



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΙΙ : ΑΝΑΛΥΣΗ, ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΚΑΙ
ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΚΑΙ ΦΑΙΝΟΜΕΝΩΝ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**«Θερμοδυναμική Μοντελοποίηση της Ισορροπίας Φάσεων Μιγμάτων Βιομηχανικού
Ενδιαφέροντος σε Χαμηλές και Υψηλές Πιέσεις»**

Κωνσταντίνος Κωστάκης

Επιβλέπων : Δρ. Επαμεινώνδας Βουτσάς

Καθηγητής ΕΜΠ

Ευχαριστίες

Ευχαριστώ θερμά τον Καθηγητή κ. Επαμεινώνδα Βουτσά που μου έδωσε την ευκαιρία να ασχοληθώ με ένα θέμα του απολύτου ενδιαφέροντος μου καθώς επίσης και για τις πολύτιμες συμβουλές και παρατηρήσεις του κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Νίκο Πρίνο και τη κα. Ελένη Μπόλη, οι οποίοι μέσω της εμπειρίας που διαθέτουν συνετέλεσαν στο να παρουσιαστεί το επιθυμητό αποτέλεσμα.

Περίληψη

Η πρόβλεψη της ισορροπίας φάσεων αποτελεί ένα από τα πιο σημαντικά κεφάλαια στην επιστήμη της χημική μηχανικής. Οι περισσότερες από τις φυσικές διεργασίες είναι σχεδιασμένες και λειτουργούν κοντά σε συνθήκες ισορροπίας ατμού – υγρού, υγρού – υγρού, αερίου – υγρού και αερίου – στερεού. Συνεπώς, η ποσοτική περιγραφή και η πρόρρηση της ισορροπίας φάσεων είναι καθοριστική για τον ακριβή σχεδιασμό μονάδων απόσταξης, εκχύλισης και απορρόφησης αερίων. Ιδιαίτερη προσοχή ωστόσο, δίνεται στη πρόβλεψη της ισορροπίας φάσεων ατμού – υγρού εξαιτίας της ευρείας εφαρμογής της.

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μοντελοποίηση της ισορροπίας φάσεων υγρού – ατμού σε χαμηλές και υψηλές πιέσεις μειγμάτων βιομηχανικού ενδιαφέροντος, όπως αυτά που περιέχουν υδρογονάνθρακες, αλκοόλες, κετόνες, αιθέρες κλπ. Αρχικά, σχετικά με τις χαμηλές πιέσεις επιλέγεται μια κατάλληλη βάση δεδομένων μειγμάτων κατηγοριοποιημένων ανάλογα με την πολικότητα και την απόκλιση από την ιδανικότητα. Εν συνεχεία, θερμοδυναμικά συνεπή πειραματικά δεδομένα ισορροπίας φάσεων υγρού – ατμού, χρησιμοποιούνται για την αξιολόγηση του μοντέλου συνεισφοράς ομάδων UNIFAC, του μοντέλου COSMO – RS (Conductor like Screening MOdel for Real Solvents) και του μοντέλου COSMO – SAC (TTPL), που αποτελεί τροποποίηση του μοντέλου COSMO – SAC (Conductor like Screening MOdel Segment Activity Coefficient).

Τέλος, γίνεται επέκταση του μοντέλου COSMO – SAC (TTPL) σε υψηλές πιέσεις με τη χρήση της κυβικής καταστατικής εξίσωσης Peng – Robinson μέσω των προηγμένων κανόνων ανάμιξης UMR (Universal Mixing Rules) και σύγκριση του με το μοντέλο UMR – PR – UNIFAC, που αναπτύχθηκε στο εργαστήριο θερμοδυναμικής και φαινομένων μεταφοράς της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ, για τη πρόβλεψη της ισορροπίας φάσεων υγρού – ατμού ισχυρά πολικών μειγμάτων. Το νέο μοντέλο που προκύπτει είναι ικανό να προβλέπει την ισορροπία φάσεων σε ένα μεγάλο εύρος συνθηκών. Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι το μοντέλο UMR/COSMO, όπως ονομάζεται, είναι ικανό να προβλέψει την ισορροπία φάσεων με μικρές αποκλίσεις από τα πειραματικά δεδομένα.

Abstract

Phase equilibria prediction comprises one of the most important fields of chemical engineering. Most of chemical processes require the knowledge of phase equilibrium of mixtures such as vapor – liquid, liquid – liquid, gas – liquid and gas – solid. Thus, the quantitative description and prediction of phase equilibria is defining for the accurate design of distillation, extraction and gas absorption units. However, intensive consideration is given to vapor – liquid equilibria because of its wide application.

The purpose of this diploma thesis, is the vapor – liquid equilibria modelling of industrial interest mixtures, such as hydrocarbons, alcohols, ethers etc., at low and high pressures. As far as low pressure is concerned, an appropriate database of mixtures classified according to their polarity and their deviation from ideality, is selected. Based on this database, thermodynamically consistent experimental VLE data are collected and used for the evaluation of three activity coefficient models: UNIFAC, COSMO – RS (Conductor like Screening MOdel for Real Solvents) and COSMO – SAC (TTPL), which is a modification of COSMO -SAC (Conductor like Screening MOdel Segment Activity Coefficient)

Furthermore, COSMO – RS is extended at high pressures using Peng – Robinson cubic equation of state, via the advanced mixing rules referred as UMR (Universal Mixing Rules), and compared with UMR – PR – UNIFAC model, which was developed by the thermodynamics and transport phenomena laboratory of chemical engineering school of NTUA, for the vapor – liquid equilibria prediction of strongly polar mixtures. This new model is able to make ab initio vapor – liquid equilibria predictions in a wide range of conditions. From the obtained results, emerges that UMR/COSMO, as this new model is called, is able to predict vapor – liquid equilibria adequately.

Περιεχόμενα

Εισαγωγή.....	1
1. Ισορροπία φάσεων σε χαμηλές πιέσεις.....	2
1.1 Βασικές αρχές ισορροπίας φάσεων.....	2
1.2 Υπολογισμός συντελεστών τάσης διαφυγής σε χαμηλές πιέσεις.....	3
2. Το μοντέλο πρόβλεψης UNIFAC.....	10
2.1 Η μέθοδος συνεισφοράς ομάδων.....	10
2.2 Το μοντέλο πρόβλεψης UNIFAC.....	10
2.3 Το τροποποιημένο μοντέλο UNIFAC (Lyngby).....	13
2.4 Το τροποποιημένο μοντέλο UNIFAC (Dortmund).....	14
3. Το μοντέλο πρόβλεψης COSMO-RS.....	17
3.1 Μοντέλα συνεχούς επιδιαλύτωσης.....	17
3.2 Θεωρία συναρτησιακής πυκνότητας (Density Functional Theory).....	20
3.3 Η προσέγγιση COSMO (Conductor – like Screening Model)	21
3.4 Το μοντέλο πρόβλεψης COSMO-RS (Conductor – like Screening Model for Real Solvents).....	22
3.5 Η σημασία των διαμορφώσεων στη πρόβλεψη της ισορροπίας φάσεων με το COSMO – RS	25
4. Το μοντέλο πρόβλεψης COSMO-SAC.....	29
4.1 Το μοντέλο πρόβλεψης COSMO-SAC (Conductor – like Screening Model Segment Activity Coefficient model).....	29
4.2 Βελτιώσεις του μοντέλου COSMO-SAC.....	32
4.3 Η τροποποίηση του μοντέλου COSMO-SAC από το εργαστήριο θερμοδυναμικής και φαινομένων μεταφοράς της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ.....	33
5. Κυβικές καταστατικές εξισώσεις.....	38
5.1 Γενική μορφή κυβικών καταστατικών εξισώσεων.....	38
5.2 Η κυβική καταστατική εξίσωση Peng – Robinson.....	39

5.3 Γενικευμένοι κανόνες ανάμειξης.....	39
5.4 Ισορροπία φάσεων με τις κυβικές καταστατικές εξισώσεις.....	40
6. Προηγμένοι κανόνες ανάμειξης.....	43
6.1 Έκφραση των κυβικών καταστατικών εξισώσεων με τη μορφή περίσσειας ελεύθερης ενέργειας Gibbs.....	43
6.2 Εισαγωγή στα EoS/G ^E μοντέλα.....	45
6.3 Οι προηγμένοι κανόνες ανάμειξης Huron – Vidal.....	45
6.4 Προηγμένοι κανόνες ανάμειξης σε μηδενική πίεση αναφοράς.....	46
6.5 Η περίπτωση των ασύμμετρων μειγμάτων : τα μοντέλα LCVM και UMR.....	48
6.5.1 Οι προηγμένοι κανόνες ανάμειξης UMR (Universal Mixing Rules).....	50
6.5.2 Το μοντέλο LCVM.....	51
7. Συζήτηση αποτελεσμάτων για χαμηλές πιέσεις.....	55
7.1 Βάση δεδομένων.....	55
7.2 Αξιολόγηση δεδομένων ισορροπίας ατμού – υγρού.....	56
7.3 Παρουσίαση και συζήτηση των αποτελεσμάτων.....	58
7.4 Αξιολόγηση των μοντέλων UNIFAC, COSMO – RS και COSMO – SAC (TTPL) σε τριαδικά συστήματα.....	74
7.5 Γενικά συμπεράσματα για τα μοντέλα συντελεστή ενεργότητας.....	76
7.6 Ανάλυση διαμορφώσεων.....	77
8. Συζήτηση αποτελεσμάτων με τα EoS/G ^E μοντέλα σε χαμηλές και υψηλές πιέσεις.....	84
8.1 Συζήτηση και παρουσίαση αποτελεσμάτων με τα EoS/G ^E σε χαμηλές πιέσεις.....	84
8.2 Συζήτηση και παρουσίαση αποτελεσμάτων με τα EoS/G ^E σε υψηλές πιέσεις.....	90
8.3 Γενικά συμπεράσματα με τα EoS/G ^E μοντέλα.....	94
Γενικά συμπεράσματα.....	96
Προτάσεις για μελλοντική εργασία.....	98
Παράρτημα Α.....	100

Παράρτημα Β.....	101
Παράρτημα Γ.....	102
Παράρτημα Δ.....	104

Λίστα Πινάκων

Πίνακας 1 : Τιμές των παραμέτρων που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό του υπολειμματικού συντελεστή ενεργότητας.....	35
Πίνακας 2 : Τιμές των παραμέτρων που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό των σ - profiles.....	36
Πίνακας 3 : Μερικές εκφράσεις κυβικών καταστατικών εξισώσεων με τη μορφή ελεύθερης ενέργειας Gibbs.....	44
Πίνακας 4 : Μερικές εκφράσεις της συνάρτησης $q^e(a)$ για τις κυβικές καταστατικές εξισώσεις SRK και PR και τιμές του a_{lim} . Η παράμετρος u_0 υπολογίζεται ως $u_0 = \frac{V}{b}$ σε μηδενική πίεση.....	47
Πίνακας 5 : Οι πιο βασικοί προσεγγιστικοί κανόνες ανάμειξης σε μηδενική πίεση αναφοράς.....	48
Πίνακας 6 : Συγκεντρωτικά σφάλματα για τα συστήματα βενζόλιο(1)/τολουόλιο, βενζόλιο(1)/κυκλοεξάνιο και $C_6F_6(1)$ /κυκλοεξάνιο με τα μοντέλα UNIFAC, COSMO – RS και COSMO – SAC (TTPL).....	59
Πίνακας 7 : Συγκεντρωτικά σφάλματα για τα συστήματα 2-πεντανόνη(1)/τολουόλιο, βενζόλιο/ακετόνη(1), 2-βουτανόνη(1)/κυκλοεξάνιο, ακετόνη(1)/δεκάνιο και Acetone(1)/ CCl_4 με τα μοντέλα UNIFAC, COSMO – RS και COSMO – SAC (TTPL).....	61
Πίνακας 8 : Συγκεντρωτικά σφάλματα για τα συστήματα βενζόλιο(1)/τριεθυλαμίνη, νιτροβενζόλιο(1)/τολουόλιο, βενζόλιο/αιθανόλη(1) και μεθανόλη(1)/οκτάνιο με τα μοντέλα UNIFAC, COSMO – RS και COSMO – SAC (TTPL).....	63
Πίνακας 9 : Συγκεντρωτικά σφάλματα για τα συστήματα ακετόνη(1)/αιθανικός προπυλεστέρας, ακεταλδεύδη(1)/αιθανικός μεθυλεστέρας και ακετόνη(1)/διεθυλαιθέρας με τα μοντέλα UNIFAC, COSMO – RS και COSMO – SAC (TTPL).....	65
Πίνακας 10 : Συγκεντρωτικά σφάλματα για τα συστήματα 2-προπανόλη(1)/1,4 - διοξάνη, ακετόνη(1)/χλωροφόρμιο και μεθανόλη(1)/ακετόνη με τα μοντέλα UNIFAC, COSMO – RS και COSMO – SAC (TTPL).....	66
Πίνακας 11: Συγκεντρωτικά σφάλματα για τα συστήματα αιθανόλη(1)/τριεθυλαμίνη, αιθανόλη(1)/2-προπανόλη, αιθανόλη(1)/ακετονιτρίλιο και βρωμοβενζόλιο(1)/κυκλοεξανόλη με τα μοντέλα UNIFAC, COSMO – RS και COSMO – SAC (TTPL).....	68

Πίνακας 12 : Συγκεντρωτικά σφάλματα για τα συστήματα αιθανόλη(1)/νερό, μεθανόλη(1)/νερό και 2-προπανόλη(1)/νερό με τα μοντέλα UNIFAC, COSMO – RS και COSMO – SAC (TTPL).....	70
Πίνακας 13 : Συγκεντρωτικά σφάλματα για τα συστήματα φαινόλη(1)/νερό, μεθανόλη(1)/κυκλοεξάνιο με τα μοντέλα UNIFAC, COSMO – RS και COSMO – SAC (TTPL).....	71
Πίνακας 14 : Συγκεντρωτικά σφάλματα για το σύστημα CCl ₄ (1)/οξικό οξύ με τα μοντέλα UNIFAC, COSMO – RS και COSMO – SAC (TTPL).....	72
Πίνακας 15 : Συγκεντρωτικός πίνακας σφαλμάτων για όλες τις κατηγορίες δυαδικών συστημάτων.....	73
Πίνακας 16 : Συγκεντρωτικά σφάλματα για τα τριαδικά συστήματα με τα μοντέλα UNIFAC, COSMO – RS και COSMO – SAC (TTPL).....	74
Πίνακας 17 : Σύγκριση των συνδυαστικών όρων Stavermann – Guggenheim και Soares με το μοντέλο COSMO – SAC (TTPL).....	84
Πίνακας 18 : Σύγκριση των σφαλμάτων των μοντέλων UNIFAC, COSMO – RS, COSMO – SAC TTPL (Soares), UMR – UNIFAC και UMR/COSMO.....	86
Πίνακας 19 : Συγκεντρωτικά σφάλματα με τα μοντέλα UMR – PR – UNIFAC και UMR/COSMO...	90
Πίνακας 20 : Τιμές των παραμέτρων της extended Antoine , $\ln P^s = A + \frac{B}{T+C} + DT +$ $E \ln T + FT^G$, $H \leq T \leq I$, όπου P σε kra και T σε K.....	100
Πίνακας 21 : Τιμές των κρίσιμων θερμοκρασιών και πιέσεων καθώς και του ακεντρικού παράγοντα.....	101
Πίνακας 22 : Τιμές των σταθερών της έκφρασης των Mathias – Copeman.....	101
Πίνακας 23 : Τιμές των παραμέτρων αλληλεπίδρασης a_{mn}	102
Πίνακας 24 : Τιμές των παραμέτρων αλληλεπίδρασης b_{mn}	102
Πίνακας 25: Τιμές των παραμέτρων R_k και Q_k	103

Λίστα διαγραμμάτων

- Διάγραμμα 1 : Σύγκριση της πρόβλεψης ισορροπίας φάσεων υγρού-αερίου των μοντέλων UNIFAC, COSMO – RS και COSMO – SAC (TTPL) με πειραματικά δεδομένα, για το σύστημα βενζόλιο-κυκλοεξάνιο θερμοκρασία 313,15 K.....60
- Διάγραμμα 2 : Σύγκριση της πρόβλεψης ισορροπίας φάσεων υγρού-αερίου των μοντέλων UNIFAC, COSMO – RS και COSMO – SAC (TTPL) πειραματικά δεδομένα, για το σύστημα C₆F₆-κυκλοεξάνιο σε θερμοκρασία 303,15 K.....60
- Διάγραμμα 3 : Σύγκριση της πρόβλεψης ισορροπίας φάσεων υγρού-αερίου των μοντέλων UNIFAC, COSMO – RS και COSMO – SAC (TTPL) με πειραματικά δεδομένα για το σύστημα τολουόλιο/2- Πεντανόνη σε θερμοκρασία 323,15 K.....62
- Διάγραμμα 4 : Σύγκριση της πρόβλεψης ισορροπίας φάσεων υγρού-αερίου των μοντέλων UNIFAC, COSMO – RS και COSMO – SAC (TTPL) με πειραματικά δεδομένα για το σύστημα ακετόνη/δεκάνιο σε θερμοκρασία 333,13 K.....62
- Διάγραμμα 5 : Σύγκριση της πρόβλεψης ισορροπίας φάσεων υγρού-αερίου των μοντέλων UNIFAC, COSMO – RS και COSMO – SAC (TTPL) με πειραματικά δεδομένα για το σύστημα τολουόλιο/νιτροβενζόλιο σε θερμοκρασία 373,12 K.....64
- Διάγραμμα 6 : Σύγκριση της πρόβλεψης ισορροπίας φάσεων υγρού-αερίου των μοντέλων UNIFAC, COSMO – RS και COSMO – SAC (TTPL) με πειραματικά δεδομένα για το σύστημα αιθανόλη/βενζόλιο σε πίεση 53,32 kpa.....64
- Διάγραμμα 7 : Σύγκριση της πρόβλεψης ισορροπίας φάσεων υγρού-αερίου των μοντέλων UNIFAC, COSMO – RS και COSMO – SAC (TTPL) με πειραματικά δεδομένα για το σύστημα ακετόνη/διεθυλαιθέρας σε θερμοκρασία 303,13 K.....66
- Διάγραμμα 8 : Σύγκριση της πρόβλεψης ισορροπίας φάσεων υγρού-αερίου των μοντέλων UNIFAC, COSMO – RS και COSMO – SAC (TTPL) με πειραματικά δεδομένα για το σύστημα 2-Προπανολη/1,4-Διοξανη σε πίεση 101,32 kpa.....67
- Διάγραμμα 9 : Σύγκριση της πρόβλεψης ισορροπίας φάσεων υγρού-αερίου των μοντέλων UNIFAC, COSMO – RS και COSMO – SAC (TTPL) με πειραματικά δεδομένα για το σύστημα ακετόνη/χλωροφόρμιο σε θερμοκρασία 308,15 K.....67
- Διάγραμμα 10 : Σύγκριση της πρόβλεψης ισορροπίας φάσεων υγρού-αερίου των μοντέλων UNIFAC, COSMO – RS και COSMO – SAC (TTPL) με πειραματικά δεδομένα για το σύστημα αιθανόλη/2-προπανολη σε πίεση 101,32 kpa.....69

- Διάγραμμα 11 : Σύγκριση της πρόβλεψης ισορροπίας φάσεων υγρού-αερίου των μοντέλων UNIFAC, COSMO – RS και COSMO – SAC (TTPL) με πειραματικά δεδομένα για το σύστημα βρωμοβενζόλιο/κυκλοεξανόλη σε θερμοκρασία 383,12 K.....69
- Διάγραμμα 12 : Σύγκριση της πρόβλεψης ισορροπίας φάσεων υγρού-αερίου των μοντέλων UNIFAC, COSMO – RS και COSMO – SAC (TTPL) με πειραματικά δεδομένα για το σύστημα νερό/2-Προπανόλη σε πίεση 12,67 kPa.....70
- Διάγραμμα 13 : Σύγκριση της πρόβλεψης ισορροπίας φάσεων υγρού-αερίου των μοντέλων UNIFAC, COSMO – RS και COSMO – SAC (TTPL) με πειραματικά δεδομένα για το σύστημα φαινόλη/νερό σε θερμοκρασία 317,53 K.....71
- Διάγραμμα 14 : Σύγκριση της πρόβλεψης ισορροπίας φάσεων υγρού-αερίου των μοντέλων UNIFAC, COSMO – RS και COSMO – SAC (TTPL) με πειραματικά δεδομένα για το σύστημα μεθανόλη/κυκλοεξάνιο σε θερμοκρασία 318,13 K.....72
- Διάγραμμα 15 : Σύγκριση της πρόβλεψης ισορροπίας φάσεων υγρού-αερίου των μοντέλων UNIFAC, COSMO – RS και COSMO – SAC (TTPL) με πειραματικά δεδομένα για το σύστημα τετραχλωράνθρακας/οξικό οξύ σε θερμοκρασία 293,2 K.....73
- Διάγραμμα 16 : Σύγκριση της πρόβλεψης ισορροπίας φάσεων υγρού-αερίου των μοντέλων UNIFAC, COSMO – RS και COSMO – SAC (TTPL) με πειραματικά δεδομένα για το σύστημα βενζόλιο/κυκλοεξάνιο/2-προπανόλη σε θερμοκρασία 342,15 K.....75
- Διάγραμμα 17 : Σύγκριση της πρόβλεψης ισορροπίας φάσεων υγρού-αερίου των μοντέλων UNIFAC, COSMO – RS και COSMO – SAC (TTPL) με πειραματικά δεδομένα για το σύστημα πεντάνιο/μεθανόλη/ακετόνη σε θερμοκρασία 372,7 K.....75
- Διάγραμμα 18 : P-x-y διάγραμμα με τις διαφορετικές διαμορφώσεις της αιθανόλης για το σύστημα αιθανόλη/ακετονιτρίλιο σε θερμοκρασία 313,14 K.....77
- Διάγραμμα 19 : P-x-y διάγραμμα με τις διαφορετικές διαμορφώσεις της τριεθυλαμίνης για το σύστημα αιθανόλη/τριεθυλαμίνη σε θερμοκρασία 307,99 K.....79
- Διάγραμμα 20 : Σύγκριση της πρόβλεψης ισορροπίας φάσεων υγρού-αερίου των μοντέλων UNIFAC, COSMO – RS, COSMO – SAC (TTPL), UMR /COSMO και UMR – PR – UNIFAC με πειραματικά δεδομένα για το σύστημα ακετόνη(1)/μεθανόλη σε θερμοκρασία 328,15 K.....88
- Διάγραμμα 21 : Σύγκριση της πρόβλεψης ισορροπίας φάσεων υγρού-αερίου των μοντέλων UNIFAC, COSMO – RS, COSMO – SAC (TTPL), UMR/COSMO και UMR – UNIFAC με πειραματικά δεδομένα για το σύστημα μεθανόλη(1)/βενζόλιο σε θερμοκρασία 318,15 K.....89

Διάγραμμα 22 : Σύγκριση της πρόβλεψης ισορροπίας φάσεων υγρού-αερίου των μοντέλων UMR/COSMO και UMR – PR – UNIFAC με πειραματικά δεδομένα για το σύστημα μεθανόλη(1)/βενζόλιο σε διάφορες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης.....92

Διάγραμμα 23 : Σύγκριση της πρόβλεψης ισορροπίας φάσεων υγρού-αερίου των μοντέλων UMR/COSMO και UMR – PR – UNIFAC με πειραματικά δεδομένα για το σύστημα μεθανόλη(1)/νερό σε διάφορες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης.....93

Λίστα εικόνων

- Εικόνα 1 : Οι πάνω εικόνες αναπαριστούν μια σχηματική απεικόνιση κοιλοτήτων με τη μέθοδο Connolly και τον αλγόριθμο GEPOLE και η κάτω τις περιοχές smooth solvent – excluding surface (SES) και solvent – accessible surface (SAS).....19
- Εικόνα 2 : Σχηματική απεικόνιση του συνόλου των μορίων με τις κοιλότητες Cosmo. Οι γκρι γραμμές αναπαριστούν το λεπτό φιλμ του υπεραγωγού.....23
- Εικόνα 3 : Σχηματική απεικόνιση των πλαγιογωνιακών αναπαραστάσεων και των προβολών κατά Newman της διαβαθμισμένης και εκλειπτικής διαμόρφωσης του αιθανίου.....25
- Εικόνα 4 : Σχηματική απεικόνιση των trans και gauche διαμορφώσεων του βουτανίου.....25
- Εικόνα 5 : σ-Profiles των δυο διαμορφώσεων της αιθανόλης.....78
- Εικόνα 6 : σ-Profiles των διαμορφώσεων της τριεθυλαμίνης.....80

Εισαγωγή

Η εκτίμηση της ισορροπίας φάσεων σε χαμηλές και υψηλές πιέσεις αποτελεί κρίσιμο σημείο για το σχεδιασμό πλήθους διεργασιών που στηρίζονται στη σωστή εκτίμηση της όπως διεργασίες απόσταξης, εκχύλισης και απορρόφησης αερίων. Επομένως, η κατά το δυνατόν καλύτερη προσέγγιση της ισορροπίας φάσεων είναι καθοριστική για το σχεδιασμό και τη λειτουργία μονάδων που αφορούν τις παραπάνω διεργασίες.

Για την εκτίμηση της ισορροπίας φάσεων σε χαμηλές πιέσεις έχουν εφαρμοστεί με μεγάλη επιτυχία τα μοντέλα συντελεστή ενεργότητας τα οποία μπορούν να προβλέψουν την ισορροπία φάσεων πολικών και όχι μόνο μειγμάτων (π.χ ακετόνη/μεθανόλη) λαμβάνοντας υπόψιν τις διαμοριακές δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ των συστατικών μείγματος. Στα πρώτα πέντε κεφάλαια μελετώνται διεξοδικά τα μοντέλα συντελεστή ενεργότητας UNIFAC, COSMO – RS (Conductor like Screening MOdel for Real Solvents) και COSMO – SAC (TTPL), που αποτελεί τροποποίηση του μοντέλου COSMO – SAC (Conductor like Screening MOdel Segment Activity Coefficient), ενώ επιχειρείται μια σύγκριση των τριών αυτών μοντέλων όσον αφορά την επίδοση τους στη πρόβλεψη της ισορροπίας φάσεων ατμού – υγρού σε χαμηλές πιέσεις.

Ωστόσο, τα μοντέλα συντελεστή ενεργότητας δεν μπορούν να προβλέψουν με επιτυχία την ισορροπία φάσεων πολικών μειγμάτων σε υψηλές πιέσεις. Για το σκοπό αυτό γίνεται επέκταση των μοντέλων συντελεστή ενεργότητας σε υψηλές πιέσεις μέσω των προηγμένων κανόνων ανάμειξης UMR (Universal Mixing Rules) με τη χρήση κυβικών καταστατικών εξισώσεων και τα νέα μοντέλα που προκύπτουν ονομάζονται EoS/G^E. Στα κεφάλαια 6 – 8 περιγράφονται αναλυτικά τα παραπάνω μοντέλα ενώ επιχειρείται μια σύγκριση των μοντέλων UMR-PR-UNIFAC και UMR/COSMO όσον αφορά την επίδοση τους στη πρόβλεψη της ισορροπίας φάσεων ατμού – υγρού σε υψηλές πιέσεις.

Κεφάλαιο 1^ο : Ισορροπία φάσεων σε χαμηλές πιέσεις

1.1 Βασικές αρχές ισορροπίας φάσεων

Για την ύπαρξη θερμοδυναμικής ισορροπίας μεταξύ της αέριας και της υγρής φάσης θα πρέπει οι τάσεις διαφυγής των συστατικών ενός μείγματος να είναι ίσες :

$$\hat{f}_i^l = \hat{f}_i^v \quad (1.1.1)$$

όπου, \hat{f}_i^l η τάση διαφυγής του συστατικού i του μείγματος στην υγρή φάση και \hat{f}_i^v η τάση διαφυγής στην αέρια φάση.

Η τάση διαφυγής του συστατικού i στην αέρια φάση δίνεται από τη σχέση :

$$\hat{f}_i^v = y_i \hat{\phi}_i P \quad (1.1.2)$$

όπου, P η συνολική πίεση του μείγματος, $\hat{\phi}_i$ ο συντελεστής τάσης διαφυγής του συστατικού i στο μείγμα και y_i , το γραμμομοριακό κλάσμα του συστατικού i στην αέρια φάση.

Η τάση διαφυγής του συστατικού i στην υγρή φάση εκφράζεται μέσω της τάσης διαφυγής πρότυπης κατάστασης ως :

$$\hat{f}_i^l = x_i \gamma_i f_i^o = x_i \gamma_i P_i^s \varphi_i^s \exp\left(\frac{V_i(P - P_i^s)}{RT}\right) \quad (1.1.3)$$

όπου, γ_i ο συντελεστής ενεργότητας του i συστατικού, P_i^s η τάση ατμών του καθαρού συστατικού i στη θερμοκρασία, T , του συστήματος, φ_i^s ο συντελεστής τάσης διαφυγής του κορεσμένου καθαρού υγρού i στη θερμοκρασία T του συστήματος και τέλος ο όρος $\exp\left(\frac{V_i(P - P_i^s)}{RT}\right)$ απεικονίζει την επίδραση Poynting.

Για τον υπολογισμό του συντελεστή ενεργότητας συνδυάζονται οι σχέσεις (1.1.1), (1.1.2) και (1.1.3) και προκύπτει η ακόλουθη σχέση :

$$\gamma_i = \frac{y_i \hat{\phi}_i P}{x_i P_i^s \varphi_i^s \exp\left(\frac{V_i(P - P_i^s)}{RT}\right)} \quad (1.1.4)$$

Για περιπτώσεις όπου η πίεση του συστήματος δεν ξεπερνά τα 5 bar μπορεί να θεωρηθεί ότι η ατμώδης φάση συμπεριφέρεται ιδανικά. Σε μια τέτοια περίπτωση η επίδραση Poynting καθώς επίσης και ο συντελεστής τάσης διαφυγής των συστατικών στο μείγμα, $\hat{\phi}_i$, όπως και ο συντελεστής τάσης διαφυγής του κορεσμένου καθαρού υγρού i στη θερμοκρασία T του συστήματος, φ_i^s , μπορούν να αγνοηθούν.

Έτσι η σχέση (1.1.4), απλοποιείται στη :

$$\gamma_i = \frac{y_i P}{x_i P_i^S} \quad (1.1.5)$$

1.2 Υπολογισμός συντελεστών τάσης διαφυγής σε χαμηλές πιέσεις

Για τις περιπτώσεις χαμηλών πιέσεων το φ_i^S μπορεί να υπολογιστεί με ικανοποιητική ακρίβεια από την αποκομμένη μετά το B εξίσωση Virial :

$$\ln \varphi_i^S = \frac{B_{ii} P_i^S}{RT} \quad (1.2.1)$$

όπου, φ_i^S ο συντελεστής τάσης διαφυγής του κορεσμένου καθαρού υγρού i στη θερμοκρασία, T , του συστήματος, B_{ii} ο δεύτερος συντελεστής Virial για το καθαρό συστατικό i και P_i^S η τάση ατμών του καθαρού συστατικού i στη θερμοκρασία T του συστήματος.

Ο Tsonopoulos [2], για τον υπολογισμό του συντελεστή B για το καθαρό συστατικό πρότεινε την ακόλουθη έκφραση τύπου Pitzer για μη πολικές ενώσεις :

$$\frac{BP_c}{RT_c} = f^{(0)} + \omega f^{(1)} \quad (1.2.2)$$

όπου

$$f^{(0)} = 0,1445 - \frac{0,33}{T_r} - \frac{0,1385}{T_r^2} - \frac{0,0121}{T_r^3} - \frac{0,000607}{T_r^8} \quad (1.2.3)$$

$$f^{(1)} = 0,0637 + \frac{0,331}{T_r^2} - \frac{0,423}{T_r^3} - \frac{0,08}{T_r^8} \quad (1.2.4)$$

όπου, ω ο ακεντρικός παράγοντας και T_r η ανηγμένη θερμοκρασία με $T_r = \frac{T}{T_c}$, όπου T_c η κρίσιμη θερμοκρασία του εκάστοτε συστατικού.

Για περιπτώσεις πολικών ενώσεων πρότεινε τη σχέση :

$$\frac{BP_c}{RT_c} = f^{(0)} + \omega f^{(1)} + f^{(2)} \quad (1.2.5)$$

όπου

$$f^{(2)} = \frac{a}{T_r^6} - \frac{b}{T_r^8} \quad (1.2.6)$$

όπου, a και b σταθερές.

Για το συντελεστή τάσης διαφυγής του συστατικού i στο μείγμα $\hat{\varphi}_i$ ισχύει η σχέση

$$\ln \hat{\varphi}_i = (2 \sum y_j B_{ij} - B) \frac{P}{RT} \quad (1.2.7)$$

όπου

$$B = \sum \sum y_i y_j B_{ij} \quad (1.2.8)$$

και B_{ij} υπολογίζεται από τη σχέση (1.2.2) και (1.2.5) χρησιμοποιώντας τους ακόλουθους κανόνες για το ζεύγος i-j :

$$T_{c_{ij}} = \sqrt{(T_{c_i} * T_{c_j})} \quad (1.2.9)$$

$$\omega_{ij} = \frac{\omega_i + \omega_j}{2} \quad (1.2.10)$$

$$z_{c_{ij}} = \frac{z_{c_i} + z_{c_j}}{2} \quad (1.2.11)$$

$$P_{c_{ij}} = \frac{z_{c_{ij}} R T_{c_{ij}}}{V_{c_{ij}}} \quad (1.2.12)$$

$$V_{c_{ij}} = \left(\frac{V_{c_i}^{\frac{1}{3}} + V_{c_j}^{\frac{1}{3}}}{2} \right)^3 . \quad (1.2.13)$$

όπου, T_{c_i} και T_{c_j} οι κρίσιμες θερμοκρασίες των συστατικών i και j του μείγματος, ω_i και ω_j οι ακεντρικοί παράγοντες των συστατικών i και j του μείγματος, z_{c_i} και z_{c_j} οι κρίσιμοι συντελεστές συμπίεστότητας των συστατικών i και j του μείγματος και V_{c_i} , V_{c_j} οι κρίσιμοι όγκοι των συστατικών i και j του μείγματος.

Για τη περίπτωση ενός δυαδικού μείγματος από την εφαρμογή της εξίσωσης (1.2.8) προκύπτει ότι $B = y_1^2 B_{11} + y_2^2 B_{22} + 2y_1 y_2 B_{12}$.

Μια άλλη έκφραση που χρησιμοποιείται για την εύρεση των συντελεστών τάσης διαφυγής σε περίπτωση όπου ένα μείγμα περιέχει οξέα είναι αυτή των J.G. Hayden και J.P. O'Connell^[3], οι οποίοι πρότειναν την εξής σχέση για τον υπολογισμό του συντελεστή B της Virial :

$$B_{total} = B_{free} + B_{metastable} + B_{bound} + B_{chem} \quad (1.2.14)$$

όπου, ο όρος B_{free} αναπαριστά τον όγκο των μορίων, οι όροι $B_{metastable}$, B_{bound} αφορούν την ενέργεια που πηγάζει από περισσότερο ή λιγότερο ισχυρές δυνάμεις ενός ζεύγους μορίων και ο όρος B_{chem} αφορά τις συσχετιζόμενες ενώσεις. Οι συσχετίσεις αυτές μπορεί να είναι πολύ ισχυρές έτσι ώστε ένα τέτοιο ζεύγος συσχετιζόμενων μορίων να φαίνεται σαν ένα καινούργιο συστατικό στο μείγμα.

Ο όρος $B_{metastable} + B_{bound}$ μπορεί να υπολογιστεί σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας και της ελαττωμένης διπολικής ροπής ως :

$$B_{metastable} + B_{bound} = b_o A \exp\left(\frac{\Delta H}{\varepsilon}\right) \quad (1.2.15)$$

όπου :

$$b_o = \frac{2\pi}{3} N_o \sigma^3 \quad (1.2.16)$$

όπου, N_o ο αριθμός Avogadro, $6,0225 \cdot 10^{23}$ μόρια/mol, b_o ο ισοδύναμος όγκος των μορίων σε $cm^3/gmol$ και σ παράμετρος που αφορά το μέγεθος των μορίων σε Angstrom.

$$\Delta H = 1,99 + 0,2\mu^* \quad (1.2.17)$$

όπου, ΔH η ενθαλπία σχηματισμού του φυσικών δεσμών ανάμεσα σε δυο μόρια και μ^* η ελαττωμένη διπολική ροπή.

$$A = -0,3 - 0,05\mu^* \quad (1.2.18)$$

$$\mu^* = \frac{\mu^2}{\varepsilon\sigma^3} \quad (1.2.19)$$

όπου, A παράμετρος, μ η διπολική ροπή σε Debye και ε ενεργειακή παράμετρος σε $ergs/\mu\acute{o}ριο$.

Σχετικά με τη παράμετρο σ αυτή μπορεί να υπολογιστεί για καθαρά μη πολικά συστατικά, για καθαρά πολικά, για ζεύγη πολικών/πολικών, μη πολικών/μη πολικών και για ζεύγη πολικών/μη πολικών συστατικών ως εξής :

Για τα καθαρά μη πολικά συστατικά η παράμετρος σ υπολογίζεται από την εξίσωση :

$$\sigma = (2,44 - \omega') \left(\frac{T_c}{P_c}\right)^{1/3} \quad (1.2.20)$$

όπου, T_c , P_c η κρίσιμη θερμοκρασία σε K και η κρίσιμη πίεση σε atm αντίστοιχα και :

$$\omega' = 0,006R' + 0,02087R'^2 - 0,00136R'^3 \quad (1.2.21)$$

όπου, R' η μέση ακτίνα περιστροφής σε Angstrom

Για τα καθαρά πολικά συστατικά η παράμετρος σ υπολογίζεται από την εξίσωση :

$$\sigma^3 = \sigma'^3 \left(\frac{1+3\xi}{n-6}\right) \quad (1.2.22)$$

όπου, ξ η επίδραση πολικότητας του καθαρού πολικού συστατικού και σ' παράμετρος που αφορά το μέγεθος των μορίων των καθαρών πολικών συστατικών και υπολογίζεται από την εξίσωση (1.2.20).

Η παράμετρος ξ μπορεί να υπολογιστεί από τη εξίσωση :

$$\xi = \frac{k\mu^4}{5,723 \cdot 10^{-8} C \varepsilon' \sigma'^6 T_c} \quad (1.2.23)$$

όπου

$$\frac{\varepsilon'}{kT_c} = 0,748 + 0,91\omega' - \frac{0,4\eta}{2+20\omega'} \quad (1.2.24)$$

$$n = 16 + 400\omega' \quad (1.2.25)$$

$$C = 2,882 - \frac{1,882\omega'}{0,03+\omega'} \quad (1.2.26)$$

όπου, k η σταθερά του Boltzmann ίση με $1,3805 \cdot 10^{-16} \frac{\text{ergs}}{\text{μόριο} \cdot K}$.

Για ένα μείγμα που περιέχει μόνο ανόμοια πολικά ή μη πολικά συστατικά η παράμετρος σ βρίσκεται από τη σχέση :

$$\sigma_{ij} = (\sigma_i \sigma_j)^2 \quad (1.2.27)$$

ενώ για ένα μείγμα που περιέχει ανόμοια πολικά και μη πολικά συστατικά η παράμετρος σ υπολογίζεται από τη σχέση :

$$(\sigma_{ij}^{np})^3 = \sigma_{ij}^3 \frac{1-3\xi^{np}}{n-6} \quad (1.2.28)$$

όπου

$$\xi^{np} = \frac{\mu_i^2 \varepsilon_j^{2/3} \sigma_j^4}{\varepsilon_{ij} \sigma_{ij}^6} \quad (1.2.29)$$

όπου, ε_{ij} και ε_j ενεργειακές παράμετροι για μείγμα και καθαρό συστατικό αντίστοιχα που θα αναλυθούν στη συνέχεια.

Σχετικά με τη παράμετρο ε μπορεί και αυτή να υπολογιστεί για καθαρά μη πολικά συστατικά, για καθαρά πολικά, για ζεύγη πολικών/πολικών, μη πολικών/μη πολικών και για ζεύγη πολικών/μη πολικών συστατικών ως εξής :

Για τα καθαρά μη πολικά συστατικά η παράμετρος ε υπολογίζεται από την εξίσωση :

$$\frac{\varepsilon}{kT_c} = 0,748 + 0,91\omega' \quad (1.2.30)$$

Για τα καθαρά πολικά συστατικά η παράμετρος ε υπολογίζεται από την εξίσωση :

$$\varepsilon = \varepsilon' \left[\left(1 - \left(\frac{n}{n-6} \right) \xi \right) \left(1 - \left(\frac{n}{n-6} + 1 \right) \frac{\xi}{2} \right) \right] \quad (1.2.31)$$

όπου, το ξ υπολογίζεται από την εξίσωση (1.2.23), το ε' από την (1.2.24) και το n από την (1.2.25).

Για ένα μείγμα που περιέχει μόνο πολικά ή μόνο μη πολικά συστατικά η παράμετρος ε βρίσκεται από τη σχέση :

$$\varepsilon_{ij} = 0,7((\varepsilon_i \varepsilon_j)^{\frac{1}{2}} + 0,6(\frac{1}{\varepsilon_i} + \frac{1}{\varepsilon_j})) \quad (1.2.32)$$

ενώ για ένα μείγμα που περιέχει πολικά και μη πολικά συστατικά η παράμετρος ε υπολογίζεται από τη σχέση :

$$(\varepsilon_{ij}^{np})^3 = \varepsilon_{ij} [1 + \frac{(\xi^{np})n}{n-6}] \quad (1.2.33)$$

Ο συντελεστής B_{free} αποτελείται από τους όρους $B_{free-nonpolar}$ και $B_{free-polar}$, που αφορούν τις επιδράσεις των μη πολικών και πολικών συστατικών αντίστοιχα. Ο συντελεστής $B_{free-nonpolar}$ μπορεί να υπολογιστεί ως εξής :

$$B_{free-nonpolar} = b_o(0,94 - 1,47 \frac{1}{T^{*1}} - 0,85 \frac{1}{T^{*2}} + 1,015 \frac{1}{T^{*3}}) \quad (1.2.34)$$

όπου

$$\frac{1}{T^{*i}} = \frac{\varepsilon}{kT} - 1,6\omega' \quad (1.2.35)$$

όπου, το ε στη περίπτωση πολικού συστατικού υπολογίζεται από τη σχέση (1.2.31), ενώ στη περίπτωση μη πολικού από τη σχέση (1.2.30).

Ο συντελεστής B_{free} υπολογίζεται από τη σχέση :

$$B_{free} = B_{free-nonpolar} - b_o \mu^{*'}(0,75 - 3 \frac{1}{T^{*1}} + 2,1 \frac{1}{T^{*2}} + 2,1 \frac{1}{T^{*3}}) \quad (1.2.36)$$

όπου

$$\mu^{*'} = \mu^* - 0,25, \quad \mu^* \geq 0,25$$

$$\mu^{*'} = 0, \quad \mu^* \geq 0,04$$

$$\mu^{*'} = \mu^*, \quad \mu^* \geq 0$$

όπου, το μ^* βρίσκεται από την εξίσωση (1.2.19) χρησιμοποιώντας ως τιμές των παραμέτρων σ και ε αυτές που βρέθηκαν στις εξισώσεις (1.2.22) και (1.2.30) αντίστοιχα για καθαρά πολικά συστατικά, τις σχέσεις $\mu_{ij}^* = \frac{\mu_i \mu_j}{\varepsilon_{ij} \sigma_{ij}^3}$ και (1.2.32) για συστήματα μόνο πολικών ή μη πολικών συστατικών ή

(1.2.33) για μείγμα των δύο. Τα παραπάνω ισχύουν και για τις εξισώσεις (1.2.15), (1.2.16), (1.2.17) και

(1.2.18). Τέλος, να σημειωθεί ότι για περιπτώσεις μειγμάτων ο ακεντρικός παράγοντας υπολογίζεται από τη σχέση $\omega'_{ij} = 0,5(\omega'_i + \omega'_j)$.

Ο όρος B_{chem} που αφορά τις συσχετιζόμενες ενώσεις υπολογίζεται από τη σχέση :

$$B_{chem} = b_o \exp \left[\eta \left(\frac{650}{\varepsilon/k+300} - 4,27 \right) \right] \left[1 - \exp \left(\frac{1500\eta}{T} \right) \right] \quad (1.2.37)$$

όπου, η παράμετρος και ε η ενεργειακή παράμετρος που υπολογίζεται όπως περιγράφηκε παραπάνω.

Για τη περίπτωση οργανικών οξέων η εξίσωση (1.2.37) δίνει καλύτερα αποτελέσματα όταν $\eta = 4,5$

και ο όρος $\frac{650}{\varepsilon/k+300}$ αντικατασταθεί από τον όρο $\frac{42800}{\varepsilon/k+22400}$.

Για τη περίπτωση συσχετιζόμενων ενώσεων ορίζονται οι νέες ‘πραγματικές’ συγκεντρώσεις των συστατικών που σχηματίζονται από τις συσχετιζόμενες ενώσεις ως εξής :

$$Z_A = \frac{\sqrt{1+4K_t y_A(2-y_A)}-1}{2K_t(2-y_A)} \quad (1.2.38)$$

για μια συσχετιζόμενη ένωση A στο μείγμα και :

$$Z_B = y_B \frac{1+4K_t(2-y_A)-\sqrt{1+4K_t y_A(2-y_A)}}{2K_t(2-y_A)^2} \quad (1.2.39)$$

για μία μη συσχετιζόμενη ένωση B, όπου y_A , y_B οι συστάσεις των A και B στην αέρια φάση και K_t δίνεται από τη σχέση :

$$K_t = K * P * \exp \frac{B_{free}P}{RT} \quad (1.2.40)$$

όπου, B_{free} υπολογίζεται από την εξίσωση (1.2.36) και K η σταθερά ισορροπίας που υπολογίζεται από τη σχέση :

$$K = - \frac{B_{metastable} + B_{bound} + B_{chem}}{RT} \quad (1.2.41)$$

όπου K σε atm.

Τέλος, ο συντελεστής τάσης διαφυγής για ένα συστατικό i υπολογίζεται από τη σχέση :

$$\varphi_i = \frac{Z_i}{y_i} * \exp \frac{B_{i,free}P}{RT} \quad (1.2.42)$$

Βιβλιογραφία

- [1] Δ.Π. Τασσιός, Εφαρμοσμένη Θερμοδυναμική Χημικής Μηχανικής, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα, 2001
- [2] Tsonopoulos, C. (1974). An empirical correlation of second virial coefficients. *AIChE Journal*, 20(2), 263-272.
- [3] Hayden, J. G., & O'Connell, J. P. (1975). A Generalized Method for Predicting Second Virial Coefficients. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 14(3), 209-216.

Κεφάλαιο 2^ο : Το μοντέλο πρόβλεψης UNIFAC

2.1 Η μέθοδος της συνεισφοράς ομάδων

Η μέθοδος αυτή βασίζεται στη θεώρηση των υγρών μειγμάτων όχι σαν ένα διάλυμα μορίων αλλά σαν ένα διάλυμα ομάδων (solution of groups method) έχοντας ως βασικό πλεονέκτημα το γεγονός ότι ο αριθμός των ομάδων αυτών είναι πολύ μικρότερος από τον αριθμό όλων των πιθανών μορίων. Έτσι, για παράδειγμα προσδιορίζοντας τις παραμέτρους αλληλεπίδρασης για τις ομάδες που απαρτίζουν αλκοόλες και αλκάνια, δηλαδή ομάδες CH₂ και OH και προσαρμόζοντας τες σε έναν αριθμό πειραματικών δεδομένων VLE, μπορούν στη συνέχεια αυτές να χρησιμοποιηθούν για την πρόβλεψη της ισορροπίας φάσεων συστημάτων που περιέχουν αυτές τις ομάδες. Για αυτό και τα μοντέλα που χρησιμοποιούν αυτή τη μέθοδο χαρακτηρίζονται ως μοντέλα πρόβλεψης. Αρκετά μοντέλα συνεισφοράς ομάδων έχουν προταθεί στη βιβλιογραφία (Pierotti et al., 1959, Derr and Deal, 1969). Το κυριότερο και πιο δημοφιλές μοντέλο αυτής της κατηγορίας, το οποίο θα αναλυθεί στη συνέχεια, είναι το μοντέλο πρόβλεψης UNIFAC που προτάθηκε αρχικά από τους Fredenslund et al. το 1975 [2].

2.2 Το μοντέλο πρόβλεψης UNIFAC

Πριν από τη εξαγωγή της έκφρασης του συντελεστή ενεργότητας κρίνεται σκόπιμο να γίνει αναφορά στις ιδιότητες περισσειας και αυτό διότι ο φυσικός λογάριθμος του συντελεστή ενεργότητας είναι μερική γραμμομοριακή ιδιότητα της περισσειας ελεύθερης ενέργειας Gibbs. Ως ιδιότητα περισσειας αναφέρεται η διαφορά μεταξύ της ιδιότητας M ενός μείγματος σε δεδομένη πίεση, θερμοκρασία και σύσταση, και της τιμής της M(id) σε ένα ιδανικό μείγμα στις ίδιες συνθήκες. Έτσι στη περίπτωση της ελεύθερης ενέργειας Gibbs ισχύει ότι :

$$\bar{G}_i^E = \bar{G}_i - \bar{G}_{i,id} \quad (2.2.1)$$

όπου :

$$\bar{G}_i = \left(\frac{\partial NG}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_j} \quad (2.2.2)$$

η μερική μολαρική ενέργεια Gibbs του συστατικού i στο μείγμα και $\bar{G}_{i,id}$ η αντίστοιχη ενέργεια Gibbs του συστατικού i στο ιδανικό διάλυμα.

Μια άλλη έκφραση σχετικά με τη περισσεια ελεύθερης ενέργειας Gibbs που αφορά το συστατικό i του μείγματος είναι η παρακάτω :

$$\bar{G}_i^E = RT \ln \gamma_i \quad (2.2.3)$$

η οποία σε ένα πολυσυστατικό μείγμα μετατρέπεται στην :

$$G^E = \sum x_i \bar{G}_i^E = RT \sum x_i \ln \gamma_i \quad (2.2.4)$$

Με εισαγωγή της σχέσης (2.2.4) στην (2.2.2) και ολοκλήρωση της προκύπτει η παρακάτω σχέση για το συντελεστή ενεργότητας :

$$\ln \gamma_i = \left(\frac{\partial NG^E}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_j} \quad (2.2.5)$$

Έτσι τα μοντέλα συντελεστή ενεργότητας λέγονται και G^E μοντέλα.

Για την εξαγωγή του συντελεστή ενεργότητας οι Derr and Deal ^[14] προτείνουν το διαχωρισμό του συντελεστή ενεργότητας σε δυο μέρη : ένα το οποίο αφορά τη συνεισφορά των ομάδων εξαιτίας της διαφοράς στο σχήμα και το μέγεθος τους και λέγεται συνδυαστικό μέρος (combinatorial) και ένα το οποίο αφορά τη συνεισφορά των ομάδων εξαιτίας των ενεργειακών αλληλεπιδράσεων και ονομάζεται υπολειμματικό μέρος (residual). Ως εκ τούτου ισχύει ότι :

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (2.2.6)$$

και

$$\frac{G^E}{RT} = \left(\frac{G^E}{RT} \right)^C + \left(\frac{G^E}{RT} \right)^R \quad (2.2.7)$$

Όσον αφορά το συνδυαστικό μέρος οι Flory ^[10] (1941) και Huggins ^{[11], [12]} (1941,1942) αξιοποιώντας μεθόδους στατιστικής θερμοδυναμικής προτείνουν το συνδυαστικό μέρος της εξίσωσης (2.2.7) να εκφράζεται από τη σχέση :

$$\left(\frac{G^E}{RT} \right)^C = \sum x_i \frac{\Phi_i}{x_i} \quad (2.2.8)$$

όπου, $\Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j}$ το κλάσμα του όγκου που καταλαμβάνει το συστατικό i σε σχέση με τον όγκο των υπολοίπων μορίων με $r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k$, όπου R_k παράμετρος που αφορά τον όγκο της εκάστοτε ομάδας. Ο παραπάνω όρος αποτυπώνει τις αποκλίσεις του μείγματος από την ιδανικότητα , οι οποίες είναι εντροπικής προέλευσης.

Οι Stavermann – Guggenheim ^[13] (1950) προσέθεσαν στην εξίσωση (2.2.8) τον όρο $\frac{z}{2} \sum x_i q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i}$ που αφορά τις διαφορές στις επιφάνειες των μορίων των διαφορετικών συστατικών του μείγματος. Έτσι το συνδυαστικό μέρος καταλήγει στη σχέση :

$$\left(\frac{G^E}{RT} \right)^C = \sum x_i \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum x_i q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} \quad (2.2.9)$$

όπου, $\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j}$, το κλάσμα της επιφάνειας που καταλαμβάνει το συστατικό i σε σχέση με την επιφάνεια των υπολοίπων μορίων με $q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k$, όπου $v_k^{(i)}$ ο αριθμός των ομάδων του είδους $k = 1, 2 \dots N$ που περιέχονται σε ένα μόριο του συστατικού i και Q_k παράμετρος που αφορά την επιφάνεια της εκάστοτε ομάδας.

Με εισαγωγή της σχέσης (2.2.9) στη σχέση (2.2.5) και παραγωγή της προκύπτει η έκφραση για το συνδυαστικό μέρος του συντελεστή ενεργότητας :

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (2.2.10)$$

όπου, $l_i = 5(r_i - q_i) - (r_i - 1)$ και x_i, x_j τα γραμμομοριακά κλάσματα των συστατικών i και j αντίστοιχα και z ο αριθμός σύνταξης (coordination number) που για το μοντέλο της UNIFAC είναι ίσος με 10.

Η σχέση αυτή χρησιμοποιήθηκε αρχικά από τους Denis S. Abrams και John M. Prausnitz ^[5] το 1975 για την ανάπτυξη του μοντέλου UNIQUAC. Συνδυάζοντας το συνδυαστικό όρο της UNIQUAC με τον υπολειμματικό που πηγάζει από τη θεωρία της συνεισφοράς των ομάδων οι Fredenslund et al. το 1975 ^[2] εισήγαγαν το μοντέλο UNIFAC.

Όσον αφορά το υπολειμματικό μέρος, αυτό δίνεται από τη σχέση :

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k (\text{all groups}) v_k^{(i)} [\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}] \quad (2.2.11)$$

όπου, Γ_k είναι ο υπολειμματικός όρος του συντελεστή ενεργότητας της εκάστοτε ομάδας, k , και $\Gamma_k^{(i)}$ ο υπολειμματικός όρος του συντελεστή ενεργότητας της εκάστοτε ομάδας σε ένα διάλυμα αναφοράς όπου περιέχει μόνο μόρια του συστατικού i . Ο όρος $\ln \Gamma_k^{(i)}$ στην εξίσωση (2.2.11) είναι απαραίτητος προκειμένου ο συντελεστής ενεργότητας του συστατικού i να γίνεται μονάδα καθώς το x_i τείνει στο 1.

Οι όροι $\ln \Gamma_k, \ln \Gamma_k^{(i)}$ δίνονται από την εξίσωση :

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \left(\frac{\theta_m \Psi_{mk}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right) \right] \quad (2.2.12)$$

όπου, $\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n}$ αφορά το κλάσμα της επιφάνειας της ομάδας m με το άθροισμα να αφορά όλες τις διαφορετικές ομάδες και X_m το γραμμομοριακό κλάσμα της ομάδας m στο μείγμα.

Η παράμετρος αλληλεπίδρασης μεταξύ των διαφορετικών ομάδων δίνεται από τη σχέση :

$$\Psi_{nm} = \exp\left(-\frac{\alpha_{mn}}{T}\right) \quad (2.2.13)$$

όπου, α_{mn} παράμετρος αλληλεπίδρασης μεταξύ των ομάδων, η οποία εκτιμάται με προσαρμογή σε πειραματικά δεδομένα ισορροπίας φάσεων ατμού - υγρού. Τιμές αυτών των παραμέτρων περιέχονται τόσο στην αρχική δημοσίευση των Fredenslund et al. [2] το 1975 όσο και σε άλλες μεταγενέστερες δημοσιεύσεις (Rasmussen and Fredenslund [6], 1982, Gmehling et al. [9], 2003). Στη παρούσα διπλωματική εργασία οι παράμετροι αντλήθηκαν από τη βάση δεδομένων του Aspen plus (v.8.8), pure32, για τα καθαρά συστατικά, η οποία βασίζεται στη βάση δεδομένων που αναπτύχθηκε από το American Institute of Chemical Engineers (AIChE) τον Μάιο του 2013.

2.3 Το τροποποιημένο μοντέλο UNIFAC (Lyngby)

Για την αντιμετώπιση ορισμένων από τα προβλήματα που εμφανίζει το μοντέλο που προταθηκε από τους Fredenslund et al. το 1975, οι Larsen et al. [7] το 1987 προτείνουν ένα τροποποιημένο μοντέλο με διαφορετικό συνδυαστικό μέρος και θερμοκρασιακή εξάρτηση των ενεργειακών παραμέτρων που αντανακλούν τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ομάδων.

Πιο συγκεκριμένα όπως ειπώθηκε στην ενότητα 2.2 το συνδυαστικό μέρος μπορεί να εκφραστεί με τη μορφή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs σύμφωνα με την εξίσωση (2.2.9) με το πρώτο όρο (Flory – Huggins term) να αφορά τις αποκλίσεις του μείγματος από την ιδανικότητα, οι οποίες είναι εντροπικής προέλευσης και ο δεύτερος (Stavermann – Guggenheim term) να αφορά τις αποκλίσεις του μείγματος από την ιδανικότητα που οφείλονται στις διαφορές των επιφανειών των μορίων των διαφορετικών συστατικών του μείγματος. Οι Larsen et al. διαπίστωσαν ότι η διόρθωση που έκαναν οι Stavermann – Guggenheim δεν είχε μεγάλη επίδραση στο συνδυαστικό όρο και τον αφαίρεσαν. Έτσι πλέον το νέο συνδυαστικό μέρος έχει τη μορφή :

$$\left(\frac{G^E}{RT}\right)^C = \sum x_i \ln\left(\frac{\omega_i}{x_i}\right)$$

ενώ για το συντελεστή ενεργότητας ισχύει ότι :

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\omega_i}{x_i} + 1 - \frac{\omega_i}{x_i}$$

με το κλάσμα του όγκου που καταλαμβάνει το συστατικό i σε σχέση με τον όγκο των υπολοίπων μορίων να δίνεται από τη σχέση $\omega_i = \frac{r_i^{2/3} x_i}{\sum_j r_j^{2/3} x_j}$. Το νέο αυτό συνδυαστικό μέρος, που ουσιαστικά

πρόκειται για μια τροποποίηση του όρου Flory – Huggins , δίνει πολύ καλύτερα αποτελέσματα ισορροπίας φάσεων σε συστήματα που περιέχουν αλκάνια, ειδικά όταν η διαφορά στο μέγεθος των συστατικών είναι μεγάλη. Όσον αφορά, τη θερμοκρασιακή εξάρτηση των ενεργειακών παραμέτρων που αντανακλούν τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ομάδων, οι παράμετροι δε δίνονται πλέον από τη σχέση (2.2.13) αλλά από τη σχέση :

$$\Psi_{nm} = \exp\left(-\frac{\alpha_{mn} + b_{mn}(T - T_0) + c_{mn}(T \ln \frac{T_0}{T} + T - T_0)}{T}\right)$$

όπου, $T_0 = 298,15$ K και α_{mn} , b_{mn} , c_{mn} προσαρμόσιμες σε πειραματικά δεδομένα παράμετροι. Τέλος, ο υπολειμματικός όρος παραμένει ίδιος όπως και στο αρχικό μοντέλο.

2.4 Το τροποποιημένο μοντέλο UNIFAC (Dortmund)

Δυο άλλα προβλήματα του αρχικού μοντέλου της UNIFAC και συγκεκριμένα την αποτυχία του μοντέλου να περιγράψει τους πειραματικούς συντελεστές ενεργότητας σε άπειρη αραιώση ιδίως σε περιπτώσεις συστημάτων που περιέχουν συστατικά με μεγάλες διαφορές στο μέγεθος καθώς και η αδυναμία του να προβλέψει τις ενθαλπίες ανάμιξης και κατά συνέπεια της θερμοκρασιακή εξάρτηση της περίσσειας ελεύθερης ενέργειας Gibbs οδήγησε τους Weidlich και Gmehling ^[8] σε μια ακόμη τροποποίηση της UNIFAC.

Πιο αναλυτικά , προτείνουν ο συνδυαστικός όρος να δίνεται από τη σχέση :

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

όπου, $z = 10$, $\varphi_i = \frac{r_i^{3/4}}{\sum_j r_j^{3/4} x_j}$ και $\theta_i = \frac{q_i}{\sum_j q_j x_j}$. Ο όρος $3/4$ ήταν αποτέλεσμα της βελτιστοποίησης των

συντελεστών ενεργότητας σε άπειρη αραιώση για διάφορα συστήματα αλκανίων, αλκανίων/αλκοολών και αλκοολών/αλκοολών. Όσον αφορά τη θερμοκρασιακή εξάρτηση των παραμέτρων αλληλεπίδρασης μεταξύ των διαφόρων ομάδων προτάθηκε μια σχέση παρόμοια με αυτή του μοντέλου UNIFAC - LYNGBY :

$$\Psi_{nm} = \exp\left(-\frac{\alpha_{mn} + b_{mn}T + c_{mn}T^2}{T}\right)$$

όπου, α_{mn} , b_{mn} , c_{mn} προσαρμόσιμες παράμετροι σε πειραματικά δεδομένα. Τέλος, και σε αυτό το τροποποιημένο μοντέλο ο υπολειμματικός όρος παραμένει ίδιος όπως και στο αρχικό μοντέλο.

Βιβλιογραφία

- [1] Δ.Π. Τασσιός, Εφαρμοσμένη Θερμοδυναμική Χημικής Μηχανικής, Αθήνα, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις ΕΜΠ, 2001
- [2] Fredenslund, A., Jones, R. L., & Prausnitz, J. M. (1975). Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. *AIChE Journal*, 21(6), 1086-1099.
- [3] Fredenslund, A. (1989). UNIFAC and related group-contribution models for phase equilibria. *Fluid Phase Equilibria*, 52, 135-150.
- [4] Jean Vidal, Thermodynamics – Applications in Chemical Engineering and the Petroleum Industry, Paris, Technip Editions, 1997
- [5] Abrams, D. S. & Prausnitz, J. M. (1975). Statistical Thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. *AIChE Journal*, 21(1), 116-128
- [6] Gmehling, J., Rasmussen, P., & Fredenslund, A. (1982). Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. Revision and extension. 2. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 21(1), 118-127.
- [7] Larsen, B. L., Rasmussen, P., & Fredenslund, A. (1987). A modified UNIFAC group-contribution model for prediction of phase equilibria and heats of mixing. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 26(11), 2274-2286.
- [8] Weidlich, U., & Gmehling, J. (1987). A modified UNIFAC model. 1. Prediction of VLE, h^E , and γ^{∞} . *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 26(7), 1372-1381.
- [9] Wittig, R., Lohmann, J., & Gmehling, J. (2003). Vapor–Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. 6. Revision and Extension. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42(1), 183-188.

- [10] Flory, P. J. (1941). Thermodynamics of High Polymer Solutions. *The Journal of Chemical Physics*, 9(8), 660-660.
- [11] Huggins, M. L. (1941). Solutions of Long Chain Compounds. *The Journal of Chemical Physics*, 9(5), 440-440.
- [12] Huggins, M. L. (1941). Solutions of Long Chain Compounds. *The Journal of Chemical Physics*, 9(5), 440-440.
- [13] Staverman, A. J. (1950). The entropy of high polymer solutions. Generalization of formulae. *Recueil Des Travaux Chimiques Des Pays-Bas*, 69(2), 163-174.
- [14] Derr, E.L. and Deal, C.H. (1969). *Int. Congr. on Distillation, Eur. Fed. Chem. Eng.*, Brighton, England, 3, 37-48

Κεφάλαιο 3^ο : Το μοντέλο πρόβλεψης COSMO – RS

3.1 Μοντέλα συνεχούς επιδιαλύτωσης

Στη κβαντική μηχανική, ένα μόριο M μπορεί να εκφραστεί ως ένα άθροισμα κυματοσυναρτήσεων Ψ των ηλεκτρονίων που το αποτελούν κάθε μια από τις οποίες βασίζεται στις συντεταγμένες του εκάστοτε ηλεκτρονίου. Από αυτή τη περιγραφή προκύπτει μια συνάρτηση κατανομής για κάθε ηλεκτρόνιο, η συνάρτηση πυκνότητας $\rho_M^e(r)$, που περιέχει σημαντικές πληροφορίες προερχόμενες από τις κυματοσυναρτήσεις. Ορίζεται επιπλέον ο χαμιλτονιανός τελεστής \hat{H} , ο οποίος περιλαμβάνει την κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων και τις αλληλεπιδράσεις των ηλεκτρονίων μεταξύ τους αλλά και με το πυρήνα. Στη γενική περίπτωση ο χαμιλτονιανός τελεστής γράφεται ως εξής ^[2] :

$$\widehat{H}^{tot}(r_M) = \widehat{H}^M(r_M) + \widehat{H}^{MS}(r_M) \quad (3.1.1)$$

όπου, $\widehat{H}^{MS}(r_M)$ αφορά τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ ενός μορίου M της διαλυμένης ουσίας με n μόρια διαλύτη και r_M οι συντεταγμένες που αφορούν τόσο τη θέση των ηλεκτρονίων όσο και του πυρήνα των ατόμων του μορίου M της διαλυμένης ουσίας. Ο όρος $\widehat{H}^{MS}(r_M)$ είναι συνάρτηση των συντεταγμένων των ηλεκτρονίων και του πυρήνα του κάθε μορίου M καθώς επίσης και της συνάρτησης κατανομής των μορίων του διαλύτη, g_s , που στα μοντέλα συνεχούς επιδιαλύτωσης αντιπροσωπεύει ένα γραμμικό ιστροπικό διηλεκτρικό μέσο το οποίο χαρακτηρίζεται από τη διηλεκτρική σταθερά ϵ του διαλύτη που εξαρτάται από τη θερμοκρασία ^[2] :

$$\widehat{H}^{MS}(r_M) = \widehat{H}^{MS}(q, Q, g_s) \quad (3.1.2)$$

Η σχετική εξίσωση Schrödinger μπορεί να γραφεί με τη μορφή :

$$\widehat{H}^M(r_M)\Psi(r_M) = E\Psi(r_M) \quad (3.1.3)$$

όπου όλες οι πληροφορίες σχετικά με την επίδραση του διαλύτη στο κάθε μόριο M της διαλυμένης ουσίας αντιπροσωπεύονται από την κυματοσυνάρτηση $\Psi(r_M)$ και E η ολική ενέργεια του συστήματος. Συνήθως η εξίσωση (3.1.3) γράφεται με όρους συνάρτησης πυκνότητας όπου στη περίπτωση ενός ηλεκτρονίου ισχύει ότι ^[2] :

$$\rho_M(r, Q) = \rho_{nuc1}(r, Q) + \rho_{el}(r, Q) \quad (3.1.4)$$

όπου, r η θέση που βρίσκεται το κάθε ένα ηλεκτρόνιο της διαλυμένης ουσίας $q = q_1 = q_2, \dots, q_N$ και $Q = Q_1 = Q_2, \dots, Q_N$ οι συντεταγμένες των πυρήνων των ατόμων των μορίων της διαλυμένης ουσίας, όπου $\rho_{nuc1}(r_M) = \sum_{\alpha} Z_{\alpha} \delta(r - Q_{\alpha})$ και $\rho_{el}(q_1, Q) = - \int |\Psi(q, Q)|^2 dq_2 \dots dq_N$. Το Z_{α} αναφέρεται στο φορτίο του πυρήνα με το δείκτη α να αφορά το σύνολο των πυρήνων. Εισάγοντας τη διηλεκτρική σταθερά ϵ στην εξίσωση (3.1.2), αυτή μπορεί να γραφεί ως ^[2] :

$$\widehat{H}^{MS} = \widehat{H}_{\sigma}^{MS}(q, Q, \rho_M, \varepsilon) = \sum_{\alpha} Z_{\alpha} \Phi_{\sigma}(Q_A) - \sum_i \Phi_{\sigma}(q_i) \quad (3.1.5)$$

με $\Phi_{\sigma}(Q_A)$ το ηλεκτροστατικό δυναμικό που αναπτύσσεται από το πυρήνα και $\Phi_{\sigma}(q_i)$ το ηλεκτροστατικό δυναμικό που αναπτύσσεται από τα ηλεκτρόνια της διαλυμένης ουσίας. Η συνεισφορά της αλληλεπίδρασης διαλύτη (S) – διαλυμένης ουσίας (M) στη συνολική ενέργεια E δίνεται από τη σχέση ^[2]:

$$W_{MS} = \int \rho_M(r), \Phi_{\sigma}(r) dr^3 \quad (3.1.6)$$

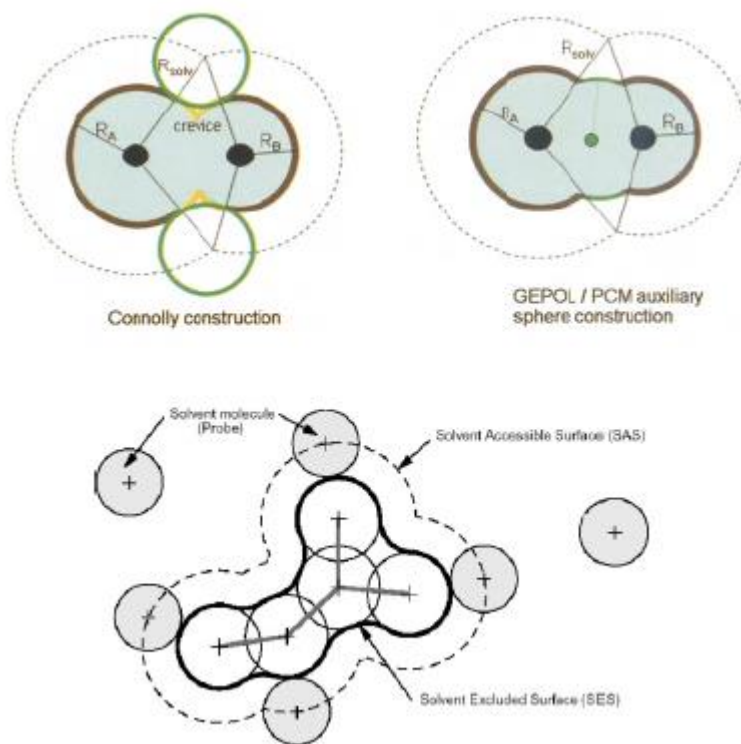
ή με όρους ελεύθερης ενέργειας

$$\Delta G_{el} = \frac{1}{2} W_{MS} \quad (3.1.7)$$

όπου ΔG_{el} η συνεισφορά της ηλεκτροστατικής ελεύθερης ενέργειας στη συνολική. Εκτός από την ηλεκτροστατική ενέργεια αλληλεπίδρασης η συνολική ελεύθερη ενέργεια αποτελείται από την ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού της κοιλότητας (G_{cavity}) που εξαρτάται από το σχήμα και το μέγεθος της διαλυμένης ουσίας και ορισμένες παραμέτρους του διαλύτη όπως την παράμετρο $R_{solvent}$ και την ισόθερμη συμπίεσιμότητα, ο υπολογισμός της οποίας γίνεται για συγκεκριμένη θερμοκρασία και ηλεκτρονιακή πυκνότητα διαλύτη, καθώς επίσης και τις ελεύθερες ενέργειες απόθησης ($G_{repulsion}$) και διασποράς ($G_{dispersion}$) που αφορούν τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων.

Βασικό συστατικό των μοντέλων συνεχούς επιδιαλύτωσης αποτελεί η κοιλότητα ^[3] (Cavity), η οποία περιλαμβάνει τα μόρια της διαλυμένης ουσίας. Τα σχήματα που μπορεί να καταλάβει μια κοιλότητα είναι πολλά, μερικά από τα οποία είναι σφαίρες, κύλινδροι και ενώσεις αλληλεπικαλυπτόμενων ατομοκεντρικών σφαιρών. Με δοσμένες τις συντεταγμένες και τους ατομικούς αριθμούς όλων των N ατόμων ενός μορίου της διαλυμένης ουσίας ο σχεδιασμός της κοιλότητας ξεκινάει με τον ορισμό των ελάχιστων αποστάσεων, R_x , των ατόμων συνήθως με βάση τις ακτίνες των στοιχείων που αποτελούν τα άτομα. Η ένωση αυτών των ατομοκεντρικών σφαιρών θεωρείται το εσωτερικό του κάθε μορίου του διαλύτη. Τέτοιες κοιλότητες όμως συχνά παρουσιάζουν ευδιάκριτες σχισμές και ακμές, οι οποίες δημιουργούν εμπόδια καθώς το ηλεκτροστατικό πεδίο σε τέτοιες ακμές γίνεται άπειρο και οι οριακές συνθήκες πλέον δε μπορούν να επιλυθούν. Για την αντιμετώπιση του προβλήματος αυτού μια σφαίρα με ακτίνα $R_{solvent}$ χρησιμοποιείται για να επικαλύψει τις ακμές αυτές. Η περιοχή της σφαίρας που εφάπτεται στις ακμές αυτές ονομάζεται smooth solvent – excluding surface (SES). Άλλη μια περιοχή που αξίζει να αναφερθεί είναι η περιοχή που αποτελεί το όριο του διηλεκτρικού μέσου που περιλαμβάνει τη κοιλότητα και στην οποία το κέντρο των σφαιρών που αναπαριστούν τα μόρια του διαλύτη δε μπορεί να εισέλθει και ονομάζεται solvent – accessible surface (SAS). Οι δυο αυτές επιφάνειες αποτελούν και τα όρια του συνολικού ‘συστήματος’. Το τελευταίο βήμα είναι ο διαχωρισμός της κοιλότητας αυτής σε m τμήματα όπου κάθε τμήμα i έχει μέγεθος s_i με κέντρο σε μια

θέση t_i και παρουσιάζει φορτίο πόλωσης $q_i = s_i \sigma_i$ με σ_i τη πυκνότητα φορτίου πόλωσης του κάθε τμήματος i . Με τη κατασκευή αυτή της κοιλότητας οι πυκνότητες φορτίου $\rho_M^e(r)$ που αφορούν το τρισδιάστατο χώρο ανάγονται στις επιφανειακές πυκνότητες φορτίου σ_i . Για τη κατασκευή των κοιλότητων έχουν αναπτυχθεί πολλοί αλγόριθμοι, με κυριότερο τον αλγόριθμο GEPOL, η παρουσίαση και ανάλυση των οποίων είναι πέρα από το σκοπό αυτής της διπλωματικής εργασίας.



Εικόνα 1 : Οι πάνω εικόνες αναπαριστούν μια σχηματική απεικόνιση κοιλότητων με τη μέθοδο Connolly και τον αλγόριθμο GEPOL και η κάτω τις περιοχές smooth solvent – excluding surface (SES) και solvent – accessible surface (SAS).

Η κβαντική διαμόρφωση του βασικού αυτού μοντέλου απαιτεί τη ταυτόχρονη επίλυση του ηλεκτροστατικού προβλήματος της εύρεσης του δυναμικού Φ_σ που συμπυκνώνεται στις εξισώσεις ^[1] :

$$\nabla^2 \Phi(r) = -4\pi\rho_M(r), r \in V_{in} \quad (3.1.8)$$

$$\nabla^2 \Phi(r) = 0, r \in V_{out} \quad (3.1.9)$$

όπου, V_{in} ο όγκος μέσα στη κοιλότητα και V_{out} ο όγκος έξω από αυτή, και της κβαντικής μηχανικής φύσεως προβλήματος της εύρεσης της συνάρτησης πυκνότητας ρ_M . Η εξίσωση (3.1.8) όταν πρόκειται για τη διεπιφάνεια μεταξύ της κοιλότητας και του διηλεκτρικού μέσου μετατρέπεται στη σχέση :

$$4\pi\epsilon\sigma(r) = (\epsilon - 1)n(r)E(r) \quad (3.1.10)$$

όπου, $E(r)$ το συνολικό ηλεκτρικό πεδίο, $n(r)$ το διάνυσμα του πεδίου της επιφάνειας και $\sigma(r)$ τα φορτία που αποκτά το διηλεκτρικό μέσο στη διεπιφάνεια με τη κοιλότητα σαν αντίδραση στη κατανομή φορτίου της διαλυμένης ουσίας (screening charges). Προκειμένου να υπολογιστούν οι επιφανειακές πυκνότητες φορτίου $\sigma(r)$ απαιτείται η επίλυση του ηλεκτροστατικού και του κβαντικού προβλήματος. Η επίλυση τέτοιων μη γραμμικών προβλημάτων είναι πολύπλοκη επειδή το δυναμικό Φ_σ εξαρτάται από τη συνάρτηση πυκνότητας ρ_M . Η πιο κατανοητή προσέγγιση για τη λύση των προβλημάτων αυτών αποτελούν οι εσωτερικά συνεπείς αλγόριθμοι (self – consistent algorithms) που επιλύουν εναλλάξ τη συνάρτηση πυκνότητας και το ηλεκτροστατικό δυναμικό.

3.2 Θεωρία συναρτησιακής πυκνότητας (Density Functional Theory)

Ένα ατομικό ή μοριακό σύστημα ^[9] προσδιορίζεται από τον αριθμό των ηλεκτρονίων, N , και το δυναμικό ηλεκτρονίου – πυρήνα ή εξωτερικό δυναμικό, $V(\vec{r})$. Συμβατικά επιλύοντας κανείς την εξίσωση *Schrödinger* μπορεί να εξαγάγει όλες τις πιθανές κυματοσυναρτήσεις διαστάσεων $4N$ ή ισοδύναμα επιλύοντας την παρακάτω εξίσωση :

$$\delta\{ \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle - E \langle \psi | \psi \rangle \} = 0 \quad (3.2.1)$$

όπου, Ψ η κυματοσυνάρτηση, \hat{H} ο χαμιλτονιανός τελεστής και E η ολική ενέργεια. Για την εύρεση της κυματοσυνάρτησης που ελαχιστοποιεί την ολική ενέργεια θα πρέπει να ελαχιστοποιηθεί η ποσότητα $\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$ με ένα περιορισμό κανονικοποίησης, τον πολλαπλασιαστή Lagrange, που σε αυτή τη περίπτωση είναι η ολική ενέργεια E . Όλες οι ποσότητες είναι συναρτήσεις της κυματοσυνάρτησης Ψ και μπορούν να υπολογιστούν αφότου υπολογιστεί η κυματοσυνάρτηση Ψ . Η τελευταία περιλαμβάνει την κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων (T), τις αλληλεπιδράσεις των ηλεκτρονίων μεταξύ τους (V_{ee}) αλλά και με το πυρήνα (V_{ne}) και την ηλεκτρονιακή πυκνότητα σε τρεις διαστάσεις. Η ολική ενέργεια είναι συνάρτηση των N και V :

$$E = E(N, V)$$

Η θεωρία συναρτησιακής πυκνότητας επιτρέπει τη χρησιμοποίηση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας στη θέση των μεταβλητών N και V . Μέσω της *ηλεκτρονιακής πυκνότητας* μπορούν να υπολογιστούν τα N και V και συνεπώς η ολική ενέργεια E και όλες οι άλλες ιδιότητες. Αυτό αποτελεί το πρώτο θεώρημα των Kohn και Hohenberg ^[10]. Τέλος, οι Kohn και Hohenberg ^[10] διατύπωσαν ένα δεύτερο θεώρημα, σύμφωνα με το οποίο για την εύρεση της ελάχιστης ενέργειας αντί της ελαχιστοποίησης της εξίσωσης (3.2.1) προτείνουν την ελαχιστοποίηση της παρακάτω εξίσωσης :

$$E(\rho) = T(\rho) + V_{ne}(\rho) + V_{ee}(\rho) \quad (3.2.2)$$

3.3 Η προσέγγιση COSMO (Conductor – like Screening Model)

Το 1993 οι Klamt και Schuurmann ^[4] πρότειναν μια νέα προσέγγιση όσον αφορά τα μοντέλα συνεχούς επιδιάλυτωσης. Θεώρησαν το διηλεκτρικό μέσο ως έναν αγωγό με άπειρη διηλεκτρική σταθερά, μια προσέγγιση που περιγράφει αρκετά ικανοποιητικά ισχυρά διηλεκτρικά μέσα σαν το νερό με $\epsilon = 80$, και αντί να επιλύσουν τη δύσκολη εξίσωση του διηλεκτρικού προβλήματος (εξίσωση **3.1.10**) προσέγγισαν τα φορτία πόλωσης του διηλεκτρικού μέσου με χρήση κλιμακωτών φορτίων πόλωσης του αγωγού όπου, ο συντελεστής κλιμάκωσης δίνεται από τη σχέση :

$$f(\epsilon) = \frac{\epsilon-1}{\epsilon+x}, \quad 0 \leq x \leq 2 \quad (3.3.1)$$

Για τη εύρεση των επαγόμενων φορτίων πόλωσης και έτσι και των φορτίων στην επιφάνεια της κοιλότητας απαιτείται η εύρεση της επιφανειακής πυκνότητας φορτίου μέσω της εύρεσης της κατανομής πυκνότητας των ηλεκτρονίων, $\rho_M(r)$, δηλαδή της επίλυσης του κβαντικού προβλήματος. Στην αρχική δημοσίευση του 1993 οι Klamt και Schuurmann επιλύσαν το πρόβλημα αυτό με μια παραλλαγή της συνάρτησης Green που αναπτύχθηκε από τους Hoshi et al ^[6], η οποία επιτρέπει την έκφραση των ιδανικά επαγόμενων φορτίων πόλωσης σ σαν γραμμική συνάρτηση της κατανομής $\rho_M(r)$. Έτσι αλλάζοντας κάθε φορά τα επαγόμενα φορτία πόλωσης ως $q' = f(\epsilon)q$ μπορούσαν να βρουν τα επαγόμενα φορτία πόλωσης που ικανοποιούσαν την εξίσωση (3.2.2) και κατ' επέκταση και την επιφανειακή πυκνότητα φορτίου. Με αυτό το τρόπο το μη γραμμικό πρόβλημα που για την επίλυση του απαιτούνταν μια επαναληπτική διαδικασία με τη χρήση εσωτερικά συνεπών αλγορίθμων προσεγγίστηκε με ένα γραμμικό και μη επαναληπτικό τρόπο. Η προσέγγιση αυτή ναι μεν έδινε μια ικανοποιητική δομή ελάχιστης ενέργειας στον αγωγό αλλά για μικρά μόρια. Έτσι, μετά το 1995 εγκαταλείφθηκε αυτή η θεώρηση και με τη χρήση της θεωρίας συναρτησιακής πυκνότητας που επέτρεπε την αριστοποίηση της δομής του αγωγού ως προς την ελάχιστη ενέργεια για μόρια με πάνω από 40 άτομα το μοντέλο Cosmo ενσωματώθηκε στους εσωτερικά συνεπείς αλγορίθμους (Turbomole/Cosmo , Amsterdam density functional package ^[7]).

Η θεώρηση ότι το διηλεκτρικό μέσο αποτελεί ένας αγωγός με άπειρη διηλεκτρική σταθερά οδηγεί σε μηδενισμό του συνολικού δυναμικού στην επιφάνεια της κοιλότητας. Αυτό συμβαίνει διότι ο αγωγός έχει την ικανότητα να αντισταθμίζει ιδανικά τα φορτία που επάγει η διαλυμένη ουσία στη διεπιφάνεια μεταξύ της κοιλότητας και του αγωγού. Έτσι προκύπτει ότι :

$$0 = \Phi^X + \Phi(q) = \Phi^X + Aq \quad (3.3.2)$$

όπου, Φ^X το ηλεκτροστατικό δυναμικό στην επιφάνεια της κοιλότητας εξαιτίας της κατανομής φορτίου της διαλυμένης ουσίας X μέσα στη κοιλότητα, q είναι τα ιδανικά επαγόμενα φορτία πόλωσης

(screening charges) και $A_{ij} = \frac{1}{\|t_i - t_j\|}$ ο πίνακας αλληλεπιδράσεων Coulomb των m τμημάτων στα οποία διαχωρίζεται η κοιλότητα, όπου t_i και t_j τα κέντρα δυο τμημάτων i και j που αλληλεπιδρούν με $A_{ii} = 1.07s_i^{-0.5}$. Με τη χρήση του συντελεστή κλιμάκωσης $f(\varepsilon)$ προκύπτει για το κλιμακωτό μοντέλο του αγωγού ότι :

$$Aq = -f(\varepsilon)\Phi^X \quad (3.3.3)$$

η οποία μπορεί να επιλυθεί με τη χρήση ενός θετικά ορισμένου αντίστροφου πίνακα του A . Τέλος, η συνολική μεταβολή της ελεύθερης ενεργείας του συστήματος υπολογίζεται από τη σχέση :

$$\Delta G_S^X = -\frac{1}{2}f(\varepsilon)\Phi^X A^{-1}\Phi^X \quad (3.3.4)$$

3.4 Το μοντέλο COSMO-RS (Conductor – like Screening Model for Real Solvents)

Με βάση το μοντέλο COSMO που αναλύθηκε παραπάνω κάθε μόριο της διαλυμένης ουσίας ευρισκόμενο σε μια κοιλότητα σε ένα περιβάλλον ενός υπεραγωγού διαθέτει μια ιδανική πυκνότητα φορτίου πόλωσης σ . Το μοντέλο COSMO-RS θεωρεί το σύνολο των ιδανικά πολωμένων μορίων ως ένα υγρό στο οποίο τα μόρια είναι συμπιεσμένα προκειμένου να προσεγγιστεί η πυκνότητα της υγρής φάσης. Σε όλη αυτή τη θεώρηση ένα λεπτό φιλμ του υπεραγωγού παραμένει προκειμένου να διασφαλιστεί η ιδανική πόλωση των μορίων. Μια τέτοια συμπίεση των κοιλοτήτων που περιβάλλουν τα μόρια οδηγεί τη κάθε κοιλότητα που περιβάλλει ένα μόριο να έρχεται πιο κοντά στα κέντρα των ατόμων του και σε αλλά πιο μακριά και έτσι η ενέργεια αλληλεπίδρασης αυξάνεται σε μερικά τμήματα της συνολικής κοιλότητας και σε άλλα μειώνεται. Αυτού του είδους η συμπίεση όμως, θεωρείται πως κοστίζει πολύ λίγη ενέργεια και ότι κατά μέσο όρο οι ενέργειες και τα φορτία πόλωσης, παραμένουν ίδια όπως στον υπεραγωγό. Θεωρώντας επίσης ότι οι κοιλότητες προσεγγίζουν τους γραμμομοριακούς όγκους στην υγρή φάση ο υπεραγωγός εξαλείφεται και προκύπτει ένα σύνολο μοριακών κοιλοτήτων στενά κολλημένων και ένα λεπτό φιλμ υπεραγωγού να τα διαχωρίζει. Οι πραγματικές συνθήκες όμως προσεγγίζονται μόνο με αφαίρεση αυτού του λεπτού φιλμ υπεραγωγού. Επομένως, επόμενο βήμα του μοντέλου είναι η αφαίρεση του λεπτού αυτού φιλμ, γεγονός το οποίο δημιουργεί ένα ηλεκτροστατικό έλλειμμα όταν δυο γειτονικά τμήματα μορίων με επιφανειακές πυκνότητες σ και σ' δεν έχουν ιδανική επαφή. Η ηλεκτροστατική αυτή ενέργεια δίνεται από τη σχέση :

$$E_{misfit}(\sigma, \sigma') = \alpha_{eff} \frac{a}{2} (\sigma + \sigma')^2 \quad (3.4.1)$$

όπου, α_{eff} το εμβαδό της επιφάνειας επαφής δύο γειτονικών μορίων ώστε να διατηρείται η συνοχή της υγρής φάσης και a προσαρμόσιμη παράμετρος.

Εκτός από της ηλεκτροστατικής φύσεως δυνάμεις υπάρχουν και άλλου είδους αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων όπως δεσμοί υδρογόνου ή δυνάμεις vdW. Δεσμοί υδρογόνου προκύπτουν όταν

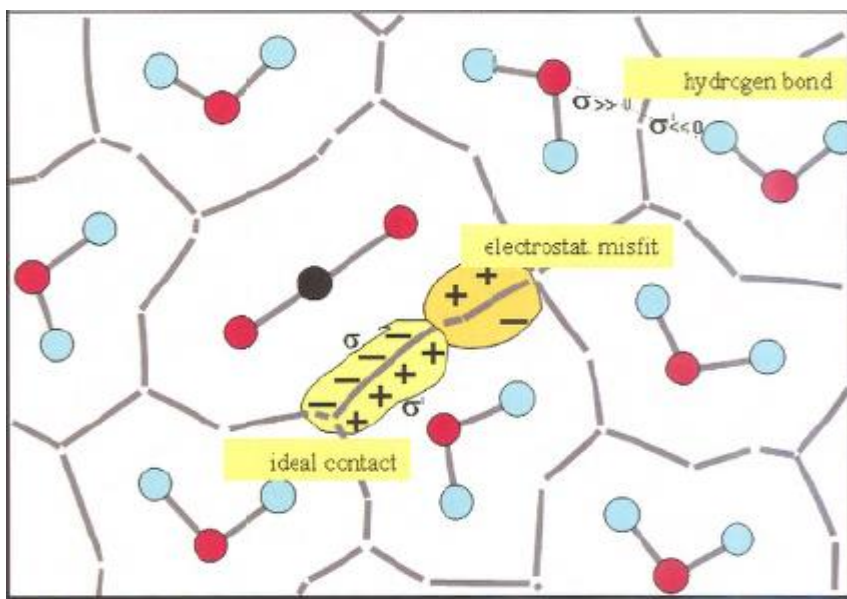
δυο μόρια με ισχυρή και αντίθετη πολικότητα έρχονται σε επαφή. Η ενέργεια για τους δεσμούς αυτούς δίνεται από τη σχέση :

$$g_{hb}(\sigma, \sigma') = c_{hb}(T) \min(0, \min(\sigma, \sigma') + \sigma_{hb}) \max(0, \max(\sigma, \sigma') - \sigma_{hb}) \quad (3.4.2)$$

η οποία εκφράζει τη ενέργεια ανά μονάδα επιφάνειας που προκύπτει από την επαφή δύο μορίων με φορτία σ και σ' . Ο όρος $\min(\sigma, \sigma')$ δηλώνει το πιο αρνητικό από τα δυο φορτία (αυτό με τη πιο θετική πολικότητα) και μόνο εάν η τιμή του σ είναι πιο αρνητική από τη τιμή σ_{hb} θα δράσει ως δότης δεσμών υδρογόνου. Αντίθετα, για να είναι ένα μόριο δέκτης δεσμών υδρογόνου θα πρέπει να ισχύει η σχέση $\max(\sigma, \sigma') > \sigma_{hb}$. Οι παράμετροι σ_{hb} και c_{hb} προκύπτουν με προσαρμογή σε πειραματικά δεδομένα. Τέλος, οι αλληλεπιδράσεις vdW δίνονται από τη σχέση :

$$E_{vdW} = \alpha_{eff}(\tau_{vdW} + \tau'_{vdW}) \quad (3.4.3)$$

όπου, τ_{vdW}, τ'_{vdW} είναι προσαρμόσιμες παράμετροι αλληλεπίδρασης, χαρακτηριστικές για κάθε στοιχείο.



Εικόνα 2 : Σχηματική απεικόνιση του συνόλου των μορίων με τις κοιλότητες Cosmo. Οι γκρι γραμμές αναπαριστούν το λεπτό φιλμ του υπεραγωγού.

Στο σημείο αυτό θα πρέπει να τονιστεί ότι επειδή η επιφάνεια α_{eff} στο μοντέλο COSMO είναι της τάξης του $5 * 10^{-5} - 5 * 10^{-3} nm^2$ ενώ στο COSMO-RS της τάξης του $0,07 nm^2$. Προκειμένου να διασφαλιστεί η συνθήκη των ανεξάρτητων ζευγών τμημάτων που βρίσκονται κάθε φορά σε επαφή η επιφανειακή πυκνότητα φορτίου σ δεν υπολογίζεται από τη σχέση $q_i = s_i \sigma_i$ αλλά από τη σχέση :

$$\sigma_i = \frac{\sum_{j \neq i} \frac{q_j}{s_{j+av}} \exp\left(-\frac{d_{ij}^2}{r_{av}^2}\right)}{\sum_{j \neq i} \frac{s_j}{s_{j+av}} \exp\left(-\frac{d_{ij}^2}{r_{av}^2}\right)} \quad (3.4.4)$$

όπου, s_{av} την επιφάνεια που προκύπτει από κύκλο ακτίνας r_{av} , s_j οι αρχικές επιφάνειες και d_{ij} η απόσταση μεταξύ δυο γειτονικών τμημάτων.

Για την εξαγωγή θερμοδυναμικών ιδιοτήτων από αυτές τις μικροσκοπικές αλληλεπιδράσεις ορίζεται αρχικά η συνάρτηση πιθανότητας κατανομής φορτίου που περιγράφει τη πιθανότητα ένα μέρος της επιφάνειας του συνόλου των μορίων να έχει πυκνότητα φορτίου σ . Η συνάρτηση αυτή ονομάζεται σ -profile και ορίζεται ως

$$p_s(\sigma) = \frac{\sum_i x_i n^{x_i} p^{x_i}(\sigma)}{\sum_i x_i n^{x_i}} \quad (3.4.5)$$

όπου x_i το μοριακό κλάσμα του συστατικού X_i με $i = 1, 2, \dots, n$ με n τον αριθμό των συστατικών, από τα οποία αποτελείται ο διαλύτης, n^{x_i} ο αριθμός των επιφανειακών τμημάτων με πυκνότητα φορτίου σ και $p^{x_i}(\sigma) = \frac{n_i(\sigma)}{n_i} = \frac{A_i(\sigma)}{A_i}$ το σ - profile του συστατικού X . Το χημικό δυναμικό ενός τμήματος δίνεται τώρα από τη σχέση :

$$\mu_s(\sigma) = -\frac{RT}{\alpha_{eff}} \ln \left[\int p_s(\sigma') \exp\left(\frac{\alpha_{eff}}{RT} (\mu_s(\sigma') - E_{misfit}(\sigma, \sigma') - E_{hb}(\sigma, \sigma'))\right) d\sigma' \right] \quad (3.4.6)$$

Η συνάρτηση αυτή ονομάζεται σ -potential και είναι μέτρο της συγγένειας του διαλύματος S για μια επιφάνεια πολικότητας σ . Με ολοκλήρωση της σχέσης (3.4.6) προκύπτει το χημικό δυναμικό του συστατικού i ,

$$\mu_s^i = \mu_{c,s}^i + \int p^i(\sigma) \mu_s(\sigma) d\sigma \quad (3.4.7)$$

Ο όρος $\mu_{c,s}^i$ εκφράζει τις διαφορές στο σχήμα και το μέγεθος των μορίων και δίνεται από τη σχέση :

$$\mu_{c,s}^i = RT \left[\lambda_0 \ln r_i + \lambda_1 \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}} - \ln \bar{r} \right) + \lambda_2 \left(1 - \frac{q_i}{\bar{q}} - \ln \bar{q} \right) \right] \quad (3.4.8)$$

όπου, r_i και q_i ο όγκος και η επιφάνεια του συστατικού i , λ_0 , λ_1 και λ_2 προσαρμόσιμες σε πειραματικά δεδομένα παράμετροι και \bar{r} , \bar{q} ο ολικός όγκος και η ολική επιφάνεια όλων των συστατικών του μείγματος με $\bar{r} = \sum_i x_i r_i$ και $\bar{q} = \sum_i x_i q_i$. Τέλος, ο συντελεστής ενεργότητας του συστατικού i στο σύστημα S δίνεται από τη σχέση :

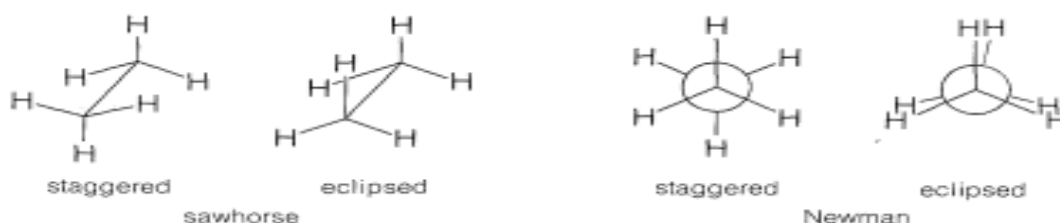
$$\gamma_s^i = \exp\left(\frac{\mu_s^i - \mu_i^i}{RT}\right) \quad (3.4.9)$$

όπου, μ_s^i το χημικό δυναμικό του συστατικού i στο διάλυμα S και μ_i^i το χημικό δυναμικό του καθαρού συστατικού i .

3.5 Η σημασία των διαμορφώσεων στη πρόβλεψη της ισορροπίας φάσεων με το

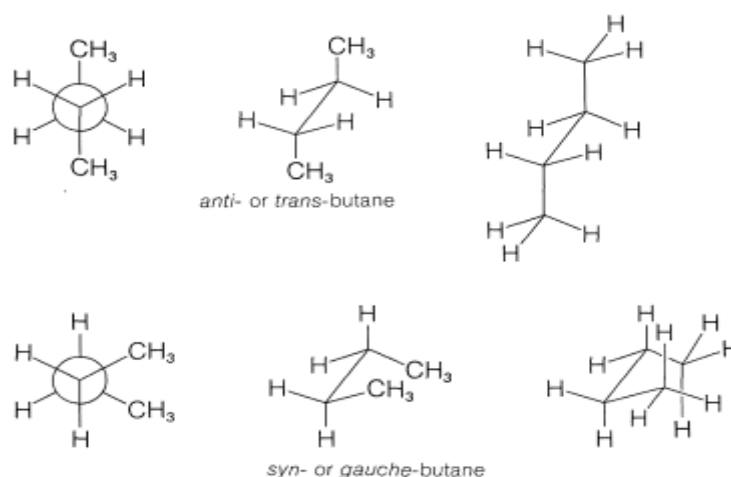
COSMO-RS

Με τον όρο διαμόρφωση εννοούνται όλες οι διαφορετικές μορφές που μπορεί να λάβει ένα μόριο στο χώρο ενώ κάθε συγκεκριμένη διαμόρφωση ονομάζεται διαμορφωμερές. Η αναπαράσταση των διαμορφώσεων μπορεί να γίνει είτε πλαγιογωνιακά (sawhorse representations) είτε μέσω προβολών κατά Newman (Newman projections).



Εικόνα 3 : Σχηματική απεικόνιση των πλαγιογωνιακών αναπαραστάσεων και των προβολών κατά Newman της διαβαθμισμένης και εκλειπτικής διαμόρφωσης του αιθανίου.

Η μέχρι στιγμής θεώρηση για τα μόρια τα περιγράφει σαν άκαμπτες οντότητες με μια καλά προσδιορισμένη γεωμετρία, ενέργεια Cosmo και φορτία πόλωσης. Ωστόσο, η θεώρηση αυτή είναι μια καλή προσέγγιση για απλά συστατικά όχι όμως και για τα πιο πολύπλοκα, διότι έχουν περισσότερες από μια διαμορφώσεις στο χώρο και ελάχιστες ενέργειες. Έτσι, για παράδειγμα σε ένα μόριο βουτανίου το τέταρτο άτομο άνθρακα μπορεί να σχηματίσει δίεδρη γωνιά 180° ως προς τα υπόλοιπα άτομα άνθρακα και ονομάζεται *trans-n-butane* ή μπορεί να σχηματίσει γωνιά 60° και ονομάζεται *gauche-n-butane*.



Εικόνα 4 : Σχηματική απεικόνιση των *trans* και *gauche* διαμορφώσεων του βουτανίου

Σε αυτή τη περίπτωση τα σ -profiles των διαμορφώσεων είναι παρόμοια όπως και για όλα τα αλκάνια και η θερμοδυναμική ισορροπία δεν επηρεάζεται από τις διαφορετικές διαμορφώσεις, ενώ ένα τέτοιο

συστατικό μπορεί να περιγράψει μόνο από τη διαμόρφωση ελάχιστης ενέργειας. Τυπικά, εάν μια διαμόρφωση ενός συστατικού απέχει ενεργειακά από όλες τις υπόλοιπες κατά 9 kJ/mol, τότε το συστατικό αυτό μπορεί να αναπαρασταθεί μόνο από αυτή τη διαμόρφωση που είναι αυτή με την ελάχιστη ενέργεια. Αντίθετα, υπάρχουν μόρια των οποίων οι διαμορφώσεις δεν ικανοποιούν αυτό το τυπικό κανόνα, όπως για παράδειγμα η γλυκερόλη για την οποία προκύπτουν έξι διαμορφώσεις που απέχουν 4 kJ/mol από τη διαμόρφωση ελάχιστης ενέργειας. Για τέτοιου είδους μόρια η εξισορρόπηση των διαμορφώσεων πρέπει να ληφθεί υπόψιν στον υπολογισμό του συντελεστή ενεργότητας. Η εξισορρόπηση αυτή εκφράζεται από τον όρο $\pi_S^X(i)$ που είναι ο πληθυσμός μιας διαμόρφωσης, i , του συστατικού X στο διαλύτη S και δίνεται από τη σχέση :

$$\pi_S^X(i) = \frac{\omega^X(i) \exp\left(-\frac{E_{COSMO}^X(i) + \mu_S^X(i)}{kT}\right)}{\sum_j \omega^X(j) \exp\left(-\frac{E_{COSMO}^X(j) + \mu_S^X(j)}{kT}\right)}$$

όπου, $\omega^X(i)$ είναι συντελεστής συμμετρίας που αντιστοιχεί στον αριθμό διαμορφώσεων που έχουν τα ίδια σ – profiles και $\mu_S^X(i)$ το χημικό δυναμικό κάθε διαμόρφωσης στο σύστημα. Έτσι, κάθε συστατικό του συστήματος αντιπροσωπεύεται ως μείγμα των διαφορετικών διαμορφώσεων των μορίων του.

Βιβλιογραφία

- [1] Tomasi, J., Mennucci, B., & Cammi, R. (2005). Quantum Mechanical Continuum Solvation Models. *Chemical Reviews*, 105(8), 2999-3094.
- [2] Tomasi, J., & Persico, M. (1994). Molecular Interactions in Solution: An Overview of Methods Based on Continuous Distributions of the Solvent. *Chemical Reviews*, 94(7), 2027-2094.
- [3] A. Klamt, COSMO-RS from Quantum Chemistry to Fluid Phase Thermodynamics and Drug Design, Amsterdam, The Netherlands, Elsevier, 2005.
- [4] Klamt, A., & Schüürmann, G. (1993). COSMO: A new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, (5), 799-805.
- [5] Klamt, A. (1995). Conductor-like Screening Model for Real Solvents: A New Approach to the Quantitative Calculation of Solvation Phenomena. *The Journal of Physical Chemistry*, 99(7), 2224-2235.
- [6] Hoshi, H., Sakurai, M., Inoue, Y., & Chûjô, R. (1987). Medium effects on the molecular electronic structure. I. The formulation of a theory for the estimation of a molecular electronic structure surrounded by an anisotropic medium. *The Journal of Chemical Physics*, 87(2), 1107-1115.
- [7] Pye, C. C., & Ziegler, T. (1999). An implementation of the conductor-like screening model of solvation within the Amsterdam density functional package. *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta)*, 101(6), 396-408.
- [8] COSMOtherm Reference Manual, Version C3.0, Release 17.01, *COSMOlogic GmbH & Co KG*, <http://www.cosmologic.de>, Eckert, F. and A. Klamt, Leverkusen, Germany
- [9] Parr, R. G. (1980). Density Functional Theory of Atoms and Molecules. *Horizons of Quantum Chemistry*, 5-15.

- [10] Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, 136(3B), 864-871

Κεφάλαιο 4^ο : Το μοντέλο πρόβλεψης COSMO – SAC

4.1 Το μοντέλο πρόβλεψης COSMO - SAC (Conductor – like Screening Model Segment Activity Coefficient model)

Το 2002 οι Lin και Sandler ^[1] εισήγαγαν ένα καινούργιο μοντέλο βασισμένο στο COSMO-RS προκειμένου να αντιμετωπίσουν ορισμένα από τα προβλήματα του τελευταίου και συγκεκριμένα της αδυναμίας της έκφρασης του χημικού δυναμικού που προκύπτει με το COSMO-RS να συγκλίνει σε συγκεκριμένες οριακές συνθήκες καθώς και της αποτυχίας της τελικής έκφρασης για το συντελεστή ενεργότητας να ικανοποιήσει ορισμένες σχέσεις θερμοδυναμικής συνέπειας (π.χ εξίσωση Gibbs – Duhem). Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, η ελεύθερη ενέργεια διαλυτοποίησης υπολογίζεται μέσω μιας διαδικασίας δυο βημάτων όπου αρχικά η διαλυμένη ουσία εμβαπτίζεται σε έναν ιδανικό αγωγό στον οποίο δεν υπάρχουν ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις και υπάρχει μόνο η αλλαγή στην ελεύθερη ενέργεια λόγω του σχηματισμού της κοιλότητας, $\Delta G^{*Cavity}$ (Cavity formation energy), και στη συνέχεια ο ιδανικός αγωγός αποκαθίσταται από το διαλύτη οπότε επαναφέρονται και οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις και αυτό αντανακλάται στην αλλαγή της ελεύθερης ενέργειας διαλυτοποίησης λόγω της ΔG^{*Chg} (Charging free energy). Το νέο μοντέλο απαιτεί μόνο την ατομική ακτίνα του κάθε ατόμου για τον υπολογισμό της ελεύθερης ενέργειας διαλυτοποίησης και μόνο δυο παραμέτρους για τον υπολογισμό των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των τμημάτων που περιέχουν τα μόρια, ενώ επιπλέον οι εκφράσεις για το συντελεστή ενεργότητας είναι θερμοδυναμικά συνεπείς και δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα για συγκεκριμένα όρια του διηλεκτρικού προβλήματος.

Συγκεκριμένα, ο συντελεστής ενεργότητας ενός μορίου της διαλυμένης ουσίας i σε ένα διαλύτη S , δίνεται από τη σχέση :

$$\ln \gamma_{i/S} = \frac{\Delta G_{i/S}^{*chg} - \Delta G_{i/i}^{*chg}}{RT} + \ln \gamma_{i/S}^{SG} \quad (4.1.1)$$

όπου ο όρος $\ln \gamma_{i/S}^{SG}$ υπολογίζεται από τη σχέση Stavermann – Guggenheim :

$$\ln \gamma_{i/S}^{SG} = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + 5q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (4.1.2)$$

όπου

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (4.1.3)$$

$$\Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (4.1.4)$$

$$l_i = 5(r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (4.1.5)$$

όπου, x_i είναι το γραμμομοριακό κλάσμα του συστατικού i , r_i , q_i οι κανονικοποιημένες παράμετροι για τον όγκο και την επιφάνεια αντίστοιχα του συστατικού i και z ο αριθμός σύνταξης (coordination number), ο οποίος συνήθως λαμβάνει τη τιμή 10. Η προσέγγιση των Lin και Sandler που περιγράφηκε αρχικά είναι παρόμοια με αυτή που προτάθηκε από τον Klamt καθώς πρώτα ο διαλυτής αναπαρίσταται ως ένας τέλειος αγωγός και τα φορτία στην επιφάνεια της κοιλότητας εξουδετερώνονται από τα αντίστοιχα του διαλύτη (ιδανική διαλυτοποίηση) και στη συνέχεια ο τέλειος αγωγός αντικαθίσταται από το διαλύτη. Η ενέργεια ΔG^{*Chg} είναι το άθροισμα της ενέργειας ιδανικής διαλυτοποίησης, ΔG^{*is} και της ενέργειας που απαιτείται για την αποκατάσταση του διαλύτη, ΔG^{*Res} (Restoration free energy). Επειδή η ενέργεια ιδανικής διαλυτοποίησης είναι ίδια τόσο στη περίπτωση που η διαλυμένη ουσία, i , διαλυθεί στο διαλύτη S όσο και στη περίπτωση που διαλυθεί σε διάλυμα που περιέχει μόνο την ουσία i , η σχέση (4.1.1) μετατρέπεται στην :

$$\ln \gamma_{i/S} = \frac{\Delta G_{i/S}^{Res} - \Delta G_{i/i}^{Res}}{RT} + \ln \gamma_{i/S}^{SG} \quad (4.1.6)$$

Η ενέργεια αυτή μπορεί να υπολογιστεί από μια διαφορετική έκφραση του χημικού δυναμικού του κάθε τμήματος στα οποία χωρίζεται η κοιλότητα από αυτή του COSMO-RS. Συγκεκριμένα, σύμφωνα με τη θεώρηση τους τα μόρια κατά τη διάλυση τους σε έναν ιδανικό αγωγό δεν αποκτούν μόνο την ενέργεια Cosmo αλλά και μια ενέργεια λόγω δυνάμεων διασποράς ζA_i όπου A_i είναι η επιφάνεια του μορίου i και ζ μια σταθερά. Για τη μεταφορά από τον υπεραγωγό στην υγρή φάση προστίθεται σε κάθε επιφάνεια ένα ίδιο τμήμα επιφάνειας, το οποίο δεν αλληλεπιδρά με το αρχικό, με αντίθετη πολικότητα από αυτή που είχε η επιφάνεια στην ιδανική κατάσταση και έτσι η συνολική ενέργεια του συστήματος δίνεται από τη σχέση :

$$E_{tot} = \sum_i (E_i^{Cosmo} + \zeta A_i) + \sum_{m,n} E_{pair}(\sigma_m, \sigma_n) \quad (4.1.7)$$

όπου, E_{pair} είναι η ενέργεια των συμπληρωματικών τμημάτων και σ_m, σ_n οι επιφανειακές πυκνότητες φορτίου ενός ζεύγους τμημάτων m, n . Η ενέργεια E_{pair} δίνεται από τη σχέση :

$$E_{pair}(\sigma_m, \sigma_n) = E_{mf}(\sigma_m, \sigma_n) + E_{hb}(\sigma_m, \sigma_n) + E_{ne}(\sigma_m, \sigma_n) \quad (4.1.8)$$

όπου,

$$E_{mf}(\sigma_m, \sigma_n) = \left(\frac{\alpha'}{2}\right) (\sigma_m + \sigma_n)^2$$

η ενέργεια λόγω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων με α' σταθερά που υπολογίζεται από τη σχέση

$$\alpha' = \frac{(0,64 \times 0,3 \times a_{eff}^{3/2})}{\epsilon_0}, \text{ όπου } \epsilon_0 = 2,395 \times 10^{-4} \left(\frac{e^2 \text{ mol}}{\text{kcal} \times \text{\AA}}\right).$$

$$E_{hb}(\sigma_m, \sigma_n) = c_{hb} \min(0, \min(\sigma_m, \sigma_n) + \sigma_{hb}) \max(0, \max(\sigma_m, \sigma_n) - \sigma_{hb})$$

η ενέργεια λόγω δεσμών υδρογόνου για ένα ζεύγος επιφανειών m, n, όπου c_{hb} σταθερά που αφορά τις αλληλεπιδράσεις λόγω δεσμών υδρογόνου και σ_{hb} μια παράμετρος για τις αλληλεπιδράσεις λόγω δεσμών υδρογόνου, η οποία ανάλογα με τη περίπτωση μπορεί να αγνοηθεί και τέλος :

$$E_{ne}(\sigma_m, \sigma_n) = c_{ne}$$

η ενέργεια λόγω δυνάμεων διασποράς που θεωρείται σταθερή. Αξίζει να σημειωθεί ότι η πυκνότητα φορτίου υπολογίζεται από μια τροποποίηση της σχέσης (3.3.4) :

$$\sigma_m = \sum_n \frac{\sigma_n^* \frac{r_n^2 r_{eff}^2}{r_n^2 + r_{eff}^2} \exp(-f_{decay} \frac{d_{mn}^2}{r_{eff}^2 + r_n^2})}{\frac{r_n^2 r_{eff}^2}{r_n^2 + r_{eff}^2} \exp(-f_{decay} \frac{d_{mn}^2}{r_{eff}^2 + r_n^2})} \quad (4.1.9)$$

όπου, $r_{eff} = \sqrt{\frac{\alpha_{eff}}{\pi}}$ η ακτίνα ενός τυπικού επιφανειακού τμήματος με $\alpha_{eff} = 7,5 \text{ \AA}^2$, $r_n = \sqrt{\frac{\alpha_n}{\pi}}$ η ακτίνα ενός τμήματος n, d_{mn} η απόσταση μεταξύ δυο τμημάτων m, n, σ_n^* η πυκνότητα φορτίου του n τμήματος και $f_{decay} = 3,57$.

Το χημικό δυναμικό δίνεται από τη σχέση :

$$\mu_s(\sigma_m) = -kT \ln(\sum_{\sigma_n} \exp(\frac{-E_{pair}(\sigma_m, \sigma_n) + \mu_s(\sigma_n)}{RT})) + kT \ln p_s(\sigma_m) \quad (4.1.10)$$

όπου, $\mu_s(\sigma_m)$ το χημικό δυναμικό ενός τμήματος με πυκνότητα φορτίου σ_m .

Ο συντελεστής ενεργότητας ενός τμήματος με πυκνότητα φορτίου σ_m στο διάλυμα S, $\Gamma(\sigma_m)$ δίνεται από τη σχέση :

$$\ln p_s(\sigma_m) \Gamma_s(\sigma_m) = \frac{\mu_s(\sigma_m) - \mu^0(0)}{kT} \quad (4.1.11)$$

όπου, $p_s(\sigma_m)$ η πιθανότητα να βρεθεί ένα τμήμα με πυκνότητα φορτίου σ_m στο μείγμα και $\mu^0(0)$ το χημικό δυναμικό ενός τμήματος σε ένα υγρό μείγμα που αποτελείται από ουδέτερα τμήματα. Έτσι, από το συνδυασμό των εξισώσεων (4.1.10) και (4.1.11) προκύπτει ότι :

$$\ln \Gamma_s(\sigma_m) = -\ln \left(\sum_{\sigma_n} p_s(\sigma_n) \Gamma_s(\sigma_n) \exp(\frac{-\Delta W(\sigma_m, \sigma_n)}{RT}) \right) \quad (4.1.12)$$

όπου, $\Delta W(\sigma_m, \sigma_n)$ (exchange energy) η ενέργεια που απαιτείται για να διαχωριστεί ένα ζεύγος τμημάτων με πυκνότητες φορτίου σ_m , σ_n από ένα ζεύγος τμημάτων με ουδέτερο φορτίο με :

$$\Delta W(\sigma_m, \sigma_n) = \left(\frac{a'}{2}\right) (\sigma_m + \sigma_n)^2 + E_{hb}(\sigma_m, \sigma_n) \quad (4.1.13)$$

Επιπλέον, η ελεύθερη ενέργεια $\Delta G_{i/S}^{*res}$ μπορεί να υπολογιστεί από το άθροισμα των συνεισφορών των τμημάτων ως :

$$\Delta G_{i/S}^{*res} = RT \sum_{\sigma_m} [n_i(\sigma_m) \frac{\Delta G_m^{*res}}{RT}] = RT n_i \sum_{\sigma_m} p_i(\sigma_m) \ln \Gamma_s(\sigma_m) \quad (4.1.14)$$

Με παρόμοιο τρόπο μπορεί να εξαχθεί και η σχέση για ένα τμήμα m σε ένα μείγμα που αποτελείται μόνο από τμήματα του καθαρού συστατικού i ως :

$$\ln \Gamma_i(\sigma_m) = - \ln \left(\sum_{\sigma_n} p_i(\sigma_n) \Gamma_i(\sigma_n) \exp \frac{-\Delta W(\sigma_m, \sigma_n)}{RT} \right) \quad (4.1.15)$$

καθώς και ο όρος $\Delta G_{i/i}^{*res}$. Τελικά, λαμβάνεται η συνολική έκφραση για το συντελεστή ενεργότητας ως :

$$\ln \gamma_{i/S} = n_i \sum_{\sigma_m} p_i(\sigma_m) [\ln(\Gamma_s(\sigma_m)) - \ln(\Gamma_i(\sigma_m))] + \ln \gamma_{i/S}^{SG} \quad (4.1.16)$$

4.2 Βελτιώσεις του μοντέλου COSMO - SAC

Στη δημοσίευση του 2007 οι Sandler et al ^[2] βασιζόμενοι στη δουλειά των Lin et al ^[4] πρότειναν μια νέα θεώρηση σχετικά με τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις που περιγράφονται στο αρχικό μοντέλο COSMO - SAC. Συγκεκριμένα εισήγαγαν μια νέα συνάρτηση $\sigma - \text{profile}$ μόνο για άτομα που συνδέονται με δεσμούς υδρογόνου (O, F, N, H). Η χρήση ενός ξεχωριστού $\sigma - \text{profile}$ επιτρέπει μια πιο ειδική αναγνώριση ενός ζεύγους τμημάτων που είναι πιθανό να σχηματίσουν δεσμούς υδρογόνου αλλά και την εξάλειψη της παραμέτρου σ_{hb} . Έτσι η εξίσωση (4.1.12) μετατρέπεται στην :

$$\ln \Gamma^t(\sigma_m^t) = - \ln \left(\sum_s^{nhb, hb} \sum_{\sigma_n} p_s(\sigma_n) \Gamma_s(\sigma_n) \exp \frac{-\Delta W(\sigma_m^t, \sigma_n^s)}{RT} \right) \quad (4.2.1)$$

όπου, οι εκθέτες t, s υποδεικνύουν την ύπαρξη (hb) ή όχι (nhb) δεσμών υδρογόνου αντίστοιχα και η ενέργεια αποκατάστασης για το μείγμα δίνεται από τη σχέση :

$$\Delta G_{i/S}^{*res} = RT \sum_{\sigma_m} [n_i(\sigma_m) \frac{\Delta G_m^{*res}}{RT}] = RT n \sum_s^{nhb, hb} \sum_{\sigma_m} p_i(\sigma_m^s) \ln \Gamma_s^s(\sigma_m^s) \quad (4.2.2)$$

με αντίστοιχη έκφραση να προκύπτει και αντί της εξίσωσης (4.1.15). Αντίστοιχα, η ενέργεια ανταλλαγής που στο αρχικό μοντέλο δινόταν από την εξίσωση (4.1.13), σε αυτή τη περίπτωση δίνεται από τη σχέση :

$$\Delta W(\sigma_m^t, \sigma_n^s) = \left(\frac{a^t}{2} \right) (\sigma_m^t + \sigma_n^s)^2 - c_{hb}(\sigma_m^t, \sigma_n^s) (\sigma_m^t - \sigma_n^s)^2 \quad (4.2.3)$$

όπου, $c_{hb}(\sigma_m^t, \sigma_n^s)$ ισούται με c_{hb} αν $t = s = hb$ και $\sigma_m^t \sigma_n^s < 0$ και 0 σε κάθε άλλη περίπτωση. Πρέπει να σημειωθεί ότι η παράμετρος c_{hb} δεν εξαρτάται από τη θερμοκρασία σε αντίθεση με τη παράμετρο

σ_{hb}. Επιπλέον με βάση τον ορισμό του δεσμού υδρογόνου καθορίσαν τα μόρια σε τρεις κατηγορίες. Η πρώτη κατηγορία αφορά ένα μόριο ενός συστατικού που περιέχει μόνο ουδέτερα τμήματα όπως το βουτάνιο, η δεύτερη αφορά μόρια που εμφανίζουν ουδέτερα τμήματα στο σ – profile που δε σχετίζεται με την ύπαρξη δεσμών υδρογόνου και τμήματα που δρουν ως δέκτες δεσμών υδρογόνου όπως τμήματα O, F, N στο σ – profile που σχετίζεται με την ύπαρξη δεσμών υδρογόνου όπως το νιτρομεθάνιο. Τέλος, η τρίτη κατηγορία αφορά μόρια που εμφανίζουν ουδέτερα τμήματα στο σ – profile που δε σχετίζονται με την ύπαρξη δεσμών υδρογόνου και τμήματα που δρουν τόσο ως δέκτες όσο και ως δότες δεσμών υδρογόνου όπως τμήματα O, F, N συνδεδεμένα με τμήματα H στο σ – profile που σχετίζεται με την ύπαρξη δεσμών υδρογόνου όπως το νερό. Για την έκφραση της πιθανότητας σχηματισμού δεσμών υδρογόνου οι Sandler et al πρότειναν μια γκαουσιανού τύπου σχέση, $P^{hb}(\sigma) = 1 - \exp(-\frac{\sigma^2}{\sigma_0^2})$, όπου $\sigma_0 = 0,007 \text{ e/A}^2$. Τέλος, άλλες βελτιώσεις βασισμένες σε αυτές των Sandler et al ήταν αυτές των Hsieh et al. – Cosmo-Sac 2010 και Hsieh et al. – Cosmo-Sac-dsp [3].

4.3 Η τροποποίηση του μοντέλου COSMO – SAC από το Εργαστήριο Θερμοδυναμικής και φαινομένων μεταφοράς της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ.

Η τροποποίηση αυτή αφορά τόσο το συνδυαστικό μέρος του μοντέλου COSMO - SAC όσο και το υπολειμματικό. Σχετικά με το συνδυαστικό μέρος, όπως ειπώθηκε στην ενότητα 4.1 αυτό μπορεί να λάβει τη μορφή :

$$\ln \gamma_{i/S}^{SG} = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (4.3.1)$$

η οποία είναι ισοδύναμη με τη σχέση :

$$\ln \gamma_{i/S}^{SG} = \ln \left(\frac{\Phi_i}{x_i} \right) + 1 - \frac{\Phi_i}{x_i} - \frac{z}{2} q_i \left(\ln \frac{\Phi_i}{\theta_i} + 1 - \frac{\Phi_i}{\theta_i} \right) \quad (4.3.2)$$

με τον όρο $\ln \left(\frac{\Phi_i}{x_i} \right) + 1 - \frac{\Phi_i}{x_i}$ να αφορά της εντροπικής προέλευσης αποκλίσεις (Flory – Huggins) και τον όρο $-\frac{z}{2} q_i \left(\ln \frac{\Phi_i}{\theta_i} + 1 - \frac{\Phi_i}{\theta_i} \right)$ να αντανakλά τις διαφορές στις επιφάνειες των μορίων (Stavermann – Guggenheim) όπου :

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (4.3.3)$$

το κλάσμα της επιφάνειας που καταλαμβάνει το συστατικό i σε σχέση με την επιφάνεια των υπολοίπων μορίων με $q_i = \frac{A_i}{q}$ και :

$$\Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (4.3.4)$$

το κλάσμα του όγκου που καταλαμβάνει το συστατικό i σε σχέση με τον όγκο των υπολοίπων μορίων με $r_i = \frac{V_i}{r}$, όπου V_i , A_i ο όγκος και η επιφάνεια της κοιλότητας που περιέχει ένα μόριο του συστατικού i και q , r παράμετροι. Πιο συγκεκριμένα βασιζόμενοι στη δημοσίευση του Soares ^[5] τροποποίησαν τον όρο που αφορά τον όγκο της κοιλότητας που περιέχει τα μόρια της διαλυμένης ουσίας (Flory – Huggins term) στη σχέση (4.3.4) ως :

$$\Phi'_i = \frac{r_i^p x_i}{\sum_j r_j^p x_j} \quad (4.3.5)$$

όπου, $p = 2/3$, ενώ άλλαξαν τη τιμή της παραμέτρου q από 79,53 σε 124 και τη τιμή του z (coordination number) από 10 σε 7,5. Έτσι, ο συνδυαστικός όρος λαμβάνει τη παρακάτω μορφή :

$$\ln \gamma_{i/S}^{SG} = \ln \left(\frac{\Phi'_i}{x_i} \right) + 1 - \frac{\Phi'_i}{x_i} - \frac{z}{2} q_i \left(\ln \frac{\Phi_i}{\theta_i} + 1 - \frac{\Phi_i}{\theta_i} \right) \quad (4.3.6)$$

Σχετικά με το υπολειμματικό μέρος, χρησιμοποιήθηκε διαφορετική σχέση από την (4.1.10) για τον υπολογισμό του χημικού δυναμικού και διαφορετική παραμετροποίηση σε σχέση με το αρχικό μοντέλο COSMO-SAC. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε η σχέση του μοντέλου COSMO-RS για τον υπολογισμό του υπολειμματικού συντελεστή ενεργότητας :

$$\mu_S(\sigma) = -RT \ln \int p_S(\sigma') \exp \frac{\mu_S(\sigma') - (E_{misfit}(\sigma, \sigma') + E_{HB}(\sigma, \sigma'))}{RT} d\sigma' \quad (4.3.7)$$

ή ισοδύναμα :

$$\ln \gamma_S(\sigma) = - \ln \int p_S(\sigma') \exp \frac{\mu_S(\sigma') - (E_{misfit}(\sigma, \sigma') + E_{HB}(\sigma, \sigma'))}{RT} d\sigma' \quad (4.3.8)$$

Η παραμετροποίηση που χρησιμοποιήθηκε φαίνεται στο πίνακα που ακολουθεί :

Πίνακας 1 : Τιμές των παραμέτρων που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό του υπολειμματικού συντελεστή ενεργότητας.

Σύμβολο	Τιμή	Παραπομπή
α_{eff}	6.15 Angstrom	[6]
α'	$6635.0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol Angstrom}}$	[6]
σ_{HB}	$0.0084 \frac{e}{\text{Angstrom}}$	[6]
c_{HB}	$33800 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	[6]
c_{HB}^T	1.5	[6]
z	7.2	[6]

Ο υπολειμματικός συντελεστής ενεργότητας υπολογίζεται από τη σχέση :

$$\ln \gamma_i^R = \sum_v (\ln \gamma_v - \gamma_{v,i}^{pure}) \quad (4.3.9)$$

όπου, v ο αριθμός των τμημάτων.

Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι χρησιμοποιήθηκε άλλη σχέση από την (4.1.9) για τον υπολογισμό της πυκνότητας φορτίου, η οποία απαιτείται για τη δημιουργία των σ – profiles :

$$\sigma_v = \frac{\sum_{\mu} \sigma_{\mu}^* \frac{r_{\mu}^2 r_{av}^2}{r_{\mu}^2 + r_{av}^2} \exp\left(-\frac{d_{\mu v}^2}{r_{\mu}^2 + r_{av}^2}\right)}{\sum_{\mu} \frac{r_{\mu}^2 r_{av}^2}{r_{\mu}^2 + r_{av}^2} \exp\left(-\frac{d_{\mu v}^2}{r_{\mu}^2 + r_{av}^2}\right)} \quad (4.3.10)$$

όπου, $d_{\mu v}$ η απόσταση μεταξύ δυο τμημάτων μ και v και r_{μ} η μέση ακτίνα ενός τμήματος μ .

Ωστόσο, επειδή εντοπίζονται ορισμένες διαφορές στα σ – profiles που υπολογίζονται από τους Sandler και Lin και αυτής που υπολογίζεται από το COSMO-RS, χρησιμοποιήθηκε μια επιπλέον διαδικασία για τον υπολογισμό των σ – profiles η οποία προτάθηκε από τους Gmehling et al. [7] :

$$p(\sigma_v) = \frac{p(\sigma_{v-1}) + p(\sigma_v) + p(\sigma_{v+1})}{3} \quad (4.3.11)$$

Η παραμετροποίηση που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό των σ – profiles φαίνεται παρακάτω :

Πίνακας 2 : Τιμές των παραμέτρων που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό των σ - profiles

Σύμβολο	Τιμή	Παραπομπή
r_{av}	0.5 Angstrom	[8]
Number of intervals for the σ -profiles	60	Same as COSMO-RS
Intervals for σ -profiles histogram	0.001	Same as COSMO-RS

Βιβλιογραφία

- [1] Lin, S., & Sandler, S. I. (2002). A Priori Phase Equilibrium Prediction from a Segment Contribution Solvation Model. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41(5), 899-913.
- [2] Wang, S., Sandler, S. I., & Chen, C. (2007). Refinement of COSMO-SAC and the Applications. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46(22), 7275-7288.
- [3] Bell, I. H., Mickoleit, E., Hsieh, C., Lin, S., Vrabec, J., Breitkopf, C., & Jäger, A. (2020). A Benchmark Open-Source Implementation of COSMO-SAC. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 16(4), 2635-2646.
- [4] Lin, S. T.; Chang, J.; Wang, S.; Goddard, W. A. I.; Sandler, S. I. Prediction of Vapor Pressures and Enthalpies of Vaporization Using a COSMO Solvation Model. *Journal of Physical Chemistry*, A2004, 108, 7429.
- [5] Soares, R. D. (2011). The Combinatorial Term for COSMO-Based Activity Coefficient Models. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(5), 3060-3063.
- [6] Klamt, A., & Eckert, F. (2000). COSMO-RS: A novel and efficient method for the a priori prediction of thermophysical data of liquids. *Fluid Phase Equilibria*, 172(1), 43-72.
- [7] Grefseemann, H., & Gmehling, J. (2005). Performance of a Conductor-Like Screening Model for Real Solvents Model in Comparison to Classical Group Contribution Methods. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44(5), 1610-1624.
- [8] Klamt, A., Jonas, V., Bürger, T., & Lohrenz, J. C. (1998). Refinement and Parametrization of COSMO-RS. *The Journal of Physical Chemistry A*, 102(26), 5074-5085.

Κεφάλαιο 5^ο : Κυβικές καταστατικές εξισώσεις

5.1 Γενική μορφή των κυβικών καταστατικών εξισώσεων

Μια καταστατική εξίσωση είναι μια έκφραση που συνδέει τη πίεση, τη θερμοκρασία, τον όγκο και τα mol μιας καθαρής ουσίας ή ενός μείγματος, $E = f(T, P, V, N)$ και για τη περίπτωση ενός mole $e = f(T, P, v)$. Οι πιο δημοφιλείς από αυτές είναι οι κυβικές καταστατικές εξισώσεις, οι οποίες ονομάζονται έτσι επειδή προκύπτει σχέση 3^{ου} βαθμού όταν λύνονται ως προς τον όγκο. Στη γενική μορφή οι κυβικές καταστατικές εξισώσεις δίνονται από την παρακάτω σχέση :

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{(v+\delta_1 b)(v+\delta_2 v)} \quad (5.1.1)$$

όπου, ο πρώτος όρος είναι ο απωστικός (P^{rep}) και ο δεύτερος ο ελκτικός (P^{disp}), ενώ δ_1 και δ_2 λαμβάνουν τιμές ανάλογα την κυβική καταστατική εξίσωση. Ο προσδιορισμός των παραμέτρων $a(T)$ και b γίνεται με τη βοήθεια των συνθήκων που ισχύουν στο κρίσιμο σημείο :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_T = 0, T = T_c \text{ και } P = P_c \quad (5.1.2)$$

Από την εφαρμογή της εξίσωσης (5.1.1) στη (5.1.2) προκύπτει για τις παραμέτρους $a(T)$ και b ότι :

$$a(T) = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha(T_r) \quad (5.1.3)$$

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} \quad (5.1.4)$$

όπου, Ω_a και Ω_b σταθερές που παίρνουν τιμές ανάλογα με τη κυβική καταστατική εξίσωση και T_c , P_c η κρίσιμη θερμοκρασία και πίεση αντίστοιχα. Η συνάρτηση $\alpha(T_r)$ υπολογίζεται από την έκφραση του Soave^[1]:

$$\alpha(T_r) = [1 + m(1 - \sqrt{T_r})]^2 \quad (5.1.5)$$

όπου

$$m = M_0 + M_1 \omega + M_2 \omega^2 \quad (5.1.6)$$

όπου, M_0 , M_1 , M_2 σταθερές ανάλογα με τη κυβική καταστατική εξίσωση, ω ο ακεντρικός παράγοντας και T_r η ανηγμένη θερμοκρασία. Για τη βελτίωση του ελκτικού όρου μέσω της ενεργειακής παραμέτρου $a(T_r)$ οι Mathias και Copeman^[2] προσέθεσαν ακόμα δυο όρους στην έκφραση του Soave για να βελτιώσουν τη πρόβλεψη των τάσεων ατμών για πολικά μόρια όπως η μεθανόλη και το νερό.

Έτσι η έκφραση του Soave λαμβάνει τη παρακάτω μορφή :

$$\alpha(T_r) = [1 + c_1(1 - \sqrt{T_r}) + c_2(1 - \sqrt{T_r})^2 + c_3(1 - \sqrt{T_r})^3]^2 \quad (5.1.7)$$

όπου, c_1, c_2, c_3 σταθερές που βρίσκονται με προσαρμογή σε πειραματικά δεδομένα. Άλλες εκφράσεις για τον υπολογισμό της ενεργειακής παραμέτρου ήταν αυτές που προτάθηκαν από τους Twu et al. [3], [4], [5] το 1991.

5.2 Η κυβική καταστατική εξίσωση Peng – Robinson

Μια σημαντική καταστατική εξίσωση ήταν αυτή που αναπτύχθηκε από τους Peng και Robinson [6] το 1976, η οποία έχει τη παρακάτω μορφή :

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)+b(v-b)} \quad (5.2.1)$$

όπου, οι τιμές της παραμέτρου $a(T)$ δίνονται από τις σχέσεις (5.1.3), (5.1.5) ή (5.1.7), (5.1.6) με $M_0 = 0,37464$, $M_1 = 1,54226$ και $M_2 = -0,26992$ ενώ η παράμετρος b δίνεται από τη σχέση (5.1.4). Τέλος, για τις σταθερές Ω_a και Ω_b ισχύει ότι $\Omega_a = 0,45724$ και $\Omega_b = 0,07780$.

Για τη βελτίωση του απωστικού όρου της Peng – Robinson οι Magoulas και Tassios [7] βασιζόμενοι στη δημοσίευση των Peneloux et al. [8] πρότειναν τη κυβική καταστατική εξίσωση t-mPR :

$$P = \frac{RT}{v+t-b} - \frac{a(T)}{(v+t)(v+t+b)+b(v+t-b)} \quad (5.2.2)$$

όπου, το t είναι μια θερμοκρασία εξαρτημένη παράμετρος ενώ πρότειναν μια διαφορετική έκφραση για τον υπολογισμό της παραμέτρου m της έκφρασης του Soave :

$$m = d_0 + d_1\omega + d_2\omega^2 + d_3\omega^3 + d_4\omega^4 \quad (5.2.3)$$

όπου, τιμές των παραμέτρων d_0, d_1, d_2, d_3 και d_4 παρατίθενται στην δημοσίευση τους [7].

5.3 Γενικευμένοι κανόνες ανάμειξης

Στη περίπτωση μειγμάτων, η εφαρμογή των κυβικών καταστατικών εξισώσεων γίνεται με τη βοήθεια ορισμένων γενικών κανόνων για τις παραμέτρους a και b :

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (5.3.1)$$

όπου, x_i, x_j γραμμομοριακά κλάσματα με $i = j = 1, 2, \dots, N$ ενώ για τη παράμετρο a_{ii} ισχύει η σχέση (5.1.3). Η παράμετρος a_{ij} υπολογίζεται από τη σχέση :

$$a_{ij} = (a_{ii} a_{jj})^{1/2} \quad (5.3.2)$$

Σχετικά με τη παράμετρο b αυτή υπολογίζεται ως εξής :

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (5.3.3)$$

όπου, το b_i υπολογίζεται από τη (5.1.4) με τη σταθερά Ω_b να παίρνει τιμές ανάλογα με τη κυβική καταστατική εξίσωση.

Για τη βελτίωση των αποτελεσμάτων της σχέσης (5.3.2) προστίθεται ένας συντελεστής αλληλεπίδρασης k_{ij} και η αναφερόμενη σχέση μετατρέπεται στη :

$$a_{ij} = (1 - k_{ij})(a_{ii}a_{jj})^{1/2} \quad (5.3.4)$$

Οι τιμές του συντελεστή αλληλεπίδρασης κυμαίνονται από 0 – 0,2 για μη πολικά ή ελαφρά πολικά συστήματα και μπορεί να είναι μεγάλες για πολικά, ενώ για υδρογονάνθρακες που δε διαφέρουν πολύ στο μέγεθος μπορεί να λάβει και μηδενικές τιμές.

Τέλος, για τις διορθωμένες ως προς τον όγκο κυβικές καταστατικές εξισώσεις ισχύει ο ακόλουθος κανόνας :

$$t = \sum_i x_i t_i \quad (5.3.5)$$

5.4 Ισορροπία φάσεων με τις κυβικές καταστατικές εξισώσεις

Η ισορροπία φάσεων με μια καταστατική εξίσωση ακολουθεί τη προσέγγιση $\phi - \phi$:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\hat{\phi}_i^l}{\hat{\phi}_i^v} \quad (5.4.1)$$

όπου, K_i ο λόγος ισορροπίας και $\hat{\phi}_i^l$, $\hat{\phi}_i^v$ οι συντελεστές τάσης διαφυγής της υγρής και της αέριας φάσης αντίστοιχα. Ο συντελεστής τάσης διαφυγής με μια καταστατική εξίσωση υπολογίζεται μέσω της παρακάτω εξίσωσης :

$$\ln \hat{\phi}_i = Z - 1 - \ln Z - \int_{\infty}^V \left[\left(\frac{\partial N_i}{\partial N_i} \right)_{T,V,N_j} - 1 \right] \frac{dV}{V} = Z - 1 - \ln Z - \int_{\infty}^V \frac{Z-1}{V} dV \quad (5.4.2)$$

όπου, Z ο παράγοντας συμπίεστικότητας του μείγματος.

Για τη Peng – Robinson ο συντελεστής τάσης διαφυγής υπολογίζεται από τη σχέση :

$$\hat{\phi}_i = \frac{B_i}{B} (Z - 1) - \ln(Z - B) - \frac{A}{2B\sqrt{Z}} \left(\frac{2\sum x_j A_{ij}}{A} - \frac{B_i}{B} \right) \ln \left(\frac{Z+2,414B}{Z-0,414B} \right) \quad (5.4.3)$$

όπου

$$A = \frac{\alpha P}{(RT)^2} \quad (5.4.4)$$

$$A_{ij} = \frac{\alpha_{ij}P}{(RT)^2} \quad (5.4.5)$$

$$\alpha = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (5.4.6)$$

$$a_{ij} = (1 - k_{ij})(a_{ii}a_{jj})^{1/2} \quad (5.4.7)$$

$$a_{ii} = a_{jj} = \Omega_\alpha \frac{R^2 T_C^2}{P_C} \alpha(T_r) \quad (5.4.8)$$

όπου, $\alpha(T_r)$ υπολογίζεται με μία έκφραση τύπου Soave (5.1.5, 5.1.7). Σχετικά με τις παραμέτρους B και B_i αυτές υπολογίζονται από τις σχέσεις :

$$B_i = \frac{b_i P}{RT} \quad (5.4.9)$$

$$b_i = \Omega_b \frac{RT_C}{P_C} \quad (5.4.10)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (5.4.11)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (5.4.12)$$

Τέλος, για τον υπολογισμό του συντελεστή τάσης διαφυγής της υγρής και της αέριας φάσης απαιτείται ο υπολογισμός του παράγοντα συμπιεστότητας της αντίστοιχης φάσης. Η κυβική καταστατική εξίσωση PR με τη μορφή του συντελεστή συμπιεστότητας γράφεται ως εξής :

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 2B - 3B^2)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0$$

Βιβλιογραφία

- [1] Soave, G. (1972). Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chemical Engineering Science*, 27(6), 1197-1203.
- [2] Mathias, P. M., & Copeman, T. W. (1983). Extension of the Peng-Robinson equation of state to complex mixtures: Evaluation of the various forms of the local composition concept. *Fluid Phase Equilibria*, 13, 91-108.
- [3] Twu, C. H., Bluck, D., Cunningham, J. R., & Coon, J. E. (1991). A cubic equation of state with a new alpha function and a new mixing rule. *Fluid Phase Equilibria*, 69, 33-50.
- [4] Twu, C. H., Coon, J. E., & Cunningham, J. R. (1995). A new generalized alpha function for a cubic equation of state Part 1. Peng-Robinson equation. *Fluid Phase Equilibria*, 105(1), 49-59.
- [5] Twu, C. H., Coon, J. E., & Cunningham, J. R. (1995). A new generalized alpha function for a cubic equation of state Part 2. Redlich-Kwong equation. *Fluid Phase Equilibria*, 105(1), 61-69.
- [6] Peng, D., & Robinson, D. B. (1976). A New Two-Constant Equation of State. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 15(1), 59-64.
- [7] Magoulas, K., & Tassios, D. (1990). Thermophysical properties of n-Alkanes from C1 to C20 and their prediction for higher ones. *Fluid Phase Equilibria*, 56, 119-140.
- [8] Péneloux, A., Rauzy, E., & Fréze, R. (1982). A consistent correction for Redlich-Kwong-Soave volumes. *Fluid Phase Equilibria*, 8(1), 7-23.
- [9] Δ.Π. Τασιός, Εφαρμοσμένη Θερμοδυναμική Χημικής Μηχανικής, Αθήνα, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις ΕΜΠ, 2001
- [10] Jean Vidal, Thermodynamics – Applications in Chemical Engineering and the Petroleum Industry, Paris, Technip Editions, 1997

Κεφάλαιο 6^ο : Προηγμένοι κανόνες ανάμειξης

6.1 Έκφραση των κυβικών καταστατικών εξισώσεων με τη μορφή περιπέσειας

ελεύθερης ενέργειας Gibbs

Για την έκφραση των κυβικών καταστατικών εξισώσεων με τη μορφή περιπέσειας ελεύθερης ενέργειας Gibbs αρχικά εισάγεται μια σχέση που συνδέει το συντελεστή ενεργότητας ενός συστατικού i με το συντελεστή τάσης διαφυγής του i σε ένα μείγμα και το συντελεστή τάσης διαφυγής του καθαρού συστατικού i :

$$\gamma_i = \frac{\hat{\varphi}_i(T,P,x_i)}{\varphi_i(T,P)} \quad (6.1.1)$$

όπου, $\hat{\varphi}_i$ ο συντελεστής τάσης διαφυγής του συστατικού i στο μείγμα και φ_i ο συντελεστής τάσης διαφυγής του καθαρού συστατικού i . Από την έκφραση της περιπέσειας ελεύθερης ενέργειας Gibbs για το συντελεστή ενεργότητας (εξίσωση 2.2.4) προκύπτει ότι :

$$\frac{G_{EoS}^E}{RT} = \ln \varphi_{mix}(T, P, x_i) - \sum_i x_i \ln \varphi_i(T, P) \quad (6.1.2)$$

όπου, φ_{mix} ο συντελεστής τάσης διαφυγής του μείγματος. Μέσω της σχέσης (5.4.2) η εξίσωση (6.1.2) μετατρέπεται στη :

$$\begin{aligned} \frac{G_{EoS}^E}{RT} = & [Z_{mix}(T, P, x_i) - \sum_i x_i Z_i(T, P)] - [\ln Z_{mix}(T, P, x_i) - \sum_i x_i \ln Z_i(T, P)] - \\ & \left[\int_{\infty}^{V_{mix}(T,P,x_i)} \frac{Z_{mix}^{-1}}{V_{mix}} dV - \sum_i x_i \int_{\infty}^{V_i(T,P)} \frac{Z_i^{-1}}{V_i} dV \right] \end{aligned} \quad (6.1.3)$$

Για μια τυπική κυβική καταστατική εξίσωση δυο παραμέτρων τύπου vdW από την εξίσωση (6.1.3) προκύπτει η τελική έκφραση των κυβικών καταστατικών εξισώσεων με τη μορφή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs :

$$\begin{aligned} \frac{G_{EoS}^E}{RT} = & Z_{mix} - \sum_i x_i Z_i - \sum_i x_i \ln \frac{Z_{mix}}{Z_i} - \sum_i x_i \ln \frac{1 - \frac{b_{mix}}{V_{mix}}}{1 - \frac{b_i}{V_i}} + \frac{a_{mix}}{b_{mix}RT} C(V_{mix}) - \\ & \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i RT} C(V_i) \end{aligned} \quad (6.1.4)$$

όπου, a_{mix} και b_{mix} παράμετροι που αφορούν το μείγμα και a_i , b_i παράμετροι που αφορούν το καθαρό συστατικό i . Τέλος, το $C(V)$ είναι συνάρτηση του γραμμομοριακού όγκου και λαμβάνει τιμές ανάλογα με τη κυβική καταστατική εξίσωση. Για παράδειγμα, για τη PR ισχύει ότι $C(V) = \frac{1}{2\sqrt{2}} \ln \left(\frac{V+(1-\sqrt{2})b}{V+(1+\sqrt{2})b} \right)$. Μερικές εκφράσεις των κυβικών καταστατικών εξισώσεων με τη μορφή ελεύθερης ενέργειας Gibbs δίνονται στο παρακάτω πίνακα :

Καταστατική εξίσωση	g^E έκφραση
vdW	$\sum_i x_i \ln \left(\frac{V_i - b_i}{V - b} \right) + \frac{P}{RT} \left(V - \sum_i x_i V_i \right) + \left(\frac{1}{RT} \left(\sum_i x_i \frac{a_i}{V_i} \right) - \frac{a}{V} \right)$
SRK	$\sum_i x_i \ln \left(\frac{V_i - b_i}{V - b} \right) + \frac{P}{RT} \left(V - \sum_i x_i V_i \right) + \left(\frac{1}{RT} \left(\sum_i x_i \frac{a_i}{V_i} \ln \left(\frac{V_i + b_i}{V_i} \right) \right) - \frac{a}{b} \ln \left(\frac{V + b}{V} \right) \right)$
PR	$\sum_i x_i \ln \left(\frac{V_i - b_i}{V - b} \right) + \frac{P}{RT} \left(V - \sum_i x_i V_i \right) + \left(\frac{1}{RT2\sqrt{2}} \left(\sum_i x_i \frac{a_i}{V_i} \ln \frac{V_i + (1 + \sqrt{2})b_i}{V_i + (1 - \sqrt{2})b_i} \right) - \frac{a}{b} \ln \left(\frac{V + (1 + \sqrt{2})b}{V + (1 - \sqrt{2})b} \right) \right)$

6.2 Εισαγωγή στα EoS/G^E μοντέλα

Τα μοντέλα EoS/G^E είναι ορισμένοι προηγμένοι κανόνες ανάμειξης για την ενεργειακή παράμετρο, a , και ενίοτε και τη παράμετρο που αφορά τον όγκο, b , συμπεριλαμβάνοντας ένα μοντέλο συντελεστή ενεργότητας όπως για παράδειγμα UNIFAC, NRTL και UNIQUAC. Οι νέοι αυτοί προηγμένοι κανόνες ανάμειξης διευρύνουν την εφαρμογή των κυβικών καταστατικών εξισώσεων σε μείγματα που περιέχουν συστατικά αρκετά πολύπλοκα και ασύμμετρα κυρίως σε υψηλές πιέσεις. Το πρώτο βήμα για την ανάπτυξη τέτοιων προηγμένων κανόνων ανάμειξης είναι η εξίσωση των εκφράσεων περίσσειας ελεύθερης ενέργειας Gibbs που προκύπτουν από μια καταστατική εξίσωση με αυτές που προκύπτουν με ένα μοντέλο συντελεστή ενεργότητας σε ορισμένες συνθήκες θερμοκρασίας και σύστασης και σε κατάλληλη πίεση αναφοράς :

$$\left(\frac{G^E}{RT}\right)_{T,x,P_{ref}}^{EoS} = \left(\frac{G^E}{RT}\right)_{T,x,P_{ref}}^{model} \quad (6.2.1)$$

Οι πιο συνηθισμένες πιέσεις αναφοράς που έχουν οδηγήσει σε ευρέως χρησιμοποιούμενους προηγμένους κανόνες ανάμειξης είναι η άπειρη πίεση και η μηδενική. Ωστόσο, υπάρχουν και προηγμένοι κανόνες ανάμειξης που δεν έχουν προέλθει από την εξίσωση (6.2.1) όπως το μοντέλο LCVM που προταθηκε από τους Boukouvalas et al. [8] το 1994.

6.3 Οι προηγμένοι κανόνες ανάμειξης Huron -Vidal

Το 1979 οι Marie – Jose Huron και Jean Vidal [3] προτείνουν σαν πίεση αναφοράς την άπειρη πίεση στην οποία μπορεί να υποτεθεί ότι ο όγκος του μείγματος τείνει να πάρει τη τιμή της παραμέτρου b ($\lim_{P \rightarrow \infty} V = b$) και ο όγκος ενός καθαρού συστατικού i τείνει να πάρει τη τιμή της παραμέτρου b_i του καθαρού συστατικού i ($\lim_{P \rightarrow \infty} V_i = b_i$). Με τη χρήση αυτής της πίεσης αναφοράς η εξίσωση (7.1.4) μετατρέπεται στη :

$$\left(\frac{G_{EoS}^E}{RT}\right)_{P_{ref} \rightarrow \infty} = \frac{A_v}{RT} \left(\sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} - \frac{a}{b} \right) \quad (6.3.1)$$

όπου, το a υπολογίζεται από τις σχέσεις (5.3.1) και (5.3.4) και τα a_i και b_i που αφορούν το καθαρό συστατικό i από τις σχέσεις (5.1.3) έως (5.1.7) ενώ τέλος ο όρος A_v παίρνει τιμές ανάλογα τη καταστατική εξίσωση. Από τη σχέση (7.3.1) προκύπτει και ο προηγμένος κανόνας ανάμειξης για την ενεργειακή παράμετρο a ως :

$$a = \frac{1}{A_v} \left(\frac{G^E}{RT}\right)^\infty + \sum_i x_i a_i \quad (6.3.2)$$

όπου

$$a = \frac{a}{bRT} \quad (6.3.3)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (6.3.4)$$

όπου, ο όρος $\left(\frac{G^E}{RT}\right)^\infty$ μπορεί να υπολογιστεί με ένα μοντέλο συντελεστή ενεργότητας. Μια σημαντική παρατήρηση είναι ότι επειδή σε άπειρη πίεση η περίσσεια ελεύθερης ενέργειας Gibbs που υπολογίζεται με μια καταστατική εξίσωση είναι διαφορετική από αυτή που υπολογίζεται με ένα μοντέλο συντελεστή ενεργότητας οι παράμετροι αλληλεπίδρασης των μοντέλων συντελεστή ενεργότητας δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν απευθείας και θα πρέπει να επαναπροσδιοριστούν. Τέλος, άλλη μια σημαντική παρατήρηση είναι ότι με τη παραδοχή της άπειρης πίεσης και των ορίων που ισχύουν εξαιτίας αυτής της παραδοχής εξαλείφεται ο απωστικός όρος της καταστατικής εξίσωσης και παραμένει μόνο ο ελκτικός που αντιπροσωπεύει τις ενεργειακές αλληλεπιδράσεις. Εξαιτίας αυτού του γεγονότος το μοντέλο συντελεστή ενεργότητας που θα χρησιμοποιηθεί θα πρέπει να μην περιέχει απευθείας ένα συνδυαστικό όρο. Έτσι, κατάλληλα μοντέλα είναι τα Wilson, NRTL και οι υπολειμματικοί όροι των UNIFAC και UNIQUAC.

6.4 Προηγμένοι κανόνες ανάμειξης σε μηδενική πίεση αναφοράς

Η προσέγγιση μηδενικής πίεσης αναφοράς που προτάθηκε αρχικά από τον Mollerup ^[4] και αναπτύχθηκε περισσότερο από τον Michelsen ^{[5], [6]} διόρθωσε τους περιορισμούς των κανόνων Huron – Vidal καθώς επιτρέπει την απευθείας χρησιμοποίηση παραμέτρων αλληλεπίδρασης. Θέτοντας λοιπόν μηδενική πίεση αναφοράς σε κάθε κυβική καταστατική εξίσωση τύπου vdW, ο προηγμένος κανόνας ανάμειξης που προκύπτει εφαρμόζοντας την εξίσωση (6.2.1) λαμβάνει τη παρακάτω μορφή :

$$\left(\frac{G_E^{model}}{RT}\right)_{P_{ref}=0} + \sum_i x_i \frac{b}{b_i} = q^e(a) - \sum_i x_i q_i^e(a) \quad (6.4.1)$$

όπου, το a δίνεται από την εξίσωση (6.3.3). Η συνάρτηση $q^e(a)$ εξαρτάται από τη κυβική καταστατική εξίσωση και ορίζεται μόνο για τιμές του a πάνω από μια οριακή τιμή a_{lim} . Πρακτικά αυτό σημαίνει ότι η συνάρτηση $q^e(a)$ ορίζεται για τιμές ανηγμένης θερμοκρασίας μέχρι 0,9 πράγμα που σημαίνει ότι δε μπορεί να εφαρμοστεί για μείγματα που περιέχουν CO₂, N₂ καθώς επίσης και αλκάνια. Ένα άλλο μειονέκτημα είναι το γεγονός ότι η ενεργειακή παράμετρος δεν υπολογίζεται αναλυτικά αλλά απαιτείται επαναληπτική διαδικασία. Εκφράσεις της συνάρτησης $q^e(a)$ αλλά και τιμές της σταθεράς a_{lim} για ορισμένες κυβικές καταστατικές εξισώσεις φαίνονται στο παρακάτω πίνακα :

Πίνακας 4 : Μερικές εκφράσεις της συνάρτησης $q^e(a)$ για τις κυβικές καταστατικές εξισώσεις SRK και PR και τιμές του a_{lim} . Η

παράμετρος u_0 υπολογίζεται ως $u_0 = \frac{V}{b}$ σε μηδενική πίεση.

Καταστατική εξίσωση	$q^e(a), a = \alpha/bRT$	a_{lim}
SRK	$q(a) = -1 - \ln(u_0 - 1) - a \ln\left(\frac{u_0 + 1}{u_0}\right)$	$3 + 2\sqrt{2}$
PR	$q(a) = -1 - \ln(u_0 - 1) - \frac{a}{2\sqrt{2}} \ln\left(\frac{u_0 + 1 + \sqrt{2}}{u_0 + 1 - \sqrt{2}}\right)$	$4 + 2\sqrt{2}$

Προκειμένου να εξαχθεί ένας άμεσος ή πιο απλός κανόνας ανάμειξης και να αντιμετωπιστεί ο περιορισμός a_{lim} προτάθηκαν οι προσεγγιστικοί κανόνες ανάμειξης σε μηδενική πίεση αναφοράς, οι οποίοι βασίζονται σε μια γραμμική ή δευτεροβάθμια προσέγγιση της συνάρτησης $q^e(a)$. Την αρχή έκανε ο Michelsen ο οποίος ανέπτυξε τους προηγμένους κανόνες ανάμειξης MHV1 (Modified Huron – Vidal first order) και MHV2 (Modified Huron – Vidal second order). Σχετικά με τους προηγμένους κανόνες ανάμειξης MHV1 η συνάρτηση $q^e(a)$ λαμβάνει την εξής μορφή :

$$q^e(a) = q_0 + q_1 a \quad (6.4.2)$$

όπου

$$a = \frac{1}{q_1} \left[\frac{G_E^{model}}{RT} + \sum_i x_i \ln\left(\frac{b}{b_i}\right) \right] + \sum_i x_i a_i \quad (6.4.3)$$

$$a = \frac{a}{bRT} \quad (6.4.4)$$

όπου, $q_1 = -0,593$ για την SRK, $q_1 = -0,53$ για την PR και $q_1 = -0,85$ για τη vdW. Επειδή, μια τέτοια γραμμική σχέση για τη συνάρτηση $q^e(a)$ οδηγεί σε κανόνες ανάμειξης όπου η έκφραση της περίσσειας ελεύθερης ενέργειας Gibbs με ένα μοντέλο συντελεστή ενεργότητας δεν αναπαράγει αποτελεσματικά τα δεδομένα ισορροπίας φάσεων σε χαμηλές πιέσεις ο Michelsen πρότεινε μια σχέση δευτέρου βαθμού για τη συνάρτηση $q^e(a)$:

$$q^e(a) = q_0 + q_1 a + q_2 a^2 \quad (6.4.5)$$

όπου

$$\left(\frac{G_E^{model}}{RT}\right) + \sum_i x_i \frac{b}{b_i} = q_1 (a - \sum_i x_i a_i) + q_2 (a^2 - \sum_i x_i a_i^2) \quad (6.4.6)$$

όπου, a υπολογίζεται από την εξίσωση (6.4.4) με $10 < a < 13$, $q_1 = -0,4783$, $q_2 = -0,0047$ για την SRK και $q_1 = -0,434$, $q_2 = -0,003654$ για τη Peng – Robinson. Το νέο αυτό μοντέλο κατάφερε επιτυχώς να αναπαράξει δεδομένα ισορροπίας φάσεων σε χαμηλές πιέσεις αλλά και δεδομένα

ισορροπίας φάσεων ισχυρά πολικών μειγμάτων όπως ακετόνη/νερό και αιθανόλη/νερό σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις (έως 700 K και 200 bar). Επιπλέον το μοντέλο MHV2 μπορεί να επεκταθεί και σε συστήματα που περιέχουν αέρια αλλά και να περιγράψει δεδομένα πολυφασικής ισορροπίας (VLLE, LLLE) δύσκολων μειγμάτων όπως CO₂/αιθανόλη/νερό και νερό/βουτανόλη/2-βουτάνιο με σχετική επιτυχία αναλογιζόμενοι τη πολυπλοκότητα τέτοιων μειγμάτων. Στο παρακάτω πίνακα φαίνονται οι πιο βασικοί προσεγγιστικοί κανόνες ανάμειξης σε μηδενική πίεση αναφοράς :

Πίνακας 5 : Οι πιο βασικοί προσεγγιστικοί κανόνες ανάμειξης σε μηδενική πίεση αναφοράς

$q(\mathbf{a})$	$q^e(\mathbf{a})$	Μοντέλο
$q(\mathbf{a}) = q_0 + q_1 a$	$a = \frac{1}{q_1} \left[\frac{g^{E,*}}{RT} + \sum_i x_i \ln \frac{b}{b_i} \right] + \sum_i x_i a_i$ $q_1 = -0,593, -0,64663 \text{ (SRK)}$ <p>για MHV1 και PSRK αντίστοιχα</p> $q_1 = -0,53 \text{ (PR)}, -0,85 \text{ (vdW)}$	MHV1 ή PSRK
$q(\mathbf{a}) = q_0 + q_1 a + q_2 a^2$	$q_1 \left(a - \sum_i x_i a_i \right) + q_2 \left(a^2 - \sum_i x_i a_i^2 \right)$ $= \left(\frac{G^E}{RT} \right)^* + \sum_i x_i \ln \frac{b}{b_i}$ $q_1 = -0,4783, q_2 = -0,0047 \text{ (SRK)}$ <p>για τιμές a μεταξύ 10 και 13</p> $q_1 = -0,4347, q_2 = -0,003654 \text{ (PR)}$	MHV2

Ωστόσο, παρόλη την επιτυχία τέτοιων μοντέλων υπάρχουν ορισμένοι περιορισμοί. Αρχικά, η επιτυχία τέτοιων μοντέλων σε χαμηλές πιέσεις υπαγορεύεται από την ικανότητα του μοντέλου συντελεστή να περιγράψει την ισορροπία φάσεων σε χαμηλές πιέσεις. Επιπλέον, δεν ικανοποιούν την απαίτηση για δευτεροβάθμια εξάρτηση του δεύτερου συντελεστή Virial από τη σύσταση εάν εφαρμοστεί γραμμικός κανόνας ανάμειξης για τη παράμετρο b ενώ αποτυγχάνουν να περιγράψουν ασύμμετρα μείγματα όπως αυτά που περιέχουν αέρια (N₂, CO₂, CH₃ και C₂H₆) με υδρογονάνθρακες διαφόρων μεγεθών με τις αποκλίσεις να αυξάνονται όσο αυξάνεται η διαφορά μεγέθους των συστατικών του μείγματος. Τέλος,

οι προσεγγιστικοί κανόνες ανάμειξης δεν αναπαράγουν με ακρίβεια τη περίσσεια ελεύθερης ενέργειας Gibbs που υπολογίζεται από ένα μοντέλο συντελεστή ενεργότητας.

6.5 Η περίπτωση των ασύμμετρων μειγμάτων : τα μοντέλα LCVM και UMR

Όταν οι προσεγγιστικοί κανόνες ανάμειξης MHV1 συνδυαστούν με τα μοντέλα UNIQUAC/UNIFAC το τελικό μοντέλο περιέχει δυο διαφορετικούς συνδυαστικούς όρους : έναν που προέρχεται από το μοντέλο συντελεστή ενεργότητας και ένα το οποίο προκύπτει από το όρο που περιέχει τη παράμετρο b και προέρχεται από τη κυβική καταστατική εξίσωση (Flory – Huggins term) :

$$a = \frac{1}{q_1} \left[\frac{G_E^{model,comb}}{RT} + \frac{G_E^{model,res}}{RT} - \frac{G_{EoS}^{FH}}{RT} \right] + \sum_i x_i a_i \quad (6.5.1)$$

όπου

$$\frac{G_{EoS}^{FH}}{RT} = \sum_i x_i \ln \left(\frac{b_i}{b} \right) \quad (6.5.2)$$

$$\frac{G_E^{model,comb}}{RT} = \sum x_i \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum x_i q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} \quad (6.5.3)$$

Ο δεύτερος όρος (Staverman – Guggenheim term) της σχέσης (6.5.3) είναι πολύ μικρός σε σχέση με το πρώτο και συνεπώς μπορεί να αγνοηθεί. Έτσι, στη σχέση (6.5.1) υπάρχουν δυο Flory – Huggins όροι, οι οποίοι πρέπει να είναι παρόμοιου μεγέθους. Ωστόσο, κάτι τέτοιο δε συμβαίνει με τη διαφορά στους δύο όρους να αυξάνεται ανάλογα με την ασυμμετρία των μειγμάτων όταν η παράμετρος b_i υπολογίζεται από την εξίσωση (5.1.4) βασιζόμενη μόνο στη κρίσιμη θερμοκρασία και πίεση. Η ασυνέπεια αυτή (οι δυο συνδυαστικοί όροι δεν είναι ίσοι) πρακτικά δεν αποτελεί πρόβλημα στη περίπτωση των συμμετρικών συστημάτων ή όταν το μοντέλο συντελεστή ενεργότητας που χρησιμοποιείται αναπαράγεται πλήρως σε χαμηλές πιέσεις με τις υπάρχουσες παραμέτρους αλληλεπίδρασης που χρησιμοποιούνται στον υπολειμματικό όρο των UNIQUAC/UNIFAC. Πρόβλημα υπάρχει στη περίπτωση συστημάτων με συστατικά που έχουν διαφορά στα μέγεθος ειδικά όταν νέες παράμετροι αλληλεπίδρασης πρέπει να εκτιμηθούν για συστήματα που περιέχουν αέρια. Για παράδειγμα, προβλήματα παρατηρούνται όταν παράμετροι αλληλεπίδρασης μεταξύ των CO₂ και CH₂ πρέπει να εκτιμηθούν από μείγματα του CO₂ με αλκάνια διαφόρων μεγεθών. Προς τη κατεύθυνση αυτή αναπτυχθήκαν τα μοντέλα LCVM (Linear Combination of the Vidal and Michelsen Mixing Rules) και UMR (Universal Mixing Rules).

6.5.1 Οι προηγμένοι κανόνες ανάμειξης UMR (Universal Mixing Rules)

Το 2004 οι Voutsas et al. ^[9] ανέπτυξαν τους προηγμένους κανόνες ανάμειξης UMR (Universal Mixing Rules). Συγκεκριμένα, διαπίστωσαν ότι τα σφάλματα στη περίπτωση των ασύμμετρων μειγμάτων χρησιμοποιώντας τους κανόνες ανάμειξης MHV1 με τη κυβική καταστατική εξίσωση t-mPR και το αρχικό μοντέλο Unifac ή ακόμα και το τροποποιημένο μοντέλο της UNIFAC (Larsen et al., 1987) οφείλονται στον όρο που περιέχει τη παράμετρο b και προέρχεται από τη κυβική καταστατική εξίσωση (Flory – Huggins term). Συνεπώς, αναζήτησαν μια σχέση για τη παράμετρο b που θα εξουδετερώνει τον όρο αυτό (ως ίσο με το Flory – Huggins όρο του μοντέλου συντελεστή ενεργότητας). Επιπλέον, διαπίστωσαν ότι ο όρος Staverman – Guggenheim ευθύνεται για τις πολύ θετικές τιμές του συνδυαστικού όρου του αρχικού μοντέλου Unifac καθώς ο όρος Flory – Huggins είναι πάντα μικρότερος της μονάδας με το πρόβλημα να μεγαθύνεται όταν η τιμή q_i στην εξίσωση (6.5.3) αυξάνεται και ο λόγος $\frac{\Phi_i}{\theta_i}$ αποκλίνει σημαντικά από τη μονάδα. Στο πλαίσιο των παραπάνω παρατηρήσεων οι Voutsas et al. ανέπτυξαν τους προηγμένους κανόνες ανάμειξης UMR :

$$a = \frac{1}{A} \frac{G_E^{model,comb,SG} + G_E^{model,res}}{RT} + \sum_i x_i a_i \quad (6.5.1.1)$$

όπου

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad (6.5.1.2)$$

$$b_{ij} = \left(\frac{b_i^{1/2} + b_j^{1/2}}{2} \right)^2 \quad (6.5.1.3)$$

Η κυβική καταστατική εξίσωση που χρησιμοποιήθηκε ήταν η t-mPR που προτάθηκε από τους Magoulas και Tassios το 1990 :

$$P = \frac{RT}{v+t-b} - \frac{a(T)}{(v+t)(v+t+b)+b(v+t-b)} \quad (6.5.1.4)$$

όπου

$$\alpha(T) = 0,45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha(T_r) \quad (6.5.1.5)$$

$$b = 0,0778 \frac{RT_c}{P_c} \quad (6.5.1.6)$$

Σχετικά με τη συνάρτηση $\alpha(T_r)$, αυτή υπολογίζεται για τη περίπτωση μη πολικών συστατικών από τη σχέση :

$$\alpha(T_r) = [1 + m(1 - \sqrt{T_r})]^2 \quad (6.5.1.7)$$

$$m = 0,384401 + 1,52276\omega - 0,213808\omega^2 + 0,034616\omega^3 - 0,001976\omega^4 \quad (6.5.1.8)$$

Για τη περίπτωση πολικών συστατικών χρησιμοποιήθηκε η έκφραση των Mathias – Copeman :

$$\alpha(T_r) = [1 + c_1(1 - \sqrt{T_r}) + c_2(1 - \sqrt{T_r})^2 + c_3(1 - \sqrt{T_r})^3]^2, T_r \leq 1 \quad (6.5.1.9)$$

$$\alpha(T_r) = [1 + c_1(1 - \sqrt{T_r})]^2, T_r > 1 \quad (6.5.1.10)$$

Για την εξίσωση (6.5.1.1) δίνεται ότι $A = -0,53$ ενώ το μοντέλο συντελεστή ενεργότητας που χρησιμοποιήθηκε στην αρχική δημοσιεύθηκε ήταν το αρχικό μοντέλο UNIFAC με θερμοκρασιακά ανεξάρτητες παραμέτρους αλληλεπίδρασης από τους Hansen et al.^[10] (1991). Το μοντέλο αυτό μπορεί να περιγράψει με ικανοποιητική ακρίβεια δεδομένα ισορροπίας φάσεων ασύμμετρων συστημάτων, συστημάτων που περιέχουν πολυμερή και πολικών συστημάτων. Επιπλέον χρησιμοποιώντας θερμοκρασιακά εξαρτώμενες παραμέτρους αλληλεπίδρασης^[11] με το τροποποιημένο μοντέλο UNIFAC των Hansen et al.^[12] (1992) κατάφεραν να βελτιώσουν τις προβλέψεις πιέσεων σημείου φυσαλίδας πολικών μιγμάτων σε υψηλές πιέσεις σε σχέση με το μοντέλο LCVM, ενώ κατάφεραν να περιγράψουν ικανοποιητικά πολυσυστατικά μείγματα φυσικού αερίου και πετρελαίου^[13] χρησιμοποιώντας τη παρακάτω Ψ συνάρτηση για το μοντέλο της UNIFAC :

$$\Psi_{nm} = \exp\left(-\frac{\alpha_{mn} + b_{mn}(T-298,15) + c_{mn}(T-298,15)^2}{T}\right) \quad (6.5.1.11)$$

6.5.2 Το μοντέλο LCVM

Το μοντέλο LCVM που αναπτύχθηκε από τους C. Boukouvalas et al.^[8] το 1994 αποτελεί ένα γραμμικό συνδυασμό των κανόνων ανάμειξης MHV1 και Huron – Vidal, ο οποίος δίνεται από τη παρακάτω σχέση :

$$a = \lambda a_V + (1 - \lambda) a_M \quad (6.5.2.1)$$

με το a_V να προκύπτει από την έκφραση των Huron – Vidal και το a_M να προκύπτει από τους κανόνες ανάμειξης MHV1. Συγκεκριμένα :

$$a_V = \frac{1}{A_V} \left(\frac{G^E}{RT} \right) + \sum_i x_i a_i \quad (6.5.2.2)$$

$$a_M = \frac{1}{A_M} \left[\frac{G^E}{RT} + \sum_i x_i \ln \left(\frac{b}{b_i} \right) \right] + \sum_i x_i a_i \quad (6.5.2.3)$$

Από το συνδυασμό των εξισώσεων (6.5.2.1) έως (6.5.2.3) προκύπτουν οι προηγμένοι κανόνες ανάμειξης LCVM :

$$a = \left(\frac{\lambda}{A_V} + \frac{1-\lambda}{A_M} \right) \frac{G^E}{RT} + \frac{1-\lambda}{A_M} \sum_i x_i \ln \left(\frac{b}{b_i} \right) + \sum_i x_i a_i \quad (6.5.2.4)$$

όπου, $A_V = -0,623$, $A_M = -0,52$ και $\lambda = -0,36$ (για το αρχικό μοντέλο Unifac) με :

$$a = \frac{a}{bRT} \quad (6.5.2.5)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (6.5.2.6)$$

Τέλος, η κυβική καταστατική εξίσωση που χρησιμοποιήθηκε ήταν η $t - mPR$ και το μοντέλο συντελεστή ενεργότητας που χρησιμοποιήθηκε ήταν η αρχική UNIFAC (Fredenslund et al., 1975), όπου η παράμετρος που περιγράφει τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των διαφορετικών δομικών ομάδων δεν υπολογίζεται από τη σχέση (2.2.13) αλλά από τη σχέση $\Psi_{nm} = \exp\left(-\frac{a_{mn}+b_{mn}(T-298,15)}{T}\right)$, όπου T σε Kelvin. Το νέο αυτό μοντέλο μπορεί να περιγράψει πολύ καλά την ισορροπία φάσεων ασύμμετρων μειγμάτων σε χαμηλές και υψηλές πιέσεις, ισχυρά πολικών μειγμάτων ενώ οι παράμετροι αλληλεπίδρασης που εκτιμήθηκαν για συστήματα αέριων/ CH_2 σε θερμοκρασιακό εύρος 273 – 423 K μπορούν να χρησιμοποιηθούν και για υψηλότερες θερμοκρασίες σύμφωνα με τα αποτελέσματα που παρουσιάζουν στη δημοσίευσή τους.

Βιβλιογραφία

- [1] Orbey, H., & Sandler, S. I. (1996). Analysis of excess free energy based equations of state models. *AIChE Journal*, 42(8), 2327-2334.
- [2] Kontogeorgis, G. M., & Coutsikos, P. (2012). Thirty Years with EoS/G^E Models—What Have We Learned?, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(11), 4119-4142.
- [3] Huron, M., & Vidal, J. (1979). New mixing rules in simple equations of state for representing vapour-liquid equilibria of strongly non-ideal mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, 3(4), 255-271.
- [4] J. Mollerup. (1986). A note on the derivation of mixing rules from excess Gibbs energy models. *Fluid Phase Equilibria*, 25(3), 323-327.
- [5] Michelsen, M. L. (1990). A modified Huron-Vidal mixing rule for cubic equations of state. *Fluid Phase Equilibria*, 60(1-2), 213-219.
- [6] Michelsen, M. L. (1990). A method for incorporating excess Gibbs energy models in equations of state. *Fluid Phase Equilibria*, 60(1-2), 47-58.
- [7] Kontogeorgis, G. M., & Folas, G. K., Thermodynamic models for industrial applications From Classical and Advanced Mixing Rules to Association Theories, Chichester, Wiley, 2010
- [8] Boukouvalas, C., Spiliotis, N., Coutsikos, P., Tzouvaras, N., & Tassios, D. (1994). Prediction of vapor-liquid equilibrium with the LCVM model: A linear combination of the Vidal and Michelsen mixing rules coupled with the original UNIFAC. *Fluid Phase Equilibria*, 92, 75-106.
- [9] Voutsas, E., Magoulas, K., & Tassios, D. (2004). 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*, 43(19), 6238-6246.

- [10] Hansen, H. K., Rasmussen, P., Fredenslund, A., Schiller, M., & Gmehling, J. (1991). Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. 5. Revision and extension. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 30(10), 2352-2355.
- [11] Voutsas, E., Louli, V., Boukouvalas, C., Magoulas, K., & Tassios, D. (2006). Thermodynamic property calculations with the universal mixing rule for EoS/GE models: Results with the Peng–Robinson EoS and a UNIFAC model. *Fluid Phase Equilibria*, 241(1-2), 216-228.
- [12] H.K. Hansen, B. Goto, B. Kuhlmann, Institut for Kemiteknik, DTH, Lyngby, Denmark, SEP 9212, 1992
- [13] Louli, V., Boukouvalas, C., Voutsas, E., Magoulas, K., & Tassios, D. (2007). Application of the UMR-PRU model to multicomponent systems: Prediction of the phase behavior of synthetic natural gas and oil systems. *Fluid Phase Equilibria*, 261(1-2), 351-358.

Κεφάλαιο 7^ο : Συζήτηση αποτελεσμάτων για χαμηλές πιέσεις

7.1 Βάση δεδομένων

Σημαντικό μέρος της αξιολόγησης των μοντέλων συντελεστή ενεργότητας, UNIFAC, COSMO – RS και COSMO – SAC (TTPL), που αναλυθήκαν στις προηγούμενες ενότητες αποτελεί η εύρεση μιας βάσης δεδομένων που θα καλύπτει τόσο ένα μεγάλο εύρος συστατικών όσο και μεγάλο εύρος συστημάτων (πολικά/πολικά, πολικά/μη πολικά κλπ.). Τα συστήματα που θα αναλυθούν στη συνέχεια επιλέχθηκαν από τη βάση δεδομένων των Ronald P. Danner και Mark A. Gess ^[32], οι οποίοι διαχώρισαν τα συστήματα ανάλογα με τη πολικότητα των συστατικών και την απόκλιση από την ιδανικότητα. Συγκεκριμένα όσον αφορά την πολικότητα, τα συστατικά διαχωρίστηκαν ανάλογα με την ικανότητα των μορίων τους να λειτουργούν ως δότες ή δέκτες δεσμών υδρογόνου και τη παρουσία δεσμών υδρογόνου ως μη πολικά/μη πολικά, μη πολικά/ασθενή πολικά, ασθενή πολικά/ασθενή πολικά, μη πολικά / ισχυρά πολικά, ισχυρά πολικά/ισχυρά πολικά, νερό/ισχυρά πολικά, μη αναμείξιμα συστήματα και συστήματα που περιέχουν οξέα. Επιπλέον σε κάθε κατηγορία τα συστήματα χωρίστηκαν ανάλογα με την απόκλιση από την ιδανικότητα με βάση τη περίσσεια ελεύθερης ενέργειας Gibbs, όπου ένα σύστημα κρίνεται ως ιδανικό όταν οι αλλαγές στις ελεύθερες ενέργειες Gibbs των συστατικών που το αποτελούν είναι μικρές εξαιτίας της ανάμειξης ενώ ως μη ιδανικό όταν οι αλλαγές είναι μεγάλες. Για μια ποιοτική αναπαράσταση της σημασίας της περίσσειας ενέργειας Gibbs κάθε set δεδομένων που μελετήθηκε από τους Danner και Gess προσαρμόστηκε στην εξίσωση Margules :

$$\frac{G^{*E}}{RT} = x_1 x_2 [A] \quad (7.1.1)$$

όπου, A σταθερά για την εκτίμηση της οποίας έγινε ανάλυση παλινδρόμησης ελαχίστων τετραγώνων χρησιμοποιώντας την ακόλουθη αντικειμενική συνάρτηση :

$$Q = \sum_{i=1}^n \left(\frac{G^{*E}}{RT} - \frac{G^E}{RT} \right)^2 \quad (7.1.2)$$

όπου,

$$G^E = \sum x_i \overline{G}_i^E = RT \sum x_i \ln \gamma_i \quad (7.1.3)$$

Όσο μικρότερη είναι η τιμή της σταθεράς A τόσο πιο πολύ το σύστημα προσεγγίζει την ιδανικότητα. Οι Danner και Gess αναφέρουν ότι για τιμές του A μικρότερες από 0,6 ένα σύστημα θεωρείται σχεδόν ιδανικό ενώ για τιμές μεγαλύτερες από 0,6 θεωρείται ότι παρουσιάζει ισχυρές αποκλίσεις από την ιδανικότητα. Τέλος, για τη περίπτωση ασύμμετρων συστημάτων επειδή η εξίσωση Margules δίνει πάντα συμμετρικές καμπύλες G^E , η σταθερά A παρουσιάζει ένα σφάλμα το οποίο δίνεται από την

$$\text{εξίσωση } S.E. = \left(\sum_{i=1}^n \frac{\frac{G^E}{RT} - \frac{G^{E*}}{RT}}{n-1} \right)^{1/2}.$$

7.2 Αξιολόγηση δεδομένων ισορροπίας ατμού – υγρού

Από τη βάση δεδομένων των Danner και Gess επιλέχθηκαν 27 συστήματα, δεδομένα ισορροπίας φάσεων των οποίων, αντλήθηκαν από τη βάση δεδομένων Nist ThermoDATA Engine (TDE) που διαθέτει το πρόγραμμα προσομοίωσης Aspen Plus (Version 8.8) και αξιολογήθηκαν ως προς τη θερμοδυναμική τους συνέπεια (consistency) σύμφωνα με τα μοντέλα Herington, Van Ness και Infinite dilution.

Συγκεκριμένα κάθε set δεδομένων θα πρέπει να ικανοποιεί την εξίσωση Gibbs – Duhem :

$$\sum_i x_i d\bar{M}_i - \left(\frac{\partial M}{\partial p}\right)_{x,T} dp - \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{x,P} dT = 0 \quad (7.2.1)$$

όπου, M είναι μια μολαρική θερμοδυναμική ιδιότητα του μείγματος, \bar{M}_i μια μερική μολαρική ιδιότητα του συστατικού i του μείγματος και T, P η θερμοκρασία και πίεση του συστήματος.

Η εξίσωση (5.2.1) στη περίπτωση που η μολαρική θερμοδυναμική ιδιότητα του μείγματος είναι η περίσσεια ελεύθερης ενέργειας Gibbs μετατρέπεται στην :

$$\sum_i x_i d \ln \gamma_i - \left(\frac{V^E}{RT}\right)_{x,T} dp + \left(\frac{H^E}{RT}\right)_{x,P} dT = 0 \quad (7.2.2)$$

όπου, V^E και H^E ο περίσσιος όγκος και η περίσσεια ενθαλπία του συστήματος.

Το μοντέλο Herington βασίζεται στην ολοκλήρωση της σχέσης (7.2.2) από την οποία προκύπτει η σχέση :

$$A^* = 100 * \left[\int_0^1 \ln \left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right) dx + \int_0^1 \varepsilon dx \right] \quad (7.2.3)$$

όπου

$$\varepsilon = \frac{V^E}{RT} * \left(\frac{\partial P}{\partial x_1}\right)_T, \quad \text{για σταθερή θερμοκρασία}$$

και

$$\varepsilon = -\frac{H^E}{RT^2} * \left(\frac{\partial T}{\partial x_1}\right)_P, \quad \text{για σταθερή πίεση}$$

όπου, ο όρος ε μπορεί να παραληφθεί για ισόθερμα συστήματα. Επειδή όμως δεν υπάρχουν αξιόπιστα δεδομένα H^E χρησιμοποιούνται οι παρακάτω σχέσεις για την αξιολόγηση των δεδομένων :

$$D = 100 \left[\frac{A-B}{A+B} \right] \quad (7.2.4)$$

και

$$J = 150 \left[\frac{\Delta T_{max}}{T_{min}} \right] \quad (7.2.5)$$

όπου, A είναι η περιοχή πάνω από τη μηδενική γραμμή του διαγράμματος $\ln \left(\frac{y_1}{y_2} \right) - x$ και B η περιοχή κάτω από αυτή. Τα δεδομένα αξιολογούνται θετικά εάν $D < 5$ για ισόθερμα δεδομένα ή $D - J < 10$ για ισοβαρή. Τέλος, ορίζεται ο παράγοντας ποιότητας (quality factor) όπου για τα ισόθερμα δεδομένα είναι $F = 0,25 * \frac{5}{D}$ ενώ για τα ισοβαρή ισχύει η σχέση $F = \frac{10}{D-J}$.

Το μοντέλο Van - Ness πέντε παραμέτρων χρησιμοποιείται για να αξιολογηθεί κατά πόσο ένας μαθηματικά υπολογιζόμενος συντελεστής ενεργότητας μπορεί να αναπαράξει τα πειραματικά δεδομένα. Συγκριμένα γίνεται πρόβλεψη της πίεσης σημείου φυσαλίδας για συγκεκριμένη θερμοκρασία και σύσταση υγρής φάσης :

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_i G_{ij} x_i} + \sum_j \frac{G_{ij} x_j}{\sum_i \tau_{ij} G_{ij} x_i} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_n \tau_{nj} G_{nj} x_n}{\sum_m G_{mj} x_m} \right) \quad (7.2.6)$$

όπου

$$\tau_{ji} = \exp \left(-\frac{A_{ji}}{RT} \right) \quad (7.2.7)$$

$$G_{ji} = \exp \left(-a_{ji} \tau_{ji} \right) \quad (7.2.8)$$

$$A_{ji} = u_{ji} - u_{ii} \quad (7.2.9)$$

όπου, u_{ji} , u_{ii} ενεργειακές παράμετροι και A_{ji} παράμετρος που είναι συνάρτηση της σύστασης για ισόθερμα δεδομένα ($A_{ji} = A_{ji}^A + \frac{A_{ji}^B}{x_i - x_j}$) και της θερμοκρασίας για ισοβαρή δεδομένα ($A_{ji} = A_{ji}^A + \frac{A_{ji}^B}{T}$).

Στη συνέχεια υπολογίζονται τα σφάλματα στη πίεση και στη σύσταση της αέριας φάσης ως :

$$\Delta P = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N 100 * \left| \frac{p_i^{exp} - p_i^{calc}}{p_i^{exp}} \right| \quad (7.2.10)$$

$$\Delta y = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N 100 * |y_i^{exp} - y_i^{calc}| \quad (7.2.11)$$

όπου, N ο αριθμός των σημείων. Εάν ΔP και Δy είναι κάτω από 1 τα δεδομένα αξιολογούνται θετικά.

Ο παράγοντας ποιότητας ορίζεται ως $F = \frac{2}{\Delta P + \Delta y}$.

Τέλος, τα δεδομένα αξιολογούνται στην οριακή συμπεριφορά του όρου G^E/RTx_1x_2 και των συντελεστών ενεργότητας των συστατικών 1 και 2 ενός δυαδικού συστήματος με το μοντέλο Infinite dilution :

$$l_j = \left| \frac{\frac{G^E}{RTx_1x_2} - \ln\left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right)}{\ln\left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right)} \right|_{x_j=0}, j = 1, 2 \quad (7.2.12)$$

Εάν l_1 και l_2 είναι κάτω από 30 τα δεδομένα αξιολογούνται θετικά. Ο παράγοντας ποιότητας ορίζεται ως $F = \frac{60 \cdot 0,25}{l_1 + l_2}$.

Όλα τα set δεδομένων ισορροπίας ατμού – υγρού που χρησιμοποιήθηκαν για την αξιολόγηση των μοντέλων είχαν μέσο παράγοντα ποιότητας πάνω από 0,9.

7.3 Παρουσίαση και συζήτηση των αποτελεσμάτων

Παρακάτω θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα ισορροπίας φάσεων ατμού – υγρού των μοντέλων πρόβλεψης UNIFAC, COSMO – RS και COSMO – SAC (TTPL) θεωρώντας ιδανική αέρια φάση και θα συγκριθούν τόσο με πειραματικά δεδομένα όσο και μεταξύ τους. Τα συστήματα που αναλύθηκαν έχουν κατηγοριοποιηθεί σύμφωνα με τη βάση δεδομένων των Danner και Gess, ενώ τα σφάλματα έχουν υπολογιστεί ως εξής :

$$\Delta P = \left| \frac{P_{exp} - P_{calc}}{P_{exp}} \right|$$

$$\Delta T = |T_{exp} - T_{calc}|$$

$$\Delta y = |y_{exp} - y_{calc}|$$

Τα μέσα σφάλματα υπολογίζονται ως :

$$\Delta P = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{p_i^{exp} - p_i^{calc}}{p_i^{exp}} \right|$$

$$\Delta y = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |y_i^{exp} - y_i^{calc}|$$

$$\Delta T = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |T_i^{exp} - T_i^{calc}|$$

όπου, N ο συνολικός αριθμός των σημείων κάθε set δεδομένων.

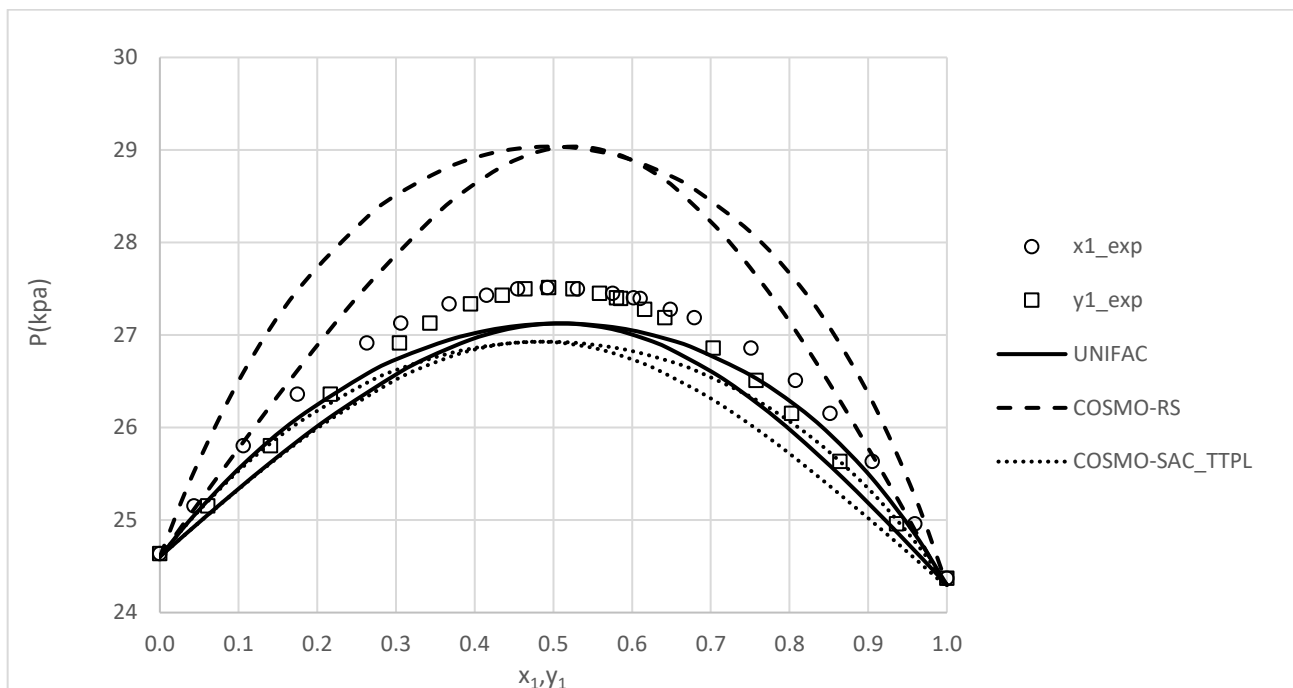
ΜΗ ΠΟΛΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

Τα συστήματα τα οποία αναλυθήκαν σε αυτή τη κατηγορία είναι τα βενζόλιο(1)/τολουόλιο, βενζόλιο(1)/κυκλοεξάνιο και C₆F₆(1)/κυκλοεξάνιο. Τα σφάλματα που προέκυψαν από την αξιολόγηση των μοντέλων φαίνονται στο παρακάτω πίνακα :

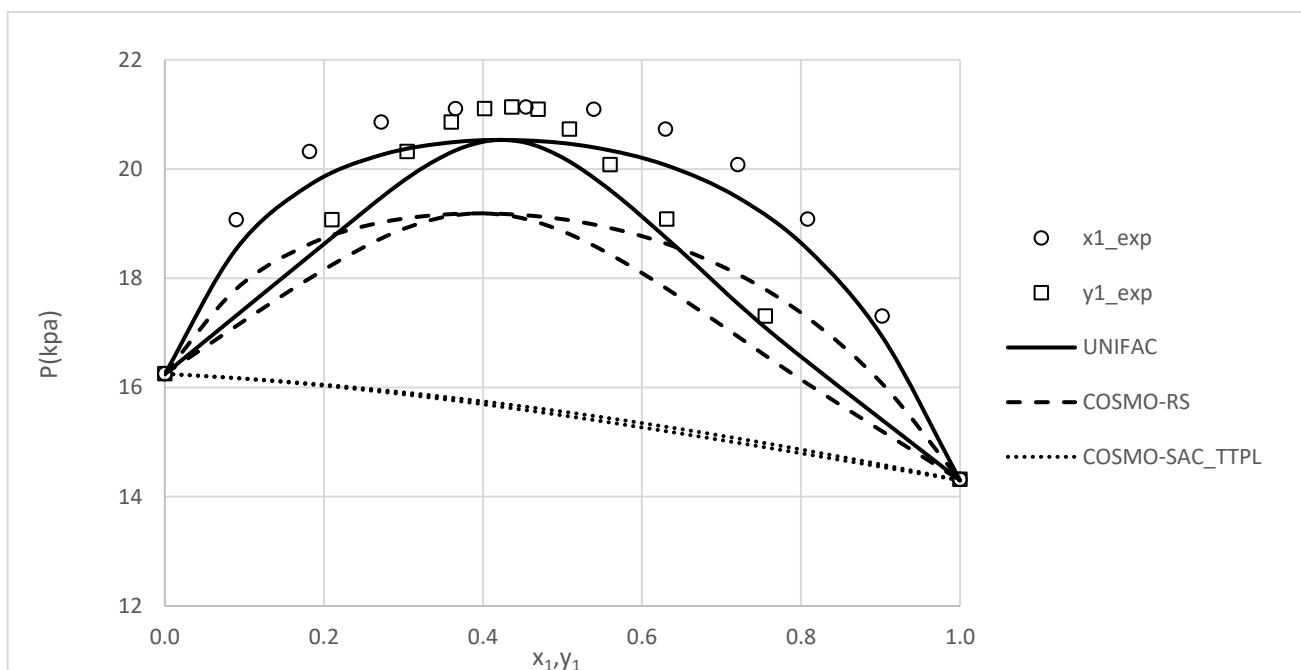
Πίνακας 6 : Συγκεντρωτικά σφάλματα για τα συστήματα βενζόλιο(1)/τολουόλιο, βενζόλιο(1)/κυκλοεξάνιο και C₆F₆(1)/κυκλοεξάνιο με τα μοντέλα UNIFAC, COSMO – RS και COSMO – SAC (TTPL)

Σύστημα	UNIFAC			COSMO-RS			COSMO-SAC (TTPL)		
	% ΔΡ	ΔΤ	Δγ ₁ x 1000	% ΔΡ	ΔΤ	Δγ ₁ x1000	% ΔΡ	ΔΤ	Δγ ₁ x 1000
βενζόλιο/τολουόλιο		0,21	2,00	0,05	1,17		0,06	0,98	
βενζόλιο/κυκλοεξάνιο	1,03		2,77	4,08		21,83	1,58		8,57
C ₆ F ₆ /κυκλοεξάνιο	2,44		9,02	7,43		34,55	18,90		23,97
Μέσος Όρος	1,74	0,21	4,60	5,76	0,05	19,18	10,24	0,06	11,17

Σε αυτή τη κατηγορία συστημάτων, όπου εμφανίζονται οι πιο ασθενείς διαμοριακές δυνάμεις (δυνάμεις London) η UNIFAC περιγράφει με ικανοποιητική ακρίβεια τα δεδομένα και στα τρία συστήματα. Το σύστημα βενζόλιο/τολουόλιο περιγράφεται με ικανοποιητική ακρίβεια και από τα τρία μοντέλα καθώς πρόκειται για δυο συστατικά τα μόρια των οποίων έχουν παρόμοιο σχήμα και μέγεθος και η συμπεριφορά τους προσεγγίζει την ιδανικότητα. Όσον αφορά τα δυο συστήματα με το κυκλοεξάνιο, παρατηρείται ότι το COSMO – RS υπερεκτιμάει τα πειραματικά δεδομένα για το σύστημα βενζόλιο/κυκλοεξάνιο (διάγραμμα 1) σε σχέση με τη UNIFAC και το COSMO – SAC (TTPL). Σχετικά με το σύστημα C₆F₆/κυκλοεξάνιο παρατηρείται από το διάγραμμα p-x-y (διάγραμμα 2) ότι το μοντέλο COSMO-SAC (TTPL) αποκλίνει σε σημαντικό βαθμό από τα πειραματικά δεδομένα γεγονός που μπορεί να οφείλεται στη μη καλή προσαρμογή των παραμέτρων με το μοντέλο COSMO – SAC (TTPL) για συστατικά που περιέχουν φθόριο στο μόριο τους. Τέλος, το μοντέλο COSMO – RS σε αυτή τη περίπτωση υποεκτιμάει τα πειραματικά δεδομένα ενώ και εδώ η UNIFAC δίνει τα καλύτερα αποτελέσματα.



Διάγραμμα 1 : Σύγκριση της πρόβλεψης ισορροπίας φάσεων υγρού-αερίου των μοντέλων UNIFAC, COSMO – RS και COSMO – SAC (TTPL) με πειραματικά δεδομένα, για το σύστημα βενζόλιο-κυκλοεξάνιο σε θερμοκρασία 313,15 K



Διάγραμμα 2 : Σύγκριση της πρόβλεψης ισορροπίας φάσεων υγρού-αερίου των μοντέλων UNIFAC, COSMO – RS και COSMO – SAC (TTPL) με πειραματικά δεδομένα, για το σύστημα C₆F₆-κυκλοεξάνιο σε θερμοκρασία 303,15 K

ΜΗ ΠΟΛΙΚΑ/ΑΣΘΕΝΩΣ ΠΟΛΙΚΑ

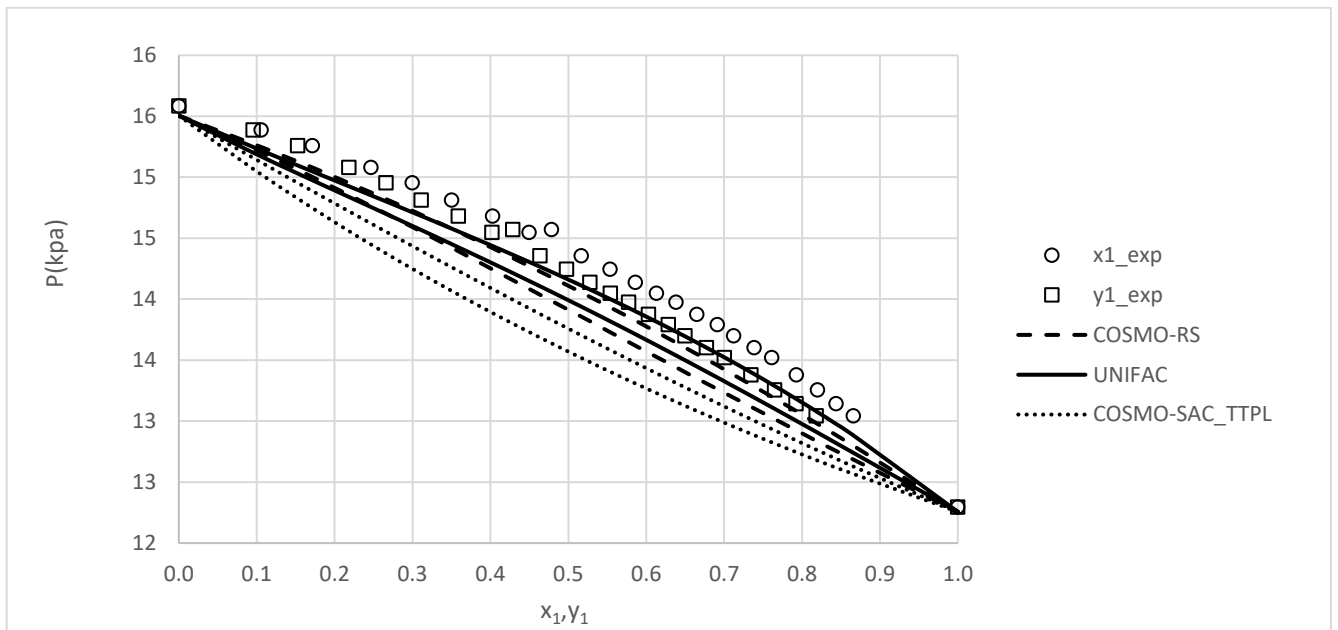
Τα συστήματα που αναλυθήκαν σε αυτή τη κατηγορία είναι τα :

τολουόλιο/2-πεντανόνη(1), βενζόλιο/ακετόνη(1), κυκλοεξάνιο/2-βουτανόνη(1), δεκάνιο/ακετόνη(1) και τετραχλωράνθρακας/ακετόνη(1). Τα σφάλματα που προέκυψαν από την αξιολόγηση των μοντέλων φαίνονται στο παρακάτω πίνακα :

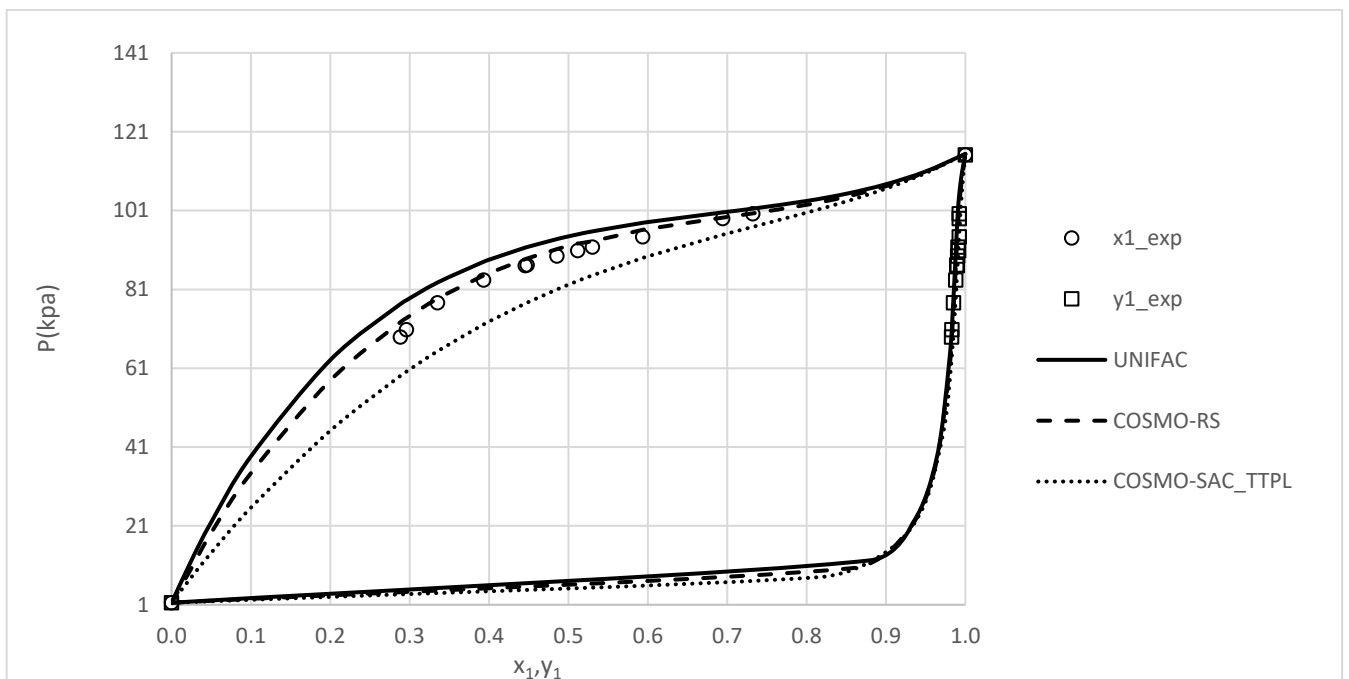
Πίνακας 7 : Συγκεντρωτικά σφάλματα για τα συστήματα 2-πεντανόνη(1)/τολουόλιο, βενζόλιο/ακετόνη(1), 2-βουτανόνη(1)/κυκλοεξάνιο, ακετόνη(1)/δεκάνιο και ακετόνη(1)/CCl₄ με τα μοντέλα UNIFAC, COSMO – RS και COSMO – SAC (TTPL)

Σύστημα	UNIFAC			COSMO-RS			COSMO-SAC (TTPL)		
	% ΔΡ	ΔΤ	Δγ ₁ x 1000	% ΔΡ	ΔΤ	Δγ ₁ x1000	% ΔΡ	ΔΤ	Δγ ₁ x 1000
τολουόλιο/2-πεντανόνη	1,49		4,27	1,87		6,37	3,7		12,49
βενζόλιο/ακετόνη		0,28	7,69		1,38	18,36		1,7	23,36
κυκλοεξάνιο/2-βουτανόνη		1,02	23,34		1,00	9,76		2,05	24,00
δεκάνιο/ακετόνη	4,73		1,56	1,75		1,19	8,61		1,50
CCl ₄ /ακετόνη		0,05	5,12		1,60	34,15		0,45	10,53
Μέσος όρος	3,11	0,45	8,40	1,81	1,33	13,97	6,16	1,40	14,38

Συγκεκριμένα, σχετικά με τα δυο συστήματα που περιέχουν αρωματικούς υδρογονάνθρακες η UNIFAC περιγράφει καλύτερα τις δυνάμεις μεταξύ των διαφορετικών μορίων σε αντίθεση με το COSMO – RS και το COSMO – SAC (TTPL), με τα σφάλματα στο γ να αυξάνονται όσο αυξάνεται η πολικότητα του ασθενούς πολικού συστατικού. Σε αυτή τη κατηγορία συστημάτων, το μοντέλο COSMO – SAC (TTPL) υποεκτιμάει τα πειραματικά δεδομένα, γεγονός το οποίο μπορεί να οφείλεται στην υπερεκτίμηση των δεσμών υδρογόνου, όπως φαίνεται και από το p-x-y διάγραμμα (διάγραμμα 3) για το σύστημα τολουόλιο/2-πεντανόνη όπου ενώ τα μοντέλα UNIFAC και COSMO – RS δίνουν θετικές αποκλίσεις από το νόμο του Raoult το COSMO – SAC (TTPL) παρουσιάζει ελαφρά αρνητικές αποκλίσεις. Όσο οι αποκλίσεις από το νόμο του Raoult γίνονται πιο ισχυρές ($\gamma \gg 1$) οι προβλέψεις της ισορροπίας φάσεων με το COSMO – RS είναι καλύτερες σε σχέση με τα μοντέλα COSMO – SAC (TTPL) και UNIFAC. Αυτό φαίνεται κυρίως στο σύστημα δεκάνιο/ακετόνη (διάγραμμα 4) όπου συνυπάρχουν ένα ισχυρά μη πολικό συστατικό με ένα πολικό και οι δυνάμεις μεταξύ ομοίων μορίων είναι πολύ ισχυρές. Τέλος, για το σύστημα τετραχλωράνθρακας/ακετόνη ενώ η UNIFAC περιγράφει καλύτερα την ισορροπία φάσεων τα μεγαλύτερα σφάλματα του COSMO – RS σε σχέση με το COSMO – SAC (TTPL) μπορεί να οφείλονται στο γεγονός ότι στο μοντέλο COSMO – RS οι διαμοριακές δυνάμεις διασποράς υπερκαλύπτονται από τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις.



Διάγραμμα 3 : Σύγκριση της πρόβλεψης ισορροπίας φάσεων υγρού-αερίου των μοντέλων UNIFAC, COSMO – RS και COSMO – SAC (TTPL) με πειραματικά δεδομένα για το σύστημα τολουόλιο/2- Πεντανόνη σε θερμοκρασία 323,15 K



Διάγραμμα 4 : Σύγκριση της πρόβλεψης ισορροπίας φάσεων υγρού-αερίου των μοντέλων UNIFAC, COSMO – RS και COSMO – SAC (TTPL) με πειραματικά δεδομένα για το σύστημα ακετόνη/δεκάνιο σε θερμοκρασία 333,13 K

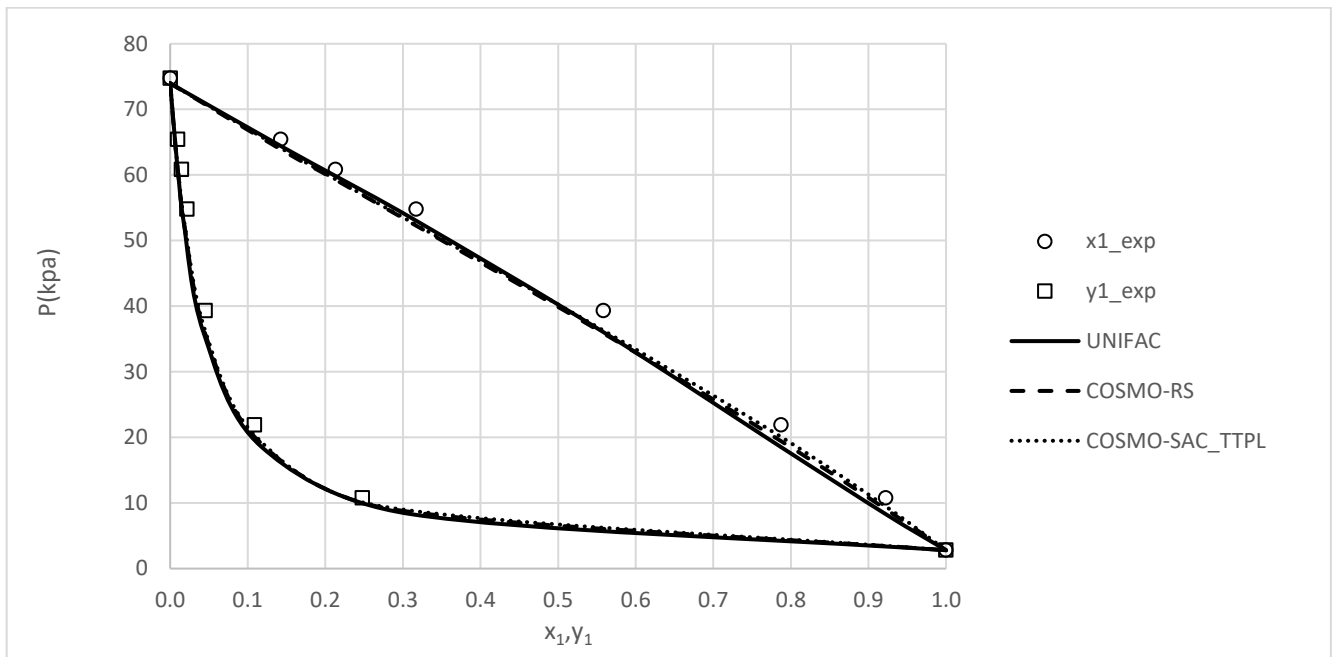
ΜΗ ΠΟΛΙΚΑ/ΙΣΧΥΡΑ ΠΟΛΙΚΑ

Τα συστήματα που αναλύθηκαν σε αυτή τη κατηγορία είναι τα : βενζόλιο(1)/τριεθυλαμίνη, τολουόλιο/νιτροβενζόλιο(1), βενζόλιο/αιθανόλη(1) και οκτάνιο/μεθανόλη(1).

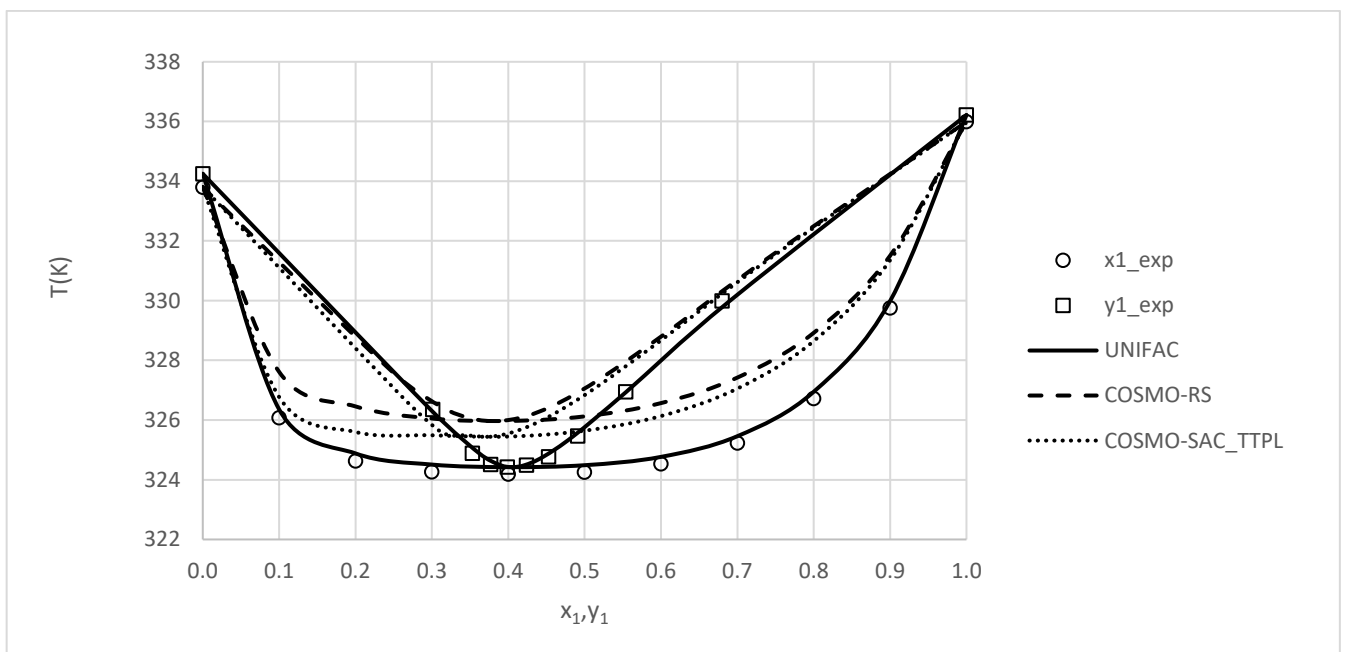
Πίνακας 8 : Συγκεντρωτικά σφάλματα για τα συστήματα βενζόλιο(1)/τριεθυλαμίνη, νιτροβενζόλιο(1)/τολουόλιο, βενζόλιο/αιθανόλη(1) και μεθανόλη(1)/οκτάνιο με τα μοντέλα UNIFAC, COSMO – RS και COSMO – SAC (TTPL)

Σύστημα	UNIFAC			COSMO-RS			COSMO-SAC (TTPL)		
	% ΔΡ	ΔΤ	Δγ ₁ x 1000	% ΔΡ	ΔΤ	Δγ ₁ x1000	% ΔΡ	ΔΤ	Δγ ₁ x 1000
βενζόλιο/τριεθυλαμίνη	2,93		11,91	1,68		7,05	1,63		6,19
τολουόλιο/νιτροβενζόλιο	6,96		14,39	6,01		8,82	4,94		6,11
βενζόλιο/αιθανόλη		0,26	5,45	1,13		27,28		1,54	29,54
οκτάνιο/μεθανόλη		1,15	15,11	1,10		25,36		3,09	23,61
Μέσος όρος	4,94	0,71	11,71	3,85	1,11	17,13	2,70	2,32	16,36

Από τον παραπάνω πίνακα σφαλμάτων προκύπτει ότι για τα συστήματα που περιέχουν άζωτο στο μόριο τους η UNIFAC δεν εκτιμάει σωστά την ισορροπία φάσεων ατμού – υγρού, όπως συμβαίνει στα συστήματα βενζόλιο/τριεθυλαμίνη και τολουόλιο/νιτροβενζόλιο, γεγονός που μπορεί να οφείλεται στη μη ικανοποιητική προσαρμογή των παραμέτρων. Αναμέσα στα μοντέλα COSMO – SAC (TTPL) και UNIFAC από τον πίνακα 8 προκύπτει ότι όσο λιγότερο ηλεκτραρνητικό είναι το άτομο του πολικού συστατικού που σχηματίζει δεσμούς υδρογόνου όπως συμβαίνει στα συστήματα βενζόλιο/τριεθυλαμίνη και τολουόλιο/νιτροβενζόλιο (διάγραμμα 5) το COSMO – SAC (TTPL) δίνει καλύτερα αποτελέσματα καθώς εκτιμάει καλύτερα τους δεσμούς υδρογόνου μεταξύ των διαφορετικών μορίων. Αντίθετα, στο σύστημα αιθανόλη/βενζόλιο όπου το άτομο του πολικού συστατικού είναι πιο ηλεκτραρνητικό η UNIFAC δίνει καλύτερα αποτελέσματα όπως φαίνεται και από το διάγραμμα 6. Τέλος, για το σύστημα οκτάνιο/μεθανόλη το οποίο εμφανίζει πολύ ισχυρές θετικές αποκλίσεις από το νόμο του Raoult το COSMO – RS δίνει τις καλύτερες προβλέψεις συγκριτικά με τη UNIFAC και το COSMO – SAC (TTPL) γεγονός που επιβεβαιώνει το συμπέρασμα που διατυπώθηκε στη προηγούμενη κατηγορία συστημάτων για το σύστημα δεκάνιο/ακετόνη.



Διάγραμμα 5 : Σύγκριση της πρόβλεψης ισορροπίας φάσεων υγρού-αερίου των μοντέλων UNIFAC, COSMO – RS και COSMO – SAC (TTPL) με πειραματικά δεδομένα για το σύστημα τολουόλιο/νιτροβενζόλιο σε θερμοκρασία 373,12 K



Διάγραμμα 6 : Σύγκριση της πρόβλεψης ισορροπίας φάσεων υγρού-αερίου των μοντέλων UNIFAC, COSMO – RS και COSMO – SAC (TTPL) με πειραματικά δεδομένα για το σύστημα αιθανόλη/βενζόλιο σε πίεση 53,32 kPa

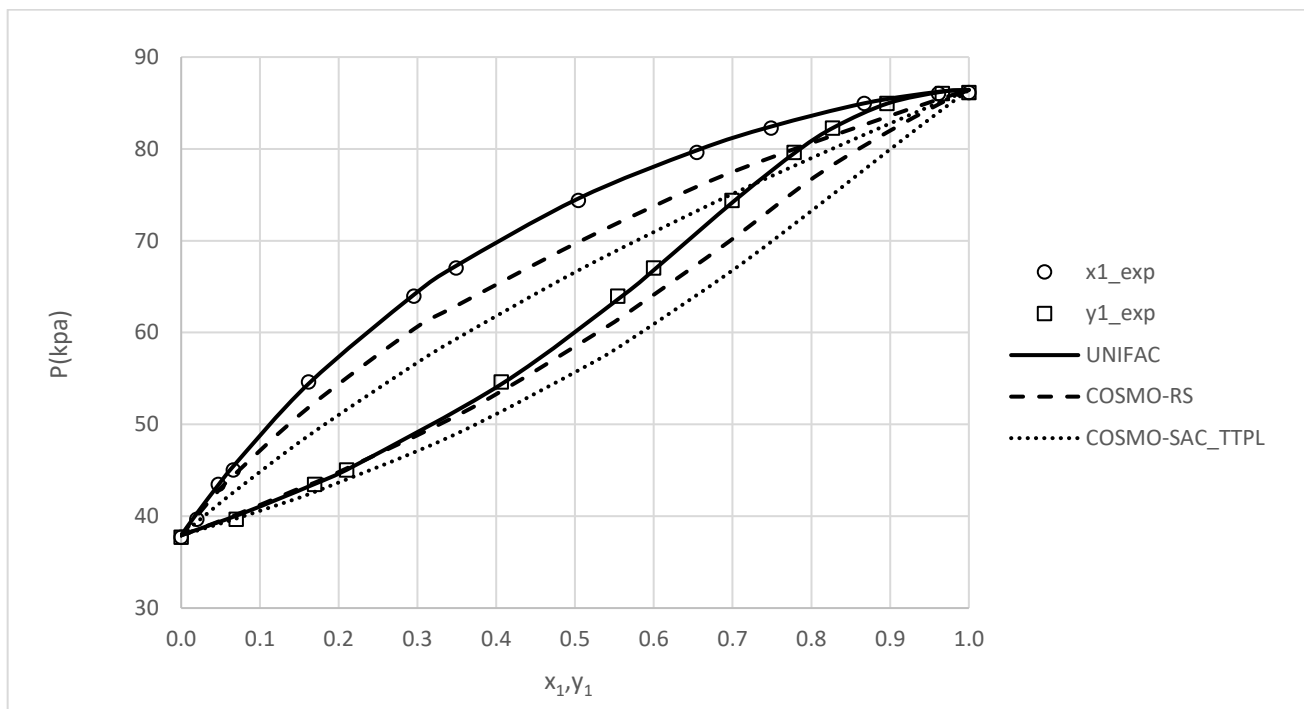
ΑΣΘΕΝΩΣ ΠΟΛΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

Τα συστήματα που αναλύθηκαν σε αυτή τη κατηγορία είναι : ακετόνη(1)/αιθανικός προπυλεστέρας, ακεταλδεύδη(1) /αιθανικός μεθυλεστέρας και ακετόνη(1)/διεθλαιθέρας.

Πίνακας 9 : Συγκεντρωτικά σφάλματα για τα συστήματα ακετόνη(1)/αιθανικός προπυλεστέρας, ακεταλδεύδη(1)/αιθανικός μεθυλεστέρας και ακετόνη(1)/διεθλαιθέρας με τα μοντέλα UNIFAC, COSMO – RS και COSMO – SAC (TTPL)

Σύστημα	UNIFAC			COSMO-RS			COSMO-SAC (TTPL)		
	% ΔP	ΔT	Δy ₁ x 1000	% ΔP	ΔT	Δy ₁ x1000	% ΔP	ΔT	Δy ₁ x 1000
ακετόνη/αιθανικός προπυλεστέρας		0,51	7,33		0,63	12,19		0,93	16,95
ακεταλδεύδη/αιθανικός μεθυλεστέρας		0,46	3,52		0,27	10,64		0,17	9,33
ακετόνη/διεθλαιθέρας	0,44		4,84	3,05		16,34	5,82		29,05
Μέσος όρος	0,44	0,49	5,23	3,05	0,45	13,06	5,82	0,55	18,44

Από τα παραπάνω σφάλματα προκύπτει ότι σχετικά με τα δυο συστήματα εστέρων με ακετόνη και αλδεύδη και τα τρία μοντέλα περιγράφουν ικανοποιητικά τα πειραματικά δεδομένα. Σχετικά με τα καλύτερα αποτελέσματα του COSMO – RS για το σύστημα ακεταλδεύδη/αιθανικός μεθυλεστέρας σε σχέση με τη UNIFAC προκύπτει ότι η σύγκριση ενός λιγότερο λιπόφιλου μορίου όπως αυτό του αιθανικού μεθυλεστέρα ($\log P=0,18$) με τον αιθανικό προπυλεστέρα ($\log P=1,24$) του συστήματος ακετόνη/αιθανικός προπυλεστέρας οδηγεί σε μικρότερα σφάλματα. Τέλος, σχετικά με το σύστημα ακετόνη – διεθλαιθέρας (διάγραμμα 7) η UNIFAC δίνει σαφώς καλύτερα αποτελέσματα σε σχέση με τα δύο άλλα μοντέλα γεγονός που μπορεί να οφείλεται στην αυξημένη πολικότητα της διαμόρφωσης του μορίου του διεθλαιθέρα, όπως προκύπτει από τους κβαντοχημικούς υπολογισμούς COSMO.



Διάγραμμα 7 : Σύγκριση της πρόβλεψης ισορροπίας φάσεων υγρού-αερίου των μοντέλων UNIFAC, COSMO – RS και COSMO – SAC (TTPL) με πειραματικά δεδομένα για το σύστημα ακετόνη/διεθυλαιθέρας σε θερμοκρασία 303,13 K

ΑΣΘΕΝΩΣ ΠΟΛΙΚΑ/ΙΣΧΥΡΑ ΠΟΛΙΚΑ

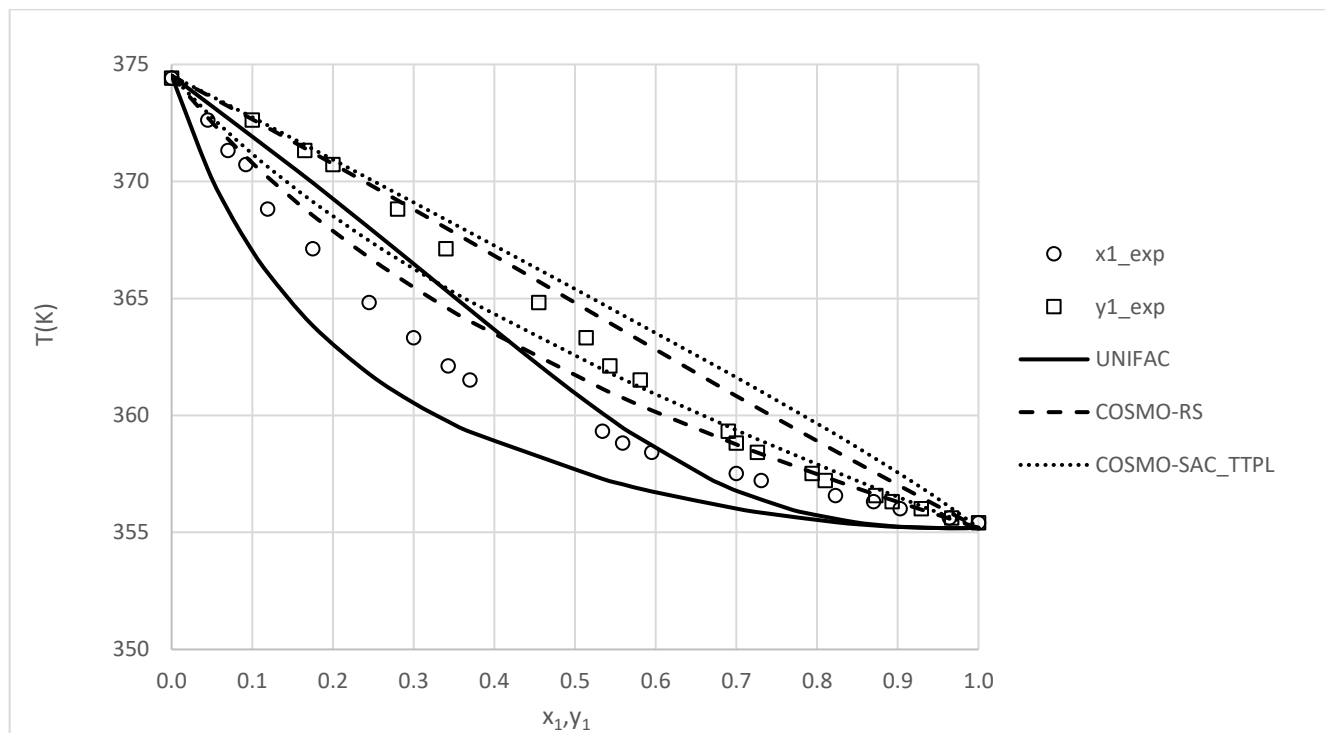
Τα συστήματα που αναλύθηκαν σε αυτή τη κατηγορία είναι τα 1,4 διοξάνη(2)/2-προπανόλη, ακετόνη(1) /χλωροφόρμιο, ακετόνη(1)/μεθανόλη.

Πίνακας 10 : Συγκεντρωτικά σφάλματα για τα συστήματα 2-προπανόλη(1)/1,4 - διοξάνη, ακετόνη(1)/χλωροφόρμιο και μεθανόλη(1)/ακετόνη με τα μοντέλα UNIFAC, COSMO – RS και COSMO – SAC (TTPL)

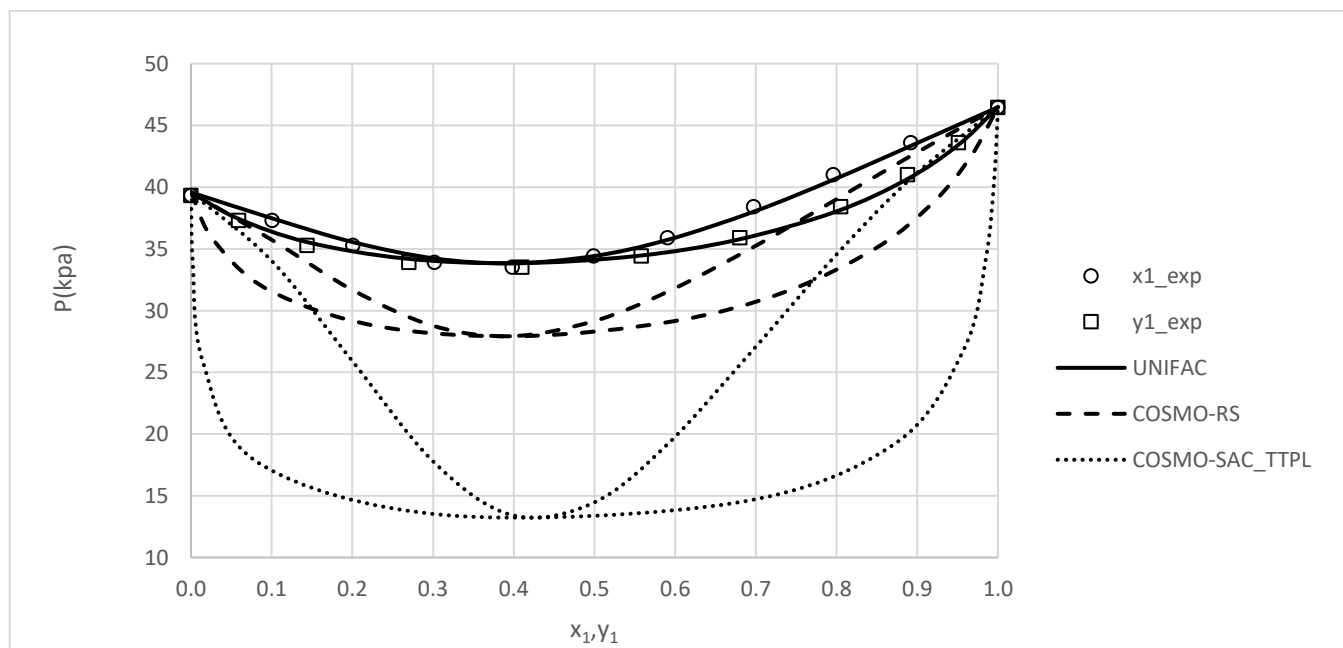
Σύστημα	UNIFAC			COSMO-RS			COSMO-SAC (TTPL)		
	% ΔP	ΔT	Δy ₁ x 1000	% ΔP	ΔT	Δy ₁ x 1000	% ΔP	ΔT	Δy ₁ x 1000
1,4 - διοξάνη/2-προπανόλη		1,82	26,39	1,11	22,52		1,58	30,73	
ακετόνη/χλωροφόρμιο	0,63		3,87	8,24		34,38	27,43		118,75
ακετόνη/μεθανόλη	0,25		5,14	1,58		9,26	0,82		8,70
Μέσος όρος	0,44	1,82	11,80	4,91	1,11	22,05	14,13	1,58	52,73

Για τα συστήματα 1,4 διοξάνη/2-προπανόλη και ακετόνη/μεθανόλη παρατηρείται ότι όσο λιγότερο πολικά είναι τα δυο συστατικά του εκάστοτε συστήματος το COSMO – RS δίνει καλύτερες προβλέψεις σε σχέση με τη UNIFAC και το COSMO – SAC (TTPL) όπως συμβαίνει στο πρώτο

σύστημα (διάγραμμα 8), ενώ για το δεύτερο σύστημα που είναι ισχυροί οι δεσμοί υδρογόνου η UNIFAC δίνει τα καλύτερα αποτελέσματα με το COSMO – SAC (TTPL) να περιγράφει καλύτερα τις ενεργειακές αυτές αλληλεπιδράσεις σε σχέση με το COSMO – RS. Τέλος, σχετικά με το σύστημα ακετόνη/χλωροφόρμιο (διάγραμμα 9) ενώ η UNIFAC δίνει τις καλύτερες προβλέψεις τα σφάλματα του COSMO – SAC (TTPL) αυξάνονται σημαντικά ίσως λόγω της μη καλής προσαρμογής των παραμέτρων του μοντέλου σε συστατικά που περιέχουν χλώριο στο μόριο τους.



Διάγραμμα 8 : Σύγκριση της πρόβλεψης ισορροπίας φάσεων υγρού-αερίου των μοντέλων UNIFAC, COSMO – RS και COSMO – SAC (TTPL) με πειραματικά δεδομένα για το σύστημα 2-Προπανολη/1,4-Διοξανη σε πίεση 101,32 kPa



Διάγραμμα 9 : Σύγκριση της πρόβλεψης ισορροπίας φάσεων υγρού-αερίου των μοντέλων UNIFAC, COSMO – RS και COSMO – SAC (TTPL) με πειραματικά δεδομένα για το σύστημα ακετόνη/χλωροφόρμιο σε θερμοκρασία 308,15 K

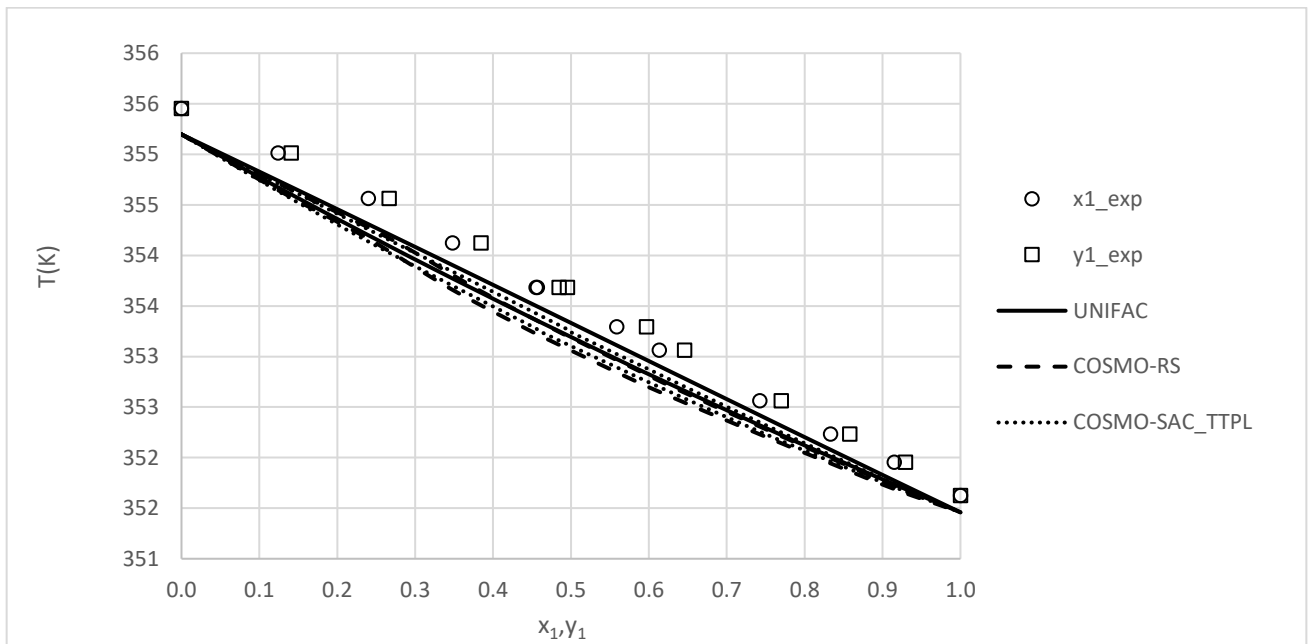
ΙΣΧΥΡΑ ΠΟΛΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

Τα συστήματα που αναλύθηκαν σε αυτή τη κατηγορία είναι τα : αιθανόλη(1)/τριεθυλαμίνη, αιθανόλη(1) /2-προπανόλη, αιθανόλη(1)/ακετονιτρίλιο και βρωμοβενζόλιο(1)/κυκλοεξανόλη.

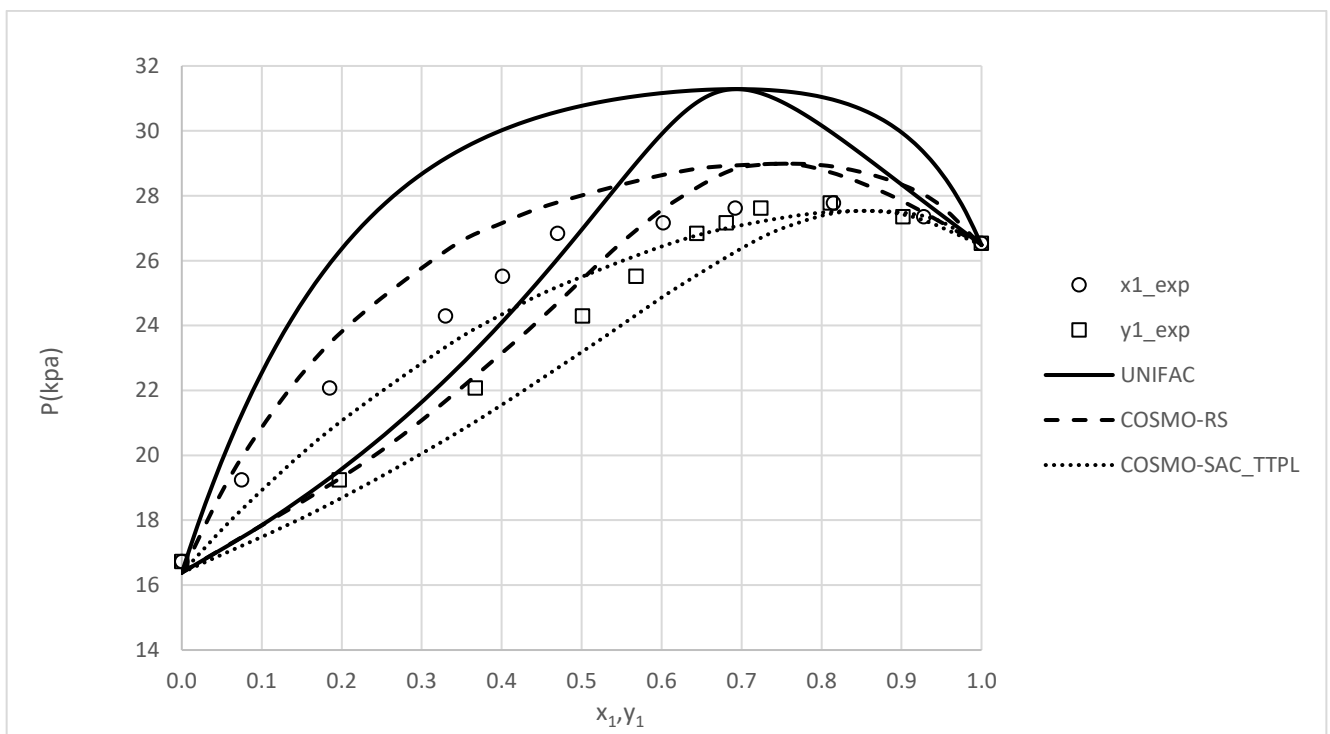
Πίνακας 11 : Συγκενρωτικά σφάλματα για τα συστήματα αιθανόλη(1)/τριεθυλαμίνη, αιθανόλη(1)/2-προπανόλη, αιθανόλη(1)/ακετονιτρίλιο και βρωμοβενζόλιο(1)/κυκλοεξανόλη με τα μοντέλα UNIFAC, COSMO – RS και COSMO – SAC (TTPL)

Σύστημα	UNIFAC			COSMO-RS			COSMO-SAC (TTPL)		
	% ΔΡ	ΔΤ	Δγ ₁ x 1000	% ΔΡ	ΔΤ	Δγ ₁ x1000	% ΔΡ	ΔΤ	Δγ ₁ x 1000
αιθανόλη/τριεθυλαμίνη	6,46		22,87	3,42		34,54	4,55		54,61
αιθανόλη/2-προπανόλη		0,29	2,90		0,36	4,40		0,34	3,35
αιθανόλη/ακετονιτρίλιο	7,41		33,57	2,89		20,36	6,45		35,73
βρωμοβενζόλιο/κυκλοεξανόλη	11,62		51,09	4,27		25,26	3,03		17,8
Μέσος όρος	8,50	0,29	27,61	3,53	0,36	21,14	4,68	0,34	27,87

Σχετικά με το σύστημα αιθανόλη/2-προπανόλη (διάγραμμα 10), το οποίο προσεγγίζει την ιδανικότητα και τα τρία μοντέλα περιγράφουν ικανοποιητικά τα πειραματικά δεδομένα. Για τα δυο συστήματα της αιθανόλης με τη τριεθυλαμίνη και το ακετονιτρίλιο από το παραπάνω πίνακα προκύπτει ότι το COSMO – RS δίνει καλύτερα αποτελέσματα από τα υπόλοιπα δυο μοντέλα περιγράφοντας καλύτερα τις διαμοριακές δυνάμεις, γεγονός το οποίο μπορεί να οφείλεται στο ότι οι δεσμοί υδρογόνου υπερκαλύπτονται από τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις (E_{misfit}). Σχετικά με το μοντέλο UNIFAC παρατηρείται και σε αυτή τη κατηγορία συστημάτων η μη ικανοποιητική πρόρρηση της ισορροπίας φάσεων ατμού – υγρού για συστήματα των οποίων τα συστατικά περιέχουν άζωτο. Τέλος, σχετικά με το σύστημα βρωμοβενζόλιο/κυκλοεξανόλη (διάγραμμα 11) παρατηρείται ότι η πρόβλεψη της ισορροπίας φάσεων με το μοντέλο UNIFAC οδηγεί σε πιο ισχυρές θετικές αποκλίσεις από το νόμο του Raoult σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα, γεγονός που μπορεί να οφείλεται στο ότι υποεκτιμάει τους δεσμούς υδρογόνου που αναπτύσσονται μεταξύ των διαφορετικών μορίων, με το COSMO – SAC (TTPL) να δίνει τις καλύτερες προβλέψεις



Διάγραμμα 10 : Σύγκριση της πρόβλεψης ισορροπίας φάσεων υγρού-αερίου των μοντέλων UNIFAC, COSMO – RS και COSMO – SAC (TTPL) με πειραματικά δεδομένα για το σύστημα αιθανόλη/2-προπανόλη σε πίεση 101,32 kPa



Διάγραμμα 11 : Σύγκριση της πρόβλεψης ισορροπίας φάσεων υγρού-αερίου των μοντέλων UNIFAC, COSMO – RS και COSMO – SAC (TTPL) με πειραματικά δεδομένα για το σύστημα βρωμοβενζόλιο /κυκλοεξανόλη σε θερμοκρασία 383,12 K

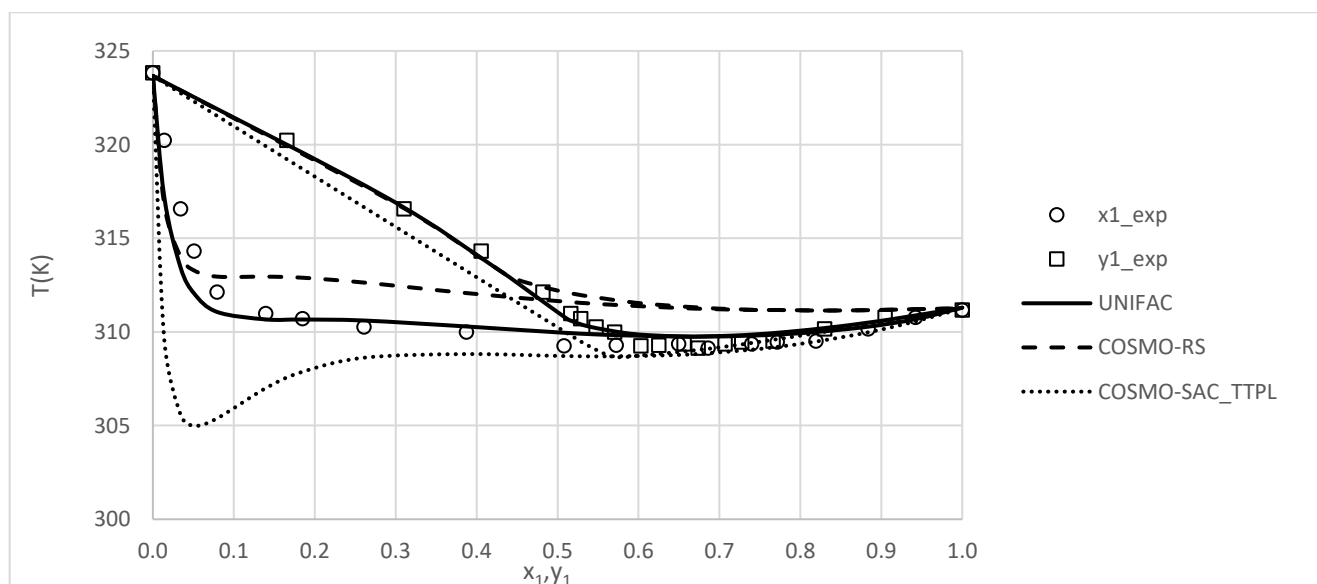
ΥΔΑΤΙΚΑ/ΙΣΧΥΡΑ ΠΟΛΙΚΑ

Τα συστήματα που αναλύθηκαν σε αυτή τη κατηγορία είναι τα : Νερό/μεθανόλη(1), νερό/αιθανόλη(1) και νερό/2-προπανόλη(1).

Πίνακας 12 : Συγκεντρωτικά σφάλματα για τα συστήματα αιθανόλη(1)/νερό, μεθανόλη(1)/νερό και 2-προπανόλη(1)/νερό με τα μοντέλα UNIFAC, COSMO – RS και COSMO – SAC (TTPL)

Σύστημα	UNIFAC			COSMO-RS			COSMO-SAC (TTPL)		
	% ΔP	ΔT	Δγ ₁ x 1000	% ΔP	ΔT	Δγ ₁ x1000	% ΔP	ΔT	Δγ ₁ x 1000
νερό/μεθανόλη		0,12	0,46	0,61	1,74		0,95	3,61	
νερό/αιθανόλη		0,20	5,91	1,16	26,90		1,85	33,69	
νερό/2-προπανόλη		0,77	28,09	1,67	51,67		2,67	83,91	
Μέσος όρος		0,36	11,49	1,15	26,77		1,82	40,40	

Σε αυτή τη κατηγορία συστημάτων η UNIFAC δίνει πολύ καλύτερα αποτελέσματα, με τα μοντέλα COSMO-SAC (TTPL) και COSMO-RS να αποκλίνουν λόγω της μη καλής εκτίμησης των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μορίων (δεσμοί υδρογόνου) όπως φαίνεται και στο διάγραμμα 12 για το σύστημα νερό/2-Προπανόλη όπου τα μοντέλα COSMO – RS και COSMO – SAC (TTPL) δίνουν λανθασμένα τριφασική ισορροπία. Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι τα σφάλματα και στα τρία μοντέλα αυξάνονται όσο ελαττώνεται η διαλυτότητα των αλκοολών στο νερό, δηλαδή όσο αυξάνεται ο αριθμός των ατόμων άνθρακα.



Διάγραμμα 12 : Σύγκριση της πρόβλεψης ισορροπίας φάσεων υγρού-αερίου των μοντέλων UNIFAC, COSMO – RS και COSMO – SAC (TTPL) με πειραματικά δεδομένα για το σύστημα νερό/2-Προπανόλη σε πίεση 12,67 kPa

ΜΗ ΑΝΑΜΕΙΞΙΜΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

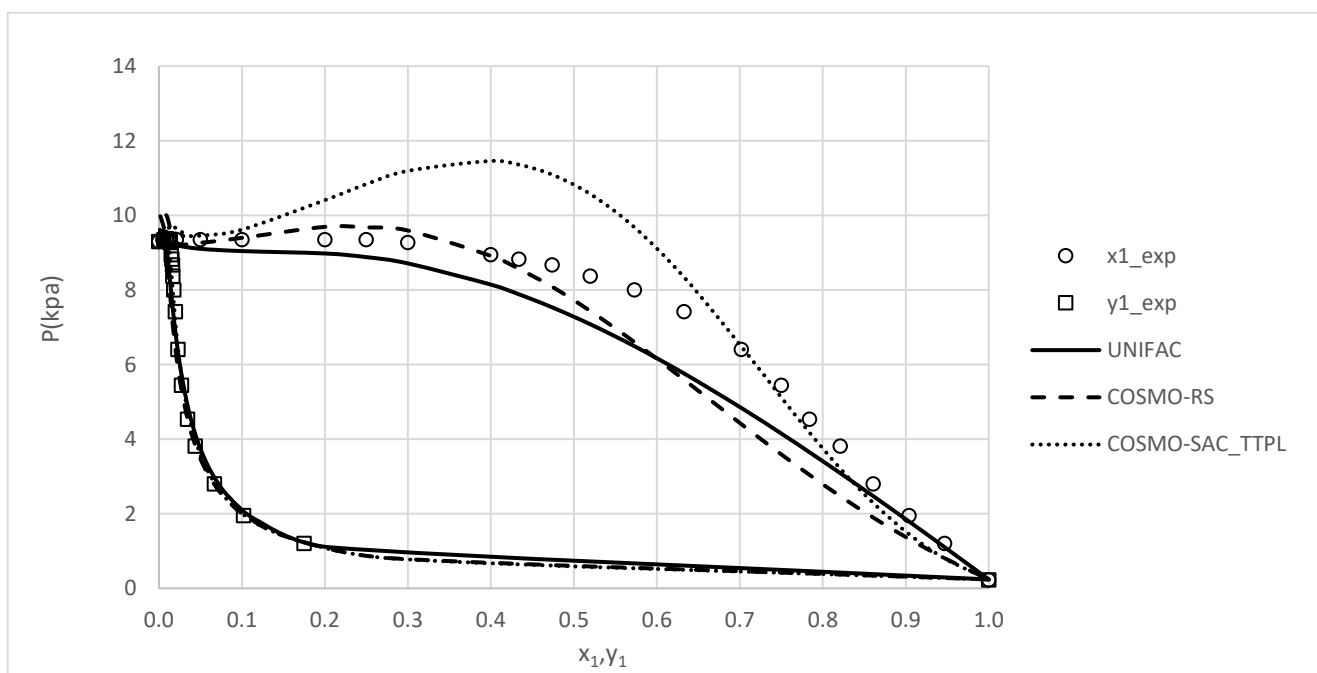
Τα συστήματα που αναλύθηκαν σε αυτή τη κατηγορία είναι : κυκλοεξάνιο/μεθανόλη(1) και νερό/φαινόλη(1).

Πίνακας 13 : Συγκεντρωτικά σφάλματα για τα συστήματα φαινόλη(1)/νερό, μεθανόλη(1)/κυκλοεξάνιο με τα μοντέλα

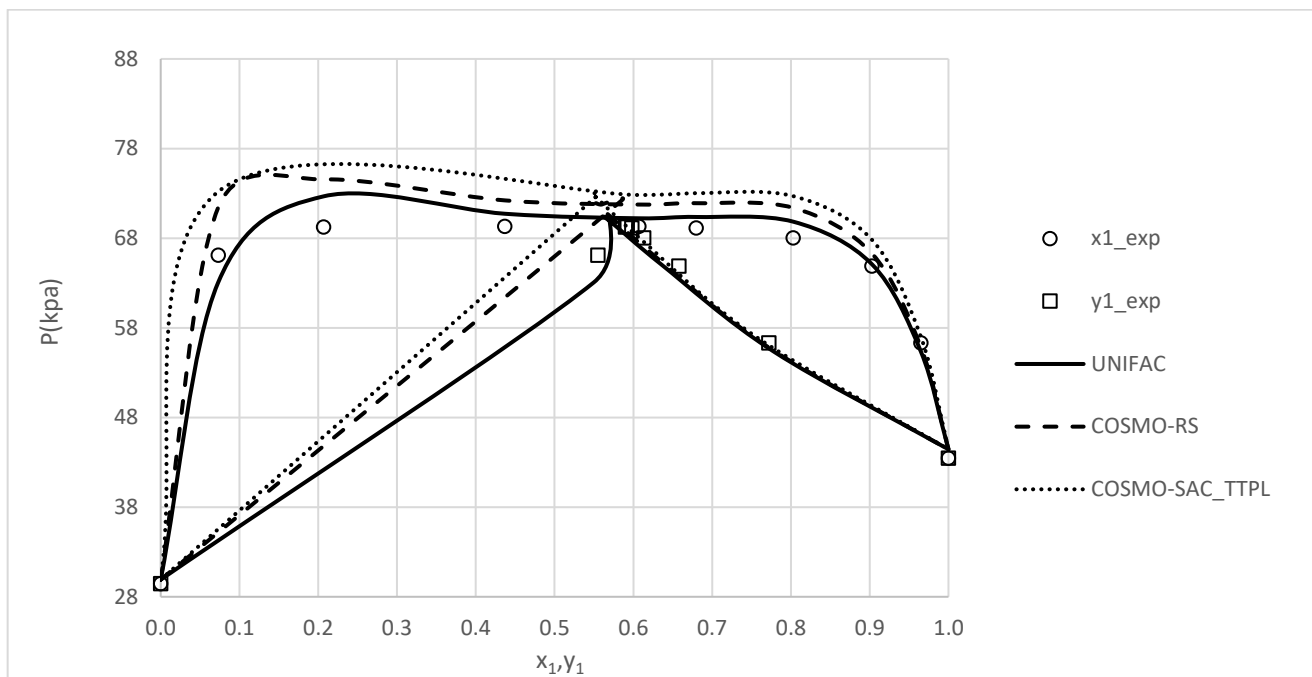
UNIFAC, COSMO – RS και COSMO – SAC (TTPL)

Σύστημα	UNIFAC			COSMO-RS			COSMO-SAC (TTPL)		
	% ΔP	ΔT	Δγ ₁ x 1000	% ΔP	ΔT	Δγ ₁ x1000	% ΔP	ΔT	Δγ ₁ x 1000
μεθανόλη/κυκλοεξάνιο	2,32		21,21	3,92		29,31	5,58		37,61
νερό/φαινόλη	10,18		8,51	13,97		16,74	13,55		14,33
Μέσος όρος	6,25		14,86	8,95		23,03	9,57		25,97

Σχετικά με αυτή τη κατηγορία συστημάτων η UNIFAC είναι αυτή που παρουσιάζει τα καλύτερα αποτελέσματα σε σχέση με τα υπόλοιπα δυο μοντέλα. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα σφάλματα για τις ενδιάμεσες συστάσεις υγρής φάσης (0,4 – 0,8), αυξάνονται ανάλογα με την ελάττωση της διαλυτότητας της λιγότερο πολικής ουσίας στην πιο ισχυρά πολική. Έτσι η φαινόλη (διάγραμμα 13) που περιέχει τη φαινυλομάδα στο μόριο της και είναι περισσότερο άπολη από την αντίστοιχη του κυκλοεξανίου (διάγραμμα 14) εμφανίζει τα μεγαλύτερα σφάλματα στην υγρή φάση.



Διάγραμμα 13 : Σύγκριση της πρόβλεψης ισορροπίας φάσεων υγρού-αερίου των μοντέλων UNIFAC, COSMO – RS και COSMO – SAC (TTPL) με πειραματικά δεδομένα για το σύστημα φαινόλη/νερό σε θερμοκρασία 317,53 K



Διάγραμμα 14 : Σύγκριση της πρόβλεψης ισορροπίας φάσεων υγρού-αερίου των μοντέλων UNIFAC, COSMO – RS και COSMO – SAC (TTPL) με πειραματικά δεδομένα για το σύστημα μεθανόλη/κυκλοεξάνιο σε θερμοκρασία 318,13 K

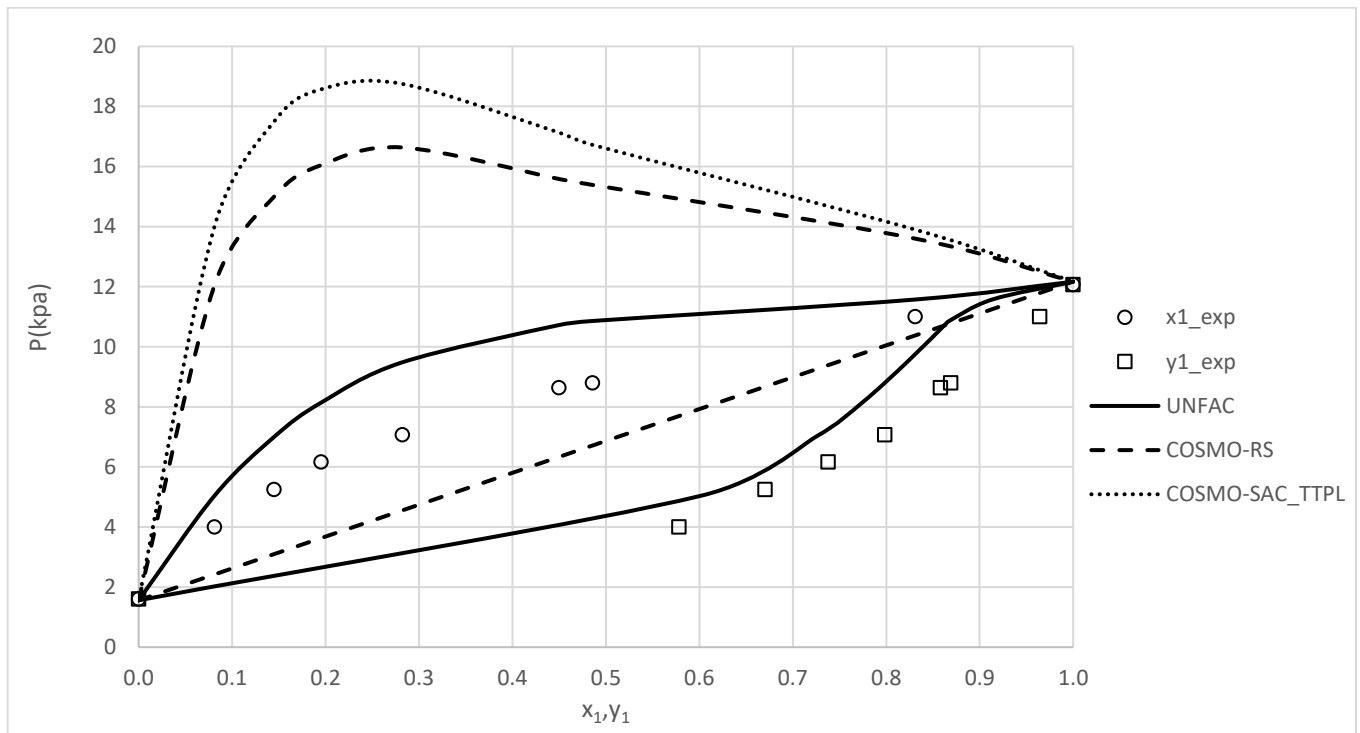
ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΠΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΥΝ ΚΑΡΒΟΞΥΛΙΚΑ ΟΞΕΑ

Τα συστήματα που αναλύθηκαν σε αυτή τη κατηγορία είναι το CCl₄(1)/οξικό οξύ θεωρώντας την αέρια φάση τόσο ιδανική όσο και μη ιδανική χρησιμοποιώντας τη μέθοδο Hayden O' Connell.

Πίνακας 14 : Συγκεντρωτικά σφάλματα για το σύστημα CCl₄(1)/οξικό οξύ με τα μοντέλα UNIFAC, COSMO – RS και COSMO – SAC (TTPL)

Σύστημα	UNIFAC			COSMO-RS			COSMO-SAC (TTPL)		
	% ΔP	ΔT	Δγ ₁ x 1000	% ΔP	ΔT	Δγ ₁ x1000	% ΔP	ΔT	Δγ ₁ x 1000
CCl ₄ /Οξικό οξύ	20,17		24,40	106,35		50,00	130,20		61,42
CCl ₄ /οξικό οξύ (ιδανική αέρια φάση)	22,55		70,88	115,11		148,78	216,34		177,81

Και σε αυτή τη κατηγορία η UNIFAC περιγράφει καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα σε σχέση με τα δυο μοντέλα με τα μεγάλα σφάλματα που παρατηρούνται κυρίως με τα μοντέλα COSMO – RS και COSMO – SAC (TTPL) να οφείλονται στην λανθασμένη εκτίμηση του συντελεστή ενεργότητας, ενώ από τα σφάλματα φαίνεται και η σημασία της θεώρησης μη ιδανικής φάσης για συστήματα που περιέχουν οξέα τα οποία σχηματίζουν διμερή στην αέρια φάση καθώς με τη χρήση της Hayden O' Connell τα σφάλματα στην αέρια φάση μειώνονται σημαντικά όπως φαίνεται και από το διάγραμμα που ακολουθεί.



Διάγραμμα 15 : Σύγκριση της πρόβλεψης ισορροπίας φάσεων υγρού-αερίου των μοντέλων UNIFAC, COSMO – RS και COSMO – SAC (TTPL) με πειραματικά δεδομένα για το σύστημα τετραχλωράνθρακα/οξικό οξύ σε θερμοκρασία 293,2 K

Παρακάτω παρατίθεται ο συγκεντρωτικός πίνακας σφαλμάτων για όλες τις κατηγορίες συστημάτων που παρουσιάστηκαν παραπάνω :

Πίνακας 15 : Συγκεντρωτικός πίνακας σφαλμάτων για όλες τις κατηγορίες δυαδικών συστημάτων

ΚΑΤΗΓΟΡΙΟΠΟΙΗΣΗ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ	UNIFAC			COSMO-RS			COSMO-SAC (TTPL)		
	% ΔP	ΔT	Δy ₁ x 1000	% ΔP	ΔT	Δy ₁ x1000	% ΔP	ΔT	Δy ₁ x 1000
ΜΗ ΠΟΛΙΚΑ	1,74	0,21	4,60	5,76	0,05	19,18	10,24	0,06	11,17
ΜΗ ΠΟΛΙΚΑ/ΑΣΘΕΝΩΣ ΠΟΛΙΚΑ	3,11	0,45	8,40	1,81	1,33	13,97	6,16	1,40	14,38
ΜΗ ΠΟΛΙΚΑ/ΙΣΧΥΡΑ ΠΟΛΙΚΑ	4,94	0,71	11,71	3,85	1,11	17,13	2,70	2,32	16,36
ΑΣΘΕΝΩΣ ΠΟΛΙΚΑ	0,44	0,49	5,23	3,05	0,45	13,16	5,82	0,55	18,44
ΑΣΘΕΝΩΣ ΠΟΛΙΚΑ/ΙΣΧΥΡΑ ΠΟΛΙΚΑ	0,44	1,82	11,80	4,91	1,11	22,05	14,13	1,58	52,73
ΙΣΧΥΡΑ ΠΟΛΙΚΑ	8,50	0,29	27,61	3,53	0,36	21,14	4,68	0,34	27,87
ΥΔΑΤΙΚΑ/ΙΣΧΥΡΑ ΠΟΛΙΚΑ		0,36	11,49		1,15	26,77		1,82	40,40
ΜΗ ΑΝΑΜΕΙΞΙΜΑ	6,25		14,86	8,95		23,03	9,57		25,97
ΚΑΡΒΟΞΥΛΙΚΑ ΟΞΕΑ	20,17		24,40	106,35		50,00	130,20		61,42

7.4 Αξιολόγηση των μοντέλων UNIFAC, COSMO – RS και COSMO – SAC

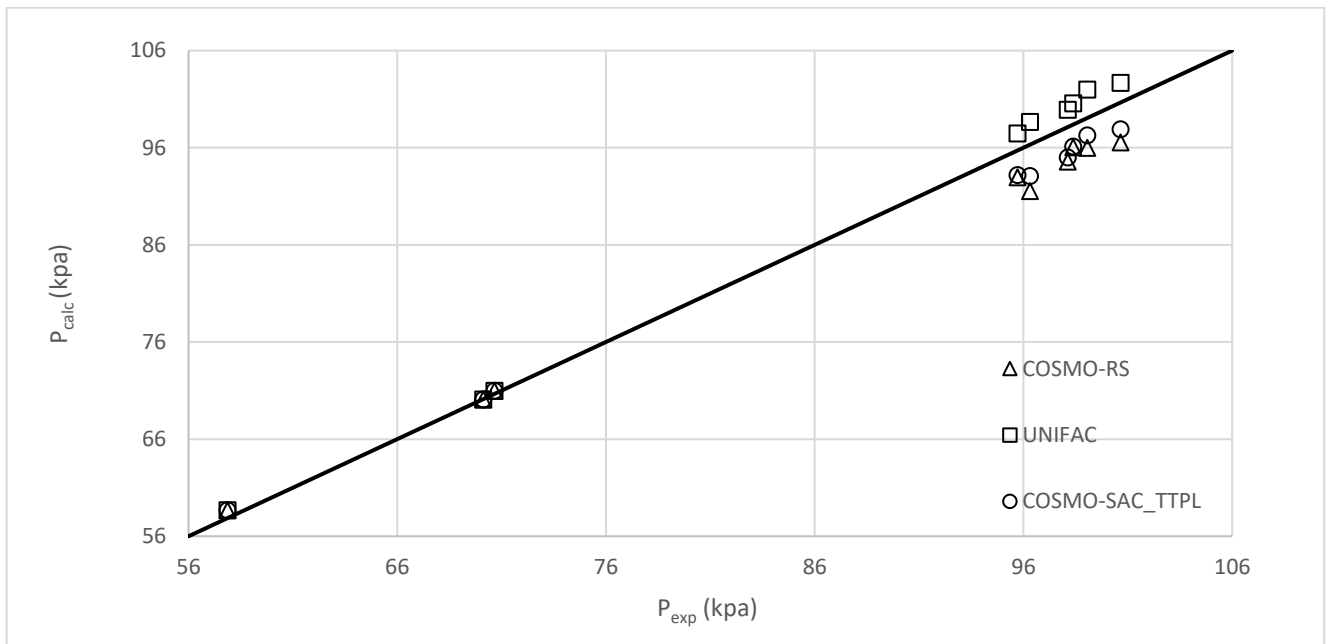
(TTPL) σε τριαδικά συστήματα.

Σε αυτή την ενότητα επιχειρείται σύγκριση των παραπάνω μοντέλων στα τριαδικά συστήματα πεντάνιο(1)/μεθανόλη(2)/ακετόνη,ακετόνη(1)/χλωροφόρμιο(2)/μεθανόληβενζόλιο(1)/κυκλοεξάνιο(2)/2-προπανόλη.

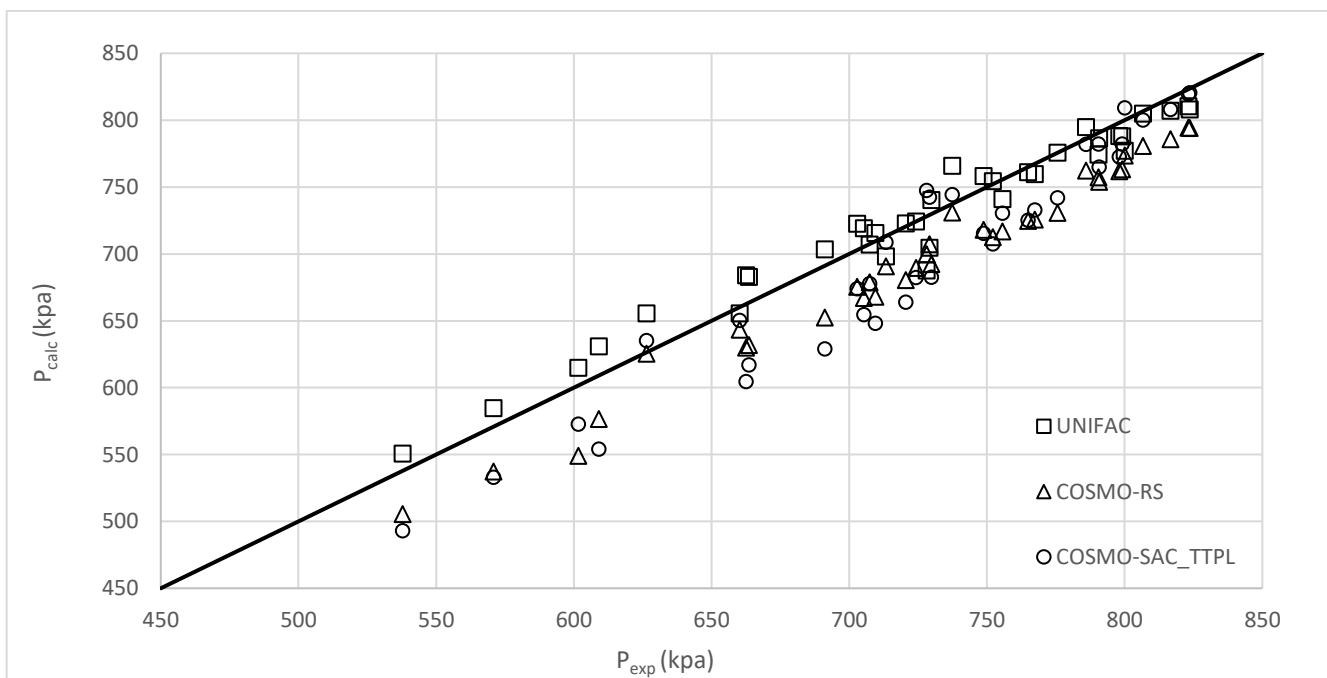
Πίνακας 16 : Συγκεντρωτικά σφάλματα για τα τριαδικά συστήματα με τα μοντέλα UNIFAC, COSMO – RS και COSMO – SAC (TTPL)

Σύστημα	UNIFAC			COSMO-RS			COSMO-SAC (TTPL)		
	% ΔΡ	Δγ _{1x}	Δγ _{2x}	% ΔΡ	Δγ _{1x}	Δγ _{2x}	% ΔΡ	Δγ _{1x}	Δγ _{2x}
		1000	1000		1000	1000		1000	1000
πεντάνιο/μεθανόλη/ακετόνη	1,82	19,43	11,90	4,41	8,29	13,97	4,12	17,79	36,96
ακετόνη/χλωροφόρμιο/μεθανόλη	1,56	22,70	29,80	9,45	21,20	55,57	31,35	34,01	130,48
βενζόλιο/κυκλοεξάνιο/2-προπανόλη	1,68	4,25	5,39	2,56	14,81	13,03	2,01	2,17	2,95
Μέσος όρος	1,69	15,46	15,7	5,47	14,76	27,52	12,50	17,99	56,60

Από το παραπάνω πίνακα προκύπτει ότι για συστήματα που περιέχουν δύο πολικά συστατικά και αναπτύσσονται ισχυροί δεσμοί υδρογόνου μεταξύ των διαφορετικών μορίων η UNIFAC περιγράφει καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα ενώ τα σφάλματα στα υπόλοιπα δυο μοντέλα αυξάνονται όσο πιο πολικά είναι τα συστατικά του εκάστοτε τριαδικού συστήματος. Έτσι για παράδειγμα τα σφάλματα του συστήματος βενζόλιο/κυκλοεξάνιο/2-προπανόλη (διάγραμμα 16) με τα μοντέλα COSMO – RS και COSMO – SAC (TTPL) είναι μικρότερα από τα αντίστοιχα του συστήματος πεντάνιο/μεθανόλη/ακετόνη (διάγραμμα 17). Τέλος, τα σφάλματα του μοντέλου COSMO – SAC (TTPL) για το σύστημα ακετόνη/χλωροφόρμιο/μεθανόλη είναι μεγάλα λόγω της κακής προσαρμογής των παραμέτρων για το χλωροφόρμιο, όπως είχε συμβεί και στο σύστημα ακετόνη/χλωροφόρμιο (διάγραμμα 9).



Διάγραμμα 16 : Σύγκριση της πρόβλεψης ισορροπίας φάσεων υγρού-αερίου των μοντέλων UNIFAC, COSMO – RS και COSMO – SAC (TTPL) με πειραματικά δεδομένα για το σύστημα βενζόλιο/κυκλοεξάνιο/2-προπανόλη σε θερμοκρασία 342,15 K



Διάγραμμα 17 : Σύγκριση της πρόβλεψης ισορροπίας φάσεων υγρού-αερίου των μοντέλων UNIFAC, COSMO – RS και COSMO – SAC (TTPL) με πειραματικά δεδομένα για το σύστημα πεντάνιο/μεθανόλη/ακετόνη σε θερμοκρασία 372,7 K

7.5 Γενικά συμπεράσματα για τα μοντέλα συντελεστή ενεργότητας

Στο κεφάλαιο αυτό αξιολογήθηκαν ως προς την ικανότητα τους να προβλέπουν την ισορροπία φάσεων ατμού – υγρού, τα μοντέλα UNIFAC, COSMO – RS και COSMO – SAC (TTPL) τόσο σε δυαδικά συστήματα χρησιμοποιώντας τη βάση δεδομένων των Danner και Gess όσο και σε τριαδικά.

Συμπερασματικά, με βάση τα συστήματα που μελετήθηκαν παραπάνω προκύπτει ότι η UNIFAC υπερέχει σε σχέση με τα μοντέλα COSMO – RS και COSMO – SAC (TTPL) τόσο σε ισοβαρή όσο και σε ισοθερμοκρασιακά δεδομένα στις κατηγορίες μη πολικών συστημάτων, ελαφρά πολικών συστημάτων, ελαφρά πολικών/ισχυρά πολικών συστημάτων, νερού/ισχυρά πολικών συστημάτων και μη αναμειξιμων συστημάτων. Σχετικά με τη κατηγορία μη πολικών/ελαφρά πολικών συστημάτων η UNIFAC περιγράφει καλύτερα τα ισοθερμοκρασιακά δεδομένα ενώ τα καλύτερα αποτελέσματα του μοντέλου COSMO – RS σε ισοβαρή δεδομένα οφείλονται κυρίως στη καλύτερη εκτίμηση των θετικών αποκλίσεων από το νόμο του Raoult για το σύστημα ακετόνη/δεκάνιο. Σχετικά με τη κατηγορία μη πολικών/ισχυρά πολικών συστημάτων παρατηρείται όχι καλή πρόβλεψη της ισορροπίας φάσεων ατμού – υγρού για συστατικά που περιέχουν άζωτο στο μόριο τους με το μοντέλο UNIFAC, γεγονός που μπορεί να οφείλεται στη μη ικανοποιητική προσαρμογή των παραμέτρων με το μοντέλο αυτό, ενώ ανάμεσα στα μοντέλα UNIFAC και COSMO – SAC (TTPL) προκύπτει ότι όσο λιγότερο ηλεκτραρνητικό είναι το άτομο του πολικού συστατικού που σχηματίζει δεσμούς υδρογόνου όπως συμβαίνει στα συστήματα βενζόλιο/τριεθυλαμίνη και τολουόλιο/νιτροβενζόλιο το COSMO – SAC (TTPL) δίνει καλύτερα αποτελέσματα. Αντίθετα, όσο αυξάνεται η ηλεκτραρνητικότητα του πολικού συστατικού όπως στο σύστημα αιθανόλη/βενζόλιο η UNIFAC δίνει καλύτερες προβλέψεις. Τέλος, σχετικά με τη κατηγορία ισχυρά πολικών συστημάτων το COSMO – RS δίνει τις καλύτερες προβλέψεις σε σχέση με τα υπόλοιπα δυο μοντέλα εξαιτίας της σωστής εκτίμησης των δεσμών υδρογόνου.

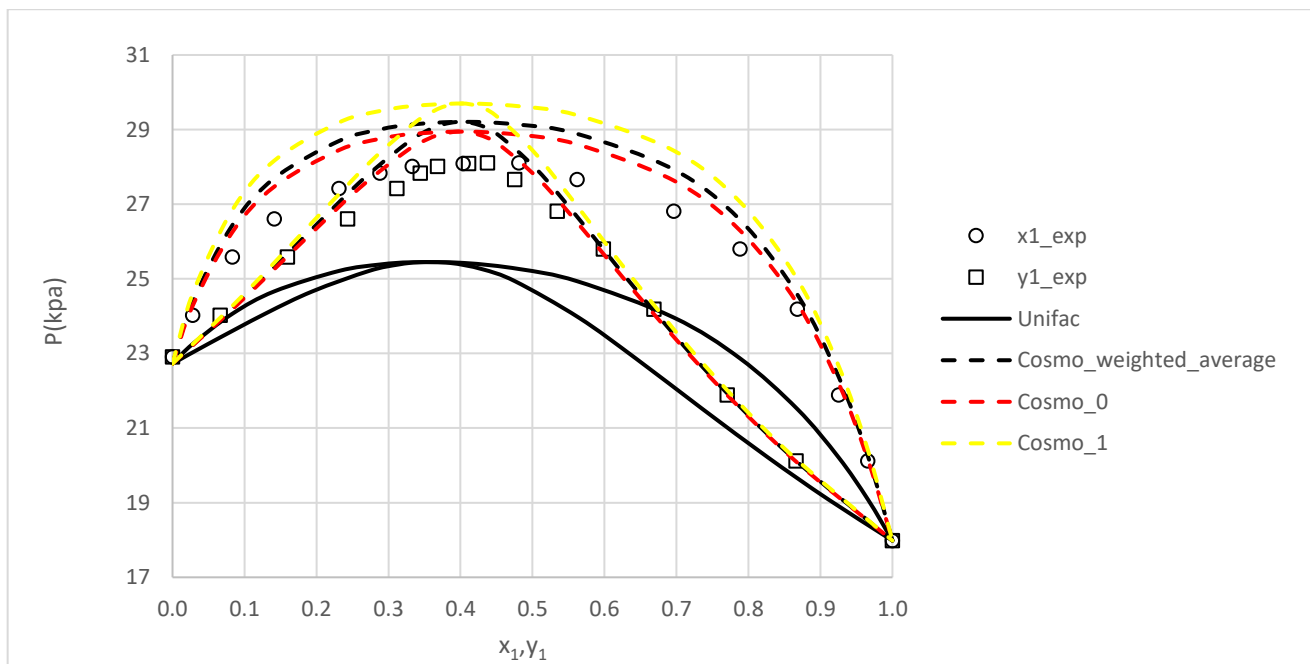
Σχετικά με τα μοντέλα COSMO – RS και COSMO – SAC (TTPL) παρατηρείται με βάση τον πίνακα 15 ότι το πρώτο υπερέχει του δεύτερου σε όλες τις κατηγορίες συστημάτων εκτός από τη κατηγορία μη πολικών/ισχυρά πολικών συστημάτων γεγονός που σημαίνει ότι το COSMO – RS μπορεί να περιγράψει καλύτερα σε σχέση με το COSMO – SAC (TTPL) τόσο τους δεσμούς υδρογόνου όσο και τις δυνάμεις διασποράς μεταξύ των συστατικών των συστημάτων.

Όσον αφορά, τα τριαδικά συστήματα παρατηρείται ότι η UNIFAC περιγράφει καλύτερα την ισορροπία φάσεων ατμού – υγρού καθώς μπορεί να περιγράψει καλύτερα τις αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στα διαφορετικά μόρια του εκάστοτε συστήματος. Τέλος ανάμεσα στα μοντέλα COSMO – RS και COSMO – SAC (TTPL) παρατηρείται από τον πίνακα 16 ότι το πρώτο δίνει καλύτερες προβλέψεις.

7.6 Ανάλυση διαμορφώσεων

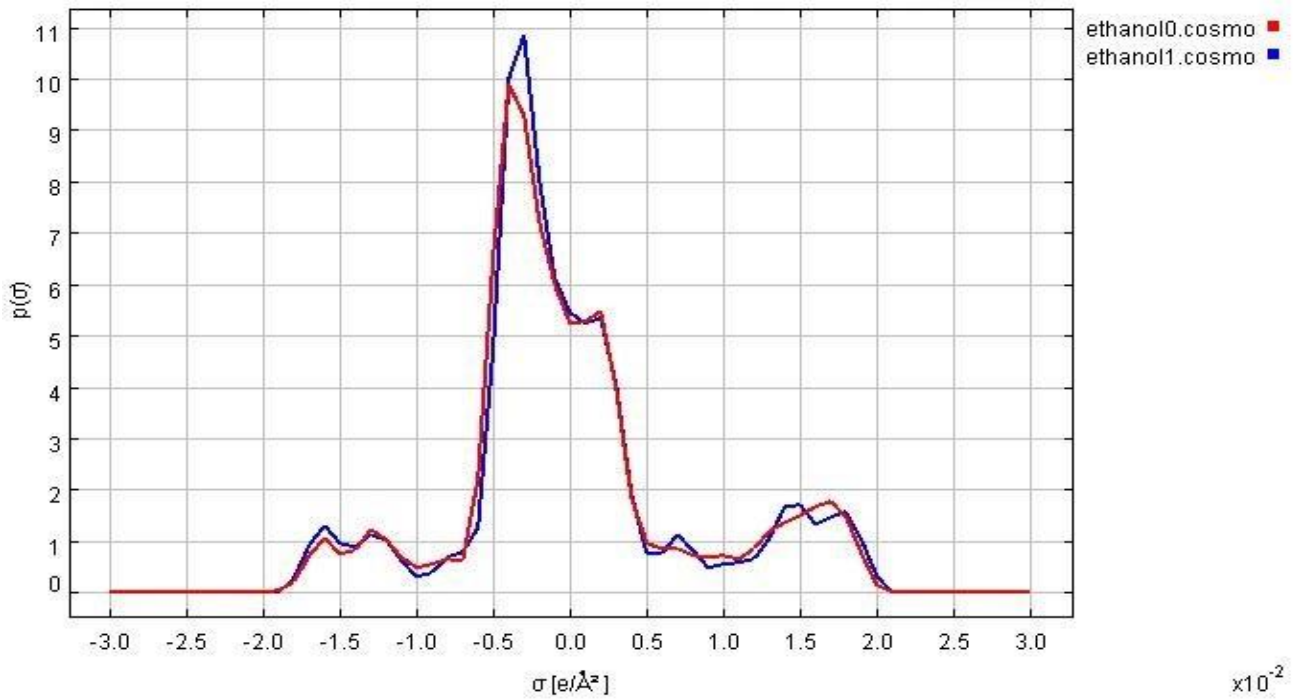
Στην ενότητα αυτή, έχουν επιλεγεί 2 συστήματα στα οποία έχουν χρησιμοποιηθεί όλες οι διαμορφώσεις της μιας ένωσης ενώ η διαμόρφωση της άλλης ένωσης παραμένει σταθερή προκειμένου να μελετηθεί η ισορροπία φάσεων με το COSMO – RS μελετώντας ταυτόχρονα και τα σ -Profiles του συστατικού με τις διαφορετικές διαμορφώσεις. Το σ -Profile δείχνει σε πόση επιφάνεια του μορίου απαντάται ορισμένη πυκνότητα φορτίου και έτσι και η αντίστοιχη ένταση πολικότητας. Συγκριτικά με τη μοριακή πολικότητα, το σ έχει αντίστροφα πρόσημα. Έτσι, τα αρνητικά φορτισμένα τμήματα ενός μορίου έχουν θετικές τιμές σ , βρίσκονται στο δεξί τμήμα του γραφήματος και λειτουργούν ως δέκτες δεσμών υδρογόνου, ενώ τα θετικά φορτισμένα τμήματα ενός μορίου έχουν αρνητικές τιμές βρίσκονται στο αριστερό τμήμα του γραφήματος και λειτουργούν ως δότες δεσμών υδρογόνου. Τέλος, η περιοχή που βρίσκεται μεταξύ των τιμών -1×10^{-2} έως $1 \times 10^{-2} e/\text{\AA}^2$ εμφανίζει ασθενή έως μηδενική πολικότητα.

Το πρώτο σύστημα είναι το Αιθανόλη(1)/Ακετονιτρίλιο για θερμοκρασία 313,14 K. Παρακάτω παρατίθεται το διάγραμμα P-x-y με τη σύγκριση της UNIFAC με το COSMO – RS, τόσο με τις δυο διαφορετικές διαμορφώσεις της αιθανόλης όσο και με τη μέση διαμόρφωση, όπου θεωρείται ότι όλες οι διαμορφώσεις έχουν την ίδια βαρύτητα. Για την εύρεση της μέσης διαμόρφωσης χρησιμοποιείται η σχέση $\bar{p}(\sigma) = \frac{\sum_{i=1}^n p(\sigma)}{n}$, για όλα τα σημεία (σ , $p(\sigma)$), όπου n ο αριθμός των διαμορφώσεων του εκάστοτε συστατικού.



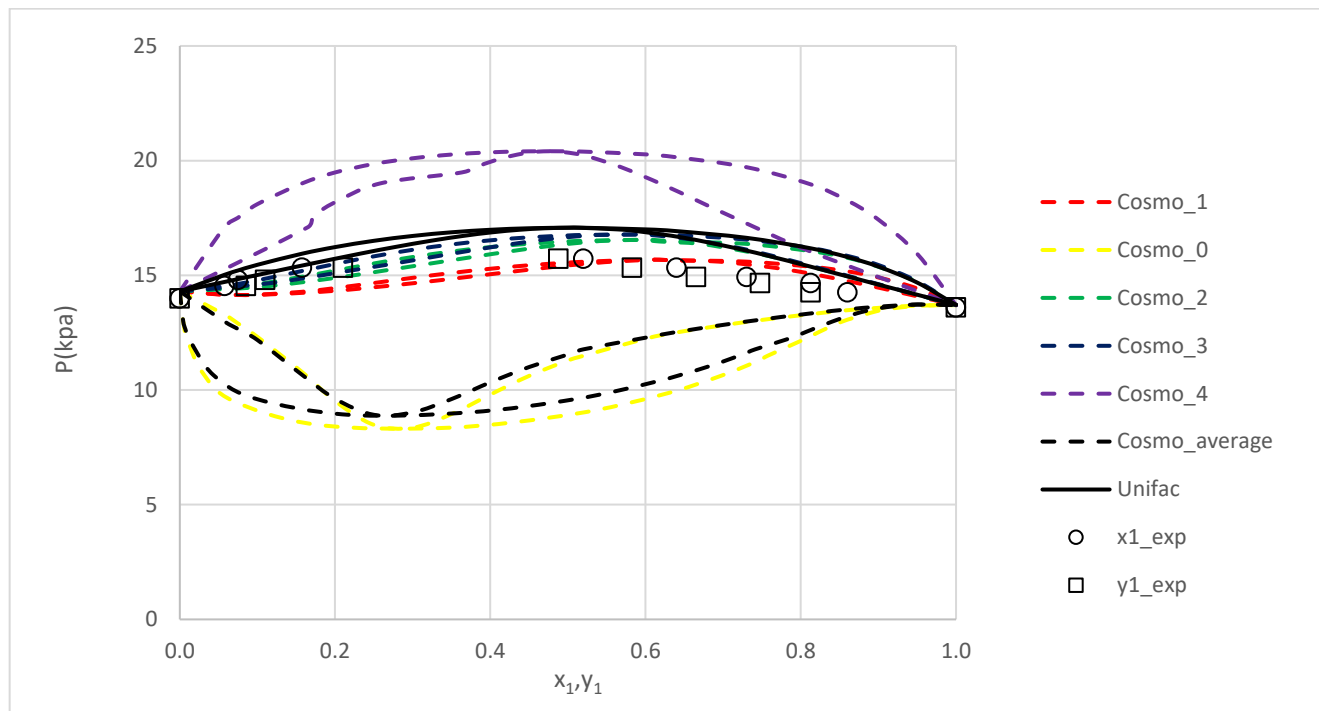
Διάγραμμα 18 : P-x-y διάγραμμα με τις διαφορετικές διαμορφώσεις της αιθανόλης για το σύστημα αιθανόλη/ακετονιτρίλιο σε θερμοκρασία 313,14 K

Από το παραπάνω διάγραμμα παρατηρείται ότι η διαμόρφωση 1 αποκλίνει περισσότερο από τα πειραματικά δεδομένα σε σχέση με τη διαμόρφωση 0. Από τα $\sigma - \rho$ profiles των δυο συστατικών (διάγραμμα 19) παρατηρείται ότι σχετικά με τις διαμορφώσεις της αιθανόλης στη διαμόρφωση 1 η πιθανότητα περισσότερη επιφάνεια του μορίου να εμφανίζει μηδενική έως ασθενή πολικότητα είναι μεγαλύτερη σε σχέση με τη διαμόρφωση 0 οδηγώντας έτσι σε πιο ισχυρές θετικές αποκλίσεις από το νόμο του Raoult.



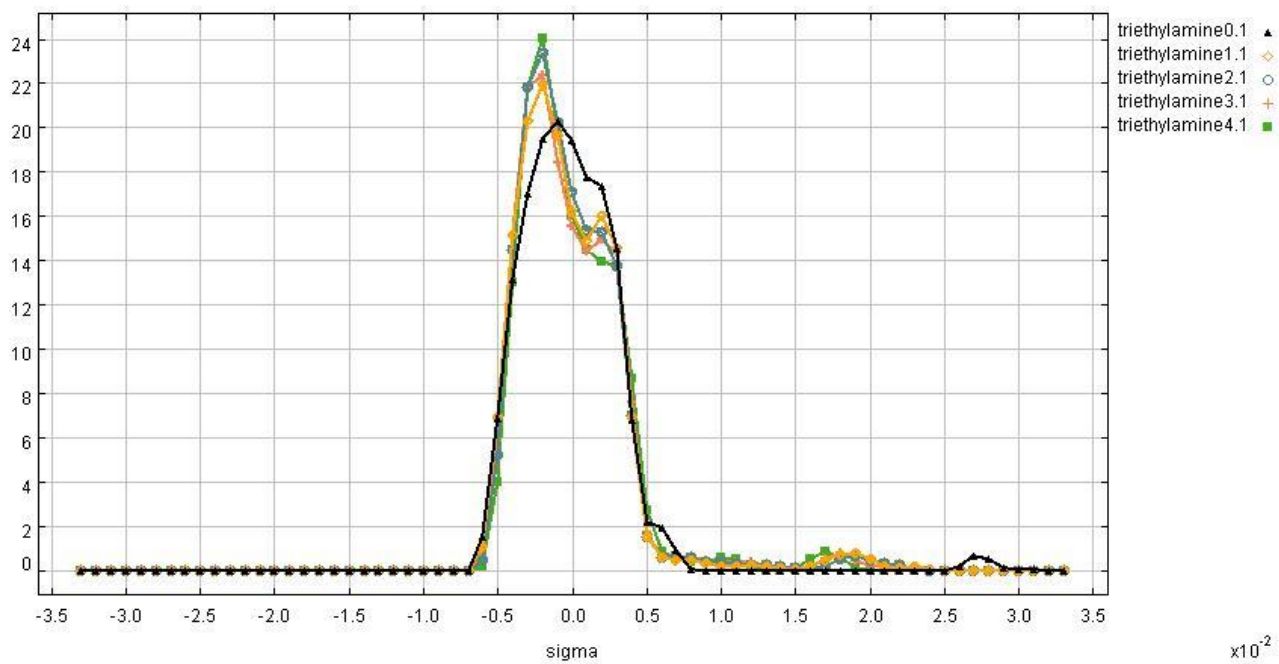
Εικόνα 5 : σ -Profiles των δυο διαμορφώσεων της αιθανόλης.

Το επόμενο σύστημα που θα εξετασθεί είναι το αιθανόλη/τριεθυλαμίνη σε θερμοκρασία 307,99 Κ. Παρακάτω παρατίθεται το P-x-y διάγραμμα του συστήματος με τις διαφορετικές διαμορφώσεις της τριεθυλαμίνης.



Διάγραμμα 19 : P-x-y διάγραμμα με τις διαφορετικές διαμορφώσεις της τριεθυλαμίνης για το σύστημα αιθανόλη/τριεθυλαμίνη σε θερμοκρασία 307,99 Κ

Από το παραπάνω διάγραμμα παρατηρείται ότι η μεν διαμόρφωση 0 οδηγεί σε πολύ αρνητικές αποκλίσεις από το νόμο του Raoult η δε διαμόρφωση 4 οδηγεί σε ισχυρά θετικές αποκλίσεις από το νόμο του Raoult. Από το σ-Profile των διαμορφώσεων της τριεθυλαμίνης προκύπτει ότι η διαμόρφωση 0 εμφανίζει έντονη πολικότητα και μεγάλη έλξη για δότες δεσμού υδρογόνου για πυκνότητα φορτίου $0,028 \text{ e}/\text{\AA}^2$. Τέλος, η πιθανότητα η διαμόρφωση 4 να εμφανίζει τη μεγαλύτερη περιοχή σχεδόν μηδενικής πολικότητας σε σχέση με τις υπόλοιπες διαμορφώσεις φαίνεται ότι οδηγεί στις ισχυρά θετικές αποκλίσεις από το νόμο του Raoult.



Εικόνα 6 : σ -Profiles των διαμορφώσεων της τριεθυλαμίνης

Βιβλιογραφία

- [1] Li, H., Han, M., Gao, X., & Li, X. (2014). Isobaric vapor–liquid equilibrium for binary system of cinnamaldehyde+benzaldehyde at 10, 20 and 30kPa. *Fluid Phase Equilibria*, 364, 62-66.
- [2] Munoz Embid, J. Gallardo, M. A. Fernandez, J. Velasco, I. Otin, S. An. Quim. (1991), Apparatus for experimental determinations of liquid-vapor equilibria, *Fluid Phase Equilibria*, 87, 867-72
- [3] Gaw, W. J., & Swinton, F. L. (1968). Thermodynamic properties of binary systems containing hexafluorobenzene. Part 3. Excess Gibbs free energy of the system hexafluorobenzene + cyclohexane. *Transactions of the Faraday Society*, 64(0), 637-647.
- [4] Colin, A. C., Compostizo, A., & Peña, M. D. (1984). Excess Gibbs energy and excess volume of (cyclohexane + 2-propanone) and of (cyclohexane+2-butanone). *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 16(5), 497-502.
- [5] Kumarkrishna Rao, V. N. Swami , D. R. Narasinga Rao, High-pressure Vapor-liquid Equilibriums of Nonideal Solutions II. Benzene- methyl Ethyl Ketone System. *Journal of Scientific and Industrial Research, Sect. B*, 1957, 16, 233-240
- [6] Messow, U. Doye, U. Kuntzsch, S. Kuchenbecker. (1977)., Thermodynamische Untersuchungen An Loesungsmittel/N-Paraffin Systemen. V. Die Systeme Aceton/n-Decan, Aceton/n-Dodecan, Aceton/n-Tetradecan Und Aceton/n-Hexadecan . *Journal of Physical Chemistry (Leipzig)*, 258(1), 90-6
- [7] Bachman, K. C., & Simons, E. L. (1952). Vapor-Liquid Equilibria at Subatmospheric Pressures. Binary System Acetone-Carbon Tetra-Chloride. *Industrial & Engineering Chemistry*, 44(1), 202-205.
- [8] Bayles, J. W., & Letcher, T. M. (1971). Thermodynamics of some binary liquid mixtures containing aliphatic amines. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 16(3), 266-271.
- [9] Wise, J., Balish, M., Gerewitz, F., Freilich, D., Parras, M., & Fried, V. (1980). Thermodynamic investigation of binary mixtures with weak charge transfer interactions. *Fluid Phase Equilibria*, 5(1-2), 81-88.

- [10] Nielsen, R. L., & Weber, J. H. (1959). Vapor-Liquid Equilibria at Subatmospheric Pressures. Binary and Ternary Systems Containing Ethyl Alcohol, Benzene, and n-Heptane. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 4(2), 145-151.
- [11] Subrahmanyam, V., & Murty, P. D. (2007). Vapour-liquid equilibria: Systems: (1) Acetone-ethyl acetate; (2) acetone-n-propyl acetate. *Journal of Applied Chemistry*, 14(11), 500-502.
- [12] Sameshima, J. (1918). On The System Acetone—Ethyl Ether. *Journal of the American Chemical Society*, 40(10), 1482-1503.
- [13] Choffe, B. Cliquet, M. Meunier (1960), The liquid-vapor equilibrium of isopropyl alcohol and 1,4-dioxane at atmospheric pressure, *S. Rev. Inst. Fr. Pet. Ann. Combust. Liq.*, 15, 1051
- [14] Ballard, L. H., & Winkle, M. V. (1952). Vapor-Liquid Equilibria at 760 Mm. Pressure. 2-Propanol-Methanol, 2-Propanol-Ethyl Alcohol, 2-Propanol-Propanol, and 2-Propanol-2-Butyl Alcohol Systems. *Industrial & Engineering Chemistry*, 44(10), 2450-2453.
- [15] Sugi, H. Katayama (1978), Ternary liquid-liquid and miscible binary vapor-liquid equilibrium data for the two systems n-hexane + ethanol + acetonitrile and water + acetonitrile + ethyl acetate. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 11(3), 167-172
- [16] Mörke, K., Kauert, E., Körnig, J., & Bittrich, H. (1973). Die freie Exzeßenthalpie binärer Systeme von Cyclohexanol, Cyclohexylchlorid und Cyclohexamin. *Zeitschrift Für Physikalische Chemie*, 2520(1), 323-336
- [17] Fu, J. Wang, K. Hu, Y. Huagong Xuebao. (1989). Studies on vapor-liquid and liquid-liquid vapor equilibria for the ternary system methanol-methyl methacrylate-water (I) three binary systems, *Thermodynamics Research Laboratory East China Institute of Chemical Technology*, 4, 1-13
- [18] Wozny, G., & Cremer, H. (1981). Phasengleichgewichte binärer Kohlenwasserstoff-Gemische. *Chemie Ingenieur Technik*, 53(2), 89-95.
- [19] Wilson, A., & Simons, E. L. (1952). Vapor-Liquid Equilibria: 2-Propanol-Water System. *Industrial & Engineering Chemistry*, 44(9), 2214-2219.

- [20] Weller, R. Schuberth, H. Leibnitz. (1963). Phase equilibrium measurements: IV the vapor-liquid phase equilibriums of the system phenol - butyl acetate – water at 44.4, *Journal für Praktische Chemie*, 21, 234
- [21] Liszi, J. (1970). A study of the isothermal vapour-liquid equilibrium of mixture of Acetic acid and carbon tetrachloride, *Acad. Sci. Hung.*, 64, 49-58
- [22] Yao J. Li, H. Han S. (1999). J Vapor-liquid equilibrium data for methanol-water-NaCl at 45 C., *Fluid Phase Equilibria*, 162, 253-260
- [23] Pemberton, R., & Mash, C. (1978). Thermodynamic properties of aqueous non-electrolyte mixtures II. Vapour pressures and excess Gibbs energies for water + ethanol at 303.15 to 363.15 K determined by an accurate static method. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 10(9), 867-888.
- [24] Wu, H. S., Hagewiesche, D., & Sandler, S. I. (1988). Vapor—liquid equilibria of 2-propanol + water + N,N-dimethyl formamide. *Fluid Phase Equilibria*, 43(1), 77-89.
- [25] Danner, R. P., & Gess, M. A. (1990). A data base standard for the evaluation of vapor-liquid-equilibrium models. *Fluid Phase Equilibria*, 56, 285-301.

Κεφάλαιο 8^ο : Συζήτηση αποτελεσμάτων με τα EoS/G^E μοντέλα σε χαμηλές και υψηλές πιέσεις

8.1 Συζήτηση και παρουσίαση αποτελεσμάτων με τα EoS/G^E μοντέλα σε χαμηλές πιέσεις

Σε αυτή την ενότητα μελετάται αρχικά η επίδραση των συνδυαστικών όρων Stavermann – Guggenheim και Soares στη πρόβλεψη της ισορροπίας φάσεων ατμού – υγρού με το μοντέλο COSMO – SAC (TTPL) και στη συνέχεια μελετάται η ικανότητα των μοντέλων UNIFAC, COSMO – RS, COSMO – SAC (TTPL) και των EoS/G^E μοντέλων UMR – PR – UNIFAC και UMR/COSMO, τα οποία προέκυψαν χρησιμοποιώντας τα μοντέλα συντελεστή ενεργότητας UNIFAC και COSMO – SAC (TTPL) αντίστοιχα και τη κυβική καταστατική εξίσωση $t - mPR$ μέσω των προηγμένων κανόνων ανάμειξης UMR (Universal Mixing Rules), στη πρόβλεψη της ισορροπίας φάσεων ατμού – υγρού. Οι παράμετροι αλληλεπίδρασης του μοντέλου UNIFAC αντλήθηκαν από τη βάση δεδομένων *IVC – SEP, Phase Equilibria and Separation Processes, The Unifac Library, Eduardo Pretel, Thomas Magnussen, Institut for Kemiteknik, Danmarks Tekniske Universitet, Lyngby, Denmark* (Interaction Parameters for the Original UNIFAC VLE 2 Coeff. Model).

Αρχικά μελετάται η επίδραση των συνδυαστικών όρων Stavermann – Guggenheim (ενότητα 4.1) και Soares (ενότητα 4.3) στη πρόβλεψη της ισορροπίας φάσεων ατμού – υγρού με το μοντέλο COSMO – SAC (TTPL). Παρακάτω παρατίθεται ο συγκριτικός πίνακας σφαλμάτων του μοντέλου COSMO – SAC (TTPL) και με τους δυο συνδυαστικούς όρους :

Πίνακας 17 : Σύγκριση των συνδυαστικών όρων Stavermann – Guggenheim και Soares με το μοντέλο COSMO – SAC (TTPL)

Σύστημα	Θερμοκρασία (K)	Εύρος πιέσεων (bar)	AP	COSMO-SAC (TTPL)		COSMO-SAC (TTPL)	
				SOARES		ORIGINAL	
				% ΔP	Δγ _{1x} 1000	% ΔP	Δγ _{1x} 1000
μεθανόλη/νερό	318,00	0,095-0,44	12	3,27	15,82	3,40	13,26
αιθανόλη/νερό	323,14	0,12-0,30	26	7,74	42,05	3,48	24,56
ακετόνη/νερό	308,14	0,05-0,47	21	3,52	9,51	8,58	21,81
ακετόνη/μεθανόλη	328,15	0,68-0,97	13	0,91	8,79	1,80	11,06
μεθανόλη/βενζόλιο	318,15	0,3-0,45	19	7,56	46,17	5,54	37,95
2-προπανόλη/νερό	353,13	0,48-0,90	19	30,44	102,43	11,56	40,47
Μέσος όρος				8,91	37,46	5,73	24,85

Από το παραπάνω πίνακα παρατηρείται ότι σχετικά με συστήματα αλκοολών με νερό προοδευτικά τα σφάλματα του μοντέλου με την έκφραση του Soares γίνονται μεγαλύτερα σε σχέση με την αρχική έκφραση των Stavermann – Guggenheim καθώς αυξάνεται το μοριακό βάρος της αλκοόλης. Η διαφορά στα μοριακά βάρη φαίνεται ότι παίζει σημαντικό ρόλο και στο σύστημα μεθανόλη/βενζόλιο

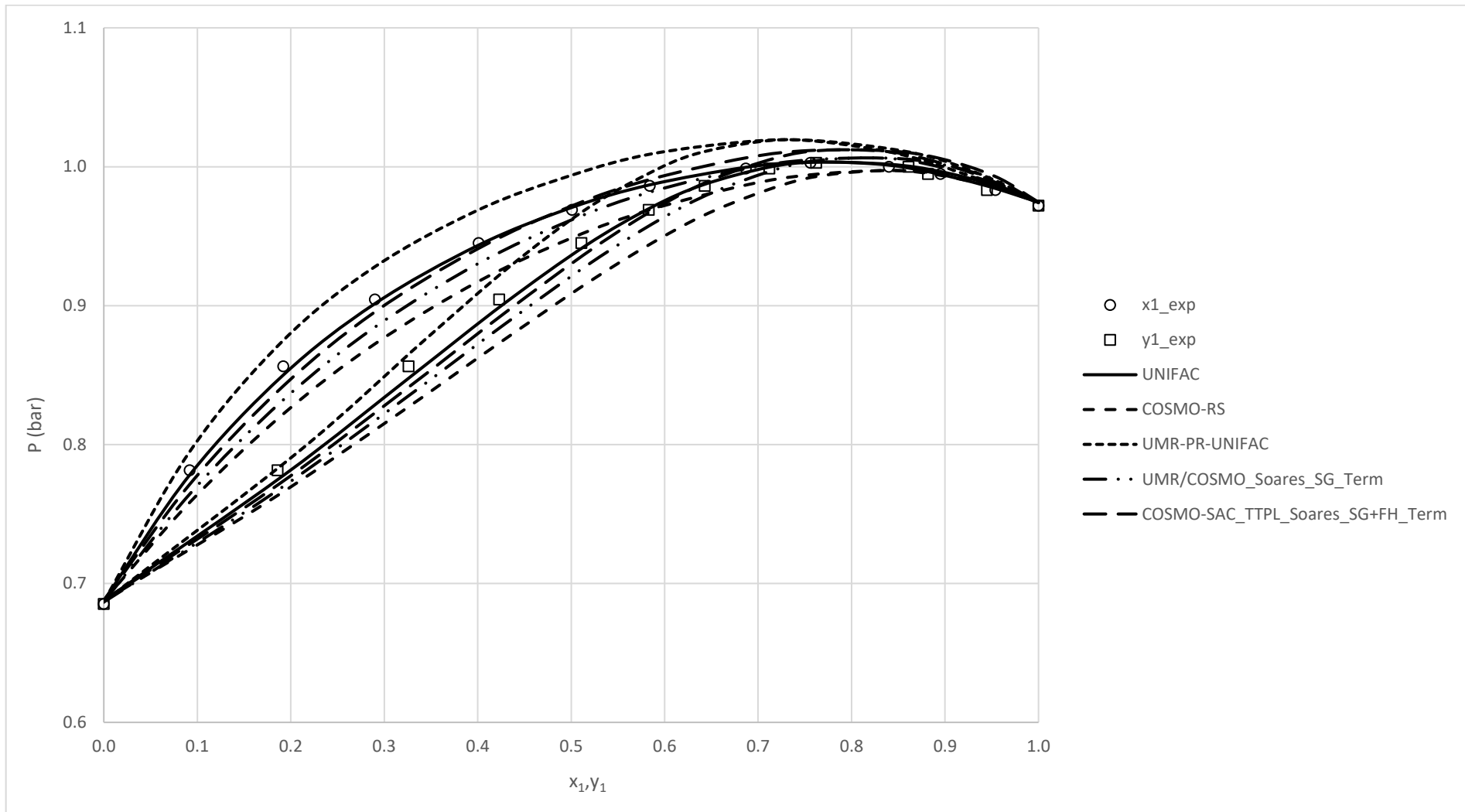
οπου και εκεί το COSMO – SAC (TTPL) με την έκφραση των Stavermann – Guggenheim δίνει τα καλύτερα αποτελέσματα. Τέλος, η διαφορά αυτή δε φαίνεται να παίζει σημαντικό ρόλο στα συστήματα ακετόνη/νερό και ακετόνη/μεθανόλη όπου το μοντέλο με την έκφραση του Soares δίνει τα καλύτερα αποτελέσματα. Από μελέτη του εργαστήριου θερμοδυναμικής και φαινομένων μεταφοράς διαπιστώθηκε ότι η έκφραση του Soares για το συνδυαστικό όρο βελτιώνει σημαντικά τη πρόβλεψη του συντελεστή ενεργότητας με το μοντέλο COSMO – SAC (TTPL) και κατ' επέκταση και της ισορροπίας φάσεων ατμού – υγρού άθερμων μειγμάτων, δηλαδή μειγμάτων αλκανίων που περιέχουν ένα μικρό μόριο ($n - C6$) και ένα μεγαλύτερο ($n - C16$ έως $n - C28$), στα οποία επίδραση του υπολειμματικού όρου είναι αμελητέα.

Στη συνέχεια γίνεται αξιολόγηση των μοντέλων UNIFAC, COSMO – RS, COSMO – SAC TTPL με την έκφραση του Soares, UMR – PR – UNIFAC και UMR/COSMO στη πρόβλεψη της ισορροπίας φάσεων ατμού – υγρού. Τα σφάλματα που προκύπτουν φαίνονται στο παρακάτω πίνακα :

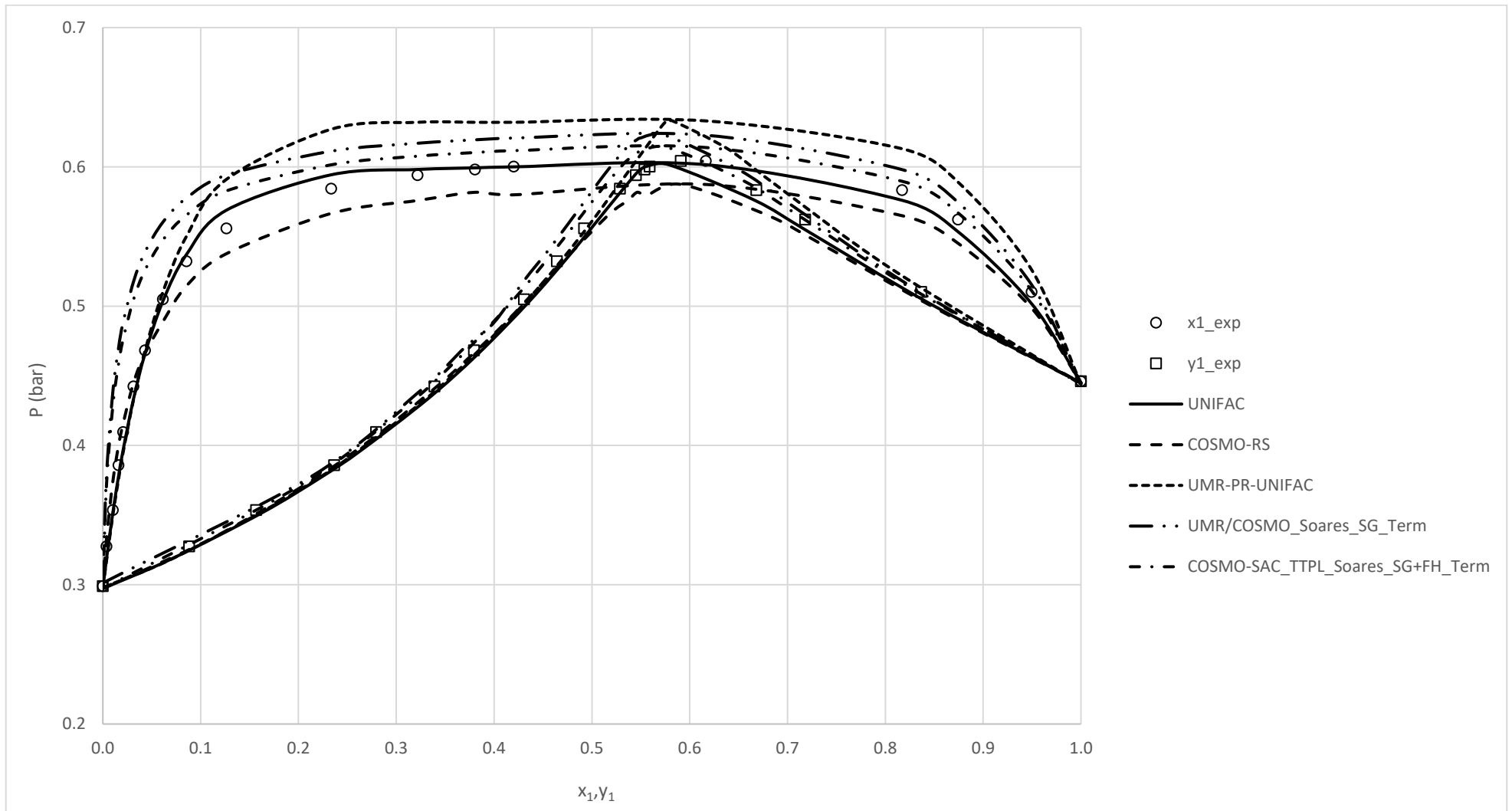
Πίνακας 18 : Σύγκριση των σφαλμάτων των μοντέλων UNIFAC, COSMO – RS, COSMO – SAC TTPL (Soares), UMR – UNIFAC και UMR/COSMO

Σύστημα	Θερμοκρασία (Κ)	Εύρος πιέσεων (bar)	AP	UNIFAC		COSMO-RS		COSMO-SAC (TTPL) (SOARES)		UMR-PR-UNIFAC		UMR/COSMO	
				% ΔΡ	Δγ _{1x} 1000	% ΔΡ	Δγ _{1x} 1000	% ΔΡ	Δγ _{1x} 1000	% ΔΡ	Δγ _{1x} 1000	% ΔΡ	Δγ _{1x} 1000
μεθανόλη/νερό	318,00	0,095-0,44	12	1,41	5,02	5,16	15,92	3,27	15,82	2,36	4,20	3,45	14,63
αιθανόλη/νερό	323,14	0,12-0,30	26	1,76	12,91	5,45	29,94	7,74	42,05	8,56	38,60	4,91	34,26
ακετόνη/νερό	308,14	0,05-0,47	21	2,86	10,74	11,57	24,91	3,52	9,51	4,30	15,79	4,79	11,05
ακετόνη/μεθανόλη	328,15	0,68-0,97	13	0,24	5,60	1,81	10,10	0,91	8,79	1,87	13,00	1,11	8,46
μεθανόλη/βενζόλιο	318,15	0,3-0,45	19	1,30	9,16	2,76	14,76	7,56	46,17	3,86	21,01	9,60	52,86
2-προπανόλη/νερό	353,13	0,48-0,90	19	2,40	12,79	5,87	40,07	30,44	102,43	11,56	55,70	18,37	79,18
Μέσος όρος				1,66	9,37	5,44	22,61	8,91	37,46	5,42	24,72	7,04	33,4

Αρχικά, παρατηρείται ότι η UNIFAC περιγράφει καλύτερα και τα έξι συστήματα από όλα τα υπόλοιπα μοντέλα ενώ σχετικά με τα συστήματα αλκοολών/νερού τα σφάλματα αυξάνονται όσο ελαττώνεται η διαλυτότητα των αλκοολών στο νερό, δηλαδή όσο αυξάνεται ο αριθμός των ατόμων άνθρακα. Ανάμεσα στα μοντέλα COSMO – RS και COSMO – SAC (TTPL) προκύπτει ότι το πρώτο δίνει μια σαφώς καλύτερη πρόβλεψη σε συστήματα αλκοολών/νερού λόγω της καλύτερης εκτίμησης των δεσμών υδρογόνου και των διαφορών που οφείλονται στο σχήμα και το μέγεθος των μορίων και αναπαρίστανται από το συνδυαστικό όρο (combinatorial) γεγονός το οποίο φαίνεται και στο σύστημα 2-προπανόλη/νερό όπου η διαφορά των μοριακών μαζών είναι μεγάλη. Σχετικά με το σύστημα ακετόνη/νερό παρατηρείται ότι τα σφάλματα σε όλα τα μοντέλα συντελεστή ενεργότητας αυξάνονται με τη UNIFAC να δίνει και πάλι τα καλύτερα αποτελέσματα. Για το σύστημα μεθανόλη/βενζόλιο (διάγραμμα 23) όπου εμφανίζονται ισχυρές θετικές αποκλίσεις από το νόμο του Raoult το COSMO – RS περιγράφει καλύτερα την ισορροπία φάσεων σε σχέση με το COSMO – SAC (TTPL). Τέλος, σχετικά με τα δύο συστήματα που περιέχουν την ακετόνη προκύπτει ότι το COSMO – SAC (TTPL) περιγράφει καλύτερα την ισορροπία φάσεων σε σχέση με το COSMO – RS με τα σφάλματα στη πίεση να αυξάνονται όσο πιο πολικό είναι το δεύτερο συστατικό (διάγραμμα 22). Σχετικά με τα EoS/G^E παρατηρείται ότι το μοντέλο UMR – PR – UNIFAC δεν αναπαράγει σωστά την περίσσεια ελεύθερης ενέργειας Gibbs που υπολογίζεται με το μοντέλο συντελεστή ενεργότητας UNIFAC με αποτέλεσμα τα σφάλματα στη πίεση και τη σύσταση της αέριας να είναι σαφώς μεγαλύτερα σε σχέση με τα αντίστοιχα της UNIFAC, ενώ σχετικά με το μοντέλο UMR/COSMO παρατηρείται ότι δίνει καλύτερες προβλέψεις σε σχέση με το COSMO – SAC (TTPL) για τα συστήματα αιθανόλη/νερό και 2-προπανόλη/νερό. Ωστόσο, επειδή τα σφάλματα των δυο EoS/G^E μοντέλων δεν είναι ιδιαίτερα υψηλά προκύπτει ότι τα μοντέλα συντελεστή ενεργότητας UNIFAC και COSMO – SAC (TTPL) μπορούν να συνδυαστούν με επιτυχία με τη καταστατική εξίσωση Peng – Robinson μέσω των προηγμένων κανόνων ανάμειξης UMR και να δώσουν ικανοποιητικές προβλέψεις ισορροπίας ατμού – υγρού αρχικά σε χαμηλές και στη συνέχεια σε υψηλές πιέσεις.



Διάγραμμα 20 : Σύγκριση της πρόβλεψης ισορροπίας φάσεων υγρού-αερίου των μοντέλων UNIFAC, COSMO – RS, COSMO – SAC (TTPL), UMR /COSMO και UMR – PR – UNIFAC με πειραματικά δεδομένα για το σύστημα ακετόνη(1)/μεθανόλη σε θερμοκρασία 328,15 K



Διάγραμμα 21 : Σύγκριση της πρόβλεψης ισορροπίας φάσεων υγρού-αερίου των μοντέλων UNIFAC, COSMO – RS, COSMO – SAC (TTPL), UMR/COSMO και UMR – PR – UNIFAC με πειραματικά δεδομένα για το σύστημα μεθανόλη(1)/βενζόλιο σε θερμοκρασία 318,15 K

8.2 Συζήτηση και παρουσίαση αποτελεσμάτων με τα EoS/G^E μοντέλα σε υψηλές πιέσεις

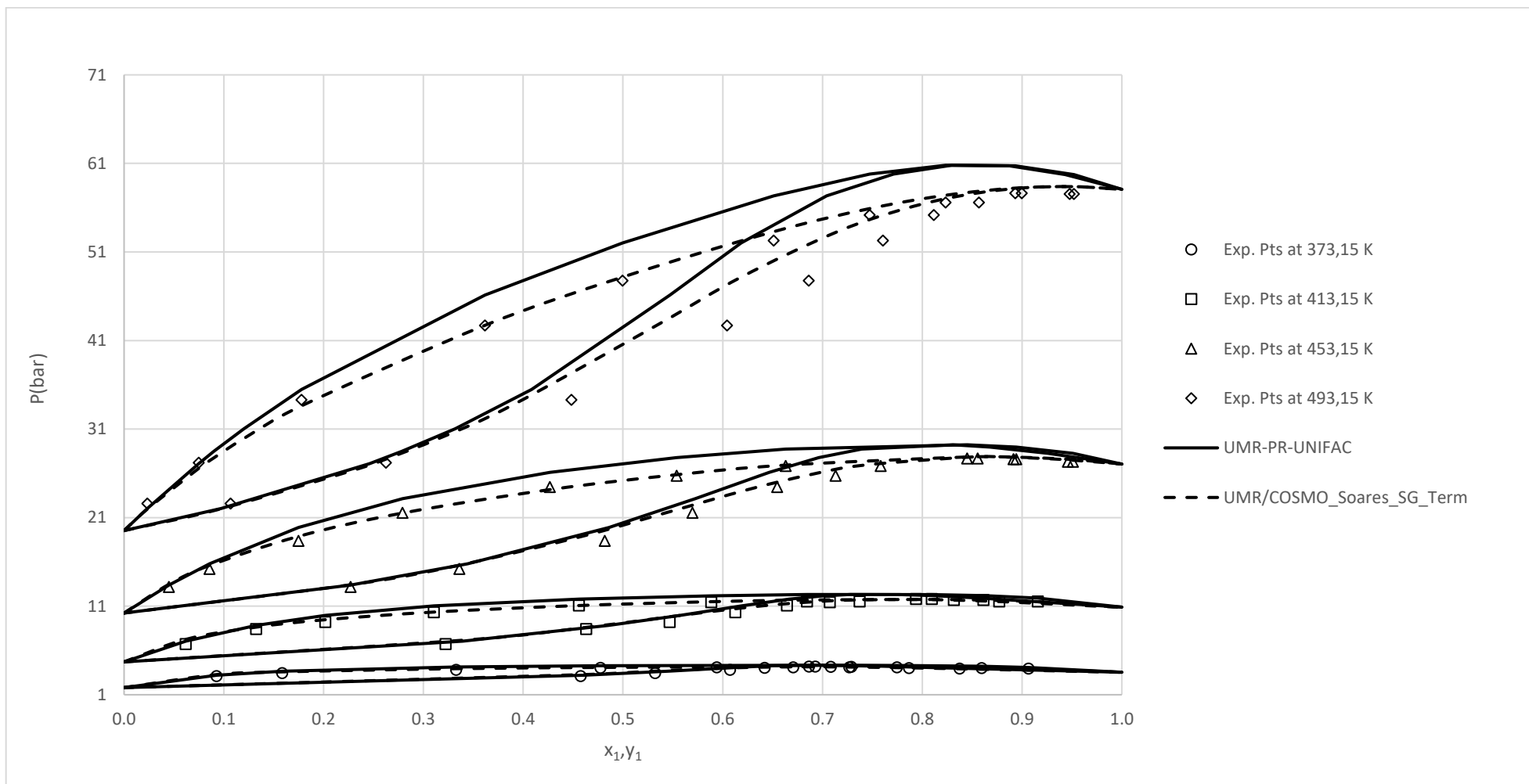
Σε αυτή την ενότητα αυτή επιχειρείται η σύγκριση των EoS/G^E μοντέλων UMR – PR – UNIFAC και UMR/COSMO για τα παραπάνω έξι συστήματα σε διάφορες θερμοκρασίες και πιέσεις, τα σφάλματα των οποίων φαίνονται αναλυτικά στο παρακάτω πίνακα :

Πίνακας 19 : Συγκεντρωτικά σφάλματα με τα μοντέλα UMR – PR – UNIFAC και UMR/COSMO

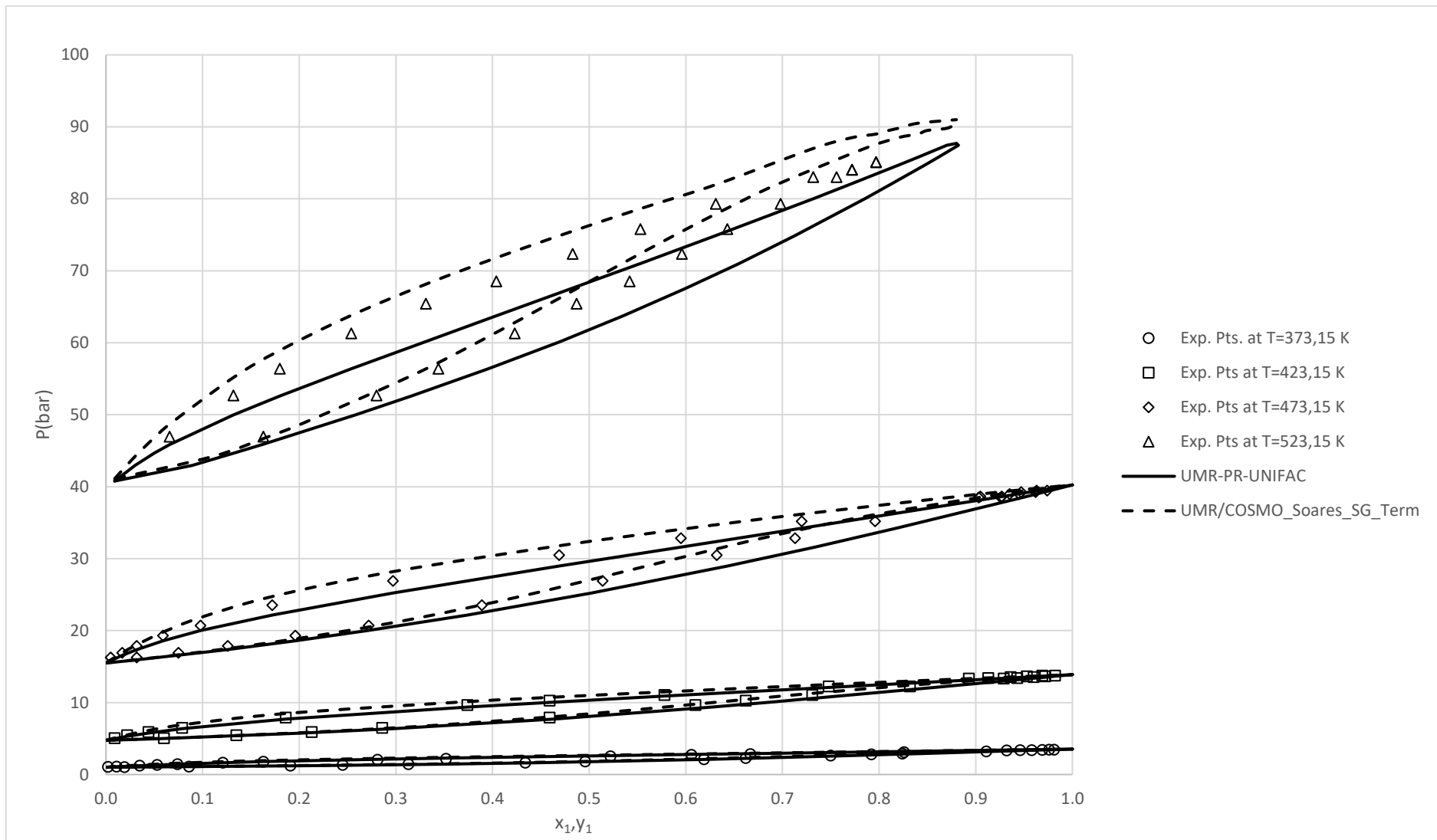
Σύστημα	Θερμοκρασία (Κ)	Εύρος πιέσεων (bar)	AP	UMR-PR-UNIFAC		UMR/COSMO	
				% ΔP	Δγ _{1x} 1000	% ΔP	Δγ _{1x} 1000
μεθανόλη/νερό	373,15	1,00-3,50	16	2,25	12,39	5,81	25,64
	423,15	4,90-13,70	14	1,63	11,56	2,51	18,41
	473,15	15,80-39,50	15	2,72	8,70	2,49	16,27
	523,15	45,80-85,00	12	5,13	17,04	3,44	11,29
αιθανόλη/νερό	423,15	5,50-9,90	17	1,94	11,29	9,13	28,94
	473,15	17,90-29,50	16	1,96	16,81	8,41	35,07
	523,15	40,80-71,70	17	1,54	10,86	4,57	14,47
	548,15	61,30-98,60	12	1,10	13,00	3,83	14,86
	573,15	88,40-125,50	8	0,62	7,05	2,07	7,76
	598,15	123,90-157,00	7	1,20	5,59	1,59	5,94
	623,15	170,60-185,55	4	0,36	1,03	0,40	0,99
ακετόνη/νερό	423,15	5,00-11,50	17	2,18	6,15	9,89	43,77
	473,15	16,00-27,90	25	1,88	4,74	8,91	31,70
	523,15	40,40-67,50	15	2,63	6,47	4,72	14,68
ακετόνη/μεθανόλη	373,15	3,50-3,70	14	3,95	12,16	2,20	12,91
	423,15	11,70-14,10	14	1,00	18,03	0,53	17,57
	473,15	29,50-39,90	10	2,40	31,76	2,38	31,01
μεθανόλη/βενζόλιο	373,15	3,10-4,00	10	4,55	13,39	1,39	9,90
	413,15	6,70-11,60	10	5,46	13,15	1,60	13,20
	453,15	13,20-27,30	10	5,60	12,81	1,16	14,17
	493,15	22,60-57,60	10	3,29	41,52	1,50	32,76
2-προπανόλη/νερό	423,15	5,10-8,60	19	4,13	27,03	15,39	57,41
	473,15	18,40-26,10	18	3,88	28,69	12,81	52,24
	523,15	43,00-64,20	13	4,20	25,87	7,17	30,65
	548,15	69,00-92,90	18	3,63	21,23	5,62	19,11
	573,15	88,90-123,50	6	2,38	12,60	2,26	13,23

Από το παραπάνω πίνακα σφαλμάτων προκύπτει ότι σχετικά με τα συστήματα αλκοολών/νερού η επιτυχία των δύο EoS/G^E υπαγορεύεται από την επιτυχία των μοντέλων συντελεστή ενεργότητας, έτσι το μοντέλο UMR – PR – UNIFAC περιγράφει καλύτερα τις διαμοριακές δυνάμεις (δεσμοί υδρογόνου) σε σχέση το UMR/COSMO όπως και η UNIFAC σε σχέση το COSMO - SAC (TTPL). Το

παραπάνω συμπέρασμα δεν ισχύει για τα συστήματα ακετόνη/μεθανόλη και μεθανόλη/βενζόλιο (διάγραμμα 24) όπου ενώ σε χαμηλές πιέσεις η UNIFAC δίνει σαφώς καλύτερα αποτελέσματα σε σχέση με το COSMO - SAC (TTPL) το αντίθετο ισχύει σε υψηλές πιέσεις με τα μοντέλα UMR – PR – UNIFAC και UMR/COSMO. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί τόσο με βάση τη διαφοροποίηση του συνδυαστικού όρου του μοντέλου COSMO – SAC (TTPL) με τη χρήση της πρότασης του Soares, ο οποίος εμπεριέχεται στην ενεργειακή παράμετρο a της κυβικής καταστατικής εξίσωσης Peng – Robinson, όσο και με βάση τη βελτιωμένη σχέση της παραμέτρου b που προτείνεται στους προηγμένους κανόνες ανάμειξης UMR.



Διάγραμμα 22 : Σύγκριση της πρόβλεψης ισορροπίας φάσεων υγρού-αερίου των μοντέλων UMR/COSMO και UMR – PR – UNIFAC με πειραματικά δεδομένα για το σύστημα μεθανόλη(1)/βενζόλιο σε διάφορες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης



Διάγραμμα 23 : Σύγκριση της πρόβλεψης ισορροπίας φάσεων υγρού-αερίου των μοντέλων UMR/COSMO και UMR – PR – UNIFAC με πειραματικά δεδομένα για το σύστημα μεθανόλη(1)/νερό σε διάφορες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης

8.3 Γενικά συμπεράσματα με τα EoS/G^E μοντέλα

Στο κεφάλαιο αυτό, αρχικά μελετήθηκε η επίδραση των συνδυαστικών όρων Stavernmann – Guggenheim και Soares στη πρόβλεψη της ισορροπίας φάσεων ατμού – υγρού με το μοντέλο COSMO – SAC (TTPL) και στη συνέχεια μελετήθηκε η ικανότητα των μοντέλων UNIFAC, COSMO – RS, COSMO – SAC (TTPL) και των EoS/G^E μοντέλων UMR – PR – UNIFAC και UMR/COSMO τα οποία προέκυψαν χρησιμοποιώντας τα μοντέλα συντελεστή ενεργότητας UNIFAC και COSMO – SAC (TTPL) αντίστοιχα και τη κυβική καταστατική εξίσωση $t - mPR$ μέσω των προηγμένων κανόνων ανάμειξης UMR (Universal Mixing Rules), στη πρόβλεψη της ισορροπίας φάσεων ατμού – υγρού για τα συστήματα μεθανόλη/νερό, αιθανόλη/νερό, 2-προπανόλη/νερό, μεθανόλη/ακετόνη, ακετόνη/νερό και μεθανόλη/βενζόλιο σε χαμηλές πιέσεις. Τέλος, τα μοντέλα UMR – PR – UNIFAC και UMR/COSMO αξιολογούνται ως προς την ικανότητα τους να προβλέπουν την ισορροπία φάσεων ατμού – υγρού σε υψηλές πιέσεις μελετώντας τα ίδια συστήματα που αναφέρθηκαν παραπάνω.

Συμπερασματικά, μπορεί να ειπωθεί ότι τα δυο EoS/G^E περιγράφουν ικανοποιητικά τα πειραματικά δεδομένα. Συγκεκριμένα, σε σχέση με τις χαμηλές πιέσεις από τα αποτελέσματα παρατηρείται ότι για τα συστήματα αιθανόλη/νερό και 2-προπανόλη/νερό το UMR/COSMO βελτιώνει τις προβλέψεις της ισορροπίας φάσεων σε σχέση με το μοντέλο COSMO – SAC (TTPL) με το τροποποιημένο συνδυαστικό όρο ενώ για τα συστήματα ακετόνη/μεθανόλη, ακετόνη/νερό και μεθανόλη/βενζόλιο τα σφάλματα είναι μεγαλύτερα με το EoS/G^E μοντέλο UMR/COSMO να μην αναπαράγει σωστά την περίσσεια ελεύθερης ενέργειας Gibbs που υπολογίζεται με το αντίστοιχο μοντέλο συντελεστή ενεργότητας ενώ το ίδιο ισχύει και για τα έξι συστήματα με το μοντέλο UMR – PR – UNIFAC. Όσον αφορά τη σύγκριση μεταξύ των μοντέλων συντελεστή ενεργότητας η UNIFAC είναι αυτή που δίνει τις καλύτερες προβλέψεις, ενώ ανάμεσα στα μοντέλα COSMO – RS και COSMO – SAC (TTPL) το πρώτο περιγράφει καλύτερα τις διαμοριακές δυνάμεις με εξαίρεση τα δύο συστήματα με την ακετόνη.

Όσον αφορά τις υψηλές πιέσεις, το μοντέλο UMR – PR – UNIFAC περιγράφει καλύτερα τις διαμοριακές δυνάμεις (δεσμοί υδρογόνου) σε σχέση το UMR/COSMO όπως και η UNIFAC σε σχέση το COSMO – SAC (TTPL). Το παραπάνω συμπέρασμα δεν ισχύει για τα συστήματα ακετόνη/μεθανόλη και μεθανόλη/βενζόλιο όπου ενώ σε χαμηλές πιέσεις η UNIFAC δίνει σαφώς καλύτερα αποτελέσματα σε σχέση με το COSMO - SAC (TTPL) το αντίθετο ισχύει σε υψηλές πιέσεις με τα μοντέλα UMR/COSMO και UMR – PR – UNIFAC. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί τόσο με βάση τη διαφοροποίηση του συνδυαστικού όρου του μοντέλου COSMO – SAC (TTPL) με τη χρήση της πρότασης του Soares, ο οποίος εμπεριέχεται στην ενεργειακή παράμετρο a της κυβικής καταστατικής εξίσωσης Peng – Robinson, όσο και με βάση τη βελτιωμένη σχέση της παραμέτρου b που προτείνεται από τους προηγμένους κανόνες ανάμειξης UMR.

Βιβλιογραφία

- [1] Fu, J. Wang, K. Hu, Y. Huagong Xuebao. (1989). Studies on vapor-liquid and liquid-liquid vapor equilibria for the ternary system methanol-methyl methacrylate-water (I) three binary systems., *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 4, 13
- [2] Wozny, G., & Cremer, H. (1981). Phasengleichgewichte binärer Kohlenwasserstoff-Gemische. *Chemie Ingenieur Technik*, 53(2), 89-95.
- [3] Lieberwirth I., Schuberth H. (1979). Isothermal vapor-liquid phase equilibrium behavior of the acetone + water system at 35 C, *Journal of Physical Chemistry (Leipzig)*, 260, 669
- [4] Toghiani H., Toghiani R. K., Viswanath D. S. (1994). Vapor-liquid equilibria for the methanol-benzene and methanol-thiophene systems, *Journal of Chemical Engineering Data*, 39, 63-67
- [5] Wilson, A., & Simons, E. L. (1952). Vapor-Liquid Equilibria : 2-propanol-water system. *Industrial & Engineering Chemistry*, 44(9), 2214-2219.
- [6] Griswold J., Wong S. Y. (1952). Phase Equilibria of the Acetone-Methanol-Water System from 100 °C into the Critical Region. *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.*, 48, 18.
- [7] Barr-David F., Dodge B. F. (1959). Vapor-Liquid Equilibrium at High Pressures. The Systems Ethanol-Water and 2-Propanol-Water. *Journal of Chemical Engineering Data*, 4, 107
- [8] Butcher K. L., Medani M. S. (1968). Thermodynamic Properties of Methanol-Benzene Mixtures at Elevated Temperatures. *Journal of Applied Chemistry*, 18, 100.

Γενικά συμπεράσματα

Η παρούσα διπλωματική εργασία μπορεί να διαχωριστεί σε δυο τμήματα. Στο πρώτο, στο οποίο αξιολογήθηκαν τα μοντέλα συντελεστή ενεργότητας UNIFAC, COSMO – RS και COSMO – SAC (TTPL) σε χαμηλές πιέσεις και στο δεύτερο στο οποίο έγινε επέκταση του μοντέλου COSMO – SAC (TTPL) σε υψηλές πιέσεις μέσω των προηγμένων κανόνων ανάμειξης UMR (Universal Mixing Rules) και σύγκριση του μοντέλου που προκύπτει, UMR/COSMO, με το μοντέλο UMR – PR -UNIFAC. Συγκεκριμένα, σχετικά με το πρώτο τμήμα αρχικά έγινε επιλογή μιας βάσης δεδομένων δυαδικών συστημάτων καταναμημένων σε κατηγορίες ανάλογα με την πολικότητα των συστημάτων και την απόκλιση από την ιδανικότητα και στη συνέχεια αξιολογήθηκαν τα μοντέλα UNIFAC, COSMO – RS και COSMO – SAC (TTPL) ως προς την επίδοση τους στη πρόβλεψη της ισορροπίας φάσεων ατμού – υγρού σε χαμηλές πιέσεις. Τέλος, σχετικά με το δεύτερο τμήμα αρχικά γίνεται αξιολόγηση των μοντέλων UNIFAC, COSMO – RS, COSMO – SAC (TTPL) και των EoS/G^E μοντέλων UMR – PR – UNIFAC και UMR/COSMO ως προς την ικανότητα τους να προβλέπουν την ισορροπία φάσεων ατμού – υγρού σε χαμηλές πιέσεις ώστε να διαπιστωθεί κατά πόσο τα EoS/G^E μοντέλα αναπαράγουν την περίσσεια ελεύθερης ενέργειας Gibbs που υπολογίζεται με τα μοντέλα συντελεστή ενεργότητας και στην συνέχεια αξιολογούνται τα EoS/G^E μοντέλα UMR – PR – UNIFAC και UMR/COSMO ως προς την ικανότητα τους να προβλέπουν την ισορροπία φάσεων ατμού – υγρού σε υψηλές πιέσεις.

Συμπερασματικά σχετικά με τα μοντέλα συντελεστή ενεργότητας σε χαμηλές πιέσεις, με βάση τα συστήματα που μελετήθηκαν προκύπτει ότι η UNIFAC υπερέχει σε σχέση με τα μοντέλα COSMO – RS και COSMO – SAC (TTPL) τόσο σε ισοβαρή όσο και σε ισοθερμοκρασιακά δεδομένα στις κατηγορίες μη πολικών συστημάτων, ελαφρά πολικών συστημάτων, ελαφρά πολικών/ισχυρά πολικών συστημάτων, νερού/ισχυρά πολικών συστημάτων και μη αναμειξιμων συστημάτων. Σχετικά με τη κατηγορία μη πολικών/ελαφρά πολικών συστημάτων η UNIFAC περιγράφει καλύτερα τα ισοθερμοκρασιακά δεδομένα ενώ τα καλύτερα αποτελέσματα του μοντέλου COSMO – RS σε ισοβαρή δεδομένα οφείλονται κυρίως στη καλύτερη εκτίμηση των θετικών αποκλίσεων από το νόμο του Raoult για το σύστημα που εξετάζεται. Σχετικά με τη κατηγορία μη πολικών/ισχυρά πολικών συστημάτων παρατηρείται μη ικανοποιητική πρόβλεψη της ισορροπίας φάσεων ατμού – υγρού για συστατικά που περιέχουν άζωτο στο μόριο τους με το μοντέλο UNIFAC, ενώ ανάμεσα στα μοντέλα UNIFAC και COSMO – SAC (TTPL) προκύπτει ότι όσο λιγότερο ηλεκτραρνητικό είναι το άτομο του πολικού συστατικού που σχηματίζει δεσμούς υδρογόνου το COSMO – SAC (TTPL) δίνει καλύτερα αποτελέσματα. Τέλος, σχετικά με τη κατηγορία ισχυρά πολικών συστημάτων το COSMO – RS δίνει τις καλύτερες προβλέψεις σε σχέση με τα υπόλοιπα δυο μοντέλα εξαιτίας της σωστής εκτίμησης των δεσμών υδρογόνου.

Σχετικά με τα μοντέλα COSMO – RS και COSMO – SAC (TTPL) παρατηρείται με βάση τον πίνακα 15 ότι το πρώτο υπερέρχει του δεύτερου σε όλες τις κατηγορίες συστημάτων εκτός από τη κατηγορία μη πολικών/ισχυρά πολικών συστημάτων γεγονός που σημαίνει ότι το COSMO – RS μπορεί να περιγράψει καλύτερα σε σχέση με το COSMO – SAC (TTPL) τόσο τους δεσμούς υδρογόνου όσο και τις δυνάμεις διασποράς μεταξύ των συστατικών των συστημάτων.

Όσον αφορά, τα τριαδικά συστήματα παρατηρείται ότι η UNIFAC περιγράφει καλύτερα την ισορροπία φάσεων ατμού – υγρού καθώς μπορεί να περιγράψει καλύτερα τις αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στα διαφορετικά μόρια του εκάστοτε συστήματος.

Σχετικά με τα EoS/G^E μοντέλα σε χαμηλές πιέσεις, παρατηρείται ότι τα μοντέλα συντελεστή ενεργότητας UNIFAC και COSMO – SAC (TTPL) μπορούν να συνδυαστούν με επιτυχία με τη καταστατική εξίσωση Peng – Robinson μέσω των προηγμένων κανόνων ανάμειξης UMR, καθώς τα EoS/G^E μοντέλα που προκύπτουν περιγράφουν ικανοποιητικά τα πειραματικά δεδομένα. Συγκεκριμένα, σε σχέση με τις χαμηλές πιέσεις από τα αποτελέσματα παρατηρείται ότι το μοντέλο UMR/COSMO δίνει καλύτερες προβλέψεις σε σχέση με το COSMO – SAC (TTPL) για τα συστήματα αιθανόλη/νερό και 2-προπανόλη/νερό, ενώ για τα συστήματα ακετόνη/μεθανόλη, ακετόνη/νερό και μεθανόλη/βενζόλιο τα σφάλματα είναι μεγαλύτερα με το EoS/G^E μοντέλο UMR/COSMO καθώς αυτό δεν αναπαράγει σωστά την περίσσεια ελεύθερης ενέργειας Gibbs που υπολογίζεται με το αντίστοιχο μοντέλο συντελεστή ενεργότητας ενώ το ίδιο ισχύει και για το μοντέλο UMR – PR – UNIFAC. Όσον αφορά τη σύγκριση μεταξύ των μοντέλων συντελεστή ενεργότητας η UNIFAC είναι αυτή που δίνει τις καλύτερες προβλέψεις, ενώ ανάμεσα στα μοντέλα COSMO – RS και COSMO – SAC (TTPL) το πρώτο περιγράφει καλύτερα τις διαμοριακές δυνάμεις με εξαίρεση τα συστήματα ακετόνη/νερό και ακετόνη/μεθανόλη.

Όσον αφορά τις υψηλές πιέσεις, το μοντέλο UMR – PR – UNIFAC περιγράφει καλύτερα τις διαμοριακές δυνάμεις σε σχέση το UMR/COSMO όπως και η UNIFAC σε σχέση το COSMO – SAC (TTPL). Ωστόσο κάτι τέτοιο δεν ισχύει για τα συστήματα ακετόνη/μεθανόλη και μεθανόλη/βενζόλιο όπου ενώ σε χαμηλές πιέσεις η UNIFAC δίνει σαφώς καλύτερα αποτελέσματα σε σχέση με το COSMO - SAC (TTPL) το αντίθετο ισχύει σε υψηλές πιέσεις με τα δυο EoS/G^E μοντέλα. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί τόσο με βάση τη διαφοροποίηση του συνδυαστικού όρου του μοντέλου COSMO – SAC (TTPL) με τη χρήση της πρότασης του Soares, ο οποίος εμπεριέχεται στην ενεργειακή παράμετρο a της κυβικής καταστατικής εξίσωσης Peng – Robinson, όσο και με βάση τη βελτιωμένη σχέση της παραμέτρου b που προτείνεται από τους προηγμένους κανόνες ανάμειξης UMR.

Προτάσεις για μελλοντική εργασία

Για τη περαιτέρω βελτίωση του μοντέλου COSMO – SAC (TTPL) σε χαμηλές πιέσεις προτείνεται η τροποποίηση του με βάση τα μοντέλα Hsieh et al. – Cosmo-Sac 2010 και Hsieh et al. – Cosmo-Sac-dsp (ενότητα 4.2) τα οποία βελτιώνουν την εκτίμηση των δεσμών υδρογόνου και των δυνάμεων διασποράς αντίστοιχα καθώς επίσης και η σύγκριση του συνδυαστικού όρου των Stavermann – Guggenheim και της τροποποιημένης έκφρασης του Soares με το μοντέλο COSMO – SAC (TTPL) προκειμένου να μελετηθεί περαιτέρω η επίδραση του συνδυαστικού όρου στη πρόβλεψη της ισορροπίας φάσεων ατμού – υγρού αξιολογώντας το παραπάνω μοντέλο στα συστήματα της βάσης δεδομένων των Danner και Gess. Σχετικά με το μοντέλο UNIFAC προτείνεται επανεκτίμηση των παραμέτρων για συστατικά που περιέχουν άζωτο στο μόριο τους. Τέλος, όσον αφορά την πρόβλεψη της ισορροπίας φάσεων με το EoS/ G^E μοντέλο UMR/COSMO προτείνεται η περαιτέρω αξιολόγηση του σε συστήματα αλκανίων με διαφορές στο μοριακό βάρος όπως επίσης και σε πλήθος άλλων συστημάτων καθώς στα πλαίσια αυτής της διπλωματικής εργασίας εξετάστηκαν έξι συστήματα.

Παραρτήματα

Παράρτημα Α

Παρακάτω παρατίθενται οι τιμές των σταθερών της εξίσωσης extended Antoine που χρησιμοποιήθηκε για την εκτίμηση της τάσης ατμών των καθαρών ουσιών.

Πίνακας 20 : Τιμές των παραμέτρων της extended Antoine , $\ln P^S = A + \frac{B}{T+C} + DT + E \ln T + FT^G$, $H \leq T \leq I$,

όπου P σε kPa και T σε K.

Συστατικό	A	B	C	D	E	F	G	H	I
Benzene	76,1992	-6486,2	0,0	0,0	-9,2194	0,0000	2,00	278,6800	562,0500
Toluene	70,0372	-6729,8	0,0	0,0	-8,1790	0,0000	2,00	178,1800	591,7500
Cyclohexane	44,1792	-5226,4	0,0	0,0	-4,2278	0,0000	6,00	279,6900	553,8000
Hexafluorobenzene	58,0802	-6141,7	0,0	0,0	-6,1557	0,0000	6,00	278,2500	516,7300
2-Pentanone	73,5952	-7421,8	0,0	0,0	-8,3790	0,0000	6,00	189,1500	574,6000
Acetone	62,0982	-5599,6	0,0	0,0	-7,0985	0,0000	2,00	178,4500	508,2000
2-Butanone	65,7902	-6143,6	0,0	0,0	-7,5779	0,0000	2,00	186,4800	535,5000
Decane	105,8222	-9749,6	0,0	0,0	-13,2450	0,0000	2,00	243,5100	617,7000
Tetrachloromethane	71,5332	-6128,1	0,0	0,0	-8,5766	0,0000	2,00	250,3300	556,3500
Triethylamine	49,6422	-5681,9	0,0	0,0	-4,9815	0,0000	6,00	158,4500	535,1500
Nitrobenzene	78,9202	-9493,8	0,0	0,0	-8,8595	0,0000	6,00	278,8700	719,0000
Ethanol	66,3932	-7122,3	0,0	0,0	-7,1424	0,0000	2,00	159,0500	514,0000
Methanol	75,8102	-6904,5	0,0	0,0	-8,8622	0,0000	2,00	175,4700	512,5000
Octane	89,1762	-7900,2	0,0	0,0	-11,0030	0,0000	2,00	216,3800	568,7000
Propyl Acetate	108,2522	-8433,9	0,0	0,0	-13,9340	0,0000	2,00	178,1500	549,7300
Methyl Acetate	54,3592	-5618,6	0,0	0,0	-5,6473	0,0000	6,00	175,1500	506,5500
Acetaldehyde	46,0032	-4643,1	0,0	0,0	-4,5068	0,0000	6,00	149,7800	466,0000
Diethylether	129,9922	-6954,3	0,0	0,0	-19,2540	0,0245	1,00	156,8500	466,7000
1,4 Dioxane	37,5862	-5406,7	0,0	0,0	-3,1287	0,0000	6,00	284,9500	587,0000
2-Propanol	103,8122	-9040,0	0,0	0,0	-12,6760	0,0000	2,00	185,2600	508,3000
Chloroform	139,5222	-7792,3	0,0	0,0	-20,6140	0,0246	1,00	207,1500	536,4000
Bromobenzene	56,8412	-7130,2	0,0	0,0	-5,8790	0,0000	6,00	242,4300	670,1500
Acetonitrile	39,8272	-5126,2	0,0	0,0	-3,5406	0,0000	6,00	229,3200	545,5000
Cyclohexanol	182,2822	-14337,0	0,0	0,0	-24,1480	0,0000	2,00	296,6000	650,1000
Phenol	88,5362	-10113,0	0,0	0,0	-10,0900	0,0000	6,00	314,0600	694,2500
Acetic Acid	46,3622	-6304,5	0,0	0,0	-4,2985	0,0000	6,00	289,8100	591,9500

Παράρτημα Β

Παρακάτω παρατίθενται οι τιμές των σταθερών της έκφρασης των Mathias και Copeman καθώς και οι τιμές της κρίσιμης θερμοκρασίας, πίεσης και του ακεντρικού παράγοντα των συστατικών των συστημάτων που χρησιμοποιήθηκαν για την αξιολόγηση των EoS/G^E μοντέλων.

Πίνακας 21 : Τιμές των κρίσιμων θερμοκρασιών και πιέσεων καθώς και του ακεντρικού παράγοντα

Συστατικό	T _c (K)	P _c (bar)	ω
Methanol	512,64	80,97	0,564
Water	647,13	220,55	0,3442
2-Propanol	508,30	47,62	0,66771
Ethanol	513,92	61,48	0,64524
Acetone	508,20	47,01	0,30653
Benzene	562,16	48,98	0,21002

Πίνακας 22 : Τιμές των σταθερών της έκφρασης των Mathias - Copeman

Συστατικό	C ₁	C ₂	C ₃
Methanol	1,2240025	-0,2734946	-0,3982345
Water	0,9236560	-0,3793700	0,4424290
2-Propanol	1,1052530	1,8377490	-3,8537762
Ethanol	1,2061892	0,7898310	-2,3084169
Acetone	0,8187529	0,0365326	-0,1684380
Benzene	0,7129929	-0,3961271	1,3699827

Παράρτημα Γ

Παρακάτω παρατίθενται οι τιμές παραμέτρων αλληλεπίδρασης καθώς και των παραμέτρων R_k και Q_k του μοντέλου UNIFAC των συστατικών των συστημάτων που χρησιμοποιήθηκαν για την αξιολόγηση του ΕoS/G^E μοντέλου UMR – PR – UNIFAC. Για τον υπολογισμό της Ψ συνάρτησης της Unifac χρησιμοποιήθηκε η σχέση :

$$\Psi_{nm} = \exp\left(-\frac{\alpha_{mn} + b_{mn}(T - 298,15)}{T}\right)$$

όπου, m, n δύο δομικές ομάδες του μοντέλου UNIFAC.

Πίνακας 23 : Τιμές των παραμέτρων αλληλεπίδρασης α_{mn}

Groups	CH ₃ OH	H ₂ O	ACH	OH	CH ₂ CO	CH ₂
CH ₃ OH	0,00	-34,07	-44,29	34,54	98,68	28,03
H ₂ O	28,66	0,00	-290,70	-251,20	-154,10	335,00
ACH	594,40	1903,00	0,00	604,30	146,60	-6,73
OH	-58,33	613,20	97,00	0,00	84,02	152,00
CH ₂ CO	53,70	369,30	-5,06	141,30	0,00	53,91
CH ₂	617,00	905,60	64,45	1013,00	440,30	0,00

Πίνακας 24 : Τιμές των παραμέτρων αλληλεπίδρασης b_{mn}

Groups	CH ₃ OH	H ₂ O	ACH	OH	CH ₂ CO	CH ₂
CH ₃ OH	0,0000	-2,0690	0,2903	-2,4580	-1,3950	-1,1030
H ₂ O	4,0960	0,0000	-0,4129	-0,9273	-0,0403	0,0106
ACH	-0,5662	-3,4160	0,0000	-0,7813	0,0642	-0,5662
OH	4,8950	-0,9502	0,4318	0,0000	0,8796	-0,3503
CH ₂ CO	1,1170	-0,9503	-0,1507	-1,1050	0,0000	-0,4941
CH ₂	3,8380	0,8618	0,3745	-1,2420	-0,2674	0,0000

Πίνακας 25 : Τιμές των παραμέτρων R_k και Q_k

Main Group	Sub Group	R_k	Q_k
CH ₃ OH	CH ₃ OH	1,4311	1,4320
H ₂ O	H ₂ O	0,9200	1,4000
ACH	ACH	0,5313	0,4000
CH ₂ CO	CH ₃ CO	1,6724	1,4880
CH ₂	CH ₃	0,9011	0,8480
	CH ₂	0,6744	0,5400
	CH	0,4469	0,2280
OH	OH	1,0000	1,2000

Παράρτημα Δ

Παρακάτω παρατίθεται η μέθοδος της UNIFAC με τη χρήση του λογισμικού Matlab (Version R2018a), όπου για τον υπολογισμό των συναρτήσεων Ψ της UNIFAC χρησιμοποιείται η σχέση του παραρτήματος Γ.

```
function [gamma]=UNIFAC(T,num_components,num_comp,num_group,z)

% Developer : Konstantinos Kostakis
% National Technical University of Athens,School of Chemical engineering

%Literature cited : Fredenslund, A., Jones, R. L., & Prausnitz, J. M. (1975).
Group-contribution
%estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. AIChE Journal,
21(6), 1086-1099.

% inputs

% T is the temperature of the system (K)
% num_components is the number of components
% num_comp is the number of compositions
% num_group is the number of groups
% z is the coordination number

% output

% gamma is the activity coefficient

% creates a matrix with num_components rows and num_group columns where
% each element represents the number of each group that each component
% consist of
n_values = load('n_values.txt'); %#ok<DTXTRD>
% opens compositions of components where x1 enters the first column and x2
% the second
fractions = load('compositions.txt'); %#ok<DTXTRD>
fractions = fractions';
% opens volume and Surface parameters file where the rows are the groups
% and column 1 and 2 the volume and Surface parameters respectively
RQ_par = load('RQ_par.txt'); %#ok<DTXTRD>
% opens a and b interaction parameterers, where the groups must be put at
% the same order as in RQ_par file
a_par = load('a_parameters.txt'); %#ok<DTXTRD>
b_par = load('b_parameters.txt'); %#ok<DTXTRD>

% calculation of combinatorial term

% r and q parameters calculation
for i=1:num_components
    r(i)= n_values(i,:)*RQ_par(:,1); %#ok<AGROW>
    q(i)= n_values(i,:)*RQ_par(:,2); %#ok<AGROW>
end
% V and F parameters calculation
for i=1:num_components
    for k=1:num_comp
        V(k,i)=r(i)/(fractions(:,k) '*r'); %#ok<AGROW>
        F(k,i)=q(i)/(fractions(:,k) '*q'); %#ok<AGROW>
    end
end
for i=1:num_components
    for k=1:num_comp
```

```

    gamma_comb(k,i)=1-V(k,i)+log(V(k,i))-((z/2)*q(i)*(1-
(V(k,i)/F(k,i))+log(V(k,i)/F(k,i)))));  %#ok<AGROW>
    end
end
% calculation of Ψ functions
for i=1:num_group
    for j=1:num_group
        psi(i,j)=exp(-((a_par(i,j)+b_par(i,j)*(T-298.15))/T));  %#ok<AGROW>
    end
end

% calculation of pure residual term

% calculation of pure X values
for i=1:num_components
    for j=1:num_group
        X_1(j,i)=n_values(i,j)/sum(n_values(i,:));  %#ok<AGROW>
        X_values_pure=X_1';
    end
end
% calculation of pure theta values
for i=1:num_components
    for j=1:num_group

theta_pure(j,i)=(X_values_pure(i,j)*RQ_par(j,2))/(RQ_par(:,2)'*X_values_pure(i,:)
');  %#ok<AGROW>
    end
end

for i=1:num_components
    for j=1:num_group
        first_term_pure(j,i)=1-log(theta_pure(:,i)'*psi(:,j));  %#ok<AGROW>
    end
end
for i=1:num_components
    for k=1:num_group
        second_term_pure(k,i)=0;  %#ok<AGROW>
        for j=1:num_group

second_term_pure(k,i)=second_term_pure(k,i)+((theta_pure(j,i)*psi(k,j))/(theta_pu
re(:,i)'*psi(:,j)));
            end
        end
end
for i=1:num_components
    for j=1:num_group
        ln_gamma_pure(j,i)=RQ_par(j,2).*(first_term_pure(j,i)-
second_term_pure(j,i));  %#ok<AGROW>
    end
end

% calculation of mixture residual term

% calculation of mixture X values
for k=1:num_comp
    sum_1(k)=0;  %#ok<AGROW>
    for j=1:num_group
        sum_1(k)=sum_1(k)+(fractions(:,k)'*n_values(:,j));
    end
end
for k=1:num_comp
    for j=1:num_group
        X_2(j,k)=(fractions(:,k)'*n_values(:,j))/sum_1(k);  %#ok<AGROW>
    end
end

```

```

X_values_mix=X_2';
    end
end
%calculation of mixture theta values
for k=1:num_comp
    for j=1:num_group

theta_mix(j,k)=(X_values_mix(k,j)*RQ_par(j,2))/(RQ_par(:,2)'*X_values_mix(k,:));
%#ok<AGROW>
        end
    end

    for k=1:num_comp
        for j=1:num_group
            first_term_mix(j,k)=1-log(theta_mix(:,k)'*psi(:,j));    %#ok<AGROW>
        end
    end
    for i=1:num_comp
        for k=1:num_group
            second_term_mix(k,i)=0;    %#ok<AGROW>
            for j=1:num_group

second_term_mix(k,i)=second_term_mix(k,i)+((theta_mix(j,i)*psi(k,j))/(theta_mix(:,i)'*psi(:,j)));
                end
            end
        end
        for k=1:num_comp
            for j=1:num_group
                ln_gamma_mix(j,k)=RQ_par(j,2).*(first_term_mix(j,k)-
second_term_mix(j,k));    %#ok<AGROW>
            end
        end

        % calculation of residual term

        for i=1:num_components
            for k=1:num_comp
                gamma_res(k,i)=0;    %#ok<AGROW>
                for j=1:num_group
                    gamma_res(k,i)=gamma_res(k,i)+(n_values(i,j)*(ln_gamma_mix(j,k)-
ln_gamma_pure(j,i)));
                end
            end
        end

        %calculation of activity coefficient

        for i=1:num_components
            for k=1:num_comp
                gamma(k,i)=exp(gamma_comb(k,i)+ gamma_res(k,i))    %#ok<AGROW>
            end
        end
end

```