Etherification of Isobutene with C1 to C4 Linear Primary Alcohols.* Journal of Chemical & Engineering Data, 2016. **61**(3): p. 1054-1064.
52. Lísal, M., W.R. Smith, and I. Nezbeda, *Molecular simulation of multicomponent reaction and phase equilibria in MTBE ternary system.* AIChE Journal, 2000. **46**(4): p. 866-875.
53. Tejero, J., F. Cunill, and J.F. Izquierdo, *Equilibrium constant for the methyl tert-butyl ether vapor-phase synthesis.* Industrial & Engineering Chemistry Research, 1988. **27**(2): p. 338-343.
54. Izquierdo, J.F., et al., *Equilibrium constants for methyl tert-butyl ether liquid-phase synthesis.* Journal of Chemical & Engineering Data, 1992. **37**(3): p. 339-343.
55. Daubert TE, D.R., Sibul H, Stebbins C, *Physical and thermodynamic properties of pure chemicals: data compilation*. Hemisphere ed. 1995, New York.
56. Amer Amerzaga S, F.B.J., *Equilibrio Liquido Vapor en Sistemas Binarios Formados por el Acido Acetico y los Alcoholes Propilico, Isopropilico, Isobutilico, Butilico Secundario y Butilico Terciario a 760 mm.* Anales de Quimica, 1973(69): p. 587.
57. Li, X.L., et al., *Vapor-liquid equilibria of isopropyl acetate-acetic acid-water system*. Vol. 20. 2006. 7-11.

58. Chang, W., et al., *Isobaric Vapor−Liquid Equilibria for Water + Acetic Acid + (n-Pentyl Acetate or Isopropyl Acetate).* Journal of Chemical & Engineering Data, 2005. **50**(4): p. 1129-1133.
59. Peng, Y., et al., *Thermodynamic consistency for the vapor-liquid equilibrium data of associating system*. Vol. 25. 2009. 717-724.
60. Zhang, C., et al., *Investigation on isobaric vapor liquid equilibrium for acetic acid + water + (n-propyl acetate or iso-butyl acetate)*. Vol. 305. 2011. 68–75.
61. Mato, F. and E. Cepeda, *Vapor-liquid equilibrium of binary mixtures of alcohols and acetic acid esters. I. Systems with methanol, ethanol, n-propanol and isopropanol at 760 mmHg*. Vol. 80. 1984. 338-342.
62. Andreatta, A.E., et al., *Physical properties and phase equilibria of the system isopropyl acetate+isopropanol+1-octyl-3-methyl-imidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide.* Fluid Phase Equilibria, 2010. **287**(2): p. 84-94.
63. Kojima, K.O., K.; Nakazawa, Y., *Relationship between Liquid Activity Coefficient and Composition for Ternary Systems.* International Chemical Engineering, 1969(9): p. 342-347.
64. Li, Q., et al., *Isobaric Vapor−Liquid Equilibrium for (Propan-2-ol + Water + 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate).* Journal of Chemical & Engineering Data, 2009. **54**(9): p. 2785-2788.
65. Hlavaty, K.L., J, *Liquid-liquid equilibria in four ternary acetic acid + organic solvent + water systems at 24.6C.* Collect. Czech. Chem. Commun., 1973(38): p. 374-378.
66. Stephenson, R. and J. Stuart, *Mutual binary solubilities: water-alcohols and water-esters.* Journal of Chemical & Engineering Data, 1986. **31**(1): p. 56-70.
67. Hong, G.-B., M.-J. Lee, and H.-m. Lin, *Liquid–liquid equilibria of ternary mixtures of water + 2-propanol with ethyl acetate, isopropyl acetate, or ethyl caproate*. Vol. 202. 2002. 239-252.
68. Tochigi, K., H. Inoue, and K. Kojima, *Determination of azeotropes in binary systems at reduced pressures.* Fluid Phase Equilibria, 1985. **22**(3): p. 343-352.
69. Mandagarán, B.A. and E.A. Campanella, *Correlation of vapor - liquid equilibrium data for acetic acid - isopropanol - water - isopropyl acetate mixtures.* Brazilian Journal of Chemical Engineering, 2006. **23**: p. 93-103.
70. Lee, L.-s. and M.-z. Kuo, *Phase and reaction equilibria of the acetic acid-isopropanol-isopropyl acetate-water system at 760 mmHg.* Fluid Phase Equilibria, 1996. **123**(1): p. 147-165.

8. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

A. Hayden και O' Connell / Nothnagel για την πρόρρηση του δεύτερου συντελεστή Virial

A.1: *Εξισώσεις*

Οι εκφράσεις Hayden και O'Connell [1] χρησιμοποιούνται για την πρόβλεψη του δεύτερου συντελεστή της καταστατικής εξίσωσης για απλά και σύνθετα συστήματα. Με τον όρο των Nothnagel [2], λαμβάνεται υπόψιν και ο διμερισμός των καρβοξυλικών οξέων στην ατμώδη φάση, όταν αυτά υπάρχουν στο σύστημα.

Για την κάθε ένωση *i* του μίγματος:

$$\omega_i' = 0.006R_i' + 0.02087{R_i'}^2 - 0.00136{R_i'}^3 \quad \text{(A.1)}$$

$$\frac{\varepsilon_i'}{kT_{c_i}} = 0.748 + 0.91\omega_i' - \frac{0.4\eta}{2+20\omega_i'} \quad \text{(A.2)}$$

$$\sigma_i = (2.44 - \omega')\left(\frac{T_{c_i}}{P_{c_i}}\right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{(A.3)}$$

- <u>Για μη-πολικές ενώσεις</u>:

$$\mu^* = \frac{\mu^2}{\varepsilon\sigma^3} \quad \text{(A.4)}$$

- <u>Για πολικές ενώσεις</u>:

$$n_i = 16 + 400\omega_i' \quad \text{(A.5)}$$

$$C_i = 2.882 - \frac{1.882\omega_i'}{0.03+\omega_i'} \quad \text{(A.6)}$$

$$\xi_i = \frac{k\mu_i^4}{5.723\times10^{-8}C\varepsilon_i'\sigma_i'^6T_{c_i}} \quad \text{(A.7)}$$

$$\varepsilon_i = \varepsilon_i'\left\{1 - \frac{n_i}{n_i-6}\xi_i\left[1 - \left(\frac{n_i}{n_i-6}+1\right)\frac{\xi_i}{2}\right]\right\} \quad \text{(A.8)}$$

$$\sigma_i^3 = \sigma_i'^3\left[1 + \frac{3\xi_i}{n_i-6}\right] \quad \text{(A.9)}$$

Επομένως, υπολογίζονται οι παράμετροι αλληλεπίδρασης:

- <u>Για αλληλεπίδραση όμοιων ενώσεων</u>:

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_i \tag{A.10}$$

$$\sigma_{ij} = \sigma_i \tag{A.11}$$

$$\omega_{ij}{}' = \omega_i{}' \tag{A.12}$$

$$\eta_{ij} = \eta_i \tag{A.13}$$

$$\mu_{ij} = \frac{\mu_i^2}{\varepsilon_{ij}(\sigma_{ij})^3} \tag{A.14}$$

- <u>Για αλληλεπίδραση ανόμοιων ενώσεων</u>:

$$\varepsilon_{ij} = 0.7(\varepsilon_i\varepsilon_j)^{\frac{1}{2}} + 0.6\left(\frac{1}{\varepsilon_i} + \frac{1}{\varepsilon_j}\right) \tag{A.15}$$

$$\sigma_{ij} = (\sigma_i\sigma_j)^{\frac{1}{2}} \tag{A.16}$$

$$\omega'_{ij} = 0.5(\omega'_i + \omega'_j) \tag{A.17}$$

$$\mu_{ij} = \frac{\mu_i^2}{\varepsilon_{ij}(\sigma_{ij})^3} \tag{A.18}$$

Ειδικά στην περίπτωση αλληλεπίδρασης πολικής ένωσης με μη-πολική:

$$\xi^{pn} = \frac{\mu_i^2(\varepsilon_j)^{\frac{2}{3}}(\sigma_j)^4}{\varepsilon_{ij}(\sigma_{ij})^6} \tag{A.19}$$

$$n = 16 + 400\omega'_{ij} \tag{A.20}$$

$$\varepsilon_{ij}^{pn} = \varepsilon_{ij}\left[1 + \frac{\xi^{pn}n}{n-6}\right] \tag{A.21}$$

$$\left(\sigma_{ij}^{pn}\right)^3 = (\sigma_{ij})^3\left[1 - \frac{3\xi^{pn}}{n-6}\right] \tag{A.22}$$

$$\mu^{*\prime}{}_{ij} = \mu^*_{ij} - 0.25, \quad \alpha\nu \;\; \mu^*_{ij} \geq 0.25 \tag{A.23}$$

$$\mu^{*\prime}{}_{ij} = 0, \quad \alpha\nu \;\; 0.25 > \mu^*_{ij} \geq 0.04 \tag{A.24}$$

$$\mu^{*\prime}{}_{ij} = \mu^*_{ij}, \quad \alpha\nu \;\; 0.04 > \mu^*_{ij} \geq 0 \tag{A.25}$$

Άρα, ο δεύτερος συντελεστής Virial υπολογίζεται ως εξής:

$$b_{0_{ij}} = \frac{2\pi}{3} N_0 \sigma_{ij}^3 \quad (A.26)$$

$$A_{ij} = -0.3 - 0.05\mu_{ij}^* \quad (A.27)$$

$$\Delta H_{ij} = 1.99 + 0.2{\mu_{ij}^*}^2 \quad (A.28)$$

- <u>Παρουσία οργανικών οξέων</u>:

$$\text{όρος}_{ij} = \frac{42800}{\frac{\varepsilon}{k}+22400} \quad (A.29)$$

- <u>Απουσία οργανικών οξέων</u>:

$$\text{όρος}_{ij} = \frac{650}{\frac{\varepsilon}{k}+300} \quad (A.30)$$

$$\frac{1}{T^{*\prime}_{ij}} = \frac{\varepsilon_{ij}}{kT} - 1.6\omega'_{ij} \quad (A.31)$$

$$B_{free-nonpolar_{ij}} = b_{0_{ij}}\left(0.94 - \frac{1.47}{T^{*\prime}_{ij}} - \frac{0.85}{T^{*\prime 2}_{ij}} + \frac{1.015}{T^{*\prime 3}_{ij}}\right) \quad (A.32)$$

$$B_{free_{ij}} = B_{free-nonpolar_{ij}} - b_{0_{ij}}{\mu^{*\prime}}_{ij}\left(0.75 - \frac{3}{T^{*\prime}_{ij}} + \frac{2.1}{T^{*\prime 2}_{ij}} + \frac{2.1}{T^{*\prime 3}_{ij}}\right) = B_{free-nonpolar_{ij}} + B_{free-polar_{ij}} \quad (A.33)$$

$$B_{bound_{ij}} + B_{metastable_{ij}} = b_{0_{ij}} A_{ij} exp\left(\frac{\Delta H_{ij}}{\frac{kT}{\varepsilon_{ij}}}\right) \quad (A.34)$$

$$B_{chem_{ij}} = b_{0_{ij}} \exp\left(\eta_{ij}\left[\text{όρος}_{ij} - 4.27\right]\right) \times \left\{1 - \exp\left[\frac{1500\eta_{ij}}{T}\right]\right\} \quad (A.35)$$

$$B_{total_{ij}} = B_{free_{ij}} + \left(B_{metastable_{ij}} + B_{bound_{ij}}\right) + B_{chem_{ij}} \quad (A.36)$$

Και τελικά, ο δεύτερος συντελεστής Virial υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\boldsymbol{B} = \sum_i \sum_j \boldsymbol{y_i y_j B_{total\,ij}} \quad (A.37)$$

- <u>Παρουσία οργανικών οξέων (Nothnagel [2])</u>:

$$K_p = -\frac{B_{bound} + B_{metastable} + B_{chem}}{RT} \quad (A.38)$$

$$K_t = K_p P\, exp\frac{B_{free}P}{RT} \quad (A.39)$$

Αν *α μία* ένωση που μπορεί να σχηματίσει δεσμούς υδρογόνου (associating) του μίγματος και *β* μία μη-associating ένωση, τότε,

$$z_\alpha = \frac{\sqrt{1+4K_t y_\alpha(2-y_\alpha)}-1}{2K_t(2-y_\alpha)} \quad (A.40)$$

$$z_\beta = y_\beta \frac{1+4K_t(2-y_\alpha)-\sqrt{1+4K_t y_\alpha(2-y_\alpha)}}{2K_t(2-y_\alpha)^2} \quad (A.41)$$

Και επομένως,

$$\varphi_i = \frac{z_i}{y_i} \exp \frac{B_{i,free}P}{RT} \quad (A.42)$$

- <u>Απουσία οργανικών οξέων</u>:

$$\varphi_i = exp\left(\left[2\sum_{j=1}^{N} y_j B_{ij} - B\right]\frac{PR}{T}\right) \quad (A.43)$$

<u>Σύμβολα</u>

b_0: ισοδύναμος όγκος σφαιρικών μορίων, $\frac{cm^3}{g\ mol}$

ΔH: φαινόμενη ενθαλπία σχηματισμού συνδεδεμένων ζευγών, $\frac{ergs}{molecule}$

k: σταθερά του Boltzman = 1.3805×10^{-16}, $\frac{ergs}{moleculeK}$

K_p: σταθερά ισορροπίας για τη «χημική» θεωρία της μη-ιδανικότητας ατμώδους φάσης

N_0: αριθμός Avogadro= $6.0225 \times 10^{23}\ \frac{molecules}{mol}$

P: πίεση, atm

P: θερμοκρασία, K

R: παγκόσμια σταθερά αερίων= $82.054\ \frac{cm^3 atm}{gmolK}$

R': μέση ακτίνα περιστροφής, Å

$T^{*\prime}$: ανηγμένη θερμοκρασία

P_c, T_c: κρίσιμη πίεση και κρίσιμη θερμοκρασία αντίστοιχα

y_i: σύσταση ένωσης *i* στην ατμώδη φάση

ε, ε' : ενεργειακές παράμετροι, $\frac{ergs}{molecule}$

ξ: angle averaged polar effect για καθαρές ενώσεις

ξ^{pn}: angle averaged polar effect για ανόμοιες αλληλεπιδράσεις μεταξύ πολικού και μη-πολικού μορίου

η: association παράμετρος για αλληλεπιδράσεις μεταξύ όμοιων χημικών ειδών, παράμετρος διαλυτότητας για αλληλεπιδράσεις μεταξύ ανόμοιων χημικών ειδών

μ: μοριακή διπολική ροπή, D $(10^{-18} esu)$

μ^*: ανηγμένη μοριακή διπολική ροπή

σ, σ': παράμετροι μοριακού μεγέθους, Å

φ_i: συντελεστής τάσης διαφυγής ατμώδους φάσης

ω': «μη-πολικός» ακεντρικός παράγοντας

A.2: ***<u>Τιμές μεγεθών για εφαρμογή εξισώσεων Hayden και O'Connell / Nothnagel</u>***

*Πίνακας Α.1: Τιμές μοριακής διπολικής ροπής (D), μέσης ακτίνας περιστροφής (Å), κρίσιμης θερμοκρασίας (K), κρίσιμης πίεσης (bar), association παραμέτρου **η** αλληλεπίδρασης για τις ενώσεις των συστημάτων εστεροποίησης.*

	Οξικό οξύ	1—πεντανόλη	Νερό	Οξικός Αμυλεστέρας	Ισοπροπανόλη	Οξικός ισοπροπυλεστέρας
μ (D)	1.738801	1.700003	1.849724	1.72081	1.660854	1.750792
R' (Å)	2.595	3.679	0.615	3.817	2.76	3.679
T_c (K)	318.8	314.95	373.946	326.75	235.15	258.85
P_c (bar)	57.86	38.97	220.64	27.7	47.65	32.9
η	4.5	2.2	1.7	0.53	1.32	0

Πίνακας Α.2: Τιμές παραμέτρου διαλυτότητας η για αλληλεπιδράσεις μεταξύ των διαφορετικών ενώσεων του συστήματος παραγωγής οξικού αμυλεστέρα με αντίδραση εστεροποίησης.

	Οξικό οξύ	1—πεντανόλη	Νερό	Οξικός αμυλεστέρας
Οξικό οξύ	4.5	2.5	2.5	1.3
1—πεντανόλη	2.5	2.2	2.5	2.0
Νερό	2.5	2.5	1.7	0.53
Οξικός αμυλεστέρας	1.3	2.0	0.53	0.53

Πίνακας Α.3: Τιμές παραμέτρου διαλυτότητας η για αλληλεπιδράσεις μεταξύ των διαφορετικών ενώσεων του συστήματος παραγωγής οξικού ισοπροπυλεστέρα με αντίδραση εστεροποίησης.

	Οξικό οξύ	Ισοπροπανόλη	Νερό	Οξικός ισοπροπυλεστέρας

Οξικό οξύ	4.5	2.5	2.5	2.0
Ισοπροπανόλη	2.5	1.32	1.55	1.3
Νερό	2.5	1.55	1.7	1.3
Οξικός ισοπροπυλεστέρας	2.0	1.3	1.3	0

B. Πειραματικά δεδομένα συστημάτων

Πίνακας Β.1: Είδος πειραματικών δεδομένων δυαδικών μιγμάτων συστήματος εστεροποίησης 1-πεντανόλης με οξικό οξύ.

Σύστημα	Είδος δεδομένων	Εύρη	Αριθμός Σημείων	Πηγή
Οξικό οξύ—1-πεντανόλη	VLE	333.15 K 0.045 bar—0.102 bar	7	[3]
Οξικό οξύ—Οξικός αμυλεστέρας	VLE	373.15 K 0.230 bar— 0.519 bar	9	[3]
Οξικό οξύ—Νερό	VLE	353.15K 0.2792 bar—0.4735 bar	12	[4]
1-πεντανόλη—Οξικός αμυλεστέρας	VLE	1.008 bar 136.00°C—140.55 °C	10	[5]
Νερό—1-πεντανόλη	VLE	1.0325 bar 96.06 °C—138.02 °C	34	[6]

Πίνακας Β.2: Είδος πειραματικών δεδομένων χημικής ισορροπίας και CPE τετραδικού συστήματος εστεροποίησης για τη σύνθεση οξικού αμυλεστέρα. [3]

1-πεντανόλη:οξικό οξύ στην τροφοδοσία	T [K]	P [kPa]	Αριθμός Σημείων
1:3	373.15	83.1—208.7	3
	383.15		
	393.15		
1:2	373.15	106.5—235.5	3
	383.15		
	393.15		
1:1	373.15	103.4—204.8	3
	383.15		
	393.15		
2:1	373.15	79.4—150.7	3
	383.15		
	393.15		
3:1	373.15	53.0—92.2	3
	383.15		
	393.15		

Πίνακας Β.3: Είδος πειραματικών δεδομένων τάσεων ατμού ισοβουτενίου. [7]

Εύρη	Αριθμός Σημείων	Πηγή
-56.75°C—0.01°C	7	[7]

Πίνακας Β.4: Είδος πειραματικών δεδομένων δυαδικών μιγμάτων συστήματος αιθεροποίησης μεθανόλης με ισοβουτένιο.

Σύστημα	Είδος δεδομένων	Εύρη	Αριθμός Σημείων	Πηγή
MTBE—Μεθανόλη	VLE	333.15K 0.85 bar—1.38 bar	33	[8]
MTBE-Ισοβουτένιο	VLE	323.15K 0.86 bar—6.08 bar	8	[9]
	VLE	353.15K 2.12 bar—12.24 bar	8	[9]
MTBE—κ-βουτάνιο	VLE	373.17K 3.60 bar—15.18 bar	19	[10]
Μεθανόλη—Ισοβουτένιο	VLE	333.14K 0.55 bar—6.31 bar	11	[11]
Μεθανόλη—κ-βουτάνιο	VLE	323.14K 0.55 bar—5.32 bar	11	[11]
	VLE	273.15K 0.04 bar—1.06 bar	11	[12]
	VLE	373.12K 4.43 bar—17.18 bar	12	[12]
Ισοβουτένιο—κ-βουτάνιο	VLE	277.59K 1.32 bar—1.48 bar	6	[13]
	VLE	294.26K 2.32 bar—2.58 bar	6	[13]

Πίνακας Β.5: Είδος πειραματικών δεδομένων ισορροπίας φάσεων απουσία χημικής αντίδρασης τριαδικού συστήματος αιθεροποίησης για τη σύνθεση MTBE.

Εύρη	Αριθμός Σημείων	Πηγή
333.2K—353.2K 3.65 bar—11.11 bar	19	[14]

Πίνακας Β.6: Είδος πειραματικών δεδομένων χημικής ισορροπίας και CPE τριαδικού συστήματος αιθεροποίησης για τη σύνθεση MTBE.

Είδος ισορροπίας	Εύρη	Αριθμός Σημείων	Πηγή
Χημική	16 bar 313.7K—353.2K	17	[15]
Χημική και Φυσική	5 bar 355K—370K	5	[16]

Πίνακας Β.7: Είδος πειραματικών δεδομένων δυαδικών μιγμάτων συστήματος εστεροποίησης ισοπροπανόλης με οξικό οξύ.

Σύστημα	Είδος Δεδομένων	Εύρη	Αριθμός Σημείων	Πηγή
Οξικό οξύ—Ισοπροπανόλη	VLE	1.01320 bar 82.4°C −117.7°C	19	[17]
Οξικό οξύ—Οξικός ισοπροπυλεστέρας	VLE	1.01330 bar 90.8°C −114.9	19	[18]
	VLE	1.01330 bar °C91.3°C − 113.3°C	14	[19]
Οξικό οξύ—Νερό	VLE	1.01330 bar 100.7°C −115.3°C	18	[18]
	VLE	1.01330 bar 100.8°C −113.7°C	8	[20]
	VLE	1.01330 bar 100.5°C −115.1°C	17	[21]
Ισοπροπανόλη—Οξικός ισοπροπυλεστέρας	VLE	1.01330 bar 80.9°C − 88.6°C	23	[22]
	VLE	1.01330 bar 80.5°C −88.0°C	38	[23]
Ισοπροπανόλη—Νερό	VLE	1.01320 bar 80.4°C −100.0°C	20	[24]
	VLE	1.01320 bar 80.19°C −100.0°C	12	[25]
Νερό—Οξικός ισοπροπυλεστέρας	LLE	1.01325 bar 24.6°C	1	[26]
	LLE	1.01320 bar 9.0°C −74.6°C	7	[27]
	LLE	1.01300 bar 10.0°C −50.0°C	3	[28]

Πίνακας Β.8: Είδος πειραματικών δεδομένων ισορροπίας φάσεων απουσία χημικής αντίδρασης τριαδικού συστήματος εστεροποίησης για τη σύνθεση οξικού ισοπροπυλεστέρα.

Εύρη	Αριθμός Σημείων	Πηγή
83.3°C—109.5°C 1.01325 bar	44	[29]

Γ. Εκτεταμένη εξίσωση Antoine και σταθερές

Στον Aspen PLUS V8.8 η τάση ατμών υπολογίζεται με την εκτεταμένη εξίσωση Antoine, η οποία δίνεται από τη σχέση:

$$lnP^{sat} = A + \frac{B}{T+C} + DT + ElnT + FT^{G},\ T_{low} \leq T \leq T_{high},\ [bar, K] \qquad (Γ.1)$$

Στο DIPPR [30, 31] η τάση ατμών υπολογίζεται με μία εναλλακτική μορφή της εκτεταμένης εξίσωσης Antoine, η οποία δίνεται από τη σχέση:

$$P = \exp\left(A + \frac{B}{T} + C\ln T + DT^{E}\right),\ \ [Pa, K] \qquad (Γ.2)$$

Γ.1: ***Σύστημα σύνθεσης οξικού αμυλεστέρα με αντίδραση εστεροποίησης***

Πίνακας Γ.1: Σταθερές εκτεταμένης εξίσωσης Antoine από το Aspen PLUS V8.8 για το σύστημα σύνθεσης οξικού αμυλεστέρα.

Σταθερές	Οξικό οξύ	1-πεντανόλη	Νερό	Οξικός αμυλεστέρας
A	41.75707454	103.2370745	62.13607454	126.4470745
B	-6304.5	-10643	-7258.2	-10354
C	0	0	0	0
D	0	0	0	0
E	-4.2985	-12.858	-7.3037	-17.182
F	8.8865E-18	1.2491E-17	4.1653E-06	1.1217E-05
G	6	6	2	2
T_{low} (°C)	16.66	-77.59	0.01	-70.8
T_{high} (°C)	318.8	314.95	373.95	326.75

Πίνακας Γ.2: Σταθερές εκτεταμένης εξίσωσης Antoine από το Aspen PLUS V8.8 για το σύστημα σύνθεσης MTBE. Η σταθερά A του ισοβουτενίου έχει προσαρμοστεί σε πειραματικά δεδομένα τάσεων ατμού [7].

Σταθερές	Μεθανόλη	Ισοβουτένιο	MTBE	κ-βουτάνιο
A	71.2051	66.48998	45.61707	54.83007
B	-6904.5	-4634.1	-5200.7	-4363.2
C	0	0	0	0
D	0	0	0	0
E	-8.8622	-8.9575	-5.1398	-7.046
F	7.47E-06	1.34E-05	1.65E-17	9.45E-06
G	2	2	6	2
T_{low} (°C)	-97.68	-140.34	-108.6	-138.29
T_{high} (°C)	239.35	144.75	223.95	151.97

Πίνακας Γ.3: Σταθερές εκτεταμένης εξίσωσης Antoine από DIPPR για το σύστημα σύνθεσης οξικού αμυλεστέρα. [30, 31]

Σταθερές	Οξικό οξύ	1-πεντανόλη	Νερό	Οξικός αμυλεστέρας
A	53.27	92.935	73.649	49.754
B	-6304.5	-8177.1	-7258.2	-5563.9
C	-4.2985	-10.031	-7.3037	-3.8789
D	8.8865E-18	3.9988E-06	4.1653E-06	2.4755E-18
E	6	2	2	6

Δ. Μέθοδος προσαρμογής σταθεράς της εκτεταμένης εξίσωσης Antoine

Η αντικειμενική συνάρτηση ελαχιστοποίησης είναι η εξής:

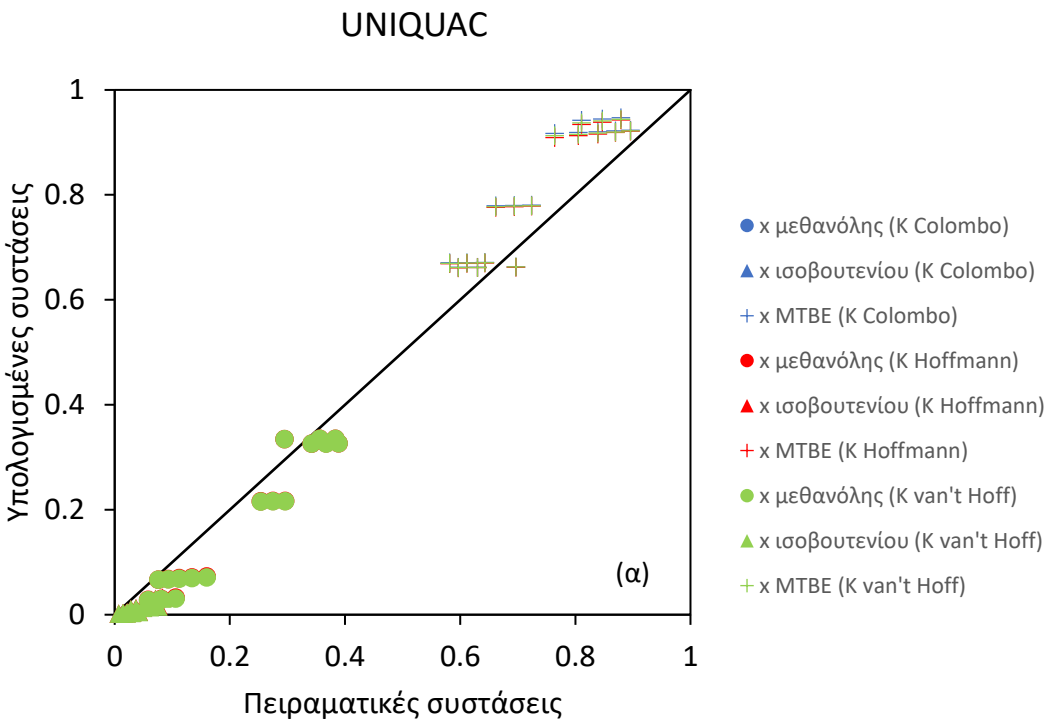
$$Q = \frac{\sum_N \frac{P_{exp}^{sat} - P_{fit}^{sat}}{P_{exp}^{sat}}}{N} \qquad (\Delta.1)$$

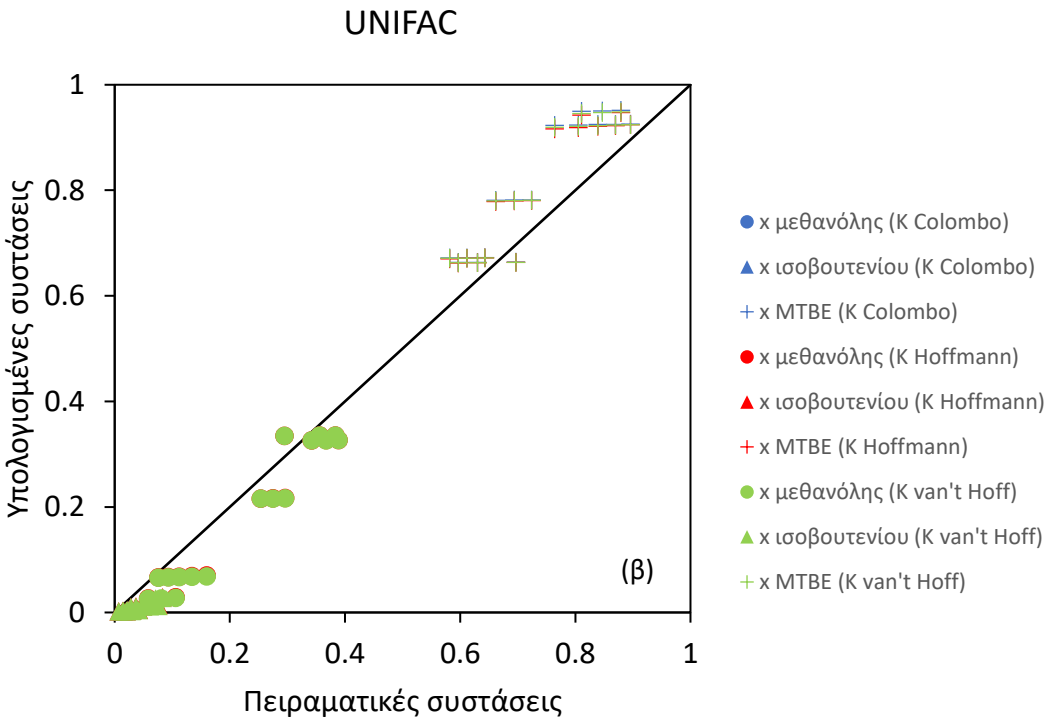
όπου N: ο αριθμός των πειραματικών σημείων,
Q: η αντικειμενική συνάρτηση ελαχιστοποίησης

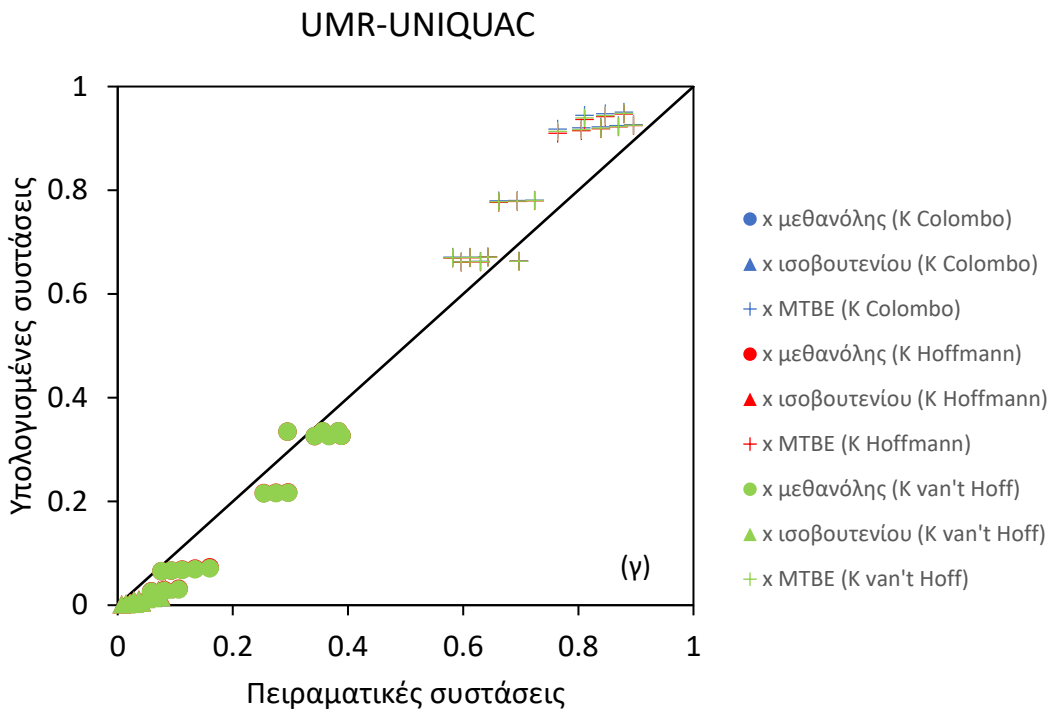
P_{exp}^{sat}: Οι πειραματικές τιμές των τάσεων ατμών,

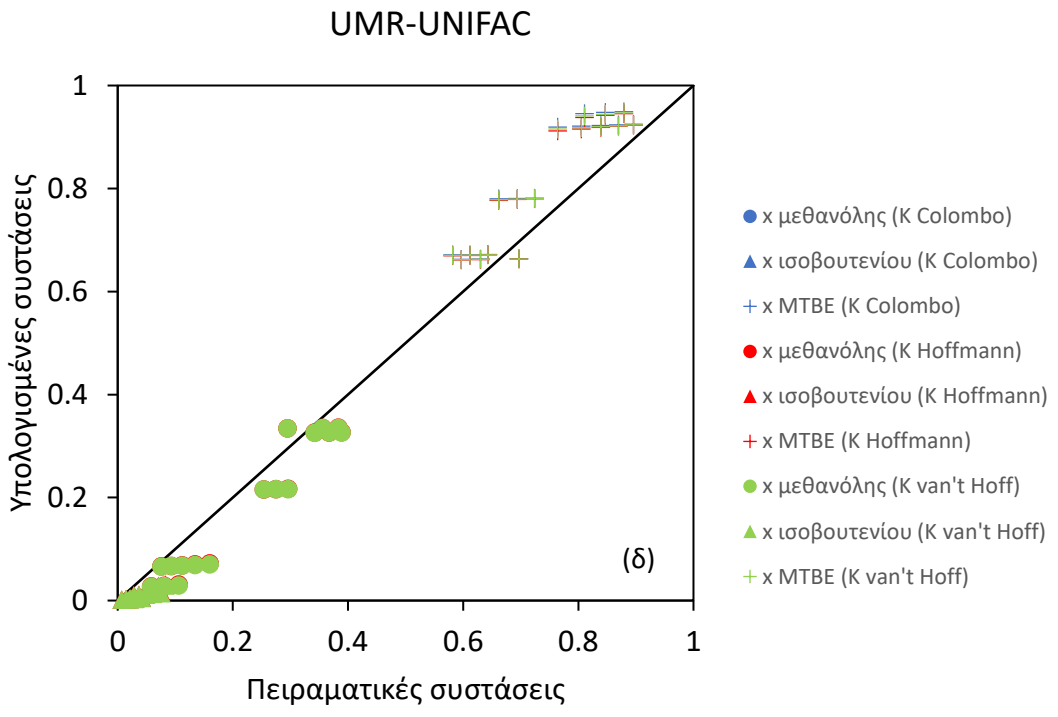
P_{fit}^{sat}: Η τάση ατμών από την εκτεταμένη εξίσωση Antoine, στην οποία γίνεται προσαρμογή της σταθεράς A.

Ε. Διαγράμματα χημικής ισορροπίας & ισορροπίας φάσεων παρουσία χημικής αντίδρασης για το σύστημα σύνθεσης MTBE

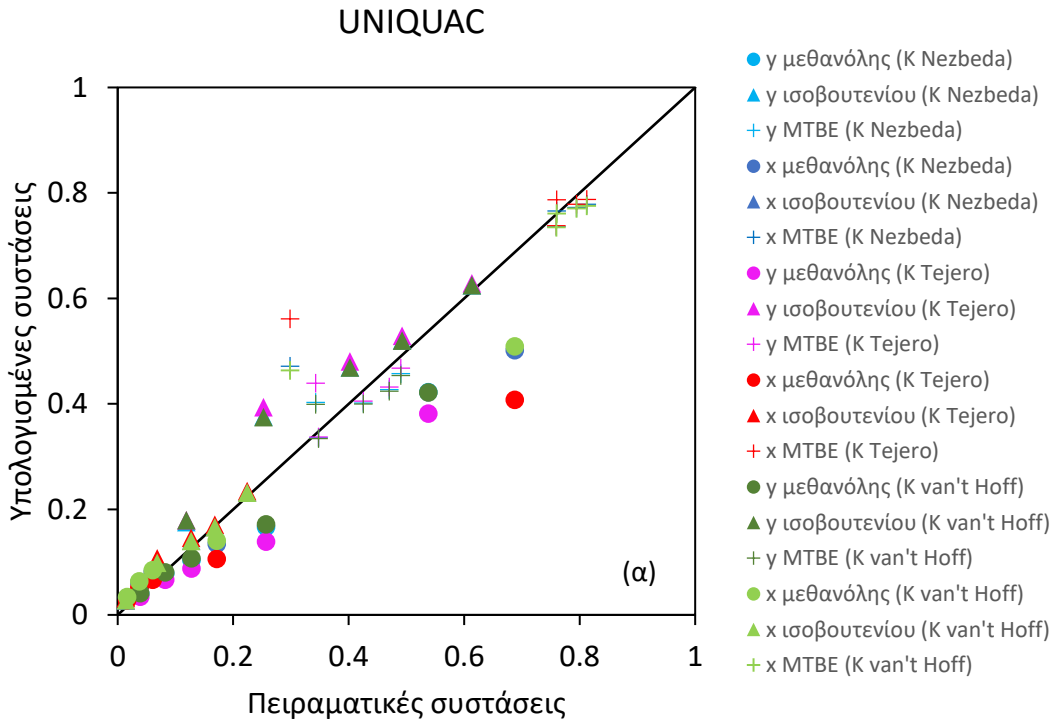


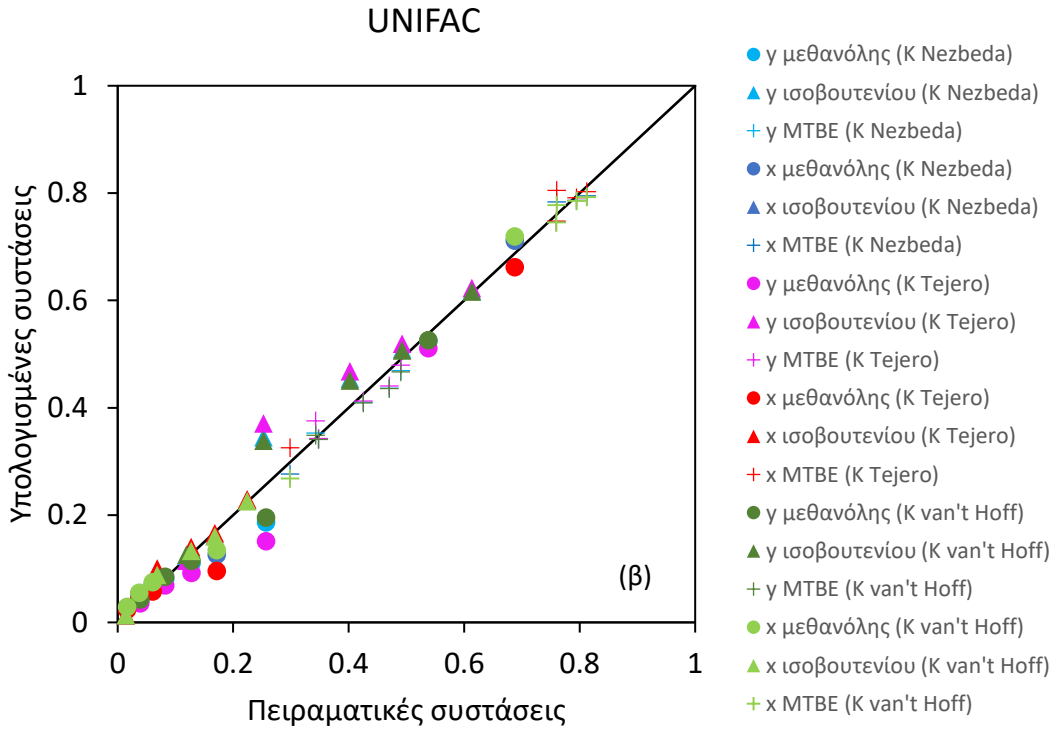


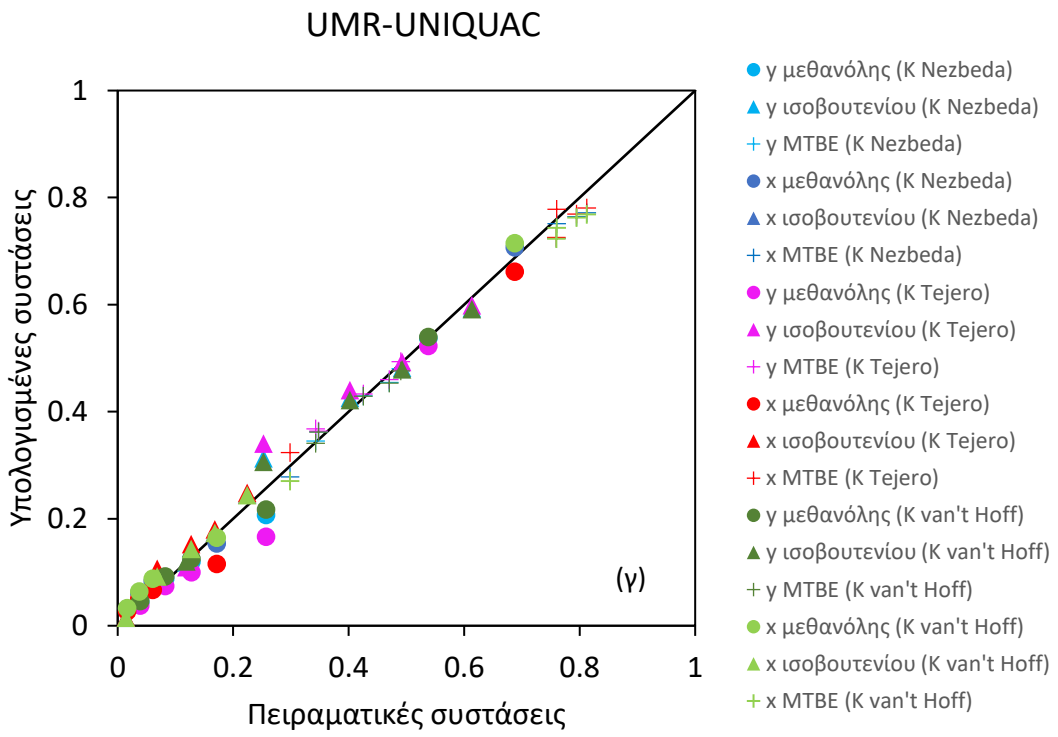


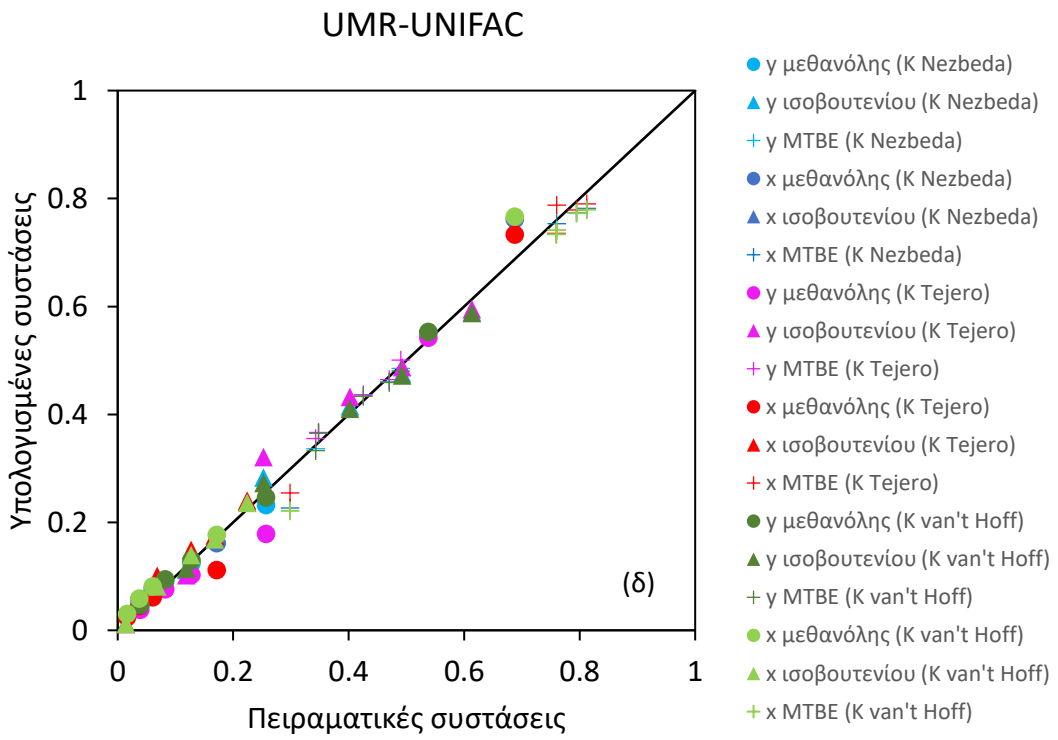


Διάγραμμα Ε.1: Συστάσεις χημικής ισορροπίας τριαδικού συστήματος σύνθεσης MTBE στην υγρή φάση. Πειραματικές συστάσεις από Izquierdo et al. [15] Υπολογισμένες συστάσεις με τα μοντέλα UNIQUAC (α), UNIFAC (β), UMR-UNIQUAC (γ), UMR-UNIFAC (δ), με σταθερές ισορροπίας αντίδρασης από Colombo et al. [32], Hoffmann και Rehfinger [33], και από van't Hoff με θερμοκρασιακή εξάρτηση της ειδικής θερμότητας [34].


UNIQUAC
Υπολογισμένες συστάσεις
Πειραματικές συστάσεις
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1
(α)
y μεθανόλης (K Nezbeda)
y ισοβουτενίου (K Nezbeda)
y MTBE (K Nezbeda)
x μεθανόλης (K Nezbeda)
x ισοβουτενίου (K Nezbeda)
x MTBE (K Nezbeda)
y μεθανόλης (K Tejero)
y ισοβουτενίου (K Tejero)
y MTBE (K Tejero)
x μεθανόλης (K Tejero)
x ισοβουτενίου (K Tejero)
x MTBE (K Tejero)
y μεθανόλης (K van't Hoff)
y ισοβουτενίου (K van't Hoff)
y MTBE (K van't Hoff)
x μεθανόλης (K van't Hoff)
x ισοβουτενίου (K van't Hoff)
x MTBE (K van't Hoff)


UNIFAC
Υπολογισμένες συστάσεις
Πειραματικές συστάσεις
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1
(β)
y μεθανόλης (K Nezbeda)
y ισοβουτενίου (K Nezbeda)
y MTBE (K Nezbeda)
x μεθανόλης (K Nezbeda)
x ισοβουτενίου (K Nezbeda)
x MTBE (K Nezbeda)
y μεθανόλης (K Tejero)
y ισοβουτενίου (K Tejero)
y MTBE (K Tejero)
x μεθανόλης (K Tejero)
x ισοβουτενίου (K Tejero)
x MTBE (K Tejero)
y μεθανόλης (K van't Hoff)
y ισοβουτενίου (K van't Hoff)
y MTBE (K van't Hoff)
x μεθανόλης (K van't Hoff)
x ισοβουτενίου (K van't Hoff)
x MTBE (K van't Hoff)





Διάγραμμα Ε.2: Συστάσεις CPE τριαδικού συστήματος σύνθεσης MTBE στην αέρια φάση. (Ψευδο) πειραματικές συστάσεις από Nezbeda et al. [16] Υπολογισμένες συστάσεις με τα μοντέλα UNIQUAC (α), UNIFAC (β), UMR-UNIQUAC (γ), UMR-UNIFAC (δ), με σταθερές ισορροπίας αντίδρασης από Nezbeda et al. [16], Tejero et al. [35] και από van't Hoff με θερμοκρασιακή εξάρτηση της ειδικής θερμότητας [34].

ΣΤ. Παράμετροι UNIQUAC δυαδικού συστήματος ισοπροπανόλης-νερού πριν και μετά από την προσαρμογή

Πίνακας ΣΤ.1: Παράμετροι UNIQUAC ισοπροπανόλης (1) – νερού (2) πριν και μετά από προσαρμογή σε πειραματικά δεδομένα από [24, 25].

	Παράμετροι Aspen Plus V8.8	**Προσαρμοσμένες Παράμετροι**
A_{12}	2.9234	2.9234
A_{21}	-3.3127	-3.3127
B_{12}	-1111.67	-1133.35
B_{21}	1045.579	1106.261

Z. Σταθερές χημικών αντιδράσεων

<u>Θεωρητικό Υπόβαθρο: Η εξίσωση van't Hoff</u>

Η πρότυπη ενθαλπία αντίδρασης δίνεται από τη σχέση [34]:

$$\Delta H^0(T) = \Delta H_0 + S_a T + \frac{S_b}{2}T^2 + \frac{S_c}{3}T^3 + \frac{S_d}{4}T^4 \qquad (Z.1)$$

Η ενθαλπία αντίδρασης στη θερμοκρασία αναφοράς (συνήθως T_0=298.15K) υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\Delta H_0 = \Delta H^0(T_0) - S_a T_0 - \frac{S_b}{2}{T_0}^2 - \frac{S_c}{3}{T_0}^3 - \frac{S_d}{4}{T_0}^4 \qquad (Z.2)$$

όπου $S_a = \sum \nu_i \alpha_i$, $S_b = \sum \nu_i b_i$, $S_c = \sum \nu_i c_i$, $S_d = \sum \nu_i d_i$.

Είναι:

- α, b, c, d: οι συντελεστές της θερμοκρασιακής εξάρτησης της ειδικής θερμότητας σύμφωνα με την εξίσωση:
  $c_p = \alpha + bT + cT^2 + dT^3, \qquad \left(T: K, c_p: \frac{J}{mol\ K}\right)$
- ν_i: οι στοιχειομετρικοί συντελεστές των ενώσεων στην αντίδραση

Επιπλέον, η σταθερά ισορροπίας στην θερμοκρασία αναφοράς υπολογίζεται ως εξής:

$$K(T_0) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^0}{RT_0}\right) \qquad (Z.3)$$

Άρα, η θερμοκρασιακή εξάρτηση της σταθεράς αντίδρασης της ισορροπίας μπορεί να υπολογιστεί από τη σχέση:

$$lnK(T) = lnK(T_0) - \frac{\Delta H_0}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) + \frac{S_a}{R}\ln\frac{T}{T_0} + \frac{S_b}{2R}(T - T_0) + \frac{S_c}{6R}(T^2 - T_0^2) + \frac{S_d}{12R}(T^3 - T_0^3) \qquad (Z.4)$$

Για τη μετάβαση από την ατμώδη φάση (*g*) στην υγρή (*l*), χρησιμοποιούνται οι σχέσεις που παρουσιάζονται στη δημοσίευση των Rehfinger και Hoffmann. [33]

Θεωρώντας αρκετά μικρή τη θερμοκρασιακή εξάρτηση της ενθαλπίας αντίδρασης στην ατμώδη φάση, ισχύει:

$$\Delta_R H_l^0(T) = \Delta_R H_{298,g}^0 - \sum_{i=1}^{n} \nu_i \Delta_{vap} H_i^0(T) \qquad (Z.5)$$

Η ενθαλπία εξάτμισης $\Delta_{vap} H_i^0(T)$ του κάθε συστατικού υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\Delta_{vap} H_i^0(T) = \Delta_{vap} H_i^0(T_0)\left(\frac{1-\frac{T}{T_c}}{1-\frac{T_0}{T_c}}\right)^{0.38} \qquad (Z.6)$$

όπου T_c η κρίσιμη θερμοκρασία του συστατικού i και $\Delta_{vap}H_i^0(T_0)$ η ενθαλπία εξάτμισης του κάθε συστατικού στη θερμοκρασία αναφοράς.

Επίσης, η πρότυπη ελεύθερη ενέργεια Gibbs σχηματισμού υπολογίζεται ως εξής:

$$\Delta_f G_{298}^0 = \Delta_f G_{298,g}^0 + RTl\,n\left(\frac{\varphi_s p_s}{\varphi_0 p_0}\right) \qquad (Z.7)$$

Ο δείκτης **s** υποδηλώνει συντελεστή τάσης διαφυγής φ και πίεση p σε συνθήκες πίεσης κορεσμού και θερμοκρασίας 298.15K. Ο δείκτης **0** αφορά συντελεστή τάσης διαφυγής φ και πίεση p σε συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης και 298.15K.

Ακολουθούν οι Πίνακες Z.1, Z.2 στους οποίους παρατίθενται τα βασικά θερμοδυναμικά μεγέθη και οι σταθερές που απαιτούνται προκειμένου να μπορεί να εφαρμοστεί η εξίσωση van't Hoff για το σύστημα σύνθεσης οξικού ισοπροπυλεστέρα με αντίδραση εστεροποίησης.

Πίνακας Z.1: Ενθαλπία σχηματισμού ιδανικών αερίων, Ελεύθερη ενέργεια Gibbs σχηματισμού ιδανικών αερίων και σταθερές α, b, c, d για την πολυωνυμική έκφραση της ειδικής θερμότητας υγρής φάσης για τις ενώσεις του αντιδρώντος συστήματος εστεροποίησης ισοπροπανόλης με οξικό οξύ. Οι μονάδες είναι J/kmol. T_0=298.15K.

J/kmol	ΔH_f	ΔG_f	α	b	c	d
Οξικό οξύ[30]	-4.328E08	-3.7406E08	139640	-320.8	0.8985	-
Ισοπροπανόλη[31]	-2.7242E08	-1.7339E08	466400	-4108.6	14.506	-0.01413
Νερό[30]	-2.4182E08	-2.2859E08	276370	-2090.1	8.125	-0.01412
Οξικός ισοπροπυλεστέρας[30]	-4.817E08	-3.337E08	17726	593.48	-	-

Πίνακας Z.2: Κρίσιμες θερμοκρασίες και συντελεστές τάσης διαφυγής για το οξικό οξύ, την ισοπροπανόλη, το νερό και τον οξικό ισοπροπυλεστέρα. Σταθερές A, B, C, D, E για τον υπολογισμό της ενθαλπίας εξάτμισης μέσα από πολυωνυμικές εκφράσεις. [30, 31, 36]

	Οξικό οξύ	Ισοπροπανόλη	Νερό	Οξικός ισοπροπυλεστέρας
Tc (K)	591.95	508.31	647.13	532
Σταθερές για $\Delta H_{vap,i}(T_0)$*1				
A	40179000	56980000	52053000	52343000
B	2.6037	0.087	0.3199	0.4348
C	-5.0031	0.3007	-0.212	-
D	2.7069	-	0.25795	-
Συντελεστές τάσης διαφυγής*2				
ϕ_s	0.2469621	0.9931714	0.9985299	0.9928636
ϕ_0	0.0400478	0.9063121	0.9569974	0.9237993

- *1 Οι σταθερές λαμβάνονται από DIPPR [30, 31, 36] και η ενθαλπία εξάτμισης κάθε συστατικού υπολογίζεται από την εμπειρική σχέση:

$$\Delta H_{vap} = A\left(1-\frac{T}{T_c}\right)^{B+C\frac{T}{T_c}+D\left(\frac{T}{T_c}\right)^2+E\left(\frac{T}{T_c}\right)^3} \quad (Z.8)$$

- *[2] Ο υπολογισμός των συντελεστών τάσης διαφυγής γίνεται με χρήση του Aspen PLUS V8.8 με την καταστατική εξίσωση Virial, ο δεύτερος συντελεστής της οποίας προκύπτει από τις εξισώσεις Hayden and O'Connell/ Nothnagel. (βλ. Παράρτημα Α) [1]

<u>Θερμοκρασιακές εξαρτήσεις σταθεράς ισορροπίας της αντίδρασης σύνθεσης MTBE</u>

Hoffman[33]:

$$K(T) = exp\left[-1492.77\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{298.15}\right) - 77.4002\, ln\left(\frac{T}{298.15}\right) + 0.507563(T-298.15) - 9.12739\times 10^{-4}(T^2-298.15^2) + 1.10649\times 10^{-6}(T^3-298.15^3) - 6.27996\times 10^{-10}(T^4-298.15^4) - 5.648\right] \quad (Z.9)$$

Parra [37]:

$$K(T) = exp\left[\ln 0.00017 + \frac{4224.34}{T}\right] \quad (Z.10)$$

Caetano/Colombo[32]:

$$K(T) = exp\left[-10.0982 + \frac{4254.05}{T} + 0.2667\ln T - \frac{1}{1.98721\,T}\left(a_{ισοβουτένιο} + a_{μεθανόλη} + a_{MTBE}\right)\right]$$

όπου

$$\alpha_{ισοβουτένιο} = -0.0242\times 93.33\times\left[1.01325-\left(10.42892-\frac{2776.6}{T}\right)\right]$$

$$\alpha_{μεθανόλη} = -0.0242\times 44.44\times\left[1.01325-\left(13.51821-\frac{4564.92}{T}\right)\right]$$

$$\alpha_{MTBE} = -0.0242\times 118.8\times\left[1.01325-\left(11.07472-\frac{3634.82}{T}\right)\right] \quad (Z.11)$$

Nezbeda[16]:

$$K(T) = exp\left[-12.8 + \frac{7813.26}{T} - 1.53\ln T + 1.339\times 10^{-3}T + 3.343\times 10^{-6}T^2 - 3.07\times 10^{-9} + 8.765\times 10^{-13}\right] \quad (Z.12)$$

Tejero[35]:

$$K(T) = \exp\left(\frac{7840}{T} - 20.94\right) \quad (Z.13)$$

Βιβλιογραφία Παραρτήματος

1. Hayden, J.G. and J.P. O'Connell, *A Generalized Method for Predicting Second Virial Coefficients.* Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, 1975. **14**(3): p. 209-216.
2. Nothnagel, K.H., Abrams, D.S., Prausnitz, J.M., *Generalized Correlation for Fugacity Coefficients in Mixtures at Moderate Pressures. Application of Chemical Theory of Vapor Imperfections.* Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, 1973. **12**(25).
3. Lee, M.-J., et al., *Simultaneous Chemical and Phase Equilibria for Mixtures of Acetic Acid, Amyl Alcohol, Amyl Acetate, and Water.* Industrial & Engineering Chemistry Research, 2000. **39**(11): p. 4383-4391.
4. Gmehling, J., Onken, U., & Arlt, W., *Aqueous-Organic System*. Vapor-Liquid Equilibrium Data Collections ed. G. Kreysa. Vol. 1. 1991, Frankfurt/Main: DECHEMA. 750.
5. Gmehling, J., Onken, U., & Arlt, W., *Organic Hydroxy Compounds: Alcohols and Phenols*. Vapor-Liquid Equilibrium Data Collections ed. G. Kreysa. Vol. 1. 1978, Frankfurt/Main: DECHEMA.
6. Cho, T.H., K. Ochi, and K. Kojima, *Isobaric Vapor-Liquid Equilibria for Binary Systems with Limited Miscibility, Water-n-Amyl Alcohol and Water-Isoamyl Alcohol.* KAGAKU KOGAKU RONBUN, 1984. **10**: p. 181-183.
7. Lamb, A.B. and E.E. Roper, *The Vapor Pressures of Certain Unsaturated Hydrocarbons.* Journal of the American Chemical Society, 1940. **62**(4): p. 806-814.
8. Toghiani, R.K., H. Toghiani, and G. Venkateswarlu, *Vapor-liquid equilibria for methyl tert-butyl ether + methanol and tert-amyl methyl ether + methanol.* Fluid Phase Equilibria, 1996. **122**(1): p. 157-168.
9. Leu, A.-D. and D.B. Robinson, *Vapor–Liquid Equilibrium for Four Binary Systems.* Journal of Chemical & Engineering Data, 1999. **44**(3): p. 398-400.
10. Wilding, W.V., N.F. Giles, and L.C. Wilson, *Phase Equilibrium Measurements on Nine Binary Mixtures.* Journal of Chemical & Engineering Data, 1996. **41**(6): p. 1239-1251.
11. Churkin, V.N.G., V. A.; Pavlov, S. Y.; Levicheva, E. N.; Karpacheva, *L. L. Liquid–vapor equilibrium in C4 hydrocarbon–methanol binary systems.* Zhurnal Fizicheskoi Khimii, 1978.
12. Leu, A.D. and D.B. Robinson, *Equilibrium phase properties of the n-butane-hydrogen sulfide and isobutane-hydrogen sulfide binary systems.* Journal of Chemical & Engineering Data, 1989. **34**(3): p. 315-319.
13. Martinez-Ortiz, J.A. and D.B. Manley, *Vapor pressures for the system isobutane-isobutylene-n-butane.* Journal of Chemical & Engineering Data, 1978. **23**(2): p. 165-167.
14. Vetere, A., I. Miracca, and F. Cianci, *Correlation and prediction of the vapor-liquid equilibria of the binary and ternary systems involved in MTBE synthesis.* Fluid Phase Equilibria, 1993. **90**(1): p. 189-203.
15. Izquierdo, J.F., et al., *Equilibrium constants for methyl tert-butyl ether liquid-phase synthesis.* Journal of Chemical & Engineering Data, 1992. **37**(3): p. 339-343.
16. Lísal, M., W.R. Smith, and I. Nezbeda, *Molecular simulation of multicomponent reaction and phase equilibria in MTBE ternary system.* AIChE Journal, 2000. **46**(4): p. 866-875.
17. Amer Amerzaga S, F.B.J., *Equilibrio Liquido Vapor en Sistemas Binarios Formados por el Acido Acetico y los Alcoholes Propilico, Isopropilico, Isobutilico, Butilico Secundario y Butilico Terciario a 760 mm.* Anales de Quimica, 1973(69): p. 587.
18. Chang, W., et al., *Isobaric Vapor−Liquid Equilibria for Water + Acetic Acid + (n-Pentyl Acetate or Isopropyl Acetate).* Journal of Chemical & Engineering Data, 2005. **50**(4): p. 1129-1133.

19. Li, X.L., et al., *Vapor-liquid equilibria of isopropyl acetate-acetic acid-water system*. Vol. 20. 2006. 7-11.
20. Peng, Y., et al., *Thermodynamic consistency for the vapor-liquid equilibrium data of associating system*. Vol. 25. 2009. 717-724.
21. Zhang, C., et al., *Investigation on isobaric vapor liquid equilibrium for acetic acid + water + (n-propyl acetate or iso-butyl acetate)*. Vol. 305. 2011. 68–75.
22. Mato, F. and E. Cepeda, *Vapor-liquid equilibrium of binary mixtures of alcohols and acetic acid esters. I. Systems with methanol, ethanol, n-propanol and isopropanol at 760 mmHg*. Vol. 80. 1984. 338-342.
23. Andreatta, A.E., et al., *Physical properties and phase equilibria of the system isopropyl acetate+isopropanol+1-octyl-3-methyl-imidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide.* Fluid Phase Equilibria, 2010. **287**(2): p. 84-94.
24. Kojima, K.O., K.; Nakazawa, Y., *Relationship between Liquid Activity Coefficient and Composition for Ternary Systems.* International Chemical Engineering, 1969(9): p. 342-347.
25. Li, Q., et al., *Isobaric Vapor–Liquid Equilibrium for (Propan-2-ol + Water + 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate).* Journal of Chemical & Engineering Data, 2009. **54**(9): p. 2785-2788.
26. Hlavaty, K.L., J, *Liquid-liquid equilibria in four ternary acetic acid + organic solvent + water systems at 24.6C.* Collect. Czech. Chem. Commun., 1973(38): p. 374-378.
27. Stephenson, R. and J. Stuart, *Mutual binary solubilities: water-alcohols and water-esters.* Journal of Chemical & Engineering Data, 1986. **31**(1): p. 56-70.
28. Hong, G.-B., M.-J. Lee, and H.-m. Lin, *Liquid–liquid equilibria of ternary mixtures of water + 2-propanol with ethyl acetate, isopropyl acetate, or ethyl caproate*. Vol. 202. 2002. 239-252.
29. Lee, L.-s. and M.-z. Kuo, *Phase and reaction equilibria of the acetic acid-isopropanol-isopropyl acetate-water system at 760 mmHg.* Fluid Phase Equilibria, 1996. **123**(1): p. 147-165.
30. Daubert TE, D.R., Sibul H, Stebbins C, *Physical and thermodynamic properties of pure chemicals: data compilation*. Hemisphere ed. 1987, New York.
31. Daubert TE, D.R., Sibul H, Stebbins C, *Physical and thermodynamic properties of pure chemicals: data compilation*. Hemisphere ed. 1994, New York.
32. Colombo, F., et al., *Equilibrium constant for the methyl tert-butyl ether liquid-phase synthesis using UNIFAC.* Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, 1983. **22**(2): p. 219-223.
33. Rehfinger, A. and U. Hoffmann, *Kinetics of methyl tertiary butyl ether liquid phase synthesis catalyzed by ion exchange resin—I. Intrinsic rate expression in liquid phase activities.* Chemical Engineering Science, 1990. **45**(6): p. 1605-1617.
34. Δημήτριος, Τ., *ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΧΗΜΙΚΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ*. 2001: Ε.Μ.Π. ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΕΣ ΕΚΔΟΣΕΙΣ.
35. Tejero, J., F. Cunill, and J.F. Izquierdo, *Equilibrium constant for the methyl tert-butyl ether vapor-phase synthesis.* Industrial & Engineering Chemistry Research, 1988. **27**(2): p. 338-343.
36. Daubert TE, D.R., Sibul H, Stebbins C, *Physical and thermodynamic properties of pure chemicals: data compilation*. Hemisphere ed. 1995, New York.
37. Parra, D., et al., *Kinetic study of mtbe liquid-phase synthesis using C4 olefinic cut.* Chemical Engineering Science, 1994. **49**(24, Part A): p. 4563-4578.