ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΙΙ, ΑΝΑΛΥΣΗΣ, ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΚΑΙ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΚΑΙ ΦΑΙΝΟΜΕΝΩΝ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΉ ΕΡΓΑΣΊΑ

«Θερμοδυναμική μοντελοποίηση της ισορροπίας φάσεων μιγμάτων βιομηχανικού ενδιαφέροντος σε χαμηλές και υψηλές πιέσεις μέσω κβαντοχημικών μοντέλων συνεισφοράς τμημάτων»

Ασημάκης Γραμματάς

Επιβλέπων καθηγητής: Επαμεινώνδας Βουτσάς

Αθήνα
Σεπτέμβριος 2022

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Θερμοδυναμικής και Φαινομένων Μεταφοράς της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον κύριο Επαμεινώνδα Βουτσά για την ευκαιρία να ασχοληθώ με ένα θέμα που με ενδιαφέρει βαθύτατα και που επιθυμώ να συνεχίσω να μελετώ στο μέλλον. Τον ευχαριστώ, επιπλέον, για τις συμβουλές και την καθοδήγησή του, εργαλεία τα οποία ήταν πολύτιμα για την πραγματοποίηση αυτού του έργου.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη του Εργαστηρίου Θερμοδυναμικής και Φαινομένων Μεταφοράς, για τη θερμή και φιλική ατμόσφαιρα, και ιδιαίτερα τον Νίκο Πρίνο για την πολύτιμη βοήθειά του στην ολοκλήρωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Περίληψη

Ένας από τους πιο σημαντικούς τομείς της επιστήμης της Χημικής Μηχανικής είναι η μελέτη των φυσικών διεργασιών διαχωρισμού. Μεγάλο μέρος της χημικής και πετρελαϊκής βιομηχανίας στηρίζεται στην ορθή πρόβλεψη της ισορροπίας φάσεων τέτοιων εφαρμογών. Η πλειονότητα των φυσικών διεργασιών έχει αναπτυχθεί σε συνθήκες λειτουργίας κοντά στην ισορροπία φάσεων ατμού-υγρού, ατμού-υγρού-υγρού, υγρού-υγρού, αερίου-υγρού, αερίου-στερεού κλπ. Επομένως, για τον ορθό σχεδιασμό διεργασιών διαχωρισμού, η ποσοτική περιγραφή και πρόβλεψη των ισορροπιών φάσης είναι καίριας σημασίας. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει η περιγραφή της Ισορροπίας Φάσεων Ατμού-Υγρού και Αερίου, λόγω των πολυάριθμων εφαρμογών της στις τάξεις της βιομηχανίας, όπως η απόσταξη, η εκχύλιση και η απορρόφηση.

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας αποτέλεσε η θερμοδυναμική μοντελοποίηση της ισορροπίας φάσεων μιγμάτων με έντονο βιομηχανικό ενδιαφέρον, σε χαμηλές και υψηλές πιέσεις, με την αξιοποίηση κλασικών μοντέλων και κβαντοχημικών μοντέλων συνεισφοράς τμημάτων. Σε πρώτη φάση αναπτύχθηκε μια βάση δεδομένων Ισορροπίας Ατμού-Υγρού σε χαμηλές πιέσεις, χωρισμένη σε εννιά κατηγορίες δυαδικών συστημάτων, σύμφωνα με την πολικότητα και την ικανότητα των επιμέρους συστατικών τους να αναπτύσσουν δεσμούς υδρογόνου. Όλα τα πειραματικά δεδομένα υποβλήθηκαν σε έλεγχο συνέπειας και στη συνέχεια αξιοποιήθηκαν για την αξιολόγηση της συμπεριφοράς δυο κβαντοχημικών μοντέλων πρόβλεψης της ισορροπίας φάσεων. Τα μοντέλα που μελετήθηκαν ήταν το μοντέλο συνεισφοράς ομάδων UNIFAC, το κβαντοχημικό μοντέλο COSMO Segment Activity Coefficient (COSMO-SAC) και το τροποποιημένο μοντέλο COSMO-SAC (TTPL), το οποίο αναπτύχθηκε από το Εργαστήριο Θερμοδυναμικής και Φαινομένων Μεταφοράς του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Τα αποτελέσματα των κβαντοχημικών μοντέλων συγκρίθηκαν με τα αποτελέσματα που αποδίδει το μοντέλο συνεισφοράς ομάδων UNIFAC, ως το πλέον διαδεδομένο και επιτυχημένο μοντέλο πρόβλεψης. Όμοια αξιολόγηση πραγματοποιήθηκε και σε δεδομένα τριαδικών μιγμάτων, σε χαμηλές πιέσεις. Το μοντέλο της UNIFAC απέδωσε τα καλύτερα αποτελέσματα μεταξύ των εξεταζόμενων μοντέλων σε υπολογισμούς ισορροπίας φάσεων σε χαμηλές πιέσεις, όμως το μοντέλο COSMO-SAC-TTPL βελτίωσε σημαντικά τα αποτελέσματα του αυθεντικού COSMO-SAC μοντέλου, ιδιαίτερα στα δυαδικά μείγματα.

Το τελευταίο κομμάτι της παρούσας διπλωματικής εργασίας αποτέλεσε η επέκταση των παραπάνω μοντέλων σε υψηλές πιέσεις, χρησιμοποιώντας μια Κυβική Καταστατική Εξίσωση, μέσω προηγμένων κανόνων ανάμιξης. Η Κυβική Καταστατική Εξίσωση που χρησιμοποιήθηκε ήταν η Peng-Robinson (PR) με τους προηγμένους κανόνες ανάμιξης UMR (Universal Mixing Rules). Η συμπεριφορά του μοντέλου UMR-PR-COSMO-SAC (TTPL) συγκρίθηκε με εκείνη των UMR-PR-UNIFAC και UMR-PR-COSMO-SAC, για τη μελέτη μιγμάτων που περιέχουν πολικά συστατικά και μιγμάτων που περιέχουν αέρια, σε ένα μεγάλο εύρος συνθηκών θερμοκρασίας, πίεσης και σύστασης. Τα αποτελέσματα του μοντέλου UMR-PR-COSMO-SAC (TTPL) είναι αρκετά βελτιωμένα σε σχέση με τα αποτελέσματα του UMR-PR-COSMO και

κρίνονται αρκετά ενθαρρυντικά, με τις αποκλίσεις από τα πειραματικά δεδομένα να είναι αποδεκτές.

Αν και, συνολικά, δεν αποδίδουν τόσο καλά όσο η UNIFAC, τα μοντέλα τύπου COSMO δύνανται να πραγματοποιούν υπολογισμούς χωρίς τη χρήση πειραματικών δεδομένων Ισορροπίας Φάσεων, πραγματοποιώντας απευθείας πρόβλεψη, γεγονός που αποτελεί σημαντικό πλεονέκτημα έναντι του μοντέλου UNIFAC. Το μοντέλο UNIFAC δε βρίσκει εφαρμογή σε περιπτώσεις όπου αξιοποιούνται Ιοντικά Υγρά και Βαθέως Ευτηκτικοί Διαλύτες λόγω έλλειψης πειραματικών δεδομένων, ενώ δε μπορεί να αξιοποιηθεί με επιτυχία για να περιγράψει συστήματα με στερεοϊσομερείς ενώσεις, καθώς δε δύναται να περιγράψει τις στερεοχημικές διαφορές τους. Στις παραπάνω εφαρμογές, τα μοντέλα τύπου COSMO δύνανται να αξιοποιηθούν, καθώς δεν απαιτείται η ύπαρξη περεταίρω παραμέτρων για την εφαρμογή τους. Από τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας αποδεικνύεται πως το μοντέλο COSMO-SAC (TTPL) αποτελεί μια πολλά υποσχόμενη περίπτωση μοντέλου απευθείας πρόβλεψης καθώς παρέχει βελτιωμένα αποτελέσματα σε σχέση με το COSMO-SAC, ιδιαίτερα σε συστήματα όπου τα μόρια των ενώσεων έχουν μεγάλες διαφορές στο σχήμα και το μέγεθος και σε συστήματα ενώσεων που αναπτύσσουν δεσμούς υδρογόνου.

Abstract

One of the most important areas of Chemical Engineering science is the study of physical separation processes. The chemical and petroleum industry relies heavily on the correct prediction of the phase equilibria of such applications. The majority of physical processes have been developed in operating conditions close to vapor-liquid, vapor-liquid-liquid, liquid-liquid, gas-liquid, gas-solid, etc. phase equilibrium. Therefore, the quantitative description and prediction of phase equilibria are crucial for the proper design of separation processes. The description of Vapor-Liquid and Gas Phase Equilibrium is of great interest, due to its numerous applications in the ranks of the industry, such as distillation, extraction and absorption.

The purpose of this diploma thesis was the thermodynamic modeling of the phase equilibrium of mixtures of strong industrial interest, at low and high pressures, by exploiting classic and quantum-chemical models of segment contribution. At first, a database of Vapor-Liquid Equilibria data at low pressures was developed, divided into nine categories of binary systems, according to their polarity and the ability of the individual components to develop hydrogen bonds. All experimental data were tested for consistency and then used to evaluate the behavior of two quantum-chemical phase equilibrium prediction models. The models studied were the UNIFAC group contribution model, the COSMO Segment Activity Coefficient quantum chemical model (COSMO-SAC), and the modified COSMO-SAC (TTPL) model, which was developed by the Laboratory of Thermodynamics and Transport Phenomena of the National Technical University of Athens. The results of the quantum chemical models were compared with the results of the UNIFAC group contribution model, which is considered to be the most widespread and successful prediction model. Such evaluation was also performed on ternary mixture data, at low pressures. The UNIFAC model gave the best results among the considered models in phase equilibrium calculations at low pressures, but the COSMO-SAC-TTPL model significantly improved the results of the original COSMO-SAC model, especially in binary mixtures.

The final part of this thesis was the extension of these models to high pressures, with a Cubic Equation of State, using advanced mixing rules. The Equation of State used was Peng-Robinson EoS (PR) with UMR (Universal Mixing Rules) advanced mixing rules. The behavior of the UMR-PR-COSMO-SAC (TTPL) model was compared with that of UMR-PR-UNIFAC and UMR-PR-COSMO-SAC, for the study of mixtures that contain polar components and mixtures that contain gases, over a wide range of temperature, pressure, and mixture composition conditions. The results of the UMR-PR-COSMO-SAC (TTPL) model are more optimized comparing to those of UMR-PRCOSMO model, and they are judged to be rather encouraging, with acceptable deviations from the experimental data.

Although, overall, the COSMO-based models do not perform as well as UNIFAC, they can perform calculations without using experimental Phase Equilibrium data, making direct predictions, which is a significant advantage over the UNIFAC model. The

UNIFAC model is not applicable in cases where Ionic Liquids and Deep Eutectic Solvents are used due to a lack of experimental data, whilst it cannot be successfully used to describe systems with stereoisomeric compounds, as it is unable to describe their stereochemical differences. In the above applications, the COSMO-based models can be utilized, since the existence of additional parameters is not required for their application. The results of this work show that the COSMO-SAC (TTPL) model is a promising case of a direct prediction model as it provides improved results compared to COSMO-SAC, especially in systems where the molecules of the compounds have large differences in shape and the size and in systems of compounds that develop hydrogen bonds.

Πίνακας Περιεχομένων

ΚΕΦΆΛΑΙΟ ΠΡΏΤΟ…….1

1. Εισαγωγή και Σκοπός……..1

ΚΕΦΆΛΑΙΟ ΔΈΥΤΕΡΟ……3

2.1 Ισορροπία φάσεων Ατμού-Υγρού σε χαμηλές και υψηλές πιέσεις……3

2.1.1 Ισορροπία φάσεων Ατμού-Υγρού σε χαμηλές πιέσεις……...3

2.1.2 Ισορροπία φάσεων Ατμού-Υγρού σε υψηλές πιέσεις……..10

2.2 Μοντέλα υπολογισμού συντελεστή ενεργότητας……13

2.2.1. Το μοντέλο πρόβλεψης UNIFAC……13

2.2.2. Μοντέλα συνεχούς επιδιαλύτωσης: Η προσέγγιση COSMO και το μοντέλο COSMO-SAC……...16

2.2.3. COSMO-SAC (TTPL): Η προσέγγιση του Εργαστηρίου Θερμοδυναμικής και Φαινομένων Μεταφοράς της σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π……...25

2.3 Κυβικές Καταστατικές Εξισώσεις και γενικευμένοι κανόνες ανάμιξης……27

2.4. Προηγμένοι κανόνες Ανάμιξης και μοντέλα EoS/GE σε χαμηλές και υψηλές πιέσεις……...34

ΚΕΦΆΛΑΙΟ ΤΡΊΤΟ…… 39

3. Η βάση δεδομένων για χαμηλές και υψηλές πιέσεις…….…39

ΚΕΦΆΛΑΙΟ ΤΕΤΆΡΤΟ……..42

4.1 Αποτελέσματα Σε Χαμηλές Πιέσεις……...43

4.1.1. Αποτελέσματα Δυαδικών Συστημάτων σε χαμηλές πιέσεις……43

4.1.1.1. Αποτελέσματα Non-Hydrogen Bonding Συστημάτων σε χαμηλές πιέσεις…..43

4.1.1.2. Αποτελέσματα Hydrogen Bonding Συστημάτων σε χαμηλές πιέσεις……..53

4.1.2. Αποτελέσματα Τριαδικών Συστημάτων σε χαμηλές πιέσεις……...73

4.2 Αποτελέσματα Σε Υψηλές Πιέσεις ...……...……..75

4.2.1 Αποτελέσματα μοντέλων EoS/G^E για Πολικά Συστήματα σε υψηλές πιέσεις……..…76

4.2.2 Αποτελέσματα μοντέλων EoS/G^E για Μη Πολικά Συστήματα σε υψηλές πιέσεις……...79

Συμπεράσματα……..84

Προτάσεις για μελλοντικά βήματα……...87

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ ……...88
Παράρτημα Α……..……..89
Παράρτημα Β……..……..91
Παράρτημα Γ……..……..92
Παράρτημα Δ……..……..93
Παράρτημα Ε……..……..94
Παράρτημα ΣΤ ……..……...95
Βιβλιογραφία……97

Λίστα Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1: Σύγκριση της πρόβλεψης Ισορροπίας φάσεων Ατμού-Υγρού (VLE) με τα μοντέλα UNIFAC, COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL), για ισοθερμοκρασιακά πειραματικά δεδομένα, για το σύστημα Βενζόλιο(1)/κ-Επτάνιο(2) σε θερμοκρασία 318.15K……..45

Διάγραμμα 2: Σύγκριση της πρόβλεψης Ισορροπίας φάσεων Ατμού-Υγρού (VLE) με τα μοντέλα UNIFAC, COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL), για ισοθερμοκρασιακά πειραματικά δεδομένα, για το σύστημα Εξαφθωροβενζόλιο(1)/Κυκλοεξάνιο(2) σε θερμοκρασία 303.15K……..45

Διάγραμμα 3: Σύγκριση της πρόβλεψης Ισορροπίας φάσεων Ατμού-Υγρού (VLE) με τα μοντέλα UNIFAC, COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL), για ισοθερμοκρασιακά πειραματικά δεδομένα, για το σύστημα Μέθυλο-Τετραβουτυλαιθέρας/ Τολουόλιο σε θερμοκρασία 308.15K……47

Διάγραμμα 4: Σύγκριση της πρόβλεψης Ισορροπίας φάσεων Ατμού-Υγρού (VLE) με τα μοντέλα UNIFAC, COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL), για ισοθερμοκρασιακά πειραματικά δεδομένα, για το σύστημα Βενζόλιο(1)/Τριαιθυλαμίνη(2)σε θερμοκρασία 353.13 K……47

Διάγραμμα 5: Σύγκριση της πρόβλεψης Ισορροπίας φάσεων Ατμού-Υγρού (VLE) με τα μοντέλα UNIFAC, COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL), για ισοβαρή πειραματικά δεδομένα, για το σύστημα Ακετόνη(1)/Βενζόλιο(2) σε πίεση 101.32 kPa……...……49

Διάγραμμα 6: Σύγκριση της πρόβλεψης Ισορροπίας φάσεων Ατμού-Υγρού (VLE με τα μοντέλα UNIFAC, COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL), για ισοθερμοκρασιακά πειραματικά δεδομένα, για το σύστημα Ακετόνη(1)/Δεκάνιο(2) σε θερμοκρασία 333.13K……..49

Διάγραμμα 7: Σύγκριση της πρόβλεψης Ισορροπίας φάσεων Ατμού-Υγρού (VLE) με τα μοντέλα UNIFAC, COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL), για ισοθερμοκρασιακά πειραματικά δεδομένα, για το σύστημα Νιτροαιθάνιο(1)/κ-Εξάνιο(2) σε θερμοκρασία 298.14 K……....50

Διάγραμμα 8: Σύγκριση της πρόβλεψης Ισορροπίας φάσεων Ατμού-Υγρού (VLE) με τα UNIFAC, COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL), για ισοθερμοκρασιακά δεδομένα, για το σύστημα 3-Πεντανόνη(1)/1,1,2,2-Τετραχλωροαιθάνιο(2) σε θερμοκρασία 353.15K……..…52

Διάγραμμα 9: Σύγκριση της πρόβλεψης Ισορροπίας φάσεων Ατμού-Υγρού (VLE) με τα UNIFAC, COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL), για ισοθερμοκρασιακά δεδομένα, για το σύστημα Τριφθοροαιθάνιο(1)/Διμεθυλαιθέρας(2) σε θερμοκρασία 313.15K……...…….52

Διάγραμμα 10: Σύγκριση της πρόβλεψης Ισορροπίας φάσεων Ατμού-Υγρού (VLE) με τα μοντέλα UNIFAC, COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL), για ισοθερμοκρασιακά πειραματικά δεδομένα για το σύστημα Ακετόνη(1)/Χλωροφόρμιο(2) σε θερμοκρασία 308,15K……54

Διάγραμμα 11: Σύγκριση της πρόβλεψης Ισορροπίας φάσεων Ατμού-Υγρού (VLE) με τα UNIFAC, COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL), για ισοθερμοκρασιακά πειραματικά δεδομένα, για το σύστημα Χλωροφόρμιο(1)/Τετραυδροφουράνιο(2) σε θερμοκρασία 313,15K……..……54

Διάγραμμα 12: Σύγκριση της πρόβλεψης των τιμών του συντελεστή ενεργότητας των μοντέλων UNIFAC, COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL), για το σύστημα Χλωροφόρμιο(1)/Τετραυδροφουράνιο(2) σε θερμοκρασία 303.15K…….….55

Διάγραμμα 13: Σύγκριση της πρόβλεψης Ισορροπίας φάσεων Ατμού-Υγρού (VLE) με τα μοντέλα UNIFAC, COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL), για ισοθερμοκρασιακά πειραματικά δεδομένα για το σύστημα Μεθανόλη(1)/κ-Εξάνιο(2) σε θερμοκρασία 333,15K…….58

Διάγραμμα 14: Σύγκριση της πρόβλεψης Ισορροπίας φάσεων Ατμού-Υγρού (VLE) με τα μοντέλα UNIFAC, COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL), για ισοθερμοκρασιακά πειραματικά δεδομένα για το σύστημα Βρωμοβενζόλιο(1)/Κυκλοεξανόλη(2) σε θερμοκρασία 383,12K……58

Διάγραμμα 15: Σύγκριση της πρόβλεψης των τιμών του συντελεστή ενεργότητας των μοντέλων UNIFAC, COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL), για το σύστημα Βρωμοβενζόλιο(1)/Κυκλοεξανόλη(2) σε θερμοκρασία 383.12K……....59

Διάγραμμα 16: Σύγκριση της πρόβλεψης Ισορροπίας φάσεων Ατμού-Υγρού (VLE) με τα μοντέλα UNIFAC, COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL), για ισοθερμοκρασιακά πειραματικά δεδομένα για το σύστημα Διμεθυλαιθέρας(1)/Νερό(2) σε θερμοκρασία 333,15K……..62

Διάγραμμα 17: Σύγκριση της πρόβλεψης των τιμών του συντελεστή ενεργότητας των μοντέλων UNIFAC, COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL), για το σύστημα Διμεθυλαιθέρας(1)/Νερό(2) σε θερμοκρασία 333,15K……..……..62

Διάγραμμα 18: Σύγκριση της πρόβλεψης Ισορροπίας φάσεων Ατμού-Υγρού (VLE) με τα μοντέλα UNIFAC, COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL), για ισοβαρή πειραματικά δεδομένα για το σύστημα 2-Προπανόλη(1)/1,4-Διοξάνιο(2) σε πίεση 101,32 kPa……..……..63

Διάγραμμα 19: Σύγκριση της πρόβλεψης των τιμών του συντελεστή ενεργότητας των μοντέλων UNIFAC, COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL), για το σύστημα 2-Προπανόλη(1)/1,4-Διοξάνιο(2) σε πίεση 101,32 kPa…….……..63

Διάγραμμα 20: Σύγκριση της πρόβλεψης Ισορροπίας φάσεων Ατμού-Υγρού (VLE) με τα μοντέλα UNIFAC, COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL), για ισοθερμοκρασιακά πειραματικά δεδομένα για το σύστημα Χλωροφόρμιο(1)/Ακετονιτρίλιο(2) σε θερμοκρασία 303,15K……..……..66

Διάγραμμα 21: Σύγκριση της πρόβλεψης Ισορροπίας φάσεων Ατμού-Υγρού (VLE) με τα μοντέλα UNIFAC, COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL), για ισοθερμοκρασιακά πειραματικά δεδομένα για το σύστημα Αιθανόλη(1)/Χλωροφόρμιο(2) σε θερμοκρασία 308,15K……...66

Διάγραμμα 22: Σύγκριση της πρόβλεψης Ισορροπίας φάσεων Ατμού-Υγρού (VLE) με τα UNIFAC, COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL), για ισοβαρή πειραματικά δεδομένα για το σύστημα 2-Προπανόλη(1)/Νερό(2) σε πίεση 12,67 kPa……69

Διάγραμμα 23: Σύγκριση της πρόβλεψης των τιμών του συντελεστή ενεργότητας των μοντέλων UNIFAC, COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL), για το σύστημα 2-Προπανόλη(1)/Νερό(2) σε πίεση 12,67 kPa…….……69

Διάγραμμα 24: Σύγκριση της πρόβλεψης Ισορροπίας φάσεων Ατμού-Υγρού (VLE) με τα μοντέλα UNIFAC, COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL), για ισοθερμοκρασιακά πειραματικά δεδομένα για το σύστημα Αιθανόλη(1)/Ακετονιτρίλιο(2) σε θερμοκρασία 313,14 K……...70

Διάγραμμα 25: Σύγκριση της πρόβλεψης των τιμών του συντελεστή ενεργότητας των μοντέλων UNIFAC, COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL), για το σύστημα Αιθανόλη(1)/Ακετονιτρίλιο(2) σε θερμοκρασία 313,14 K…….…..70

Διάγραμμα 26: Σύγκριση της πρόβλεψης Ισορροπίας φάσεων Ατμού-Υγρού (VLE) με τα μοντέλα UNIFAC, COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL), για ισοθερμοκρασιακά πειραματικά δεδομένα για το σύστημα Διαιθυλαμίνη(1)/Νερό(2) σε θερμοκρασία 311,50 K……...……71

Διάγραμμα 27: Σύγκριση της πρόβλεψης ισορροπίας φάσεων υγρού-αερίου των μοντέλων UNIFAC, COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL), για ισοθερμοκρασιακά πειραματικά δεδομένα, για το σύστημα Ακετόνη/Χλωροφόρμιο/Μεθανόλη σε θερμοκρασία 323.15 K……74

Διάγραμμα 28: Σύγκριση της πρόβλεψης ισορροπίας φάσεων υγρού-αερίου των μοντέλων UNIFAC, COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL), για ισοθερμοκρασιακά πειραματικά δεδομένα, για το κλάσμα ατμώδους φάσης του Χλωροφορμίου στο σύστημα Ακετόνη/Χλωροφόρμιο/Μεθανόλη, σε θερμοκρασία 323.15 K…….……..74

Διάγραμμα 29: Σύγκριση της πρόβλεψης Ισορροπίας φάσεων Ατμού-Υγρού (VLE) με τα μοντέλα UMR-PRU, UMR- PR/COSMO και UMR-PR/COSMO-SAC(TTPL), για ισοθερμοκρασιακά πειραματικά δεδομένα για το σύστημα Ακετόνη(1)/Νερό(2) σε θερμοκρασίες 423K, 473K και 523K……...……78

Διάγραμμα 30: Σύγκριση της πρόβλεψης Ισορροπίας φάσεων Ατμού-Υγρού (VLE) με τα μοντέλα UMR-PRU, UMR- PR/COSMO και UMR-PR/COSMO-SAC(TTPL), για ισοθερμοκρασιακά πειραματικά δεδομένα για το σύστημα 2-Προπανόλη(1)/Νερό(2) σε θερμοκρασίες 423K, 473K, 523K και 548K……78

Διάγραμμα 31: Σύγκριση της πρόβλεψης Ισορροπίας φάσεων Ατμού-Υγρού (VLE) με τα μοντέλα UMR-PRU, UMR- PR/COSMO και UMR-PR/COSMO-SAC(TTPL), για ισοθερμοκρασιακά πειραματικά δεδομένα για το σύστημα Μεθάνιο(1)/Βουτάνιο(2) σε θερμοκρασία 327.59K……..……81

Διάγραμμα 32: Σύγκριση της πρόβλεψης Ισορροπίας φάσεων Ατμού-Υγρού (VLE) με τα μοντέλα UMR-PRU, UMR- PR/COSMO και UMR-PR/COSMO-SAC(TTPL), για ισοθερμοκρασιακά πειραματικά δεδομένα για το σύστημα Μεθάνιο(1)/Βουτάνιο(2) σε θερμοκρασία 360.93K……..81

Διάγραμμα 33: Σύγκριση της πρόβλεψης Ισορροπίας φάσεων Ατμού-Υγρού (VLE) με τα μοντέλα UMR-PRU, UMR- PR/COSMO και UMR-PR/COSMO-SAC(TTPL), για ισοθερμοκρασιακά πειραματικά δεδομένα για το σύστημα Μεθάνιο(1)/Βουτάνιο(2) σε θερμοκρασία 394.26K……..82

Διάγραμμα 34: Σύγκριση της πρόβλεψης Ισορροπίας φάσεων Ατμού-Υγρού (VLE) με τα μοντέλα UMR-PRU, UMR- PR/COSMO και UMR-PR/COSMO-SAC(TTPL), για ισοθερμοκρασιακά πειραματικά δεδομένα για το σύστημα Διοξείδιο του Άνθρακα(1)/κ-Δεκάνιο(2) σε θερμοκρασία 344.74K……...……82

Διάγραμμα 35: Σύγκριση της πρόβλεψης Ισορροπίας φάσεων Ατμού-Υγρού (VLE) με τα μοντέλα UMR-PRU, UMR- PR/COSMO και UMR-PR/COSMO-SAC(TTPL), για ισοθερμοκρασιακά πειραματικά δεδομένα για το σύστημα Διοξείδιο του Άνθρακα(1)/κ-Δεκάνιο(2) σε θερμοκρασία 372.94K……..….83

Διάγραμμα 36: Σύγκριση της πρόβλεψης Ισορροπίας φάσεων Ατμού-Υγρού (VLE) με τα μοντέλα UMR-PRU, UMR- PR/COSMO και UMR-PR/COSMO-SAC(TTPL), για ισοθερμοκρασιακά πειραματικά δεδομένα για το σύστημα Διοξείδιο του Άνθρακα(1)/κ-Δεκάνιο(2) σε θερμοκρασία 410.93K……...83

Διάγραμμα ΣΤ1: Σύγκριση της πρόβλεψης Ισορροπίας φάσεων Ατμού-Υγρού (VLE) με τα UNIFAC, COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL), για ισοθερμοκρασιακά πειραματικά δεδομένα, για το σύστημα Τετραχλωράνθρακας(1)/Οξικό Οξύ(2) σε θερμοκρασία 293.20K……..…95

Διάγραμμα ΣΤ2: Σύγκριση της πρόβλεψης Ισορροπίας φάσεων Ατμού-Υγρού (VLE) με τα UNIFAC, UNIFAC-Hayden-O'Connell, COSMO-SAC, COSMO-SAC-Hayden-O'Connell και COSMO-SAC (TTPL), για ισοθερμοκρασιακά πειραματικά δεδομένα για το σύστημα Χλωροφόρμιο(1)/Οξικό Οξύ(2) σε θερμοκρασία 298,15K……95

Διάγραμμα ΣΤ3: Σύγκριση της πρόβλεψης Ισορροπίας φάσεων Ατμού-Υγρού (VLE) με τα μοντέλα UNIFAC, UNIFAC-Hayden-O'Connell, COSMO-SAC, COSMO-SAC-Hayden-O'Connell και COSMO-SAC (TTPL), για ισοθερμοκρασιακά πειραματικά δεδομένα για το σύστημα Αιθανόλη(1)/Οξικό Οξύ(2) σε θερμοκρασία 323,20 K……96

Λίστα Πινάκων

Πίνακας 2.3.1: Οι τιμές των παραμέτρων της Καταστατικής Εξίσωσης t-mPR ……31

Πίνακας 3.1: Κατηγοριοποίηση συστημάτων σε χαμηλές πιέσεις……..41

Πίνακας 4.1: Μέσα απόλυτα σφάλματα σε υπολογισμούς ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού των μοντέλων UNIFAC, COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL) για επιλεγμένα συστήματα Non-Polar……..……..43

Πίνακας 4.2: Μέσα απόλυτα σφάλματα σε υπολογισμούς ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού των μοντέλων UNIFAC, COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL) για επιλεγμένα συστήματα Non-Polar/Slightly Polar……46

Πίνακας 4.3: Μέσα απόλυτα σφάλματα σε υπολογισμούς ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού των μοντέλων UNIFAC, COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL) για επιλεγμένα συστήματα Non-Polar/Polar ενώσεων……...……48

Πίνακας 4.4: Μέσα απόλυτα σφάλματα σε υπολογισμούς ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού των μοντέλων UNIFAC, COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL) για επιλεγμένα συστήματα Slightly Polar/Polar ενώσεων…….…….51

Πίνακας 4.5: Μέσα απόλυτα σφάλματα σε υπολογισμούς ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού των μοντέλων UNIFAC, COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL) για επιλεγμένα συστήματα Hydrogen Acceptor/Hydrogen Donor ενώσεων……..53

Πίνακας 4.6: Μέσα απόλυτα σφάλματα σε υπολογισμούς ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού των μοντέλων UNIFAC, COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL) για επιλεγμένα συστήματα Self-Associating/Non-Associating ενώσεων……..….56

Πίνακας 4.7: Μέσα απόλυτα σφάλματα σε υπολογισμούς ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού των μοντέλων UNIFAC, COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL) για επιλεγμένα συστήματα Self-Associating/Hydrogen Acceptor ενώσεων……..60

Πίνακας 4.8: Μέσα απόλυτα σφάλματα σε υπολογισμούς ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού των μοντέλων UNIFAC, COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL) για επιλεγμένα συστήματα Self-Associating/Hydrogen Donor ενώσεων……..64

Πίνακας 4.9: Μέσα απόλυτα σφάλματα σε υπολογισμούς ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού των μοντέλων UNIFAC, COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL) για επιλεγμένα συστήματα Self-Associating ενώσεων……...67

Πίνακας 4.10: Η συνολική εικόνα των σφαλμάτων των μοντέλων UNIFAC, COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL) ανά κατηγορία συστημάτων, σε χαμηλές πιέσεις…..72

Πίνακας 4.11: Μέσα απόλυτα σφάλματα σε υπολογισμούς ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού των μοντέλων UNIFAC, COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL) για επιλεγμένα τριαδικά συστήματα ενώσεων……73

Πίνακας 4.12: Μέσα απόλυτα σφάλματα σε υπολογισμούς ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού των μοντέλων UMR-PRU, UMR-PRCOSMO και UMR-PRCOSMO-SAC(TTPL) για επιλεγμένα πολικά συστήματα ενώσεων……76

Πίνακας 4.13: Μέσα απόλυτα σφάλματα σε υπολογισμούς ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού των μοντέλων UMR-PRU, UMR-PRCOSMO και UMR-PRCOSMO-SAC(TTPL) για επιλεγμένα Μη Πολικά συστήματα ενώσεων……79

Πίνακας Π1: Τιμές των παραμέτρων της extended Antoine , $lnPs = A + B/(T+C) + DT + ElnT + FT^G$, $H \leq T \leq I$, όπου P σε bar και T σε K……89

Πίνακας Π2: Τιμές της διπολικής ροπής των καθαρών συστατικών, σε Debye (D)….91

Πίνακας Π3: Τιμές των παραμέτρων αλληλεπίδρασης α_{mn}……..92

Πίνακας Π4: Τιμές των παραμέτρων αλληλεπίδρασης b_{mn}……..92

Πίνακας Π5: Τιμές των παραμέτρων R_k και Q_k ενώσεων πολικών συστημάτων…….92

Πίνακας Π6: Τιμές των παραμέτρων κρίσιμης θερμοκρασίας, κρίσιμης πίεσης, ακεντρικού παράγοντα και των παραμέτρων Mathias-Copeman για επιλεγμένες πολικές ενώσεις……93

Πίνακας Π7: Τιμές των παραμέτρων κρίσιμης θερμοκρασίας, κρίσιμης πίεσης, ακεντρικού παράγοντα και m (της έκφρασης Soave), για επιλεγμένες μη πολικές ενώσεις...…….. 93

Πίνακας Π8: Τιμές των παραμέτρων R_k και Q_k ενώσεων μη πολικών συστημάτων……..93

Πίνακας Π9: Τιμές των παραμέτρων V_{COSMO} και A_{COSMO}……..94

Λίστα εικόνων

Εικόνα 1: Γεωμετρία μιας κοιλότητας (cavity)……...……17

Εικόνα 2: Σχηματική απεικόνιση μοριακών κοιλοτήτων και αλληλεπιδράσεων. 1. Φιλμ, 2. Αλληλεπίδραση δεσμού υδρογόνου, 3. Ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση, 4. Ιδανική Επαφή……..20

ΚΕΦΆΛΑΙΟ ΠΡΏΤΟ

1. Εισαγωγή και Σκοπός

Στις εφαρμογές της χημικής και πετρελαϊκής βιομηχανίας, οι διαχωρισμοί έχουν μια ιδιαίτερη τιμητική. Διεργασίες όπως απόσταξη, απορρόφηση και εκχύλιση απαρτίζουν μεγάλο, αν όχι το μεγαλύτερο, μέρος του συνολικού κόστους μιας μονάδας, επομένως, αποτελούν πολύ βασικό γρανάζι του σχεδιασμού της. Προκειμένου τέτοιες μονάδες να σχεδιαστούν επιτυχώς, χρειάζεται να γίνει μελέτη των συστάσεων των φάσεων που υπάρχουν στην πίεση και θερμοκρασία λειτουργίας. Ιδιαίτερα μεγάλη βαρύτητα δίνεται στη μελέτη της Ισορροπίας Ατμού-Υγρού (ΙΑΥ, ή VLE), δηλαδή, στη διερεύνηση της σχέσης μεταξύ της σύστασης των φυσαλίδων ατμού και του υγρού που τις περιβάλλει. Για παράδειγμα, σε μια διεργασία απόσταξης ενός δυαδικού μίγματος, προκειμένου να προσδιοριστεί ο αριθμός των θεωρητικών βαθμίδων, με τη μέθοδο McCabe-Thiele, απαιτείται η γνώση της καμπύλης ισορροπίας ατμού-υγρού (διάγραμμα y-x).

Η Ισορροπία Ατμού-Υγρού προκαλεί ιδιαίτερο βιομηχανικό ενδιαφέρον, τόσο σε χαμηλές όσο και σε υψηλές πιέσεις. Στην περίπτωση των χαμηλών πιέσεων ακολουθείται η μεθοδολογία γάμμα-φι (γ-φ), κατά την οποία γίνεται εκτίμηση των συντελεστών ενεργότητας και των συντελεστών τάσεως διαφυγής. Συχνά στις χαμηλές πιέσεις γίνεται η παραδοχή της ιδανικής ατμώδους φάσης, γεγονός που οδηγεί σε αγνόηση της επίδρασης των συντελεστών τάσεως διαφυγής. Ο προσδιορισμός των συντελεστών ενεργότητας έχει ένα επιπλέον ενδιαφέρον λόγω του ότι εκφράζει τις αποκλίσεις της υγρής φάσης ενός μίγματος από το νόμο του Raoult, δηλαδή από την ιδανική κατάσταση ενός συστήματος. Τις τελευταίες δεκαετίες έχουν αναπτυχθεί μοντέλα τα οποία προβλέπουν τις αποκλίσεις αυτές. Με άλλα λόγια, μπορούν να υπολογίσουν τους συντελεστές ενεργότητας, για την έκφραση της Ισορροπίας Φάσεων. Αυτά τα μοντέλα πρόβλεψης είναι γνωστά και ως μοντέλα G^E, καθώς προσδιορίζουν τις αποκλίσεις ενός μίγματος από το νόμο του Raoult με βάση την περίσσεια ελεύθερη ενέργεια Gibbs.

Το πλέον διαδεδομένο μοντέλο συντελεστή ενεργότητας είναι το μοντέλο της UNIFAC. Βασίζεται στη μέθοδο της συνεισφοράς τμημάτων, σύμφωνα με την οποία οι ιδιότητες ενός ρευστού μπορούν να προσεγγιστούν ως το άθροισμα της συνεισφοράς των χαρακτηριστικών ομάδων των μορίων που το απαρτίζουν. Το μοντέλο της UNIFAC χρησιμοποιώντας παραμέτρους αλληλεπίδρασης προσαρμοσμένες σε πειραματικά δεδομένα, αποδίδει, σε χαμηλές πιέσεις πολύ καλά αποτελέσματα, σε βαθμό τέτοιο, όπου θεωρείται μοντέλο αναφοράς, για αρκετές εφαρμογές. Τα μοντέλα COSMO Segment Activity Coefficient (COSMO-SAC) και COSMO-SAC (TTPL) αποτελούν μοντέλα απευθείας πρόβλεψης του συντελεστή ενεργότητας με την απαίτηση μικρού αριθμού παραμέτρων και αξιοποιούν τους κβαντοχημικούς υπολογισμούς της προσέγγισης COSMO για τον υπολογισμό ιδιοτήτων μιγμάτων. Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας αξιολογείται και ένα νέο μοντέλο συντελεστή ενεργότητας που βασίζεται στη θεωρία και τη φιλοσοφία του COSMO-SAC και στην

ουσία αποτελεί τροποποίηση του τελευταίου, το COSMO-SAC (TTPL), μοντέλο που αναπτύχθηκε από το Εργαστήριο Θερμοδυναμικής και Φαινομένων Μεταφοράς του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Στις υψηλές πιέσεις, ακολουθείται διαφορετική προσέγγιση. Η Ισορροπία Φάσεων μελετάται μέσω της μεθοδολογίας φι-φι (φ-φ). Το πρόβλημα που συναντάται είναι ότι τα μοντέλα συντελεστή ενεργότητας δεν μπορούν να αποδώσουν ορθές εκτιμήσεις στους υπολογισμούς τους σε εφαρμογές υψηλών πιέσεων. Τα μοντέλα συντελεστή ενεργότητας ενδείκνυνται για εφαρμογές με πιέσεις έως και 15 bar. Σε αυτές τις περιπτώσεις, τα μοντέλα αυτά αδυνατούν να περιγράψουν ικανοποιητικά την Ισορροπία Φάσεων Ατμού-Υγρού από μόνα τους.

Η μεθοδολογία που ακολουθείται για την αντιμετώπιση των ανωτέρω περιορισμών, αφορά την επέκταση των μοντέλων πρόρρησης συντελεστή ενεργότητας με τη χρήση μιας Κυβικής Καταστατικής Εξίσωσης, μέσω προχωρημένων κανόνων ανάμιξης. Αυτό οδηγεί στο σχηματισμό μοντέλων, τα οποία είναι γνωστά στη βιβλιογραφία ως μοντέλα EoS/GE. Στην παρούσα διπλωματική, για την ανάπτυξη μοντέλων EoS/G^E, επιλέχθηκε η Κυβική Καταστατική Εξίσωση Peng-Robinson (PR) και οι προχωρημένοι κανόνες ανάμιξης UMR (Universal Mixing Rules). Έτσι, μελετήθηκε και αξιολογήθηκε η επέκταση σε υψηλές πιέσεις των μοντέλων UNIFAC, COSMO-SAC και COSMO-SAC-TTPL με χρήση των κανόνων ανάμειξης UMR και της καταστατικής εξίσωσης PR.

Βασικός σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η αξιολόγηση του μοντέλου COSMO-SAC (TTPL) σε υπολογισμούς Ισορροπίας Φάσεων Ατμού-Υγρού σε χαμηλές πιέσεις, τόσο σε δυαδικά όσο και σε τριαδικά μίγματα και η σύγκριση του με τα μοντέλα UNIFAC και COSMO-SAC. Για της ανάγκες της διπλωματικής εργασίας δημιουργήθηκε μια βάση δεδομένων δυαδικών συστημάτων, ενώ μελετήθηκαν και ορισμένα τριαδικά μίγματα. Η κατηγοριοποίηση των δυαδικών συστημάτων έγινε με δυο κριτήρια: την ικανότητα των ενώσεων να αναπτύσσουν δεσμούς υδρογόνου και τηνς πολικότητας των συστατικών. Επιπρόσθετα, αξιολογήθηκε το μοντέλο UMR-PR-COSMO-SAC (TTPL) σε υπολογισμούς Ισορροπίας Φάσεων Ατμού-Υγρού, σε υψηλές πιέσεις και τα αποτελέσματα του συγκρίθηκαν με τα αποτελέσματα των δυο άλλων EoS/G^E μοντέλων που μελετώνται στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, του μοντέλου UMR-PRU και του μοντέλου UMR-PR-COSMO-SAC. Για τις ανάγκες των υπολογισμών, δημιουργήθηκε μια βάση δεδομένων υψηλών πιέσεων. Τα συστήματα αυτά χωρίστηκαν σε δύο κατηγορίες: σε μείγματα που περιέχουν πολικά συστατικά και σε μίγματα αερίων του Μεθανίου και του Διοξειδίου του Άνθρακα.

ΚΕΦΆΛΑΙΟ ΔΈΥΤΕΡΟ

2.1 Ισορροπία φάσεων Ατμού-Υγρού σε χαμηλές και υψηλές πιέσεις

Η μεθοδολογία που ακολουθείται για τον προσδιορισμό της Ισορροπίας Φάσεων Ατμού-Υγρού εξαρτάται από την πίεση της διεργασίας. Για χαμηλές πιέσεις, ακολουθείται η μεθοδολογία γάμμα-φι (γ-φ), ενώ για υψηλές πιέσεις, η μεθοδολογία φι-φι (φ-φ).

2.1.1 Ισορροπία φάσεων Ατμού-Υγρού σε χαμηλές πιέσεις

Ένα διφασικό σύστημα, σε κατάσταση ισορροπίας, σε σταθερή πίεση και θερμοκρασία, παρουσιάζει ελάχιστη την ελεύθερη ενέργεια Gibbs [1], G^E_{min}. Αυτό πρακτικά σημαίνει πως οι τάσεις διαφυγής, για κάθε συστατικό *i* στις δυο φάσεις, είναι ίσες. Για την Ισορροπία φάσεων Ατμού-Υγρού, αυτό μεταφράζεται ως:

$$\hat{f}_i^v = \hat{f}_i^l \qquad \textbf{(2.1.1)}$$

όπου, $\hat{f}_i^v$, η τάση διαφυγής στην ατμώδη, και $\hat{f}_i^l$, η τάση διαφυγής στην υγρή φάση.

Η τάση διαφυγής του συστατικού i, στην ατμώδη φάση, εκφράζεται ως εξής:

$$\hat{f}_i^v = y_i \hat{\varphi}_i P \qquad \textbf{(2.1.2)}$$

όπου,

- y_i, το γραμμομοριακό κλάσμα του συστατικού i στην ατμώδη φάση,
- $\hat{\varphi}_i$, ο συντελεστής τάσεως διαφυγής του συστατικού i στην ατμώδη φάση, και
- P, η πίεση στην οποία βρίσκεται το σύστημα.

Η τάση διαφυγής του συστατικού i, στην υγρή φάση, εκφράζεται ως εξής:

$$\hat{f}_i^l = x_i \gamma_i f_i^o = x_i \gamma_i P_i^s \varphi_i^s PE \qquad \textbf{(2.1.3)}$$

όπου,

- x_i, το γραμμομοριακό κλάσμα του συστατικού i στην υγρή φάση,
- γ_i, ο συντελεστής ενεργότητας,
- f_i^o η τάση διαφυγής πρότυπης κατάστασης,
- P_i^s, η τάση ατμών του καθαρού συστατικού i, σε θερμοκρασία T του συστήματος,
- φ_i^s, ο συντελεστής τάσης διαφυγής του κορεσμένου καθαρού υγρού i, σε θερμοκρασία T,
- $PE = \exp\left(\frac{V_i(P-P_i^S)}{RT}\right)$, η επίδραση Poynting (Poynting Effect), με V_i τον μέσο γραμμομοριακό όγκο του καθαρού υγρού i, σε θερμοκρασία T και εύρος πιέσεων από P_i^s έως P.

Με συνδυασμό των (2.1.1), (2.1.2) και (2.1.3) προκύπτει η αναλυτική έκφραση της ισορροπίας φάσεων:

$$y_i \hat{\varphi}_i P = x_i \gamma_i P_i^s \varphi_i^s PE \qquad \textbf{(2.1.4)}$$

Για χαμηλές πιέσεις, κοντά στην ατμοσφαιρική, η ατμώδης φάση μπορεί να θεωρηθεί ιδανική. Αυτό πρακτικά σημαίνει πως η επίδραση των συντελεστών τάσεως διαφυγής, σε υγρή και ατμώδη φάση, και του Poynting Effect θεωρείται αμελητέα, δηλαδή:

$$\frac{\hat{\varphi}_i}{\varphi_i^s PE} \approx 1 \qquad \textbf{(2.1.5)}$$

Οπότε, για χαμηλές πιέσεις, η έκφραση της ισορροπίας φάσεων ενός συστατικού i, δίνεται από τη σχέση:

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^s \qquad \textbf{(2.1.6)}$$

Ο συντελεστής ενεργότητας μπορεί να ληφθεί είτε από πειραματικά δεδομένα, είτε με τη χρήση μοντέλων πρόρρησης, όπως θα αναπτυχθεί παρακάτω.

Σε συστήματα που υπάρχουν μεγάλες αποκλίσεις από την ιδανικότητα ακόμη και σε χαμηλές πιέσεις, όπως π.χ. τα συστήματα που περιέχουν οργανικά οξέα, απαιτείται ο προσδιορισμός των συντελεστών τάσης διαφυγής σε υγρή και ατμώδη φάση.

Για τον προσδιορισμό των συντελεστών τάσεων διαφυγής των καθαρών κορεσμένων υγρών και των συστατικών της ατμώδους φάσης, εφαρμόζεται η, αποκομμένη μετά τον όρο B, καταστατική εξίσωση Virial. Έτσι, προκύπτουν:

$$\ln(\varphi_i^s) = \frac{B_{ii} P_i^s}{RT} \qquad \textbf{(2.1.7)}$$

και,

$$\ln(\hat{\varphi}_i) = \left(2 \sum_{j=1}^{NC} y_j B_{ij} - B \right) \frac{P}{RT} \qquad \textbf{(2.1.8)}$$

όπου B_{ii}, B_{ij} και B, οι δεύτεροι συντελεστές της εξίσωσης Virial για τα ζεύγη i-i, i-j και το μίγμα αντίστοιχα. Οι δεύτεροι συντελεστές Virial μπορούν να ληφθούν από πειραματικά δεδομένα. Ωστόσο, εάν αυτό δεν είναι δυνατόν, υπάρχει η δυνατότητα υπολογισμού με χρήση εμπειρικών εξισώσεων πρόρρησης του δεύτερου συντελεστή Virial. Οι Tsonopoulos (1974, 1975) και Hayden – O'Connell (1975) έχουν αναπτύξει αξιόπιστες συσχετίσεις για την υπολογιστική προσέγγιση των δεύτερων συντελεστών Virial.

Η προσέγγιση του Tsonopoulos [2] αφορά τον υπολογισμό του δεύτερου συντελεστή B για καθαρές ενώσεις, κάνοντας χρήση εκφράσεων τύπου Pitzer-Curl. Για μη πολικά συστατικά, αυτή η έκφραση δίνεται ως:

$$\frac{BP_c}{RT} = f^{(0)} + \omega f^{(1)} \tag{2.1.9}$$

όπου

$$f^{(0)} = 0.1445 - \frac{0.33}{T_r} - \frac{0.1385}{T_r^2} - \frac{0.0121}{T_r^3} - \frac{0.000607}{T_r^8} \tag{2.1.10}$$

και

$$f^{(1)} = 0.0637 + \frac{0.331}{T_r^2} - \frac{0.423}{T_r^3} - \frac{0.008}{T_r^8} \tag{2.1.11}$$

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

Για πολικά συστατικά, χρησιμοποιείται η εξής σχέση:

$$\frac{BP_c}{RT} = f^{(0)} + \omega f^{(1)} + f^{(2)} \tag{2.1.12}$$

όπου τα $f^{(0)}$ και $f^{(1)}$ δίνονται από τις (2.1.10) και (2.1.11) αντίστοιχα, ενώ

$$f^{(2)} = \frac{a}{T_r^6} - \frac{b}{T_r^8} \tag{2.1.13}$$

με τα α και b να είναι εμπειρικές σταθερές. Παρατηρείται, λοιπόν, πως στην περίπτωση πολικών συστημάτων, η προσέγγιση του Tsonopoulos δε γίνεται να γενικευτεί και εξαρτάται από πειραματικά δεδομένα.

Ο δεύτερος συντελεστής B, για μίγμα δυο συστατικών i και j, υπολογίζεται από την έκφραση:

$$B = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NC} y_i y_j B_{ij}(T) \tag{2.1.14}$$

Έτσι, στην περίπτωση ενός δυαδικού συστήματος ενώσεων, 1 και 2, ο δεύτερος συντελεστής Virial είναι $B = y_1^2 B_{11} + 2y_1 y_2 B_{12} + y_2^2 B_{22}$.

Για τον προσδιορισμό των όρων B_{ij} γίνεται χρήση είτε της (2.1.9) είτε της (2.1.12), εφαρμόζοντας τους εξής κανόνες:

$$T_{c_{ij}} = \left(T_{c_i} \cdot T_{c_j}\right)^{0.5} \tag{2.1.15}$$

$$\omega_{ij} = \frac{\omega_i + \omega_j}{2} \tag{2.1.16}$$

$$z_{c_{ij}} = \frac{z_{c_i} + z_{c_j}}{2} \tag{2.1.17}$$

$$P_{c_{ij}} = \frac{z_{c_{ij}} R T_{c_{ij}}}{V_{c_{ij}}} \tag{2.1.18}$$

$$V_{c_{ij}} = \left(\frac{V_{c_i}^{\frac{1}{3}} + V_{c_j}^{\frac{1}{3}}}{2} \right)^3 \tag{2.1.19}$$

όπου

- $T_{c_{ij}}$ η κρίσιμη θερμοκρασία του μίγματος και T_{c_i}, T_{c_j} οι επιμέρους κρίσιμες θερμοκρασίες των συστατικών i και j του μίγματος,
- ω_{ij} ο ακεντρικός παράγοντας του μίγματος και ω_i, ω_j οι επιμέρους ακεντρικοί παράγοντες των συστατικών i και j του μίγματος,
- $z_{c_{ij}}$ ο κρίσιμος συντελεστής συμπιεστότητας του μίγματος και z_{c_i}, z_{c_j} οι επιμέρους κρίσιμοι συντελεστές συμπιεστότητας των συστατικών i και j του μίγματος, και
- $V_{c_{ij}}$ ο κρίσιμος όγκος του μίγματος και V_{c_i}, V_{c_j} οι επιμέρους κρίσιμοι όγκοι των συστατικών i και j του μίγματος.

Η προσέγγιση των Hayden και O'Connell [3] καλύπτει περιπτώσεις συστημάτων που εμφανίζουν μη ιδανική ατμώδη φάση. Τέτοια συστήματα, επί παραδείγματι, είναι εκείνα που περιέχουν οργανικά οξέα. Κατά τους Hayden και O'Connell ο συντελεστής B της εξίσωσης Virial υπολογίζεται κατά όρους που αφορούν τον όγκο, την ενέργεια που προκύπτει από αλληλεπιδράσεις ενός ζεύγους μορίων (λιγότερο η περισσότερο ισχυρές), ακόμα και τις συσχετίσεις μεταξύ των συστατικών. Συγκεκριμένα:

$$B_{total} = B_{free} + B_{metastable} + B_{bound} + B_{chem} \tag{2.1.20}$$

όπου

- B_{free} ο όρος που αφορά τον όγκο των μορίων,
- $B_{metastable}$, B_{bound} οι όροι που λαμβάνουν υπόψη την ενέργεια που πηγάζει από περισσότερο ή λιγότερο ισχυρές δυνάμεις ενός ζεύγους μορίων, αντίστοιχα, και

- B_{chem} ο όρος που αφορά τις συσχετίσεις μεταξύ των ενώσεων. Για μη πολικά συστήματα, καθώς και για μη συσχετιζόμενες ενώσεις (Non-associating) αυτός ο όρος ισούται με μηδέν.

Ο όρος B_{free} αποτελείται από δύο τμήματα, όπου το ένα λαμβάνει υπόψη τις μη πολικές αλληλεπιδράσεις ($B_{free-nonpolar}$) και το άλλο εξετάζει τις επιδράσεις των πολικών συστατικών ($B_{free-polar}$). Ο πρώτος όρος υπολογίζεται ως εξής:

$$B_{free-nonpolar} = b_0\left(0.94 - 1.47\frac{1}{T^{*\prime}} - 0.85\frac{1}{T^{*\prime 2}} + 1.015\frac{1}{T^{*\prime 3}}\right) \quad \textbf{(2.1.21)}$$

όπου b_0 ο ισοδύναμος όγκος των μορίων:

$$b_0 = \frac{2\pi}{3}N_A\sigma^3 \quad \textbf{(2.1.22)}$$

με N_A=$6.0225 \cdot 10^{23}\ \mu\acute{o}\rho\iota\alpha \cdot mol^{-1}$, και

$$\frac{1}{T^{*\prime}} = \frac{\varepsilon}{kT} - 1.6\omega'. \quad \textbf{(2.1.23)}$$

Ο ακεντρικός παράγοντας ω' υπολογίζεται μέσω της σχέσης:

$$\omega' = 0.006R' + 0.02087R'^2 - 0.00136R'^3 \quad \textbf{(2.1.24)}$$

όπου $k = 1.3805 \cdot 10^{-16} ergs \cdot \mu\acute{o}\rho\iota\alpha^{-1} \cdot K^{-1}$, η σταθερά Boltzmann και R' η μέση ακτίνα περιστροφής, σε Å.

Οι παράμετροι σ και ε υπολογίζονται για καθαρά συστατικά και εξαρτώνται από την πολικότητά τους. Για καθαρά μη πολικά συστατικά, υπολογίζονται ως εξής:

$$\sigma = (2.44 - \omega')\left(\frac{T_c}{P_c}\right)^{1/3} \quad \textbf{(2.1.25)}$$

και

$$\frac{\varepsilon}{kT_c} = 0.748 + 0.91\omega'. \quad \textbf{(2.1.26)}$$

Στην περίπτωση των καθαρών πολικών συστατικών το σ υπολογίζεται ως εξής:

$$\sigma = (2.44 - \omega')\left(\frac{T_c}{P_c}\right)^{1/3}\left(\frac{1+3\xi}{n-6}\right)^{1/3} \quad \textbf{(2.1.27)}$$

Η παράμετρος ξ εκφράζει την επίδραση της πολικότητας της καθαρής ένωσης και υπολογίζεται από την παρακάτω έκφραση:

$$\xi = \frac{k\mu^4}{5.723 \cdot 10^{-8} C \varepsilon' \sigma'^6 T_c} \tag{2.1.28}$$

όπου

- $n = 16 + 400\omega'$
- μ η διπολική ροπή σε Debye,
- $C = 2.882 - \frac{1.882\omega'}{0.03+\omega'}$,
- $\frac{\varepsilon'}{kT_c} = 0.748 + 0.91\omega' - \frac{0.4n}{2+20\omega'}$, και
- σ'=$(2.44 - \omega')\left(\frac{T_c}{P_c}\right)^{1/3}$.

Για καθαρά πολικά συστατικά η παράμετρος ε υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση:

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon'}{(1+\xi)^{\frac{n}{n-6}}} \tag{2.1.29}$$

Στην περίπτωση μίγματος με μόνο μη πολικές ή μόνο πολικές ενώσεις οι παράμετροι σ και ε υπολογίζονται ως εξής:

$$\sigma_{ij} = \left(\sigma_i \sigma_j\right)^2 \tag{2.1.30}$$

και

$$\varepsilon_{ij} = 0.7\left[\left(\varepsilon_i \varepsilon_j\right)^{0.5} + 0.6\left(\varepsilon_i^{-1} + \varepsilon_j^{-1}\right)\right]. \tag{2.1.31}$$

Στην περίπτωση μίγματος με μη πολικές και πολικές ενώσεις οι παράμετροι σ και ε προσδιορίζονται ως εξής:

$$(\sigma_{ij}^{np})^3 = \sigma_{ij}^3 \frac{1 - 3\xi^{np}}{n-6} \tag{2.1.32}$$

και

$$(\varepsilon_{ij}^{np})^3 = \varepsilon_{ij}\left[1 + \frac{n \cdot \xi^{np}}{n-6}\right] \tag{2.1.33}$$

όπου

$$\xi^{np} = \frac{\mu_i^2 \varepsilon_j^{2/3} \sigma_j^4}{\varepsilon_{ij} \sigma_{ij}^6}. \tag{2.1.34}$$

Να σημειωθεί πως στην περίπτωση μιγμάτων, ο ακεντρικός παράγοντας του μίγματος, υπολογίζεται ως ο αλγεβρικός μέσος όρος των ακεντρικών παραγόντων των καθαρών συστατικών.

Επιπλέον, ο παράγοντας $B_{free-polar}$ ισούται με:

$$B_{free-polar} = b_0 \mu^{*'} \left(0.75 - 3\frac{1}{T^{*'}} + 2.1\frac{1}{T^{*'2}} + 2.1\frac{1}{T^{*'3}} \right) \tag{2.1.35}$$

όπου:

$$\begin{cases} \mu^{*\prime} = \mu^* - 0{,}25, & \mu^* \geq 0.25 \\ \mu^{*\prime} = 0 \quad , & \mu^* \geq 0.04 \\ \mu^{*\prime} = \mu^* \quad , & \mu^* \geq 0 \end{cases}$$

και $\mu^* = \frac{\mu^2}{\varepsilon\sigma^3}$.

Έτσι, ο παράγοντας B_{free} είναι:

$$B_{free} = B_{free-nonpolar} - B_{free-polar} \tag{2.1.36}$$

Οι όροι $B_{metastable}$ και B_{bound} υπολογίζονται μαζί, ως άθροισμα, σαν συνάρτηση της διπολικής ροπής:

$$B_{metastable} + B_{bound} = b_0 A exp\left(\frac{\Delta H}{kT/\varepsilon}\right) \tag{2.1.37}$$

όπου

$$\Delta H = 1.99 + 0.2\mu^{*2} \tag{2.1.38}$$

$$A = -0.3 - 0.05\mu^* . \tag{2.1.39}$$

Ο όρος B_{chem} αφορά τις συσχετίσεις μεταξύ των ενώσεων και δίνεται από την έκφραση:

$$B_{chem} = b_0 exp\left[\eta\left(\frac{650}{\varepsilon/k + 300} - 4.27\right)\right]\left[1 - exp\left(\frac{1500\eta}{T}\right)\right] \tag{2.1.40}$$

όπου η παράμετρος. Σε μερικές περιπτώσεις, το η υπολογίζεται μέσω της έκφρασης $\eta = 3 \cdot 10^{-5} \frac{\varepsilon}{k} - 7 \cdot 10^{-7} \left(\frac{\varepsilon}{k}\right)^2 - 3 \cdot 10^{-23} \left(\frac{\varepsilon}{k}\right)^8$. Για την περίπτωση των μιγμάτων με *οργανικά οξέα*, η=4.5, ενώ το κλάσμα στον πρώτο εκθετικό όρο αντικαθίσταται ως εξής:

$$B_{chem} = b_0 exp\left[4.5\left(\frac{42800}{\varepsilon/k + 22400} - 4.27\right)\right]\left[1 - exp\left(\frac{6750}{T}\right)\right] \quad \textbf{(2.1.41)}$$

2.1.2 Ισορροπία φάσεων Ατμού-Υγρού σε υψηλές πιέσεις

Η βασική αρχή της ισορροπίας φάσεων σε υψηλές πιέσεις, δε διαφέρει από εκείνη που ισχύει σε χαμηλές. Ένα οποιοδήποτε διφασικό σύστημα, σε κατάσταση ισορροπίας, σε σταθερή πίεση και θερμοκρασία, παρουσιάζει ελάχιστη τη συνολική ελεύθερη ενέργεια Gibbs. Αυτό σημαίνει πως η τάση διαφυγής της ατμώδους φάσης, ισούται με εκείνη της υγρής φάσης, για κάθε συστατικό i.

Η τάση διαφυγής του συστατικού i, στην ατμώδη φάση, εκφράζεται ως εξής:

$$\hat{f}_i^V = y_i \hat{\varphi}_i^V P \quad \textbf{(2.1.42)}$$

Η τάση διαφυγής του συστατικού i, στην υγρή φάση, εκφράζεται ως εξής:

$$\hat{f}_i^L = y_i \hat{\varphi}_i^L P \quad \textbf{(2.1.43)}$$

Ο λόγος ισορροπίας, K_i, δίνεται από τη σχέση:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad \textbf{(2.1.43)}$$

Στις χαμηλές πιέσεις, όπως αναφέρθηκε στην παράγραφο 2.1.1, υπάρχει η ευχέρεια να ληφθεί η παραδοχή της ιδανικής ατμώδους φάσης, στην πλειονότητα των συστημάτων. Επομένως, η εφαρμογή μιας Καταστατικής Εξίσωσης, όπως η Virial, οδηγεί σε ικανοποιητικά αποτελέσματα. Αυτό δε φαίνεται να ισχύει στις υψηλές πιέσεις. Σε εφαρμογές άνω των 15-20 bar, η επίδραση της πίεσης είναι σημαντική τόσο στην ατμώδη όσο και στην υγρή φάση.

Για την προσέγγιση της ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού, σε υψηλές πιέσεις, υπάρχουν τρεις γνωστές μεθοδολογίες [1]:

- Γραφική μέθοδος, μέσω των «διαγραμμάτων-Κ»,
- Μέθοδος ανεξάρτητης αντιμετώπισης των δυο φάσεων (Chao-Seader), και
- Μέθοδος ταυτόχρονης περιγραφής και των δυο φάσεων, με τη χρήση Κυβικής Καταστατικής Εξίσωσης.

Τα «διαγράμματα-Κ» αποτελούν γραφικές παραστάσεις που παρουσιάζουν, κατά περίπτωση, περιοχές σύγκλισης και παρέχουν αποτελέσματα λογικής ακρίβειας. Υπάρχουν διαγράμματα που χρησιμοποιούν μόνο πίεση και θερμοκρασία για την εξαγωγή αποτελεσμάτων. Σε αυτά, οι λόγοι ισορροπίας, Κ, των ελαφριών υδρογονανθράκων δίνονται ως συναρτήσεις της Τ, ενώ τα υπόλοιπα συστατικά του μίγματος μπορούν να αγνοηθούν από τους περισσότερους υπολογισμούς. Βέβαια, υπάρχει και η γραφική μέθοδος που χρησιμοποιεί την πίεση σύγκλισης, την πίεση δηλαδή στην οποία οι συντελεστές, Κ, όλων των συστατικών, είναι ίσοι με τη μονάδα. Ωστόσο, αμφότερες οι μέθοδοι παρουσιάζουν δυσκολίες στην υπολογιστική εφαρμογή τους [1].

Οι Chao και Seader (1961) [4] χρησιμοποιούν τη μεθοδολογία γ-φ για να περιγράψουν την Ισορροπία Ατμού-Υγρού σε υψηλές πιέσεις, λαμβάνοντας υπόψη τη διαλυτότητα του συστατικού i, και υπολογίζοντας τον συντελεστή τάσης διαφυγής πρότυπης κατάστασης, φ_i^o, με μια έκφραση αντιστοίχων καταστάσεων (Pitzer). Ωστόσο, όπως προαναφέρθηκε, η μεθοδολογία γ-φ ενδείκνυται περισσότερο για χαμηλές πιέσεις και δε φαίνεται να συγκλίνει σε υψηλότερες, ιδιαίτερα κοντά στο κρίσιμο σημείο. Συνεπώς σε υψηλά εύρη πιέσεων τίθενται αρκετοί περιορισμοί στην εφαρμογή της και είναι περιορισμένης ακρίβειας.

Η μέθοδος των Κυβικών Καταστατικών Εξισώσεων για την πρόβλεψη της Ισορροπίας Φάσεων Ατμού-Υγρού για μίγματα σε υψηλές πιέσεις είναι σχετικά απλή, ενώ δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα σε μη πολικά/ελαφρώς πολικά συστήματα. Κυβικές Καταστατικές Εξισώσεις δύο παραμέτρων όπως η Soave-Redlich-Kwong (SRK) ή η Peng-Robinson (PR), δίνουν εκφράσεις για τον συντελεστή τάσης διαφυγής ενός συστατικού i, για δεδομένη πίεση, θερμοκρασία και σύσταση. Για τον αρχικό ορισμό τους, απαιτούνται οι τιμές κρίσιμης θερμοκρασίας και πίεσης και του ακεντρικού παράγοντα του κάθε συστατικού, καθώς και οι συντελεστές αλληλεπίδρασης όλων των πιθανών ζευγών, στο συγκεκριμένο σύστημα.

Ωστόσο η εφαρμογή των Κυβικών Καταστατικών Εξισώσεων σε υψηλές πιέσεις, στην περίπτωση των πολικών μιγμάτων, αντιμετωπίζει δύο βασικά προβλήματα:

- Απλές εκφράσεις, τύπου Soave, για την παράμετρο a των Κυβικών Καταστατικών Εξισώσεων δε προβλέπουν ικανοποιητικά την τάση ατμών, και
- Οι συμβατικοί κανόνες ανάμειξης, τύπου Van Der Waals ενός ρευστού, που εφαρμόζονται με επιτυχία σε χαμηλές πιέσεις και σε υψηλές για μη πολικά/ελαφρώς πολικά μίγματα, δεν επαρκούν για την ορθή πρόβλεψη της συμπεριφοράς των πολικών μιγμάτων.

Το πρώτο πρόβλημα μπορεί να επιλυθεί με τη χρήση πιο ανεπτυγμένων εκφράσεων για το a, όπως αυτή των Mathias και Copeman [5], η οποία χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής και αναφέρεται εκτενέστερα παρακάτω.

Για την αντιμετώπιση του δεύτερου προβλήματος απαιτούνται προηγμένοι κανόνες ανάμιξης για την περίπτωση των πολικών μιγμάτων. Σε επόμενη ενότητα παρουσιάζονται τα μοντέλα EoS/G^E και το πως η χρήση τους οδήγησε στην αντιμετώπιση των αδυναμιών εφαρμογής των Κυβικών Καταστατικών Εξισώσεων σε πολικά μίγματα, συνδυάζοντάς τις επιτυχώς με μοντέλα πρόβλεψης συντελεστή ενεργότητας, μέσω Προηγμένων Κανόνων Ανάμιξης.

2.2 Μοντέλα υπολογισμού συντελεστή ενεργότητας

Η σημασία της ορθής γνώσης της Ισορροπίας Φάσεων, σε εφαρμογές της χημικής και πετρελαϊκής βιομηχανίας, επισημάνθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο. Με τις υπάρχουσες και ολοένα αυξανόμενες ανάγκες της βιομηχανίας, ο περισσότερο αξιόπιστος δρόμος της διεξαγωγής πειραμάτων Ισορροπίας Φάσεων Ατμού-Υγρού για κάθε απαιτούμενη εφαρμογή κρίνεται ασύμφορος από άποψη κόστους και χρόνου. Αυτή η ανάγκη οδήγησε στην ανάπτυξη μοντέλων πρόβλεψης της ισορροπίας φάσεων, τα οποία να μην απαιτούν την ύπαρξη πειραματικών δεδομένων για την εφαρμογή τους.

Για την εφαρμογή της εξίσωσης (2.1.4), η οποία αποτελεί την αναλυτική έκφραση της Ισορροπίας Φάσεων Ατμού-Υγρού, είναι απαραίτητη η γνώση των συντελεστών ενεργότητας των συστατικών ενός συστήματος. Αυτό, διότι οι συντελεστές ενεργότητας αποτελούν το μέτρο των αποκλίσεων ενός συστήματος από την ιδανικότητα, δηλαδή από το νόμο του Raoult. Ωστόσο, δεν είναι πάντοτε εφικτό να προσδιοριστούν πειραματικά. Μοντέλα πρόβλεψης του συντελεστή ενεργότητας, όπως η UNIFAC και τα μοντέλα COSMO, προσδιορίζουν τις αποκλίσεις ενός μίγματος από το νόμο του Raoult με βάση την περίσσεια ελεύθερη ενέργεια Gibbs, G^E. Γι' αυτό το λόγο είναι γνωστά στη βιβλιογραφία και ως μοντέλα G^E. Τα μοντέλα αυτά ενδιαφέρουν ιδιαίτερα τη χημική και πετρελαϊκή βιομηχανία, καθώς προσφέρουν τις πληροφορίες που απαιτούνται για τον προκαταρκτικό σχεδιασμό διεργασιών, παρακάμπτοντας την ανάγκη για λήψη μεγάλου όγκου πειραματικών δεδομένων.

2.2.1. Το μοντέλο πρόβλεψης UNIFAC

Το μοντέλο πρόβλεψης συντελεστή ενεργότητας UNIFAC (UNIQUAC Functional-group Activity Coefficients) προτάθηκε από τους Fredenslund et al. [6] το 1975 και αποτελεί επέκταση της εξίσωσης UNIQUAC [7]. Βασίζεται στη μέθοδο της συνεισφοράς ομάδων, βασική θεώρηση της οποίας είναι ότι η αθροιστική συνεισφορά των επιμέρους χαρακτηριστικών ομάδων των μορίων καθορίζει τις ιδιότητες ενός ρευστού.

Το μοντέλο UNIFAC των Fredenslund et al. [6] χρησιμοποιεί την ίδια έκφραση για τους συντελεστές ενεργότητας ενός πολυσυστατικού μίγματος, όπως την πρότειναν οι Abrams και Prausnitz (1975) [7] για την εξίσωση UNIQUAC:

$$ln(\gamma_i) = ln(\gamma_i^C) + ln(\gamma_i^R) \qquad \textbf{(2.2.1)}$$

Οι όροι γ_i^C και γ_i^R αποτελούν το συνδυαστικό (Combinatorial) και το υπολειμματικό (Residual) τμήμα αντίστοιχα. Ο συνδυαστικός όρος, λαμβάνει υπόψη τις διαφορές στο σχήμα και το μέγεθος των μορίων, ενώ ο υπολειμματικός όρος τις διαφορές της ενέργειας αλληλεπίδρασης ανάμεσα στα μόρια του μίγματος. Να σημειωθεί ότι ο συνδυαστικός όρος αποτελείται ένα άθροισμα δύο συνεισφορών, ενός όρου Staverman-Guggenheim κι ενός όρου Flory-Huggins [8]. Οι αναλυτικές εκφράσεις των όρων γ_i^C και γ_i^R δίνονται από τις σχέσεις (2.2.2) και (2.2.3) αντίστοιχα:

$$\ln(\gamma_i^C) = ln\left(\frac{\Phi_i}{x_i}\right) + 1 - \frac{\Phi_i}{x_i} - \frac{z}{2} q_i \left[ln\left(\frac{\Phi_i}{\Theta_i}\right) + 1 - \frac{\Phi_i}{\Theta_i}\right] \quad \textbf{(2.2.2)}$$

$$ln(\gamma_i^R) = \sum_k v_k^{(i)} \left[ln(\Gamma_k) - ln\left(\Gamma_k^{(i)}\right)\right] \quad \textbf{(2.2.3)}$$

με

$$\Theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j (q_j\, x_j)} \quad \textbf{(2.2.4)}$$

$$\Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j (r_j\, x_j)} \quad \textbf{(2.2.5)}$$

όπου

- Θ_i και Φ_i είναι τα κλάσματα επιφάνειας και όγκου αντίστοιχα,
- z=10, ο αριθμός σύνταξης για το μοντέλο UNIFAC,
- $v_k^{(i)}$ ο αριθμός των χαρακτηριστικών ομάδων τύπου k στο μόριο i,
- Γ_k ο εναπομένων συντελεστής ενεργότητας της ομάδας k,
- $\Gamma_k^{(i)}$ ο εναπομένων συντελεστής ενεργότητας της ομάδας k σε ένα διάλυμα αναφοράς που απαρτίζεται μόνο από μόρια i,
- q_i ιδιότητα επιφάνειας καθαρού συστατικού, με $q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k$, όπου Q_k παράμετρος επιφάνειας, και
- r_i ιδιότητα όγκου καθαρού συστατικού, με $r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k$, όπου R_k παράμετρος όγκου.

Οι παράμετροι Q_k και R_k υπολογίζονται σύμφωνα με τη μέθοδο Bondi [9].

Το τμήμα $ln\left(\frac{\Phi_i'}{x_i}\right) + 1 - \frac{\Phi_i'}{x_i}$ αποτυπώνει τις αποκλίσεις εντροπικής προέλευσης, ή αλλιώς αποκλίσεις Flory-Huggins, ενώ το τμήμα $-q_i \frac{z}{2}\left(ln\frac{\Phi_i}{\Theta_i} + 1 - \frac{\Phi_i}{\Theta_i}\right)$ τις αποκλίσεις λόγω διαφορών στο σχήμα και το μέγεθος των μορίων, ή αποκλίσεις Staverman-Guggenheim. Αυτό είναι κοινός τόπος για όλα τα μοντέλα που αναφέρονται στην παρούσα διπλωματική.

Ο εναπομένων συντελεστής ενεργότητας της ομάδας k, Γ_k, καθώς και ο όρος $\Gamma_k^{(i)}$, προσδιορίζεται από την παρακάτω σχέση, η οποία θυμίζει την έκφραση υπολογισμού του υπολειμματικού όρου της εξίσωσης UNIQUAC:

$$ln(\Gamma_k) = Q_k \left[1 - ln\left(\sum_m \Theta_m \Psi_{mk}\right) - \sum_m \frac{\Theta_m \Psi_{km}}{\sum_n (\Theta_n \Psi_{nm})}\right] \quad \textbf{(2.2.6)}$$

Το Θ_m είναι το κλάσμα επιφάνειας της ομάδας m και υπολογίζεται όπως στην εξίσωση (2.2.4):

$$\Theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n (Q_n X_n)} \quad \textbf{(2.2.7)}$$

όπου X_m το γραμμομοριακό κλάσμα της υγρής φάσης της ομάδας m στο σύστημα.

Η παράμετρος αλληλεπίδρασης μεταξύ των ομάδων m και n, Ψ_{mn}, υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση:

$$\Psi_{mn} = exp\left(\frac{-a_{mn}}{T}\right) \quad \textbf{(2.2.8)}$$

Ένα από τα πλεονεκτήματα του μοντέλου UNIFAC είναι πως με τη χρήση ενός σχετικά μικρού αριθμού διαφορετικών ομάδων μπορεί να χτιστεί η πλειοψηφία των ενώσεων που συναντώνται στις περισσότερες και σημαντικότερες εφαρμογές τις βιομηχανίας. Βέβαια, αντιμετωπίζει κάποιες αδυναμίες σε συγκεκριμένες εφαρμογές. Για πολύπλοκα μόρια για τα οποία δεν υπάρχουν πειραματικά δεδομένα Ισορροπίας Φάσεων Ατμού-Υγρού, το μοντέλο δε μπορεί να εφαρμοστεί. Αυτό συμβαίνει διότι δεν υπάρχουν παράμετροι για όλες τις χαρακτηριστικές ομάδες, λόγω έλλειψης πειραματικών δεδομένων για τον υπολογισμό τους. Επίσης, λόγω της φύσης της μεθόδου της συνεισφοράς ομάδων, το μοντέλο UNIFAC δεν παρέχει πληροφορίες για τις στερεοχημικές διαφορές μεταξύ ισομερών ενώσεων, επομένως δε μπορεί να παρέχει αξιόπιστες πληροφορίες για την Ισορροπία Φάσεων σε τέτοιου είδους διεργασίες. Τέλος, οι εφαρμογές του μοντέλου περιορίζονται σε πιέσεις έως και τα 15 bar και σε θερμοκρασίες έως 393K. Η UNIFAC, όπως και κάθε μοντέλο πρόρρησης συντελεστή ενεργότητας, δε μπορεί να περιγράψει από μόνη της την ισορροπία φάσεων σε υψηλές πιέσεις. Το πως μπορεί να αξιοποιηθεί σε υψηλές πιέσεις αναπτύσσεται σε επόμενη ενότητα.

Οι Fredenslund et al. [6] έθεσαν τα θεμέλια με την ανάπτυξη του αρχικού μοντέλου UNIFAC, το 1975, με την πρωτοποριακή ιδέα των χαρακτηριστικών ομάδων να δίνει ένα σημαντικό πλεονέκτημα σε πολλούς υπολογισμούς πρόρρησης, σε σχέση με άλλα μοντέλα. Έκτοτε, το αρχικό μοντέλο έχει υποστεί ορισμένες τροποποιήσεις, οι οποίες στόχευσαν στη βελτίωση της πρόβλεψης της Ισορροπίας Ατμού-Υγρού και όχι μόνο.

Οι Hansen et al. [10] πρότειναν την επέκταση του αρχικού μοντέλου, χρησιμοποιώντας μια εκτεταμένη βάση δεδομένων Ισορροπίας Φάσεων Ατμού-Υγρού για τον υπολογισμό των παραμέτρων αλληλεπίδρασης a_{mn}, οι οποίες, από την εξίσωση (2.2.8), δίνουν τις χαρακτηριστικές παραμέτρους αλληλεπίδρασης, Ψ_{mn}, του μοντέλου UNIFAC. Η τροποποίηση των Hansen et al. [10] αποτελεί μέχρι και σήμερα τη πιο σημαντική επέκταση του UNIFAC και είναι εκείνη που χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής.

Οι Larsen et al. [11] πρότειναν κάποιες τροποποιήσεις στο συνδυαστικό όρο, καθώς και στην έκφραση της παραμέτρου αλληλεπίδρασης, Ψ_{mn}. Η τροποποίηση αυτή είναι γνωστή στη βιβλιογραφία ως μοντέλο UNIFAC-Lyngby και προτείνει τις εξής αλλαγές:

$$ln(\gamma_i^C) = ln\left(\frac{\Phi_i'}{x_i}\right) + 1 - \frac{\Phi_i'}{x_i} \quad \textbf{(2.2.11)}$$

όπου

$$\Phi_i' = \frac{r_i^{2/3} x_i}{\sum_j (r_j^{2/3}\, x_j)} \quad \textbf{(2.2.12)}$$

και

$$\Psi_{mn} = exp\left[\frac{-a_{mn} + b_{mn}(T - 273.15) + c_{mn}\left(T \cdot ln\frac{273.15}{T} + T - 273.15\right)}{T}\right] \quad \textbf{(2.2.13)}$$

Το τροποποιημένο μοντέλο UNIFAC-Dortmund που αναπτύχθηκε από τους Gmehling et al.[12] προτείνει τις εξής αλλαγές:

$$ln(\gamma_i^C) = ln\left(\frac{\Phi_i'}{x_i}\right) + 1 - \frac{\Phi_i'}{x_i} - q_i\frac{z}{2}\left(ln\frac{\Phi_i}{\Theta_i} + 1 - \frac{\Phi_i}{\Theta_i}\right) \quad \textbf{(2.2.14)}$$

$$\Phi_i' = \frac{r_i^{3/4} x_i}{\sum_j (r_j^{3/4}\, x_j)} \quad \textbf{(2.2.15)}$$

$$\Psi_{mn} = exp\left[\frac{-a_{mn} + b_{mn}T + c_{mn}T^2}{T}\right] \quad \textbf{(2.2.16)}$$

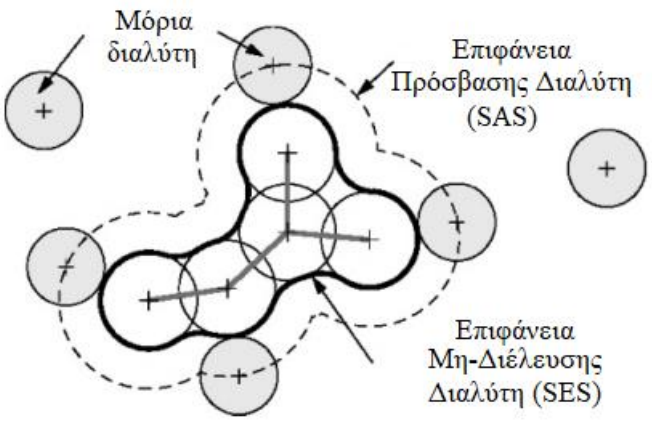
Η τροποποίηση των Gmehling et al. [12] διαφέρει επιπλέον από το αρχικό μοντέλο καθώς και από τις τροποποιήσεις των Hansen [10] και Larsen [11] στο γεγονός ότι δε χρησιμοποιεί τις παραμέτρους επιφάνειας και όγκου Van Der Waals όπως αυτές προκύπτουν από τη μέθοδο Bondi. Οι παράμετροι επιφάνειας και όγκου προκύπτουν από ταυτόχρονη προσαρμογή με τις παραμέτρους αλληλεπίδρασης του υπολειμματικού μέρους σε πειραματικά δεδομένα ενθαλπιών ανάμιξης (h^E), Ισορροπίας Φάσεων Ατμού-Υγρού, Υγρού-Υγρού, Στερεού-Υγρού και συντελεστών ενεργότητας σε άπειρη αραίωση (γ^∞) [12].

2.2.2. Μοντέλα συνεχούς επιδιαλύτωσης: Η προσέγγιση COSMO και το μοντέλο COSMO-SAC.

Όπως προαναφέρθηκε, το μοντέλο UNIFAC στηρίζεται στη μέθοδο της συνεισφοράς ομάδων. Με μια βάση δεδομένων παραμέτρων αλληλεπίδρασης των χαρακτηριστικών ομάδων, όπως αυτή που αναπτύχθηκε το 1991 από τον Hansen [10], δύναται να σχηματιστεί ένας σημαντικός αριθμός των ενώσεων μεγάλου βιομηχανικού ενδιαφέροντος. Κάτι τέτοιο, ωστόσο, αφήνει ακάλυπτες αρκετές εφαρμογές με ενδεχομένως πολύπλοκα συστατικά, για τα οποία δεν υπάρχουν (ακόμη) παράμετροι

αλληλεπίδρασης, ή με ισομερή, τα οποία η μέθοδος συνεισφοράς ομάδων δε διακριτοποιεί. Αυτό σημαίνει ότι μοντέλα όπως η UNIFAC δε μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την πρόρρηση της ισορροπίας φάσεων τους. Μια εναλλακτική πρόταση στα μοντέλα συνεισφοράς ομάδων, η οποία καλύπτει περιπτώσεις τέτοιων συστημάτων, είναι τα μοντέλα τύπου COSMO (COSMO-RS, COSMO-SAC) τα οποία αποτελούν μοντέλα συντελεστή ενεργότητας που ενσωματώνουν θεωρίες κβαντομηχανικής και στατιστικής θερμοδυναμικής.

Τα μοντέλα τύπου COSMO βασίζονται στη θεωρία των μοντέλων συνεχούς επιδιαλύτωσης (Continuum Solvation Models, ή CSMs). Η φιλοσοφία των μοντέλων συνεχούς επιδιαλύτωσης στηρίζεται στην ιδέα της «κοιλότητας» (cavity) [13]. Σύμφωνα με αυτήν, ένα μόριο διαλυμένης ουσίας τοποθετείται σε μια κοιλότητα μέσω ενός συνεχούς γραμμικού, ισοτροπικού, διηλεκτρικού μέσου, το οποίο προσομοιάζει το διαλύτη, εντός των ορίων της κοιλότητας. Μια κοιλότητα μπορεί να έχει πολλά μεγέθη και σχήματα. Οι κοιλότητες περιβάλλονται από τα μόρια ενός διαλύτη, ο οποίος θεωρείται ένα συνεχές μέσο, συγκεκριμένης διηλεκτρικής σταθεράς. Ένα παράδειγμα γεωμετρίας μιας κοιλότητας παρατίθεται στην παρακάτω εικόνα (Εικόνα 1).



Εικόνα 1: Γεωμετρία μιας κοιλότητας (cavity).

Για την απλούστευση της ιδέας, τα μόρια του διαλύτη θεωρούνται σφαίρες Van Der Waals. Με βάση τις συντεταγμένες και τους ατομικούς αριθμούς των ατόμων ενός μορίου διαλυμένης ουσίας, ορίζονται οι ελάχιστες ατομικές αποστάσεις, R_x, είτε με τη μέθοδο Bondi είτε με τη μέθοδο Van Der Waals, με δεδομένες τις ατομικές ακτίνες. Ενώνοντας κατάλληλα τα εξωτερικά τμήματα αυτών των σφαιρών, δημιουργείται το περίβλημα του μορίου, το οποίο δε μπορεί να «παραβιαστεί» από μόρια διαλύτη. Αυτή η περιοχή ονομάζεται Επιφάνεια Μη-Διέλευσης Διαλύτη (Solvent-Excluding Surface, SES). Τα όρια της κοιλότητας, δηλαδή τα όρια που περικλείουν το διηλεκτρικό μέσο, επιτρέπουν την εν μέρει διέλευση των μορίων διαλύτη, για την αλληλεπίδρασή τους με το μόριο της διαλυμένης ουσίας. Αυτή η περιοχή, η οποία αποτελεί και το πέρας της κοιλότητας ονομάζεται Επιφάνεια Πρόσβασης Διαλύτη (Solvent-Accessible Surface, SAS). Σε αυτή την περιοχή επιτρέπεται να εισέλθουν τα μόρια του διαλύτη σε ποσοστό τέτοιο, ώστε να έρχονται σε επαφή με την επιφάνεια SES μα ποτέ ο πυρήνας τους να μη περνάει τα όρια της SAS. Αυτό σημαίνει ότι ο πυρήνας των μορίων του διαλύτη

παραμένει εκτός κοιλότητας. Τέλος, για την εύρεση του συνολικού φορτίου πόλωσης, η κοιλότητα διαιρείται σε m το πλήθος τμήματα, όπου το κάθε τμήμα i, έχει φορτίο πόλωσης qi.

Η ακριβής αναλυτική και μαθηματική περιγραφή της κοιλότητας βασίζεται σε έννοιες και υπολογισμούς κβαντικής μηχανικής. Πιο συγκεκριμένα, αναλύεται η Χαμιλτονιανή (τελεστής Hamilton) ενός συστήματος, για την επίλυση μιας σχετικής εξίσωσης Schrödinger. Η περιγραφή αυτή ανάγεται σε όρους πυκνότητας φορτίου και είναι η ακόλουθη:

$$\rho_{M,tot} = \rho_{M,e} + \rho_{M,n} \tag{2.2.17}$$

όπου $\rho_{M,e}$ η πυκνότητα φορτίου των ηλεκτρονίων και $\rho_{M,n}$ η πυκνότητα φορτίου του πυρήνα του ατόμου ενός μορίου διαλυμένης ουσίας. Βάσει της κβαντομηχανικής προσέγγισης δύναται να προσδιοριστεί η ηλεκτροστατική συμπεριφορά του διαλύτη. Η κατασκευή τέτοιων κοιλοτήτων σε περιβάλλον υπολογιστή πραγματοποιείται από τον αλγόριθμο GEPOL [14].

Το μοντέλο COSMO (Conductor-like Screening Model) βασίζεται στην προσέγγιση των μοντέλων συνεχούς επιδιαλύτωσης. Αναπτύχθηκε το 1993 από τους Klamt και Schuurmann [15] και βασίζεται στη θεώρηση πως το διηλεκτρικό μέσο είναι ένας αγωγός άπειρης διηλεκτρικής σταθεράς και άπειρης διαπερατότητας. Οπότε ισχυρά διηλεκτρικά μέσα με πολύ μεγάλες τιμές διηλεκτρικής σταθεράς, όπως το νερό ($\epsilon_{\nu\epsilon\rho o\acute{\upsilon}} = 80$), περιγράφονται αρκετά ικανοποιητικά. Κατά την προσέγγιση COSMO[16] δημιουργείται μια κοιλότητα, θέτοντας ως όρια την απόσταση που αντιστοιχεί στην αυξημένη κατά 20% ελάχιστη ατομική απόσταση ($R=1.2R_x$). Το φορτίο πόλωσης ενός τμήματος i της κοιλότητας υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση:

$$q_i = s_i \sigma_i \tag{2.2.18}$$

όπου s_i η επιφάνεια και σ_i η πυκνότητα φορτίου του τμήματος i.

Στη συνέχεια υπολογίζονται τα ιδανικώς επαγόμενα φορτία πόλωσης, q_i^* κάθε τμήματος i της κοιλότητας. Για τον υπολογισμό απαιτείται μια οριακή συνθήκη. Το μοντέλο COSMO πραγματοποιεί τη θεώρηση πως το συνολικό δυναμικό του αγωγού/διηλεκτρικού μέσου ισούται με το μηδέν:

$$\begin{gathered} \Phi_{tot} = \Phi^X + \Phi(q^*) = 0 \ \rightarrow \\ \Phi^X + A \cdot q^* = 0 \end{gathered} \tag{2.2.19}$$

όπου

- Φ_{tot} το συνολικό δυναμικό της επιφάνειας της κοιλότητας,
- Φ^X το ηλεκτροστατικό δυναμικό που παράγεται στα m το πλήθος τμήματα της κοιλότητας, λόγω της ύπαρξης διαλυμένης ουσίας, X, και

- $A = A_{ij} = \frac{1}{\|t_i - t_j\|}$, ο πίνακας αλληλεπιδράσεων Coulomb, με t_i και t_j τα κέντρα δύο τμημάτων της κοιλότητας.

Έπειτα ορίζεται ο συντελεστής κλιμάκωσης, f(ϵ):

$$f(\epsilon) = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + \kappa} \tag{2.2.20}$$

όπου ϵ η διηλεκτρική σταθερά και κ παράμετρος που εξαρτάται από το σχήμα της κοιλότητας και την κατανομή των φορτίων εντός αυτής. Για την προσέγγιση COSMO θεωρείται πως κ=0.5. Έτσι, μέσω του συντελεστή κλιμάκωσης δύνανται να υπολογιστούν τα φορτία πόλωσης, γνωρίζοντας τα ιδανικώς επαγόμενα φορτία, q^*:

$$q = f(\epsilon) \cdot q^* \tag{2.2.21}$$

Στους κβαντοχημικούς υπολογισμούς του COSMO ως αρχική συνθήκη των φορτίων πόλωσης λαμβάνονται τα ιδανικώς επαγόμενα φορτία, q^*. Αυτό είναι το πρώτο βήμα μιας επαναληπτικής διαδικασίας. Έπειτα από την πραγματοποίηση των υπολογισμών που οδηγούν στην εξίσωση (2.2.21), η διαδικασία των κβαντομηχανικών υπολογισμών επαναλαμβάνεται για $q = f(\epsilon) \cdot q^*$, έως ότου να συγκλίνει ο αλγόριθμος.

Το επόμενο βήμα αφορά τον υπολογισμό της ενέργειας αλληλεπίδρασης διαλυμένης ουσίας, X, και του μέσου:

$$\begin{gathered} E_S^X = \Phi^X \cdot q^* \rightarrow \\ E_S^X = -f(\epsilon)\Phi^X \cdot A^{-1} \cdot \Phi^X \end{gathered} \tag{2.2.22}$$

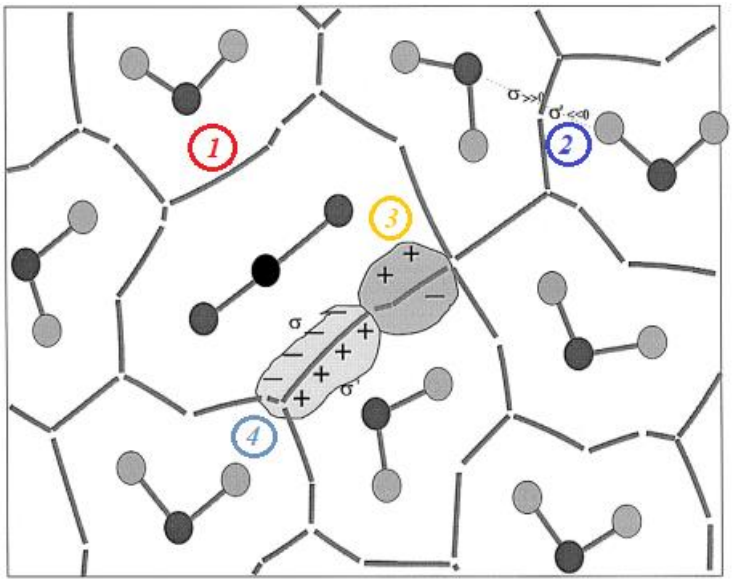
Η ενέργεια αλληλεπίδρασης E_S^X αποτελεί μέτρο της πολικότητας των μορίων. Μέσω της E_S^X δύναται να υπολογιστεί η μεταβολή της περίσσειας ενέργειας Gibbs:

$$\Delta G_S^X = \frac{1}{2} E_S^X \tag{2.2.23}$$

Το μοντέλο COSMO αποτέλεσε τη βάση για την ανάπτυξη μοντέλων υπολογισμού συντελεστή ενεργότητας. Ένα από τα μοντέλα αυτά είναι το COSMO-RS [16]. Το COSMO-RS αξιοποιώντας την κατάσταση αναφοράς που λαμβάνεται με το μοντέλο COSMO, επιδιώκει να προσεγγίσει περισσότερο τις πραγματικές συνθήκες αλληλεπίδρασης των μορίων και του περιβάλλοντός τους, με τη χρήση στατιστικής θερμοδυναμικής.

Πιο συγκεκριμένα, το COSMO-RS πραγματοποιεί τη θεώρηση της συμπυκνωμένης υγρής φάσης. Αυτό σημαίνει πως τα μόρια συμπιέζονται αρκετά και αναπτύσσουν ισχυρές διαμοριακές αλληλεπιδράσεις ηλεκτροστατικής φύσεως, διασποράς και δεσμών υδρογόνου. Κατά τη συμπύκνωση των μορίων, θεωρείται πως υπάρχει ένα λεπτό φιλμ υπεραγωγού, άπειρης διηλεκτρικής σταθεράς, το οποίο διασφαλίζει ότι τα μόρια πολώνονται με ιδανικό τρόπο και ότι η συνολική ενέργεια του συστήματος παραμένει αμετάβλητη. Προκείμενου να επιτευχθεί η αρτιότερη πυκνότητα του

συστήματος ενδεχομένως να παρατηρηθούν κάποιες μεταβολές στα τμήματα της κοιλότητας. Ωστόσο, οι ανισοκατανομές ενέργειας που προκαλούνται λόγω των μεταβολών αυτών δεν επηρεάζουν τη συνολική ενέργεια [16]. Με την επίτευξη της κατάλληλης πυκνότητας, το φιλμ «αφαιρείται», προκειμένου να προσεγγιστούν οι πραγματικές συνθήκες. Κατ' ουσία, το «φιλμ υπεραγωγού» δεν είναι τίποτε άλλο από ένα ιδεατό κατασκεύασμα προκειμένου να γίνει μια πιο εύκολη μετάβαση των υπολογισμών σε μη ιδανικές συνθήκες [16]. Ένα παράδειγμα των αλληλεπιδράσεων που λαμβάνουν χώρα σε μια κοιλότητα παρουσιάζεται στην παρακάτω εικόνα:



Εικόνα 2: Σχηματική απεικόνιση μοριακών κοιλοτήτων και αλληλεπιδράσεων. 1. Φιλμ, 2. Αλληλεπίδραση δεσμού υδρογόνου, 3. Ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση, 4. Ιδανική Επαφή.

Σύμφωνα με την προσέγγιση COSMO, ένα υγρό θεωρείται πως αποτελεί μια συστάδα μορίων, με ιδανικώς επαγόμενα φορτία στην επιφάνεια τους, έτσι ώστε κάθε επιφάνεια να έχει άμεση επαφή με μια άλλη. Βασιζόμενο σε αυτούς τους υπολογισμούς, το μοντέλο COSMO-RS εισάγει την ιδέα των σ-profiles. Τα σ-profiles είναι συναρτήσεις κατανομής που περιγράφουν την πιθανότητα ένα τμήμα της επιφάνειας της κοιλότητας να έχει πυκνότητα φορτίου μεταξύ σ και σ+dσ [16]. Μέσω αυτών παρέχονται χρήσιμες πληροφορίες για την πολικότητα και την ικανότητα των συστατικών να αναπτύσσουν δεσμούς υδρογόνου. Ειδικότερα, η ικανότητα ενός μορίου να σχηματίσει δεσμούς υδρογόνου εξαρτάται από την πιθανότητα να υπάρχει επιφάνεια με πυκνότητα φορτίου, σ, τέτοια, ώστε να υπερβαίνει κατ' απόλυτη τιμή ένα καθορισμένο όριο σ_{HB}. Επίσης, μέσω των σ-profiles και με χρήση στατιστικής θερμοδυναμικής, προσδιορίζεται το χημικό δυναμικό ενός τμήματος επιφάνειας, με πυκνότητα φορτίου σ, εντός ενός διαλύτη S, $\mu_S(\sigma)$. Αυτός ο όρος είναι γνωστός και ως σ-potential. Μέσω του σ-potential προσδιορίζεται το χημικό δυναμικό ενός συστατικού i, σε διαλύτη S και χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του συντελεστή ενεργότητας.

Παρότι βελτιωμένο, το COSMO-RS παρουσιάζει, στα αποτελέσματά του, κάποια προβλήματα στη σύγκλιση του χημικού δυναμικού σε οριακές συνθήκες, ενώ έχει αναφερθεί βιβλιογραφικά πως η εξίσωση που διέπει τον υπολογισμό συντελεστή

ενεργότητας δεν είναι θερμοδυναμικά συνεπής καθώς δεν επαληθεύει την εξίσωση Gibbs-Duhem [17]. Ως αποτέλεσμα έχει προκύψει η ανάγκη βελτίωσής του. Σε αυτές τις αδυναμίες στόχευσαν οι Lin και Sandler (2002) [17] για την ανάπτυξη ενός πιο βελτιωμένου μοντέλου, του COSMO-SAC (Conductor-like Screening Model - Segment Activity Coefficient).

Η προσέγγιση του COSMO-SAC ακολουθεί μια διαδικασία δύο σταδίων. Σε πρώτη φάση η διαλυμένη ουσία εισάγεται σε κοιλότητα που περιέχει ένα ιδανικό διηλεκτρικό μέσο ως αγωγό όπου τα μόριά της δεν αναπτύσσουν ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις και η μόνη υπολογίσιμη ενέργεια είναι εκείνη του σχηματισμού της κοιλότητας ($\Delta G^{*,Cav}$).

Έπειτα, το ιδανικό διηλεκτρικό μέσο υποκαθίσταται από πραγματικό διαλύτη, γεγονός που επαναφέρει τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων της διαλυμένης ουσίας και του μέσου. Οι αλληλεπιδράσεις αντιμετωπίζονται ως αλληλεπιδράσεις μεταξύ ζευγών τμημάτων (i-i και i-j). Αυτό σημαίνει ότι η επιφάνεια διακριτοποιείται σε n το πλήθος τμήματα, καθένα από τα οποία αλληλεπιδρά με τα τμήματα του ίδιου ή ενός διαφορετικού μορίου. Αυτή η ενεργειακή συνεισφορά στην περίσσεια ενέργεια Gibbs συμβολίζεται ως $\Delta G^{*,Chg}$ (Charging-free Energy).

Για την εύρεση του συντελεστή ενεργότητας ακολουθείται όμοια συνθήκη με αυτή των προαναφερθέντων μοντέλων πρόρρησης: ο νεπέριος λογάριθμος του συντελεστή ενεργότητας ισούται με το άθροισμα δυο συνεισφορών, ενός συνδυαστικού μέρους, το οποίο λαμβάνει υπόψη τις διαφορές στο σχήμα και το μέγεθος (και στην ουσία υπολογίζει τη $\Delta G^{*,Cav}$), και ενός υπολειμματικού μέρους, το οποίο εξετάζει τις ενεργειακές διαφορές κατά την αλληλεπίδραση των μορίων.

$$\ln(\gamma_{iS}) = \ln\left(\gamma_{iS}^{S-G}\right) - \frac{\Delta G_{iS}^{*Chg} - \Delta G_{ii}^{*Chg}}{RT} \qquad \textbf{(2.2.24)}$$

Ο όρος $ln\left(\gamma_{iS}^{S-G}\right)$ είναι ο συνδυαστικός όρος ή όρος Staverman-Guggenheim και υπολογίζεται από τη σχέση (2.2.2) με z=10, ενώ τα r και q λαμβάνονται κανονικοποιημένα από τον υπολογισμό COSMO, μέσω του κανονικού όγκου (66.69 $Å^3$) και της κανονικής επιφάνειας (79.53 $Å^2$). Σε ότι αφορά την ενέργεια $\Delta G^{*,Chg}$, ισχύει ότι:

$$\Delta G^{*,Chg} = \Delta G^{*,IS} + \Delta G^{*,Res} \qquad \textbf{(2.2.25)}$$

όπου $\Delta G^{*,IS}$ η ενέργεια ιδανικής διαλυτοποίησης (Ideal Solubility energy) και $\Delta G^{*,Res}$ η ενέργεια αποκατάστασης διαλύτη (Restoration energy). Η ενέργεια ιδανικής διαλυτοποίησης περιγράφεται από τους κβαντομηχανικούς υπολογισμούς της προσέγγισης COSMO, με μόνο δεδομένο τις ατομικές ακτίνες των ατόμων. Για ένα συστατικό i, γίνεται η παραδοχή ότι η ενέργεια ιδανικής διαλυτοποίησής του, $\Delta G^{*,IS}$, παραμένει ίδια, είτε στην περίπτωση που αυτό είναι καθαρό, είτε στην περίπτωση που βρίσκεται διαλυμένο σε διαλύτη, S. Έτσι, η (2.2.24) μπορεί να γραφτεί ως εξής:

$$\ln(\gamma_{iS}) = \ln\left(\gamma_{iS}^{S-G}\right) - \frac{\Delta G_{iS}^{*Res} - \Delta G_{ii}^{*Res}}{RT} \quad \textbf{(2.2.26)}$$

Για την έκφραση του υπολειμματικού μέρους του συντελεστή ενεργότητας οι Lin και Sandler (2002)[17] πρότειναν την εξής μεθοδολογία. Η συνολική ενέργεια του συστήματος δίνεται από τη σχέση:

$$E_{tot} = \sum_i \left(E_i^{COSMO} + E_i^{disp}\right) + \sum_{m,n} E_{pair}(\sigma_m, \sigma_n) \quad \textbf{(2.2.27)}$$

όπου

- E_i^{COSMO} η ενέργεια των υπολογισμών COSMO,
- $E_i^{disp} = \zeta A_i$ η ενέργεια λόγω δυνάμεων διασποράς, με ζ σταθερά και A_i την επιφάνεια του μορίου i, και
- $E_{pair}(\sigma_m, \sigma_n)$ η ενέργεια των συμπληρωματικών τμημάτων m και n, με πυκνότητες φορτίου σ_m και σ_n, αντίστοιχα.

Η ενέργεια $E_{pair}(\sigma_m, \sigma_n)$ υπολογίζεται ως εξής:

$$E_{pair}(\sigma_m, \sigma_n) = 0.5\alpha'(\sigma_m + \sigma_n)^2 + c_{hb} max\left[0, \sigma_{acceptor} - \sigma_{hb}\right] min[0, \sigma_{donor} + \sigma_{hb}] + c_{ne}(\sigma_m, \sigma_n) \quad \textbf{(2.2.28)}$$

όπου

- $0.5\alpha'(\sigma_m + \sigma_n)^2$ η ενέργεια ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων (Misfit Energy),
- $\alpha' = \frac{0.64 \cdot 0.3 \cdot \alpha_{eff}^{3/2}}{2.395 \cdot 10^{-4}}$ σταθερά, και α_{eff} το εμβαδό της επιφάνειας επαφής δύο γειτονικών μορίων, τέτοιο, ώστε η υγρή φάση να διατηρείται συνεκτική,
- $c_{hb} max\left[0, \sigma_{acceptor} - \sigma_{hb}\right] min[0, \sigma_{donor} + \sigma_{hb}]$, η ενέργεια λόγω ανάπτυξης δεσμών υδρογόνου μεταξύ m και n, με c_{hb} η σταθερά σχηματισμού δεσμών υδρογόνου, $\sigma_{hb} = 0.0084\, {}^{e}/_{\text{Å}^2}$ η ελάχιστη πυκνότητα φορτίου για σχηματισμό δεσμών υδρογόνου, $\sigma_{acceptor} = max[\sigma_m, \sigma_n]$ η πυκνότητα φορτίου του δέκτη δεσμού υδρογόνου, και $\sigma_{donor} = min[\sigma_m, \sigma_n]$ η πυκνότητα φορτίου του δότη δεσμού υδρογόνου, και
- $c_{ne}(\sigma_m, \sigma_n)$, η ενέργεια λόγω δυνάμεων διασποράς, η οποία είναι σταθερή.

Η ιδανική πυκνότητα φορτίου κάθε τμήματος δίνεται από τον υπολογισμό COSMO. Για την εφαρμογή στο μοντέλο COSMO-SAC απαιτείται η μετατροπή της μέσα από μια εξίσωση κανονικοποίησης:

$$\sigma_m = \frac{\sum_n \sigma_n^* \frac{\left(r_n \cdot r_{eff}\right)^2}{r_n^2 + r_{eff}^2} exp\left(-3.57 \frac{d_{mn}^2}{r_n^2 + r_{eff}^2}\right)}{\sum_n \frac{\left(r_n \cdot r_{eff}\right)^2}{r_n^2 + r_{eff}^2} exp\left(-3.57 \frac{d_{mn}^2}{r_n^2 + r_{eff}^2}\right)} \quad \textbf{(2.2.29)}$$

όπου σ_n^* η επιφανειακή πυκνότητα του τμήματος n, όπως προσδιορίζεται από το μοντέλο COSMO, d_{mn} η απόσταση μεταξύ των κέντρων δυο τμημάτων m και n, σε Å, $r_{eff} = \left({a_{eff}}/{\pi}\right)^{0.5}$ η τυπική ακτίνα ενός επιφανειακού τμήματος, σε Å. Οι Lin και Sandler (2002) [17] θεώρησαν πως $a_{eff} = 7.5$ Å^2. Συνεπώς, $r_{eff} = 1.54$ Å.

Το χημικό δυναμικό ενός τμήματος του συστήματος, με πυκνότητα φορτίου σ_m, υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\mu(\sigma_m) = kT\left(ln\big(p_S(\sigma_m)\big) - ln\left\{\sum_{\sigma_n} exp\left[\frac{-E_{pair}(\sigma_m, \sigma_n) + \mu_S(\sigma_n)}{kT}\right]\right\}\right) \quad \textbf{(2.2.30)}$$

όπου k, η σταθερά Boltzman και $p_S(\sigma_m)$ η πιθανότητα να βρεθεί ένα τμήμα με πυκνότητα φορτίου ίση με σ_m στο διάλυμα, S, όπως αυτή δίνεται από το σ-profile.

Για τον συντελεστή ενεργότητας, $\Gamma(\sigma_m)$, ενός τμήματος διαλυμένου σε διάλυμα S, με πυκνότητα φορτίου σ_m, ισχύει η παρακάτω έκφραση:

$$\Gamma(\sigma_m) \cdot ln\big(p_s(\sigma_m)\big) = \frac{\mu_s(\sigma_m) - \mu^o(0)}{kT} \quad \textbf{(2.2.31)}$$

όπου $\mu^o(0)$ το χημικό δυναμικό ενός τμήματος, το οποίο βρίσκεται εντός ενός μίγματος που περιέχει ουδέτερα φορτισμένα τμήματα.

Η ενέργεια που απαιτείται για το διαχωρισμό ενός τμήματος (σ_m, σ_n) από ένα ουδέτερο τμήμα συμβολίζεται ως $\Delta W(\sigma_m, \sigma_n)$ και προσδιορίζεται ως εξής:

$$\begin{gathered} \Delta W(\sigma_m, \sigma_n) = E_{pair}(\sigma_m, \sigma_n) - E_{pair}(0,0) \rightarrow \\ \Delta W(\sigma_m, \sigma_n) = 0.5\alpha'(\sigma_m + \sigma_n)^2 + c_{hb} max\big[0, \sigma_{acceptor} - \sigma_{hb}\big] \cdot \\ \cdot min[0, \sigma_{donor} + \sigma_{hb}] \end{gathered} \quad \textbf{(2.2.32)}$$

Με συνδυασμό των (2.2.29), (2.2.30) και λαμβάνοντας υπόψη τη (2.2.31) προκύπτει η έκφραση του συντελεστή ενεργότητας για ένα τμήμα διαλυμένο σε διάλυμα S, με πυκνότητα φορτίου σ_m,:

$$\ln\left[\Gamma_S(\sigma_m)\right] = -ln\left\{\sum_{\sigma_n} p_S(\sigma_n)\, \Gamma_S(\sigma_n) exp\left[\frac{-\Delta W(\sigma_m, \sigma_n)}{kT}\right]\right\} \quad \textbf{(2.2.33)}$$

Με όμοιο τρόπο προσδιορίζεται και ο συντελεστής ενεργότητας ενός τμήματος m που βρίσκεται εντός μίγματος που περιέχει μόνο καθαρά συστατικά i:

$$\ln\left[\Gamma_i(\sigma_m)\right] = -ln\left\{\sum_{\sigma_n} p_i(\sigma_n)\,\Gamma_i(\sigma_n) exp\left[\frac{-\Delta W(\sigma_m,\sigma_n)}{kT}\right]\right\} \qquad \textbf{(2.2.34)}$$

Η ελεύθερη ενέργεια αποκατάστασης, $\Delta G_{iS}^{*,Res}$, συνδέεται με τον συντελεστή ενεργότητας μέσω της παρακάτω εξίσωσης:

$$\frac{\Delta G_{iS}^{*,Res}}{RT} = \sum_{\sigma_m} n_i(\sigma_m)\frac{\Delta G_{\sigma_m S}^{*,Res}}{RT} = n_i \sum_{\sigma_m} p_i(\sigma_m)\ln\left[\Gamma_S(\sigma_m)\right] \qquad \textbf{(2.2.35)}$$

όπου $n_i = {}^{A_i}/_{a_{eff}}$ ο αριθμός των τμημάτων του μορίου i με επιφάνεια a_{eff} και A_i η επιφάνεια του μορίου.

Με αυτόν τον τρόπο προκύπτει η τελική έκφραση για το συντελεστή ενεργότητας, η οποία και χρησιμοποιείται στους υπολογισμούς του μοντέλου:

$$\ln(\gamma_{iS}) = \ln\left(\gamma_{iS}^{S-G}\right) + n_i \sum_{\sigma_m} p_i(\sigma_m)\{\ln[\Gamma_S(\sigma_m)] - \ln\left[\Gamma_i(\sigma_m)\right]\} \qquad \textbf{(2.2.36)}$$

Το μοντέλο COSMO-SAC χρησιμοποιεί συνολικά οκτώ παραμέτρους για την παραμετροποίησή του. Οι έξι από αυτές λαμβάνονται από τη δουλειά των Klamt και Eckert (2000) [16] για το μοντέλο COSMO-RS. Συγκεκριμένα, αυτές οι παράμετροι είναι οι ατομικές ακτίνες των ατόμων Υδρογόνου, Άνθρακα, Οξυγόνου, Αζώτου και Χλωρίου καθώς και η παράμετρος σ_{hb} που είναι η οριακή πυκνότητα φορτίου για σχηματισμό δεσμών υδρογόνου. Οι Lin και Sandler (2002) [17] πρόσθεσαν ακόμη δύο παραμέτρους βελτιστοποίησης. Αυτές είναι η ενεργή επιφάνεια επαφής καθορισμένου τμήματος, α_{eff}, και η σταθερά σχηματισμού δεσμών υδρογόνου, c_{hb}. Αυτές οι δύο παράμετροι υπολογίστηκαν με προσαρμογή σε πειραματικά δεδομένα Ισορροπίας Φάσεων Ατμού-Υγρού.

Το μοντέλο COSMO-SAC, όπως και τα υπόλοιπα μοντέλα COSMO, αναπτύχθηκε για να δώσει λύσεις σε συστήματα τα οποία τα μοντέλα συνεισφοράς ομάδων, για τους λόγους που προαναφέρθηκαν, αδυνατούσαν να δώσουν ικανοποιητικά αποτελέσματα. Ωστόσο, όπως θα διαπιστωθεί και στο κεφάλαιο των αποτελεσμάτων, στις περισσότερες εφαρμογές Ισορροπίας Φάσεων Ατμού-Υγρού, μοντέλα όπως το UNIFAC δίνουν καλύτερα έως πολύ καλύτερα αποτελέσματα από τα μοντέλα COSMO. Αυτό συμβαίνει διότι η προσέγγιση COSMO, και κατ' επέκταση το μοντέλο COSMO-SAC, δίνουν απευθείας προβλέψεις για την ισορροπία φάσεων, εν αντιθέσει με το μοντέλο UNIFAC το οποίο απαιτεί προσαρμογή σε πειραματικά δεδομένα για τον υπολογισμό των παραμέτρων αλληλεπίδρασης. Η απευθείας πρόρρηση, ναι μεν εμπεριέχει μικρότερο υπολογιστικό κόστος αλλά, πολλές φορές, είναι περιορισμένης ακρίβειας. Οι Bell et al. (2020) [18] αναφέρουν στη δημοσίευσή τους κάποια βελτιωμένα μοντέλα COSMO-SAC. Το COSMO-SAC-2010, παρέχει μια

τροποποιημένη σχέση για την ενέργεια ΔW καθώς και ειδικές συνθήκες για τη σταθερά c_{hb}. Το COSMO-SAC-dsp στην έκφραση του συντελεστή ενεργότητας, πέρα από τις διαφορές στο σχήμα και το μέγεθος των μορίων και τις δυνάμεις αλληλεπίδρασης, λαμβάνει υπόψη και τις διαφορές λόγω δυνάμεων διασποράς. Ωστόσο, μια πολύ ενδιαφέρουσα προσέγγιση έγινε από το Εργαστήριο Θερμοδυναμικής και Φαινομένων Μεταφοράς της σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π., με το μοντέλο COSMO-SAC (TTPL). Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής, εξετάστηκε η προσαρμογή του εν λόγω μοντέλου σε σύγκριση με τα μοντέλα UNIFAC και COSMO-SAC. Η θεωρία πίσω από τη λειτουργία του, αναλύεται στην υποενότητα που ακολουθεί.

2.2.3. COSMO-SAC (TTPL): Η προσέγγιση του Εργαστηρίου Θερμοδυναμικής και Φαινομένων Μεταφοράς της σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π.

Το Εργαστήριο Θερμοδυναμικής και Φαινομένων Μεταφοράς της σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π. πρότεινε κάποιες μετατροπές επάνω στο αυθεντικό μοντέλο COSMO-SAC, βασιζόμενοι στη δημοσίευση του Soares [19] για τη βελτίωση του συνδυαστικού όρου. Όπως και στο original COSMO-SAC των Lin και Sandler (2002) [17], η επίδραση των δυνάμεων διασποράς θεωρήθηκε αμελητέα. Το υπολειμματικό μέρος και οι σχέσεις των σ-profiles λαμβάνονται από το αυθεντικό μοντέλο COSMO-SAC.

Για τον Combinatorial όρο Staverman-Guggenheim, ισχύει:

$$\ln\left(\gamma_{iS}^{S-G}\right) = ln\left(\frac{\Phi_i'}{x_i}\right) + 1 - \frac{\Phi_i'}{x_i} - \frac{z}{2} q_i \left[ln\left(\frac{\Phi_i}{\theta_i}\right) + 1 - \frac{\Phi_i}{\theta_i}\right] \qquad \textbf{(2.2.37)}$$

Η τροποποίηση του μοντέλου πραγματοποιήθηκε στους όρους Φ_i των εντροπικών αποκλίσεων Flory-Huggins, καθώς και στην παράμετρο θ_i. Οι τροποποιήσεις αυτές πραγματοποιήθηκαν μέσω προσαρμογής σε πειραματικά δεδομένα άπειρης αραίωσης (γ^{∞}). Ο όρος Φ_i, που εμφανίζεται δυο φορές στην επίδραση Flory-Huggins, αντικαθίσταται από τον Φ_i':

$$\Phi_i' = \frac{r_i^{0.637} x_i}{\sum_j r_j^{0.637} x_j} \qquad \textbf{(2.2.38)}$$

Η έκφραση για το θ_i παραμένει η ίδια με την εξίσωση (2.2.4), με τη διαφορά να έγκειται στον όρο $q_i = {A_i}/{q}$, όπου το q λαμβάνει την τιμή 124 Å^2, αντί για 79.53 Å^2 που ίσχυε στο αυθεντικό COSMO-SAC. Το z λαμβάνει την τιμή 10. Έτσι, η εξίσωση (2.2.36) γίνεται:

$$\ln\left(\gamma_{iS}^{S-G}\right) = ln\left(\frac{\Phi_i'}{x_i}\right) + 1 - \frac{\Phi_i'}{x_i} - 5 \cdot q_i \left[ln\left(\frac{\Phi_i}{\theta_i}\right) + 1 - \frac{\Phi_i}{\theta_i}\right] \qquad \textbf{(2.2.39)}$$

Για τους δεσμούς υδρογόνου έγινε η θεώρηση ότι μόνο τμήματα που ανήκουν σε άτομα Οξυγόνου, το Αζώτου και το Φθορίου αποτελούν δέκτες δεσμών υδρογόνου ενώ ως δότες θεωρούνται τα τμήματα ατόμων Υδρογόνου που πραγματοποιούν δεσμούς με

τους παραπάνω δέκτες. Όπως και στο αυθεντικό COSMO-SAC το ελάχιστο όριο πυκνότητας φορτίου σ_{hb} για σχηματισμό δεσμών υδρογόνου διατηρείται στην ίδια τιμή ($0.0084\, {}^{e}/_{\text{Å}^2}$).

Τέλος, για την ενέργεια λόγω σχηματισμού δεσμών υδρογόνου, θεωρήθηκε ότι αυτή εξαρτάται από τη θερμοκρασία, με τη σταθερά της ενέργειας λόγω σχηματισμού δεσμών υδρογόνου να υπολογίζεται ως εξής:

$$c_{hb}(T) = c_{hb} \cdot max\,(0,\ 1 - c_{hb}^{T} + c_{hb}^{T}\,\frac{298.15}{T}) \qquad \textbf{(2.2.40)}$$

όπου c_{hb}^{T} μια παράμετρος που λαμβάνει την τιμή 1.5, κατόπιν προσαρμογής σε πειραματικά δεδομένα.

2.3 Κυβικές Καταστατικές Εξισώσεις και γενικευμένοι κανόνες ανάμιξης

Οι Καταστατικές Εξισώσεις αποτελούν αναλυτικές εκφράσεις που συνδέουν τις ογκομετρικές ιδιότητες των ρευστών. Με άλλα λόγια, μια τέτοια έκφραση χρησιμοποιεί την πίεση, τη θερμοκρασία και το γραμμομοριακό όγκο για να περιγράψει την κατάσταση ενός συστήματος. Με αυτό τον τρόπο, μια Καταστατική Εξίσωση εκφράζεται με γενικό τρόπο ως:

$$P = f(v, T) \tag{2.3.1}$$

ή

$$v = f(P, T) \tag{2.3.2}$$

όπου $v = {}^{V}/_{n}$ ο γραμμομοριακός όγκος, σε μονάδες όγκου ανά mole.

Τα ευρέως γνωστά είδη Καταστατικών Εξισώσεων είναι τα παρακάτω:

- Καταστατική Εξίσωση Ιδανικών Αερίων,
- Εξίσωση Virial,
- Κυβικές Καταστατικές Εξισώσεις,
- Μη Κυβικές Καταστατικές Εξισώσεις.

Η Καταστατική Εξίσωση Ιδανικών Αερίων περιγράφει ουσίες στην αέρια κατάσταση, σε ιδανικές συνθήκες, όπου δεν εμφανίζονται διαμοριακές αλληλεπιδράσεις και ο όγκος των μορίων, σε σύγκριση με τον όγκο του αερίου, θεωρείται αμελητέος. Η εξίσωση Virial αναφέρθηκε συνοπτικά στα πλαίσια της ενότητας 2.1 για τη συνεισφορά της στην περιγραφή της Ισορροπίας Φάσεων Ατμού-Υγρού με τη μεθοδολογία γ-φ. Αντικείμενο αυτής της ενότητας είναι και οι λεγόμενες Κυβικές Καταστατικές Εξισώσεις. Ονομάζονται έτσι διότι κατά την επίλυσή τους προκύπτει μια εξίσωση τρίτου βαθμού ως προς το γραμμομοριακό όγκο. Οι Μη Κυβικές Καταστατικές Εξισώσεις, ακολουθούν όμοια φιλοσοφία με τις κυβικές, με τη διαφορά ότι η εξίσωση που προκύπτει είναι ανωτέρου βαθμού ως προς τον όγκο (π.χ. Benedict-Webb-Rubin, 1940-1942-1951). Θεωρητικά οι Μη Κυβικές Καταστατικές Εξισώσεις παρέχουν ιδιαίτερα ακριβή αποτελέσματα για την ογκομετρική συμπεριφορά καθαρών ρευστών, ωστόσο η γενίκευσή τους είναι δύσκολη και η επίλυσή τους ως προς τον όγκο απαιτεί μεγάλους υπολογιστικούς χρόνους [1]. Γι' αυτό το λόγο το ενδιαφέρον έχει στραφεί στις κυβικές καταστατικές εξισώσεις, οι οποίες είναι απλές στην εφαρμογή τους και μπορούν να περιγράψουν πολύ καλά έως και μερικώς μη ιδανικά μίγματα.

Η γενική μορφή μιας Κυβικής Καταστατικής Εξίσωσης είναι:

$$P = P_R + P_A \tag{2.3.3}$$

όπου P_R ο όρος που εκφράζει τις απωστικές και P_A ο όρος που εκφράζει τις ελκτικές δυνάμεις. Αναλυτικότερα, η εξίσωση (2.3.3) γράφεται ως εξής:

$$P = \frac{RT}{v-b} + \frac{a}{(v+\delta_1 b)(v+\delta_2 b)} \quad \textbf{(2.3.4)}$$

όπου b και a παράμετροι, και δ_1, δ_2 σταθερές, οι οποίες εξαρτώνται από την καταστατική εξίσωση.

Η πρώτη Κυβική Καταστατική Εξίσωση αναπτύχθηκε από τον Van Der Waals το 1873 και, στη γενικευμένη της μορφή, αποτελεί μια εκτενέστερη έκφραση της διπαραμετρικής Αρχής Αντιστοίχων Καταστάσεων [1]. Χρησιμοποιεί εκφράσεις, για τις παραμέτρους b και a, οι οποίες εξαρτώνται μόνο από την κρίσιμη θερμοκρασία και πίεση (T_c, P_c). Δεν είναι ιδιαίτερα ακριβής, σε ότι αφορά την περιγραφή της ογκομετρικής συμπεριφοράς των ρευστών. Οι Redlich-Kwong το 1946 παρουσίασαν μια περισσότερο βελτιωμένη έκφραση της εξίσωσης Van Der Waals, κρατώντας, ωστόσο, τη φιλοσοφία της Αρχής Αντιστοίχων Καταστάσεων δύο παραμέτρων.

Επάνω στο μοντέλο τους, ο Soave [22] εργάστηκε για την ανάπτυξη της εξίσωσης SRK (Soave-Redlich-Kwong), θεωρώντας πως ο συντελεστής a αποτελεί συνάρτηση μιας ακόμη παραμέτρου, του ακεντρικού παράγοντα, ω. Το μοντέλο SRK αποτελεί μέχρι και σήμερα μια από τις δημοφιλέστερες Κυβικές Καταστατικές Εξισώσεις, λόγω της απλότητας της εφαρμογής του. Η καταστατικής εξίσωση Soave-Redlich-Kwong περιγράφεται από τις ακόλουθες εξισώσεις:

$$P = \frac{RT}{v-b} + \frac{a}{v(v+b)} \quad \textbf{(2.3.5)}$$

$$a = a_c \cdot a(T) \quad \textbf{(2.3.6)}$$

όπου

$$a_c = 0.42748 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad \textbf{(2.3.7)}$$

και

$$a(T) = [1 + m(1 - T_r^{0.5})]^2 \quad \textbf{(2.3.8)}$$

όπου $T_r = {}^{T}/_{T_c}$ η ανηγμένη θερμοκρασία, και

$$m = -0.15613\omega^2 + 1.55171\omega + 0.48508 \quad \textbf{(2.3.9)}$$

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad \textbf{(2.3.10)}$$

Η σχέση (2.3.8) είναι η έκφραση που πρότεινε ο Soave [22] για τη βελτίωση του μοντέλου RK και χρησιμοποιείται και σε άλλες καταστατικές εξισώσεις. Δίνει αρκετά

καλά αποτελέσματα σε χαμηλές πιέσεις για μη πολικά μόρια, όμως στην περίπτωση των πολικών μορίων, προτιμάται η έκφραση των Mathias-Copeman [5], η οποία αποτελεί επέκταση της εξίσωσης (2.3.8):

$$a(T) = [1 + c_1(1 - T_r^{0.5}) + c_2(1 - T_r^{0.5})^2 + c_3(1 - T_r^{0.5})^3]^2 \qquad \textbf{(2.3.11)}$$

όπου c_1, c_2, c_3 οι εμπειρικές παράμετροι Mathias-Copeman για το εκάστοτε συστατικό. Η εξίσωση (2.3.11) ισχύει για $T_r < 1$. Για θερμοκρασίες μεγαλύτερες ή ίσες της κρίσιμης ($T \geq T_c$) ισχύει η έκφραση (2.3.8), με $m = c_1$.

Το 1976 οι Peng και Robinson [23] ανέπτυξαν την κυβική καταστατική εξίσωση Peng-Robinson σε μια προσπάθεια να βελτιώσουν τα αποτελέσματα της εξίσωσης SRK. Συγκεκριμένα, έκαναν μια παρέμβαση στον παρονομαστή του ελκτικού όρου, P_A, προσθέτοντας το διορθωτικό όρο $b(v - b)$. Οι εξισώσεις που διέπουν την καταστατική εξίσωση Peng-Robinson είναι οι εξής:

$$P = \frac{RT}{v - b} + \frac{a}{v(v + b) + b(v - b)} \qquad \textbf{(2.3.12)}$$

$$a = a_c \cdot a(T) \qquad \textbf{(2.3.13)}$$

όπου

$$a_c = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \qquad \textbf{(2.3.14)}$$

και

$$a(T) = [1 + m(1 - T_r^{0.5})]^2 \qquad \textbf{(2.3.15)}$$

όπου $T_r = {}^{T}/_{T_c}$ η ανηγμένη θερμοκρασία, και

$$m = -0.26992\omega^2 + 1.54226\omega + 0.37464 \qquad \textbf{(2.3.16)}$$

$$b = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \qquad \textbf{(2.3.17)}$$

Η καταστατική εξίσωση Peng-Robinson δε διαφέρει από την SRK σε όρους απλότητας της εφαρμογής της. Οι δύο εξισώσεις δίνουν αποτελέσματα λογικής ακρίβειας για τους υπολογισμούς της ατμώδους φάσης, σε ότι αφορά την πυκνότητα και τις τάσεις ατμών μη πολικών ή ελαφρώς πολικών συστατικών. Ωστόσο, για την πρόρρηση της πυκνότητας της υγρής φάσης, η εξίσωση Peng-Robinson δίνει καλύτερα αποτελέσματα [23].

Αξίζει να σημειωθεί πως οι καταστατικές εξισώσεις SRK και Peng-Robinson είναι εξισώσεις δύο παραμέτρων (a και b). Έχουν αναπτυχθεί εξισώσεις τριών παραμέτρων, όπως η vdW-711 η οποία δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα για τους όγκους κορεσμένων υγρών, σε αντίθεση με τις SRK και Peng-Robinson. Η τρίτη παράμετρος που μεταχειρίζεται η vdW-711 είναι ο κρίσιμος συντελεστής συμπιεστότητας των συστατικών, z_c, ο οποίος υπεισέρχεται σε μια παράμετρο διόρθωσης, t, όπως πρότειναν οι Péneloux et al. (1982) [25].

Βασιζόμενοι στην ιδέα του διορθωτικού παράγοντα, t, οι Magoulas και Tassios (1990) [26] ανέπτυξαν το μοντέλο t-mPR, το οποίο αποτελεί μια βελτιωμένη εκδοχή της εξίσωσης Peng-Robinson:

$$P = \frac{RT}{v + t - b} + \frac{a}{(v + t)(v + t + b) + b(v + t - b)} \qquad \textbf{(2.3.18)}$$

όπου το a δίνεται από τη σχέση (2.3.13), με

$$m = d_0 + d_1\omega + d_2\omega^2 + d_3\omega^3 + d_4\omega^4 \qquad \textbf{(2.3.19)}$$

$$t = t_0 + (t_c - t_0)\exp\left(\beta|1 - T_r|\right) \qquad \textbf{(2.3.20)}$$

$$t_0 = \frac{RT_c}{P_c}(k_0 + k_1\omega + k_2\omega^2 + k_3\omega^3 + k_4\omega^4) \qquad \textbf{(2.3.21)}$$

$$\beta = l_0 + l_1\omega \qquad \textbf{(2.3.22)}$$

$$t_c = \frac{RT_c}{P_c}(z_c' - z_c) \qquad \textbf{(2.3.23)}$$

$$z_c = -0.0207\omega^2 - 0.0701\omega + 0.289 \qquad \textbf{(2.3.24)}$$

Οι τιμές των σταθερών παραμέτρων, για το μοντέλο t-mPR, δίνονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 2.3.1: Οι τιμές των παραμέτρων της Καταστατικής Εξίσωσης t-mPR.

Παράμετρος	Τιμή
z_c'	0.3074
d_0	0.384401
d_1	1.522760
d_2	-0.213808
d_3	0.034616
d_4	-0.001976
k_0	-0.014471
k_1	0.067498
k_2	-0.084852
k_3	0.067298
k_4	-0.017366
l_0	-10.2447
l_1	-28.6312

Για την εφαρμογή των Κυβικών Καταστατικών Εξισώσεων σε μίγματα απαιτείται η εφαρμογή κανόνων ανάμιξης. Στις εφαρμογές μη πολικών ή ελαφρώς πολικών μιγμάτων, χρησιμοποιούνται οι γενικευμένοι κανόνες ανάμιξης Van Der Waals και είναι οι ακόλουθοι:

$$a = \sum\sum x_i x_j a_{ij} \tag{2.3.25}$$

$$b = \sum\sum x_i x_j b_{ij} \tag{2.3.26}$$

με

$$a_{ii} = a_{c_i} \cdot a_i(T) \tag{2.3.27}$$

και

$$b_{ii} = b_i \tag{2.3.28}$$

Η παράμετρος a_{ij} προσδιορίζεται ως ο γεωμετρικός μέσος όρος των a_{ii} και a_{jj}:

$$a_{ij} = \left(a_{ii} \cdot a_{jj}\right)^{0.5} \tag{2.3.29}$$

ενώ η παράμετρος b_{ij} ως ο αριθμητικός μέσος όρος των b_{ii} και b_{jj}:

$$b_{ij} = \frac{b_{ii} + b_{jj}}{2} \tag{2.3.30}$$

Έτσι, η εξίσωση (2.3.19) γίνεται:

$$b = \sum x_i b_i \tag{2.3.31}$$

Προκειμένου να επιτευχθεί βελτίωση των αποτελεσμάτων εισάγεται στην εξίσωση (2.3.29) ο συντελεστής αλληλεπίδρασης k_{ij}:

$$a_{ij} = \left(1 - k_{ij}\right)\left(a_{ii} \cdot a_{jj}\right)^{0.5} \tag{2.3.32}$$

Τέλος, οι Péneloux et al. (1982) [25] πρότειναν την εξής σχέση, για τις διορθωμένες ως προς τον όγκο Κυβικές Καταστατικές Εξισώσεις, όπως η vdW-711:

$$t = \sum_i x_i t_i \tag{2.3.33}$$

Οι τιμές του συντελεστής αλληλεπίδρασης k_{ij} λαμβάνονται από προσαρμογή σε πειραματικά δεδομένα. Σε εφαρμογές συστημάτων με μεγάλες διαφορές στο σχήμα και το μέγεθος των μορίων, ο προσδιορισμός των συντελεστών αλληλεπίδρασης είναι καίριας σημασίας, για την εξαγωγή αποτελεσμάτων ακριβείας.

Οι καταστατικές εξισώσεις SRK και Peng-Robinson, ονομάζονται και καταστατικές εξισώσεις τύπου Soave [22], καθώς χρησιμοποιούν την έκφραση (2.3.8) για τη βελτίωση του ελκτικού όρου, η οποία λαμβάνει υπόψη την επίδραση της θερμοκρασίας. Στην ενότητα 2.1 αναφέρθηκε πως μια από τις μεθοδολογίες πρόρρησης της Ισορροπίας Φάσεων Ατμού-Υγρού σε υψηλές πιέσεις είναι η μέθοδος των Κυβικών Καταστατικών Εξισώσεων. Αυτές, παρέχουν ικανοποιητικά αποτελέσματα σε εφαρμογές έως και μετρίως μη ιδανικών συστημάτων, δηλαδή σε συστήματα με μη πολικά ή ελαφρώς πολικά συστατικά [1].

Κατά την εφαρμογή τους, για την πρόρρηση της Ισορροπίας Φάσεων, προσδιορίζονται οι λόγοι ισορροπίας, K_i:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\widehat{\varphi_i^l}}{\widehat{\varphi_i^v}} \tag{2.3.34}$$

Οι συντελεστές τάσης διαφυγής, τόσο για υγρή, όσο και για ατμώδη φάση, υπολογίζονται, σύμφωνα με τους Smith και Van Ness [24], μέσω της παρακάτω εξίσωσης:

$$ln\widehat{\varphi_i} = z - 1 - lnz - \int_{\infty}^{v} \left(\left.\frac{\partial N_z}{\partial N_i}\right|_{T,v,N_j} - 1 \right) \frac{dv}{v} \tag{2.3.35}$$

Αυτή η γενικευμένη εξίσωση έχει επιλυθεί και παρουσιάζεται, σε πιο απλοποιημένη μορφή, για τις ανάγκες κάθε καταστατικής εξίσωσης. Για παράδειγμα, για την καταστατική εξίσωση Peng-Robinson, η εξίσωση αυτή γίνεται:

$$ln\widehat{\varphi}_i = \frac{B_i}{B}(z-1) - \ln(z-B) - \frac{A}{2B\sqrt{2}}\left(\frac{2\sum x_j A_{ij}}{A} - \frac{B_i}{B}\right) ln\left(\frac{z+2.414B}{z-0.414B}\right) \quad \textbf{(2.3.36)}$$

όπου

$$A = \frac{aP}{R^2T^2} \quad \textbf{(2.3.37)}$$

$$A_{ij} = \frac{a_{ij}P}{R^2T^2} \quad \textbf{(2.3.38)}$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad \textbf{(2.3.39)}$$

$$B_i = \frac{b_iP}{RT} \quad \textbf{(2.3.40)}$$

με τα a, a_{ij}, a_{ii}, a_{jj} και b να υπολογίζονται βάση των γενικευμένων κανόνων ανάμιξης (εξισώσεις (2.3.25) έως (2.3.33)).

Για τον υπολογισμό του παράγοντα συμπιεστότητας, z, αρκεί η επίλυση της καταστατικής εξίσωσης Peng-Robinson ως προς z, έχοντας υπόψη ότι $z = \frac{Pv}{RT}$. Έτσι, προκύπτει η έκφραση:

$$z^3 - (1-B)z^2 + (A - 2B - 3B^2)z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad \textbf{(2.3.41)}$$

2.4. Προηγμένοι κανόνες Ανάμιξης και μοντέλα EoS/G^E σε χαμηλές και υψηλές πιέσεις.

Σε προηγούμενα εδάφια τονίστηκε η σημασία της σωστής πρόβλεψης της Ισορροπίας Φάσεων στο σχεδιασμό των βιομηχανικών εφαρμογών και αναφέρθηκε εκτενέστερα η Ισορροπία Φάσεων Ατμού-Υγρού. Για το σκοπό αυτό, τον τελευταίο αιώνα, εξετάστηκαν αρκετές προοπτικές για την πρόρρηση των απαραίτητων ιδιοτήτων που εξυπηρετούν τις ανάγκες της βιομηχανίας. Οι Καταστατικές Εξισώσεις, αποτελούν χρήσιμα εργαλεία στα χέρια των μηχανικών, και, ιδιαίτερα, οι Κυβικές Καταστατικές Εξισώσεις βρίσκουν εφαρμογή τόσο σε υψηλές, όσο και σε χαμηλές πιέσεις. Ωστόσο, περιορίζονται στο να εξετάζουν συστήματα μη πολικών ή ελαφρώς πολικών ενώσεων. Αυτό δε φαίνεται να περιορίζει τα μοντέλα συντελεστή ενεργότητας, ή μοντέλα G^E, τα οποία μπορούν να χρησιμοποιούνται τόσο για μίγματα μη πολικών/ελαφρώς πολικών, όσο και για μίγματα ισχυρά πολικών ενώσεων. Το πρόβλημα των μοντέλων G^E έγκειται στο γεγονός ότι η αξιοπιστία τους περιορίζεται σε εφαρμογές σχετικά χαμηλών πιέσεων (έως 15 bar).

Το ζήτημα των υψηλών πιέσεων και των συστημάτων πολικών ενώσεων αποτελεί αντικείμενο μεγάλου επιστημονικού ενδιαφέροντος, τις τελευταίες δεκαετίες. Μια προσέγγιση, η οποία φαίνεται να καλύπτει τις περισσότερες ιδιαιτερότητες των συγκεκριμένων εφαρμογών είναι η χρήση Κυβικών Καταστατικών Εξισώσεων, σε συνδυασμό με μοντέλα πρόρρησης συντελεστή ενεργότητας, χρησιμοποιώντας προηγμένους κανόνες ανάμιξης. Αυτά τα συνδυαστικά μοντέλα, είναι γνωστά στη βιβλιογραφία ως μοντέλα EoS/G^E. Σε προηγούμενη ενότητα αναφέρθηκε πως οι γενικευμένοι κανόνες ανάμιξης Van Der Waals του ενός ρευστού βρίσκουν εφαρμογή σε συστήματα έως και ελαφρώς πολικών συστατικών. Επομένως, δεν αρκούν για να χρησιμοποιηθούν για την ανάπτυξη μοντέλων EoS/G^E.

Η προοπτική του συνδυασμού των Κυβικών Καταστατικών Εξισώσεων, με μοντέλα πρόρρησης συντελεστών ενεργότητας και, επομένως, της ανάπτυξης προχωρημένων κανόνων ανάμιξης, μελετήθηκε αρχικά από τους Huron και Vidal [27] το 1979. Η βασική ιδέα ήταν να εξισώσουν την ελεύθερη ενέργεια Gibbs που προκύπτει μέσω μιας καταστατικής εξίσωσης με την περίσσεια ενέργεια Gibbs που υπολογίζεται μέσω ενός μοντέλου G^E. Ο νέος κανόνας ανάμιξης προκύπτει από τον ελκτικό όρο της Καταστατικής Εξίσωσης. Αυτό εκφράζεται μαθηματικά με την παρακάτω σχέση:

$$G_{EoS}^{E}(T, P^{ref}, \text{σύστ.}) = G_{M}^{E}(T, P = P_{low}, \text{σύστ.}) \qquad \textbf{(2.4.1)}$$

όπου G_{EoS}^{E} η ελεύθερη ενέργεια Gibbs που υπολογίζεται μέσω Καταστατικής Εξίσωσης (EoS) και G_{M}^{E} η ελεύθερη ενέργεια που υπολογίζεται μέσω ενός μοντέλου συντελεστή ενεργότητας.

Με αυτόν τον τρόπο η Καταστατική Εξίσωση αναπαράγει το μοντέλο συντελεστή ενεργότητας στις προκαθορισμένες συνθήκες θερμοκρασίας, πίεσης και σύστασης. Επιπλέον η περίσσεια ενέργεια Gibbs, G_{EoS}^{E}, μεταβάλλεται, όσο μεταβάλλονται οι

παραπάνω συνθήκες, πραγματοποιώντας έτσι το σκοπό της εισαγωγής του συντελεστή ενεργότητας στην Καταστατική Εξίσωση [28].

Τα μοντέλα EoS/G^E μπορούν να κατηγοριοποιηθούν αναλόγως με την πίεση αναφοράς, P^{ref}, που λαμβάνεται. Οι Huron και Vidal [27] δημιούργησαν ένα τέτοιο μοντέλο, αναπτύσσοντας κανόνες ανάμιξης λαμβάνοντας άπειρη πίεση αναφοράς. Σε $P^{ref} = \infty$ η τιμή του γραμμομοριακού όγκου του μίγματος τείνει στην τιμή της παραμέτρου b που λαμβάνεται μέσω της Καταστατικής Εξίσωσης. Ωστόσο, αυτό το μοντέλο δεν αποδίδει καλά αποτελέσματα σε υψηλές πιέσεις με χρήση παράμετρών αλληλεπίδρασης μοντέλων συντελεστή ενεργότητας, όπως αυτές έχουν υπολογιστεί με προσαρμογή σε πειραματικά δεδομένα Ισορροπίας Φάσεων Ατμού-Υγρού σε χαμηλές πιέσεις (βάση δεδομένων DECHEMA [29]).

Ο Michelsen (1990) [30],[31] πραγματοποίησε μια διαφορετική προσέγγιση. Βασίστηκε στην ιδέα του Mollerup [32] για την επίλυση της (2.4.1) σε χαμηλή πίεση αναφοράς. Η προσέγγιση του Michelsen (1990) [30],[31] θέτει ως $P^{ref} = 0$. Με αυτόν τον τρόπο, δύναται να γίνει χρήση των παραμέτρων αλληλεπίδρασης των μοντέλων πρόρρησης συντελεστή ενεργότητας, προσαρμοσμένες σε πειραματικά δεδομένα Ισορροπίας Φάσεων Ατμού-Υγρού σε χαμηλές πιέσεις. Το πρόβλημα της συγκεκριμένης προσέγγισης είναι ότι η παράμετρος του ελκτικού όρου της Καταστατικής Εξίσωσης δε μπορεί να προσδιοριστεί αναλυτικά και απαιτεί επίλυση μέσω επαναληπτικής διαδικασίας (π.χ. μέθοδος δοκιμής και σφάλματος, Newton-Raphson, κ.α.) [28]. Επιπλέον θέτει τον περιορισμό ότι η τιμή της παραμέτρου $a/_{bRT}$ τόσο του μίγματος, όσο και όλων των καθαρών συστατικών που μετέχουν σε αυτό, θα πρέπει να ξεπερνά μια ελάχιστη τιμή, η οποία εξαρτάται από την καταστατική εξίσωση. Να σημειωθεί ότι a και b είναι οι παράμετροι ελκτικών και απωστικών δυνάμεων της Καταστατικής Εξίσωσης αντίστοιχα.

Βασιζόμενοι στους κανόνες ανάμιξης που πρότειναν οι Huron και Vidal [27] και Michelsen [30],[31], οι Boukouvalas et al (1994) [33] ανέπτυξαν το EoS/G^E μοντέλο LCVM (Linear Combination of the Vidal and Michelsen mixing rules). Συγκεκριμένα πρότειναν το γραμμικό συνδυασμό των κανόνων ανάμιξης των Huron-Vidal και Michelsen χρησιμοποιώντας για τους υπολογισμούς πρόρρησης του συντελεστή ενεργότητας το μοντέλο UNIFAC (Fredenslund et al., 1975) και ως Καταστατική Εξίσωση την t-mPR (Magoulas και Tassios, 1990). Τα μοντέλα UNIFAC και t-mPR έχει αναπτυχθεί σε προηγούμενες ενότητες. Το μοντέλο LCVM αποτελεί μέχρι και σήμερα ένα από τα πιο αξιόπιστα μοντέλα για υπολογισμούς τόσο σε χαμηλές, όσο και σε υψηλές πιέσεις. Επίσης, το LCVM δίνει τα καλύτερα αποτελέσματα σε εφαρμογές ασύμμετρων μιγμάτων, δηλαδή συστημάτων ενώσεων με μεγάλες διαφορές στο σχήμα και στο μέγεθος. Τέτοια συστήματα είναι, για παράδειγμα, τα μίγματα του Μεθανίου (CH_4) και του Διοξειδίου του Άνθρακα (CO_2) με ανώτερα κ-αλκάνια (κ-Δεκάνιο και άνω) [33].

Μια διαφορετική προσέγγιση είναι αυτή των Voutsas et al. (2004) [8] οι οποίοι πρότειναν τους Προηγμένους Κανόνες Ανάμιξης UMR (Universal Mixing Rule). Κατά τη μελέτη τους παρατήρησαν πως η αδυναμία των κανόνων ανάμιξης Huron και Vidal πρώτης τάξης (MHV1) να περιγράψουν ικανοποιητικά ασύμμετρα μίγματα οφείλονταν στο συνδυαστικό όρο του μοντέλου UNIFAC. Το πρόβλημα αυτό παρέμενε ακόμα και με τη χρήση του τροποποιημένου μοντέλου UNIFAC-Lyngby (Larsen et al., 1987). Η ανεπάρκεια αυτή αποδόθηκε στο τμήμα της συνεισφοράς Flory-Huggins του συνδυαστικού όρου, με αποτέλεσμα η ελεύθερη ενέργεια Gibbs, που λαμβάνει υπόψη τις διαφορές στο σχήμα και το μέγεθος των μορίων, να εκφράζεται μόνο από τη συνεισφορά Staverman-Guggenheim. Με αυτό το σκεπτικό, ανέπτυξαν το Universal Mixing Rule (UMR), το οποίο συνδέοντας την καταστατική εξίσωση t-mPR με το μοντέλο UNIFAC των Hansen et al. [10], έδωσε το EoS/G^E μοντέλο «UMR-PRU». Παρακάτω παρατίθενται οι σχέσεις που διέπουν το μοντέλο:

$$a = \frac{1}{A}\frac{G_{AC}^{E,S-G} + G_{AC}^{E,res}}{RT} + \sum_i x_i a_i \qquad \textbf{(2.4.2)}$$

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \qquad \textbf{(2.4.3)}$$

$$b_{ij} = \left(\frac{b_i^{\frac{1}{2}} + b_j^{\frac{1}{2}}}{2}\right)^2 \qquad \textbf{(2.4.4)}$$

όπου

- A παράμετρος, η οποία για την κυβική Καταστατική Εξίσωση t-mPR ισούται με 0.53,
- x_i το γραμμομοριακό κλάσμα του συστατικού i στην υγρή φάση,
- a η ελκτική παράμετρος της Καταστατικής εξίσωσης για το μίγμα,
- a_i η ελκτική παράμετρος της Καταστατικής εξίσωσης για το καθαρό συστατικό, i,
- b η απωστική παράμετρος της Καταστατικής εξίσωσης για το μίγμα,
- b_i η απωστική παράμετρος της Καταστατικής εξίσωσης για το καθαρό συστατικό, i.

Για τις ελεύθερες ενέργειες Gibbs του όρου Staverman-Guggenheim και του υπολειμματικού μέρους ισχύουν οι εξής εκφράσεις, όπως λαμβάνονται από το μοντέλο UNIFAC:

$$G_{AC}^{E,S-G} = 5 \cdot RT \sum_i q_i x_i ln\left(\frac{\Theta_i}{\Phi_i}\right) \qquad \textbf{(2.4.5)}$$

$$\Theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j (q_j\, x_j)} \tag{2.4.6}$$

$$\Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j (r_j\, x_j)} \tag{2.4.7}$$

$$G_{AC}^{E,res} = RT \sum_k v_k^{(i)} x_i [ln(\Gamma_k) - \ln\,(\Gamma_k^{(i)})] \tag{2.4.8}$$

όπου

- Θ_i και Φ_i είναι τα κλάσματα επιφάνειας και όγκου αντίστοιχα,
- $v_k^{(i)}$ ο αριθμός των χαρακτηριστικών ομάδων τύπου k στο μόριο i,
- Γ_k ο εναπομένων συντελεστής ενεργότητας της ομάδας k,
- $\Gamma_k^{(i)}$ ο εναπομένων συντελεστής ενεργότητας της ομάδας k σε ένα διάλυμα αναφοράς που απαρτίζεται μόνο από μόρια i,
- q_i ιδιότητα επιφάνειας καθαρού συστατικού, με $q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k$, όπου Q_k παράμετρος επιφάνειας, και
- r_i ιδιότητα όγκου καθαρού συστατικού, με $r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k$, όπου R_k παράμετρος όγκου.

Ο εναπομένων συντελεστής ενεργότητας της ομάδας k, Γ_k, καθώς και ο όρος $\Gamma_k^{(i)}$, προσδιορίζεται από την παρακάτω σχέση:

$$ln(\Gamma_k) = Q_k \left[1 - ln\left(\sum_m \Theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\Theta_m \Psi_{km}}{\sum_n (\Theta_n \Psi_{nm})} \right] \tag{2.4.9}$$

όπου

$$\Theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n (Q_n X_n)} \tag{2.4.10}$$

ο όρος επιφάνειας της ομάδας m, και

$$X_m = \frac{\sum_\lambda v_m^{(\lambda)} x_\lambda}{\sum_\lambda \sum_n v_n^{(\lambda)} x_\lambda} \tag{2.4.11}$$

το γραμμομοριακό κλάσμα της υγρής φάσης της ομάδας m στο σύστημα.

Η παράμετρος αλληλεπίδρασης μεταξύ των ομάδων m και n, Ψ_{mn}, υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση:

$$\Psi_{mn} = exp\left(-\frac{a_{nm} + b_{nm}(T - 298.15) + c_{nm}(T - 298.15)^2}{T} \right) \tag{2.4.12}$$

Για τον όρο $a(T)$ της Καταστατικής Εξίσωσης t-mPR χρησιμοποιείται η έκφραση των Mathias-Copeman [5], για $T_r < 1$:

$$a(T) = [1 + c_1(1 - T_r^{0.5}) + c_2(1 - T_r^{0.5})^2 + c_3(1 - T_r^{0.5})^3]^2 \qquad \textbf{(2.4.13)}$$

ενώ για $T_r \geq 1$ γίνεται χρήση μιας έκφρασης τύπου Soave:

$$a(T) = [1 + c_1(1 - T_r^{0.5})]^2 \qquad \textbf{(2.4.14)}$$

όπου c_1, c_2, c_3 οι παράμετροι Mathias-Copeman για το εκάστοτε συστατικό.

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο UMR-PRU χρησιμοποιώντας την καταστατική εξίσωση PR αντί της t-mPR με χρήση του όρου Soave στην περίπτωση συστημάτων αέριων, όπως π.χ. τα συστήματα που περιέχουν Μεθάνιο και Διοξείδιο του Άνθρακα και της έκφρασης Mathias-Copeman για συστήματα που περιέχουν πολικές ενώσεις. Επιπρόσθετα, η εξίσωση (2.4.12) αξιοποιείται στην περίπτωση συστημάτων αέριων και οι παράμετροι λαμβάνονται κατόπιν προσαρμογής σε πειραματικά δεδομένα. Σε περιπτώσεις συστημάτων που περιέχουν πολικές ενώσεις, γίνεται χρήση της σχέσης (2.4.12) αλλά με $c_{nm} = 0$, αξιοποιώντας τις παραμέτρους που λαμβάνονται από τους πίνακες του Hansen [10].

Βέβαια, το μοντέλο UNIFAC δεν είναι το μόνο μοντέλο πρόρρησης συντελεστή ενεργότητας που μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως τμήμα ενός μοντέλου EoS/G^E με τους προηγμένους κανόνες ανάμιξης, UMR. Με παρόμοια φιλοσοφία, τα μοντέλα COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL), τα οποία αναλύθηκαν στην Ενότητα 2.2, δύνανται να αξιοποιηθούν μαζί με μια Καταστατική Εξίσωση, όπως η Peng-Robinson (PR), χρησιμοποιώντας τους Universal Mixing Rules, για τη δημιουργία μοντέλων EoS/G^E. Τα μοντέλα αυτά, στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής, καλούνται UMR-PRCOSMO και UMR-PRCOSMO-SAC(TTPL) αντίστοιχα. Ένα από τα αντικείμενα του υπολογιστικού τμήματος αυτής της εργασίας είναι η σύγκριση των αποτελεσμάτων των δύο αυτών μοντέλων και του μοντέλου UMR-PRU σε μίγματα ισχυρά πολικών ενώσεων σε υψηλές πιέσεις.

ΚΕΦΆΛΑΙΟ ΤΡΊΤΟ

3. Η βάση δεδομένων για χαμηλές και υψηλές πιέσεις

Στα πλαίσια της αξιολόγησης των μοντέλων συντελεστή ενεργότητας αναπτύχθηκαν δύο βάσεις πειραματικών δεδομένων (databases) Ισορροπίας Φάσεων Ατμού-Υγρού, μία για χαμηλές πιέσεις και μία για υψηλές.

Η ανάπτυξη της βάσης δεδομένων συστημάτων σε χαμηλές πιέσεις έγινε με στόχο να περιέχει συστήματα με όσο το δυνατόν μεγαλύτερη ποικιλία ενώσεων. Τα πειραματικά δεδομένα ελήφθησαν από τις βάσεις των Daubert και Danner (1984) [34] και του Jaubert (2020) [35]. Οι πρώτοι κατηγοριοποίησαν τα μίγματα με βάση την πολικότητά τους, ενώ στη δεύτερη περίπτωση πραγματοποιήθηκε κατηγοριοποίηση με βάση την ικανότητα των ενώσεων να αναπτύσσουν ή όχι δεσμούς υδρογόνου και με ποιόν τρόπο (δότες ή δέκτες δεσμού υδρογόνου).

Τα συστήματα στην παρούσα διπλωματική κατηγοριοποιήθηκαν με μια προσέγγιση που συνθέτει τις παραπάνω δύο προσεγγίσεις. Αρχικά, ο διαχωρισμός των συστημάτων έγινε με βάση το αν αναπτύσσονται δεσμοί υδρογόνου μεταξύ των ενώσεων, ή όχι. Στην περίπτωση που αναπτύσσονται, οι ενώσεις μελετήθηκαν ως:

- Ενώσεις που δε σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου (**Non-Associating**),
- Ενώσεις που αναπτύσσουν δεσμούς υδρογόνου, είτε μόνο ως δότες (**Hydrogen Donors**), είτε μόνο ως δέκτες (**Hydrogen Acceptors**) δεσμού υδρογόνου (**Cross-Associating**), και
- Ενώσεις που σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου και μεταξύ των μορίων τους, δηλαδή αποτελούν ταυτόχρονα και δότες και δέκτες δεσμού υδρογόνου (**Self-Associating).**

Στην περίπτωση των συστημάτων των οποίων τα μόρια των ενώσεων δεν αναπτύσσουν μεταξύ τους δεσμούς υδρογόνου, αυτά κατηγοριοποιήθηκαν με βάση τη διπολική ροπή. Ενώσεις με διπολική ροπή μικρότερη του 1 Debye θεωρήθηκαν **μη πολικές (Non-Polar)**, ενώσεις με διπολική ροπή μεταξύ 1-2 Debye θεωρήθηκαν **ελαφρώς πολικές (Slightly Polar)**, ενώ όσες ενώσεις έχουν διπολική ροπή άνω των 2 Debye, θεωρήθηκαν (**ισχυρά**) **πολικές (Polar)**.

Πριν την τελική κατηγοριοποίηση, τα πειραματικά δεδομένα όλων των συστημάτων υποβλήθηκαν σε δοκιμασία θερμοδυναμικής συνέπειας (consistency tests). Να σημειωθεί πως τα δεδομένα, τόσο της database των Daubert και Danner όσο και του Jaubert, θα πρέπει να θεωρούνται θερμοδυναμικά συνεπή. Ωστόσο, στα πλαίσια αυτής της διπλωματικής εργασίας, ως ένα επιπλέον επίπεδο ασφάλειας, δοκιμάστηκαν εκ νέου με το τεστ συνέπειας Van Ness των πέντε παραμέτρων και οι υπολογισμοί του πραγματοποιήθηκαν μέσω του εργαλείου προσομοίωσης Aspen Plus V8.8.

Το τεστ Van Ness ελέγχει το κατά πόσο ένας μαθηματικά υπολογιζόμενος συντελεστής ενεργότητας μπορεί να αναπαράξει τα πειραματικά δεδομένα. Με χρήση του μοντέλου

NRTL πέντε παραμέτρων γίνεται πρόβλεψη της πίεσης σημείου φυσαλίδας για συγκεκριμένη θερμοκρασία και σύσταση υγρής φάσης, x_i:

$$ln\gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_i G_{ij} x_i} + \sum_j \frac{G_{ij} x_j}{\sum_i \tau_{ij} G_{ij} x_i} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_n \tau_{nj} G_{nj} x_n}{\sum_m G_{mj} x_m} \right) \quad \textbf{(3.1)}$$

όπου

$$\tau_{ji} = exp\left(-\frac{A_{ji}}{RT}\right) \quad \textbf{(3.2)}$$

$$G_{ji} = exp(-a_{ji}\tau_{ji}) \quad \textbf{(3.3)}$$

$$A_{ji} = u_{ji} - u_{ii} \quad \textbf{(3.4)}$$

Τα u_{ji} και u_{ii} είναι παράμετροι ενέργειας ενώ το A_{ji} είναι συνάρτηση σύστασης, η οποία ποικίλει ανάλογα με το είδος των δεδομένων:

- Για ισοθερμοκρασιακά δεδομένα δυαδικών συστημάτων, ενώσεων A και B, ισχύει: $A_{ji} = A_{ji}^A + A_{ji}^B(x_i - x_j)$
- Για ισοβαρή δεδομένα ισχύει: $A_{ji} = A_{ji}^A + \frac{A_{ji}^B}{T}$
- Για πλήρη δεδομένα T-P-x-y, ορίζονται πέντε παράμετροι: A_{12}^A, A_{21}^A, A_{12}^B, A_{21}^B, a_{12}.

Στη συνέχεια υπολογίζονται τα μέσα σφάλματα:

$$\overline{\Delta P} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} 100 \cdot \frac{|P_i^{exp} - P_i^{calc}|}{P_i^{exp}} \quad \textbf{(3.5)}$$

$$\overline{\Delta y} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} 100 \cdot |y_i^{exp} - y_i^{calc}| \quad \textbf{(3.6)}$$

όπου N είναι ο αριθμός των τιμών των ιδιοτήτων, ο εκθέτης exp υποδεικνύει την τιμή που αντιστοιχεί στα πειραματικά δεδομένα και ο εκθέτης calc υποδεικνύει τιμές που υπολογίζονται με την εξίσωση NRTL. Εάν τα $\overline{\Delta P}$ και $\overline{\Delta y}$ είναι μικρότερα από 1, το σύνολο δεδομένων περνάει τη δοκιμασία. Ο συντελεστής ποιότητας υπολογίζεται ως $F_{test2} = {}^{2}/_{(\overline{\Delta P} + \overline{\Delta y})}$, με τα $\overline{\Delta P}$ και $\overline{\Delta y}$ να κυμαίνονται μεταξύ 1% και 10%.

Τέλος, πραγματοποιήθηκε η τελική κατηγοριοποίηση των συστημάτων. Στα συστήματα που δε πραγματοποιούν δεσμούς υδρογόνου (Non-Hydrogen-Bonding systems) συναντώνται τέσσερεις κατηγορίες ενώ στα συστήματα που πραγματοποιούν δεσμούς υδρογόνου (Hydrogen-Bonding systems) συναντώνται πέντε κατηγορίες. Στον πίνακα που ακολουθεί παρατίθενται οι κατηγορίες συστημάτων:

Πίνακας 3.1: Κατηγοριοποίηση συστημάτων σε χαμηλές πιέσεις.

Κατηγορία συστήματος	
Non-Hydrogen Bonding	Non-Polar/Non-Polar Non-Polar/Slightly Polar Non-Polar/Polar Slightly Polar/Polar
Hydrogen Bonding	Hydrogen Acceptor/Hydrogen Donor Self-Associating/Non-Associating Self-Associating/ Hydrogen Acceptor Self-Associating/Hydrogen Donor Self-Associating/Self-Associating

Στην περίπτωση των υψηλών πιέσεων δημιουργήθηκε μια βάση δεδομένων, χωρισμένη σε δύο κατηγορίες. Στη μια κατηγορία περιέχονται ισχυρά πολικά συστήματα υγρών ενώσεων, με ισοθερμοκρασιακά δεδομένα, για παραπάνω από μια θερμοκρασία, ανά σύστημα. Αυτά τα δεδομένα λήφθηκαν από τις δημοσιεύσεις των Griswold et al. [36], Butcher et al. [37] και Barr-David et al. [38]. Στην άλλη κατηγορία περιέχονται ισοθερμοκρασιακά δεδομένα μη πολικών αέριων ενώσεων, και συγκεκριμένα συστήματα του Μεθανίου και του Διοξειδίου του Άνθρακα. Τα συστήματα του Μεθανίου λήφθηκαν από τους Rijkers et al. [39] ενώ αυτά του Διοξειδίου του Άνθρακα από τους Huie et al. [40].

ΚΕΦΆΛΑΙΟ ΤΕΤΑΡΤΟ

Αυτή η ενότητα αποτελεί το υπολογιστικό κομμάτι της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Στα εδάφια που ακολουθούν συγκρίνονται τα αποτελέσματα των μοντέλων UNIFAC, COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL) σε υπολογισμούς ΙΦΑΥ σε χαμηλές πιέσεις, για δυαδικά και τριαδικά συστήματα ενώσεων. Επιπλέον, γίνεται σύγκριση των αποτελεσμάτων των μοντέλων UMR-PRU, UMR-PRCOSMO και UMR-PRCOSMO-SAC(TTPL) σε υπολογισμούς ΙΦΑΥ σε υψηλές πιέσεις, για πολικά και μη πολικά συστήματα ενώσεων.

Σε ότι αφορά τους υπολογισμούς των μοντέλων COSMO έγινε χρήση μιας βάσης δεδομένων αρχείων COSMO που περιέχουν τα σ-profiles του εκάστοτε μορίου, (COSMO files) η οποία αποτελεί έργο των Mullins et al. [41]. Η δημιουργία αυτών των αρχείων έγινε σε περιβάλλον FORTRAN. Οι Mullins et al. [41] αξιοποίησαν τη θεωρία DFT (density-functional theory) των Koch και Holthausen [42] για τον υπολογισμό των σ-profiles, βελτιστοποιώντας τις μοριακές γεωμετρίες με το DNP v4.0.0 basis set [43]. Έτσι, υπολογίζουν τις επιφανειακές πυκνότητες φορτίου των μορίων, με βάση τις οποίες δημιουργούνται τα σ-profiles.

Για τον υπολογισμό των σφαλμάτων, χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω σχέσεις. Με exp χαρακτηρίζονται τα πειραματικά δεδομένα, ενώ με calc, τα δεδομένα από τα αποτελέσματα των μοντέλων συντελεστών ενεργότητας.

$$\Delta T = |T_{exp} - T_{calc}| \quad \textbf{(4.1.1)}$$

$$\Delta P = \frac{|P_{exp} - P_{calc}|}{P_{exp}} \quad \textbf{(4.1.2)}$$

$$\Delta y = |y_{exp} - y_{calc}| \quad \textbf{(4.1.3)}$$

Τα μέσα σφάλματα, υπολογίστηκαν ως εξής:

$$\overline{\Delta T} = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} |T_i^{exp} - T_i^{calc}| \quad \textbf{(4.1.4)}$$

$$\overline{\Delta P} = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} \frac{|P_i^{exp} - P_i^{calc}|}{P_i^{exp}} \quad \textbf{(4.1.5)}$$

$$\overline{\Delta y} = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} |y_i^{exp} - y_i^{calc}| \quad \textbf{(4.1.6)}$$

όπου N, ο συνολικός αριθμός δεδομένων του εκάστοτε συστήματος.

4.1 Αποτελέσματα Σε Χαμηλές Πιέσεις

Σε αυτή την ενότητα πραγματοποιείται σύγκριση των αποτελεσμάτων των μοντέλων UNIFAC, COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL) σε υπολογισμούς Ισορροπίας Φάσεων Ατμού-Υγρού, για συστήματα ενώσεων σε χαμηλές πιέσεις. Για τα μοντέλα έγινε η παραδοχή της ιδανικής ατμώδους φάσης. Εξαίρεση αποτελούν τα συστήματα που περιέχουν Οξικό Οξύ, των οποίων η ατμώδης φάση απέχει πολύ από την ιδανικότητα. Αυτά τα συστήματα μελετήθηκαν με την προσέγγιση των Hayden και O'Connell [3]. Για τους υπολογισμούς, έγινε χρήση του αυθεντικού μοντέλου UNIFAC χωρίς θερμοκρασιακή εξάρτηση των παραμέτρων, οι οποίες λήφθηκαν από το έργο των Hansen et al. [10]. Για τα μοντέλα COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL), όπως προαναφέρθηκε, αξιοποιήθηκε η βάση δεδομένων των Mullins et al. [41] για τα σ-profiles.

4.1.1. Αποτελέσματα Δυαδικών Συστημάτων σε χαμηλές πιέσεις

4.1.1.1. Αποτελέσματα Non-Hydrogen Bonding Συστημάτων σε χαμηλές πιέσεις

<u>Συστήματα Non-Polar ενώσεων</u>

Σε αυτή την κατηγορία υπάγονται τα παρακάτω συστήματα:

- Βενζόλιο/κ-Επτάνιο
- Εξαφθοροβενζόλιο/Κυκλοεξάνιο
- Βενζόλιο/Τολουόλιο
- Βενζόλιο/Κυκλοεξάνιο

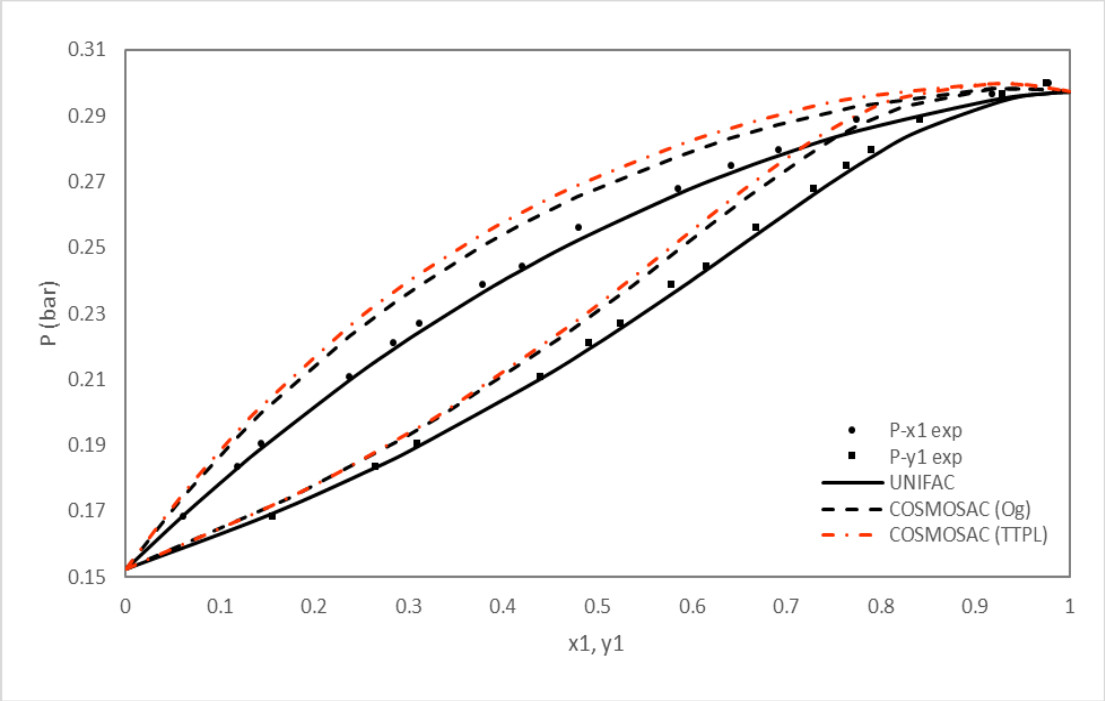
Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται οι τιμές των μέσων σφαλμάτων των μοντέλων UNIFAC, COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL) σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα:

Πίνακας 4.1: Μέσα απόλυτα σφάλματα σε υπολογισμούς ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού των μοντέλων UNIFAC, COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL) για επιλεγμένα συστήματα Non-Polar.

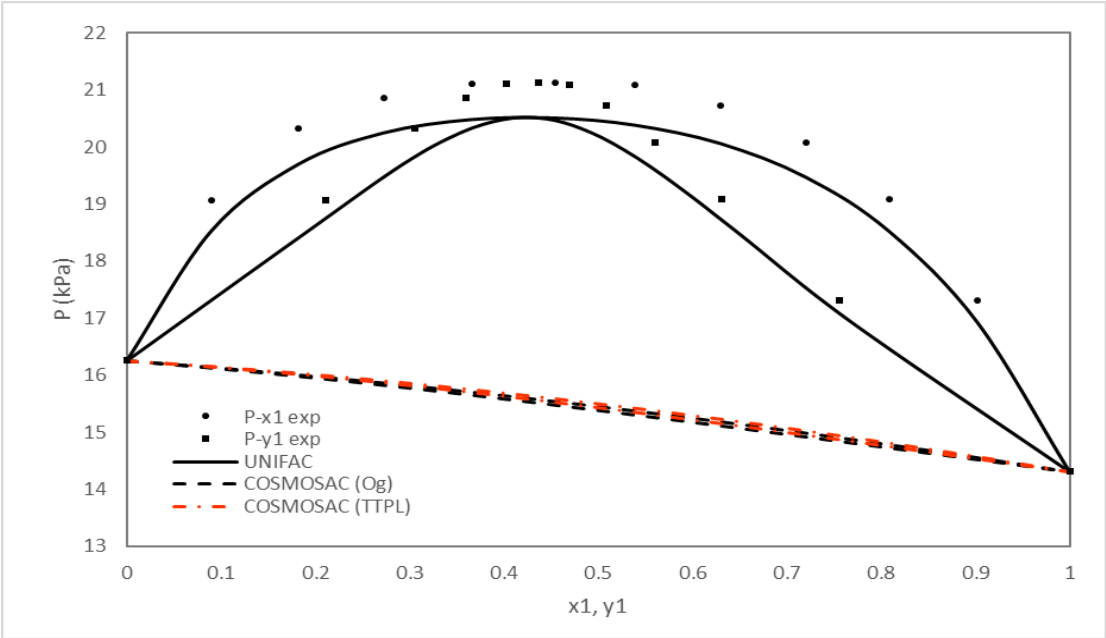
Σύστημα	UNIFAC			COSMO-SAC			COSMO-SAC (TTPL)		
	ΔΤ	%ΔΡ	$\Delta y_1 \times 10^3$	ΔΤ	%ΔΡ	$\Delta y_1 \times 10^3$	ΔΤ	%ΔΡ	$\Delta y_1 \times 10^3$
Βενζόλιο(1)/κ-Επτάνιο		0.77	2.78		3.63	14.75		4.72	18.46
Εξαφθοροβενζόλιο(1)/ Κυκλοεξάνιο		1.83	7.53		19.23	82.32		19.09	81.60
Βενζόλιο(1)/Τολουόλιο	0.20		3.42	0.05		0.96	0.06		1.21
Βενζόλιο(1)/Κυκλοεξάνιο		1.04	2.64		4.51	16.52		4.55	16.64
ΓΕΝΙΚΌΣ ΜΈΣΟΣ ΌΡΟΣ	**0.20**	**1.30**	**3.78**	**0.05**	**7.85**	**25.56**	**0.06**	**8.16**	**26.42**

Στα Μη Πολικά συστήματα τα μόρια αλληλεπιδρούν κατά κύριο λόγο με δυνάμεις διασποράς (London) και δεν παρουσιάζονται ισχυρές διαμοριακές δυνάμεις. Σε αυτά τα συστήματα το μοντέλο UNIFAC παρουσιάζει ικανοποιητική ακρίβεια στην περιγραφή των πειραματικών δεδομένων. Το σύστημα Βενζόλιο(1)/Τολουόλιο περιγράφεται ικανοποιητικά και από τα μοντέλα COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL), λόγω της ομοιότητας των μορίων των δύο συστατικών. Όσο η μορφολογία των συστατικών του μίγματος διαφοροποιείται, τα COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL) παρουσιάζουν αυξημένες αποκλίσεις σε σχέση με το μοντέλο UNIFAC.

Συγκεκριμένα, στα συστήματα Βενζόλιο(1)/Κυκλοεξάνιο και Βενζόλιο(1)/κ-Επτάνιο (Διάγραμμα 1), τα δύο μοντέλα υπερεκτιμάνε τα πειραματικά δεδομένα. Εκεί που παρουσιάζεται μεγάλη αδυναμία είναι στο σύστημα Εξαφθοροβενζόλιο(1)/Κυκλοεξάνιο. Όπως φαίνεται και από το Διάγραμμα 2, τα μοντέλα COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL) εμφανίζουν πολύ υψηλές αποκλίσεις από τα πειραματικά δεδομένα, αποδίδοντας ιδανική συμπεριφορά στο εν λόγω σύστημα. Αυτό ενδεχομένως να οφείλεται σε μη ικανοποιητική προσαρμογή των παραμέτρων του μοντέλου λόγω της ύπαρξης των ατόμων φθορίου στο σύστημα, καθώς επίσης και στον υπολογισμό COSMO του μορίου του Εξαφθοροβενζολίου. Τα εν λόγω προβλήματα φαίνεται να εντοπίζονται γενικότερα σε συστήματα με αλογονούχες ενώσεις. Να σημειωθεί ότι τα σφάλματα στο συγκεκριμένο σύστημα είναι ο λόγος των πολύ υψηλών αποκλίσεων των μοντέλων COSMO-SAC και COSMO-SAC-TTPL σε επίπεδο γενικού μέσου όρου σε σύγκριση με τη UNIFAC. Επομένως, προκειμένου τα αποτελέσματα των δύο μοντέλων COSMO να είναι πιο αντιπροσωπευτικά, το σύστημα Εξαφθοροβενζόλιο(1)/Κυκλοεξάνιο θα εξαιρεθεί από την τελική σύνοψη των αποτελεσμάτων.



Διάγραμμα 1: Σύγκριση της πρόβλεψης Ισορροπίας φάσεων Ατμού-Υγρού (VLE) με τα μοντέλα UNIFAC, COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL), για ισοθερμοκρασιακά πειραματικά δεδομένα, για το σύστημα Βενζόλιο(1)/κ-Επτάνιο(2) σε θερμοκρασία 318.15K.



Διάγραμμα 2: Σύγκριση της πρόβλεψης Ισορροπίας φάσεων Ατμού-Υγρού (VLE) με τα μοντέλα UNIFAC, COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL), για ισοθερμοκρασιακά πειραματικά δεδομένα, για το σύστημα Εξαφθωροβενζόλιο(1)/Κυκλοεξάνιο(2) σε θερμοκρασία 303.15K

Συστήματα Non-Polar ενώσεων/Slightly Polar ενώσεων

Σε αυτή την κατηγορία υπάγονται τα παρακάτω συστήματα:

- Κυκλοεξάνιο/Μονοχλωροβενζόλιο
- Τολουόλιο/1,2-Διχλωροαιθάνιο
- Τολουόλιο/Μέθυλο Τετραβουτυλαιθέρας
- Τολουόλιο/Οξικός Αιθυλεστέρας
- 1,4-Διοξάνιο/Οξικός Αιθυλεστέρας
- Βενζόλιο/Τριαιθυλαμίνη

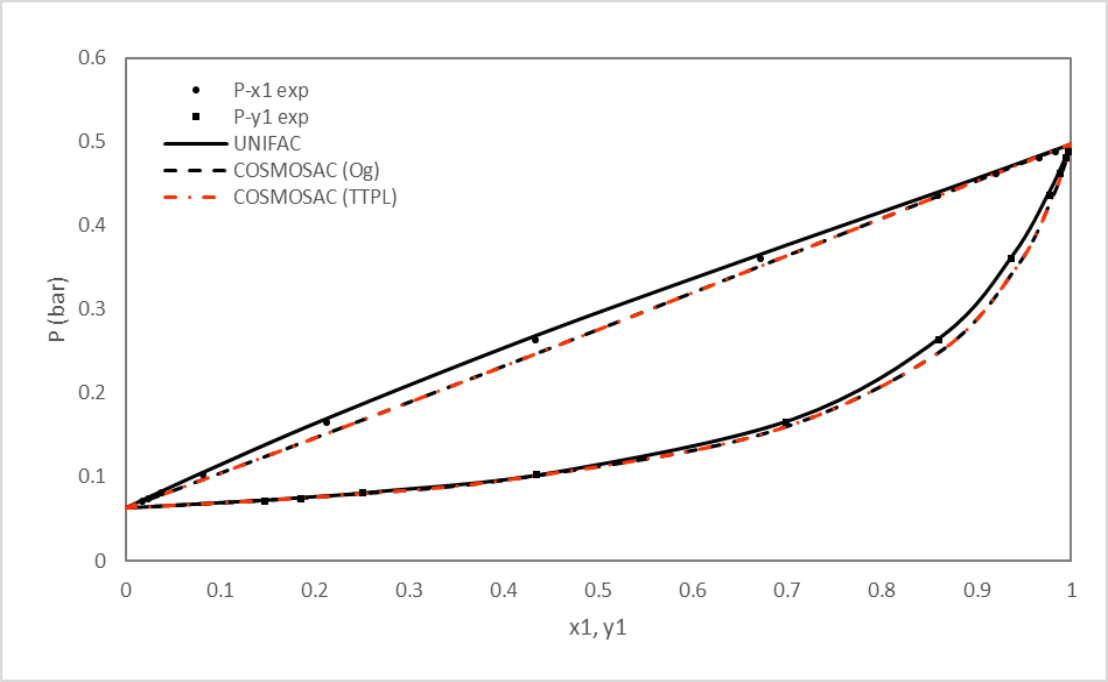
Στον ακόλουθο πίνακα παρατίθενται οι τιμές των μέσων σφαλμάτων των μοντέλων UNIFAC, COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL) σε σύγκριση με τα πειραματικά δεδομένα:

Πίνακας 4.2: Μέσα απόλυτα σφάλματα σε υπολογισμούς ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού των μοντέλων UNIFAC, COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL) για επιλεγμένα συστήματα Non-Polar/Slightly Polar .

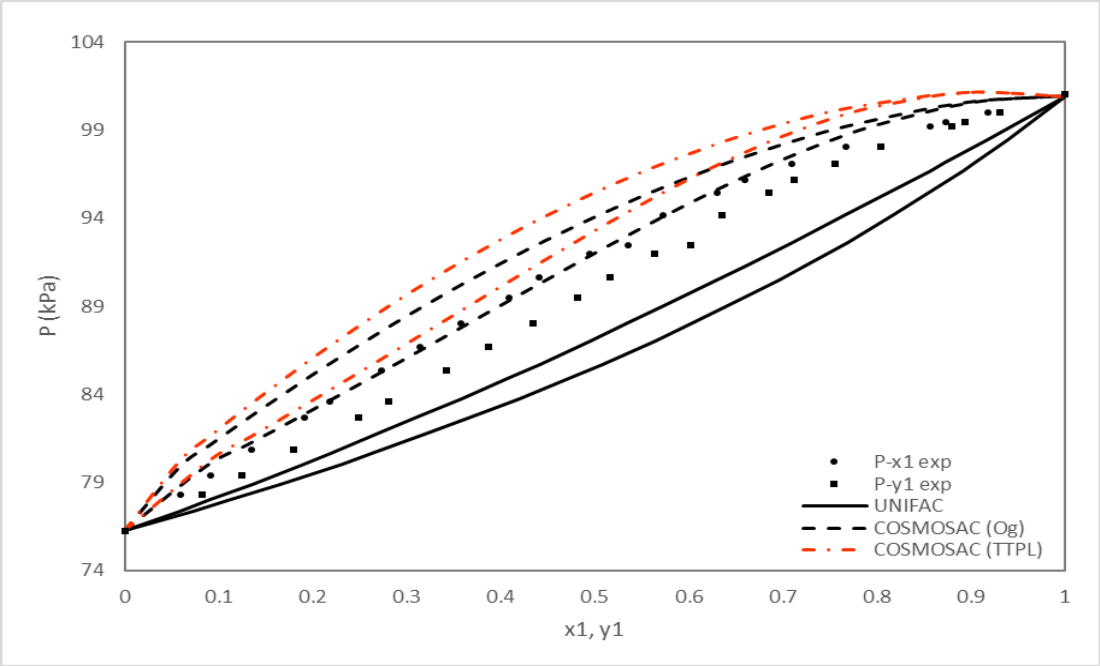
	UNIFAC			**COSMO-SAC**			**COSMO-SAC (TTPL)**		
Σύστημα	**ΔΤ**	**%ΔΡ**	**$\Delta y_1 \times 10^3$**	**ΔΤ**	**%ΔΡ**	**$\Delta y_1 \times 10^3$**	**ΔΤ**	**%ΔΡ**	**$\Delta y_1 \times 10^3$**
Κυκλοεξάνιο(1)/ Μονοχλωροβενζόλιο	1.81		16.81	1.65		17.14	1.66		17.14
1,2-Διχλωροαιθάνιο(1)/ Τολουόλιο	0.61		5.42	0.52		4.74	0.45		4.16
Μέθυλο-Τετραβουτυλαιθέρας (1)/ Τολουόλιο		1.13	4.98		3.04	13.20		3.07	13.33
Οξικός Αιθυλεστέρας(1)/ Τολουόλιο	0.26		5.79	1.01		9.44	1.02		9.54
1,4-Διοξάνιο(1)/ Οξικός Αιθυλεστέρας	0.23		4.55	0.49		6.17	0.49		6.18
Βενζόλιο(1)/ Τριαιθυλαμίνη		2.92	10.79		1.74	5.74		2.79	9.51
ΓΕΝΙΚΌΣ ΜΈΣΟΣ ΌΡΟΣ	**0.56**	**2.33**	**7.67**	**0.83**	**2.17**	**8.51**	**0.82**	**2.93**	**9.32**

Συνολικά παρατηρείται πως για την εν λόγω κατηγορία συστημάτων, τα τρία μοντέλα συμπεριφέρονται ικανοποιητικά, με τη UNIFAC να υπερέχει ελαφρώς. Στα περισσότερα συστήματα, τα δύο μοντέλα συμπεριφέρονται με τρόπο όμοιο. Το σύστημα Μέθυλο Τετραβουτυλαιθέρας(1)/Τολουόλιο(2) (Διάγραμμα 3) αποτελεί μια εξαίρεση, όπου το μοντέλο πρόβλεψης UNIFAC παρουσιάζει καλύτερη πρόβλεψη από τα COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL). Μια πιθανή εξήγηση είναι πως η ενδεχόμενη υπερεκτίμηση της πολικότητας των αιθερομάδων, από το μοντέλο COSMO, επηρεάζει αρνητικά την προσαρμογή των παραμέτρων των δύο μοντέλων. Στον αντίποδα, στο σύστημα Βενζόλιο (1)/Τριαιθυλαμίνη(2) το μοντέλο COSMO-SAC προσαρμόζεται καλύτερα από τα άλλα δύο. Αυτό πιθανότατα να οφείλεται σε μη ικανοποιητική προσαρμογή των παραμέτρων του μοντέλου UNIFAC, εξαιτίας της παρουσίας ατόμων αζώτου στο σύστημα, κάτι που φαίνεται να μην επηρεάζει αρνητικά την προσαρμογή του COSMO-SAC. Στο συγκεκριμένο σύστημα, το COSMO-SAC (TTPL) εμφανίζει μεν μεγαλύτερες αποκλίσεις από το αυθεντικό μοντέλο COSMO-SAC, ωστόσο φαίνεται πως ακολουθεί την ποιοτική συμπεριφορά των πειραματικών

δεδομένων, κάτι που, όπως είναι φανερό και από το Διάγραμμα 4, δε συμβαίνει για το μοντέλο UNIFAC.



Διάγραμμα 3: Σύγκριση της πρόβλεψης Ισορροπίας φάσεων Ατμού-Υγρού (VLE) με τα μοντέλα UNIFAC, COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL), για ισοθερμοκρασιακά πειραματικά δεδομένα, για το σύστημα Μέθυλο-Τετραβουτυλαιθέρας/ Τολουόλιο σε θερμοκρασία 308.15K.



Διάγραμμα 4: Σύγκριση της πρόβλεψης Ισορροπίας φάσεων Ατμού-Υγρού (VLE) με τα μοντέλα UNIFAC, COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL), για ισοθερμοκρασιακά πειραματικά δεδομένα, για το σύστημα Βενζόλιο(1)/Τριαιθυλαμίνη(2)σε θερμοκρασία 353.13 K.

Συστήματα Non-Polar ενώσεων/Polar ενώσεων

Στη συγκεκριμένη κατηγορία συστημάτων μελετήθηκαν τα εξής μίγματα:

- κ-Εξάνιο/Βουτανόνη
- Τολουόλιο/2-Πεντανόνη
- Βενζόλιο/Ακετόνη
- Κυκλοεξάνιο/Βουτανόνη
- Δεκάνιο/Ακετόνη
- Τετραχλωράνθρακας/Ακετόνη
- Τολουόλιο/Νιτροβενζόλιο
- κ-Εξάνιο/Νιτροαιθάνιο

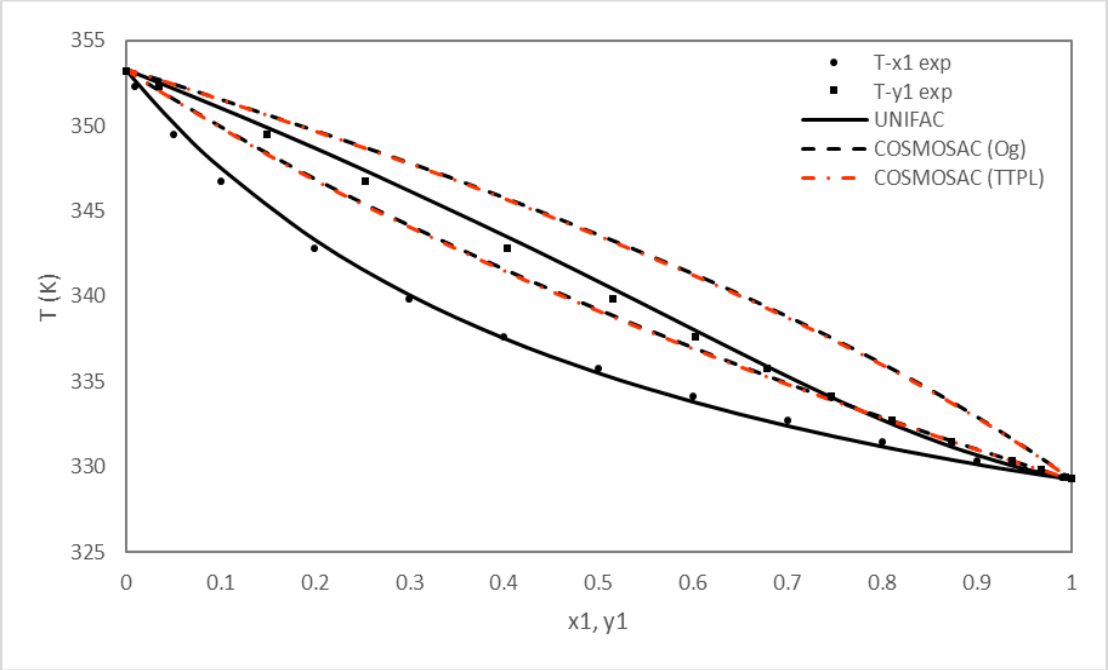
Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται οι τιμές των μέσων σφαλμάτων των μοντέλων UNIFAC, COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL) σε σύγκριση με τα πειραματικά δεδομένα:

Πίνακας 4.3: Μέσα απόλυτα σφάλματα σε υπολογισμούς ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού των μοντέλων UNIFAC, COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL) για επιλεγμένα συστήματα Non-Polar/Polar.

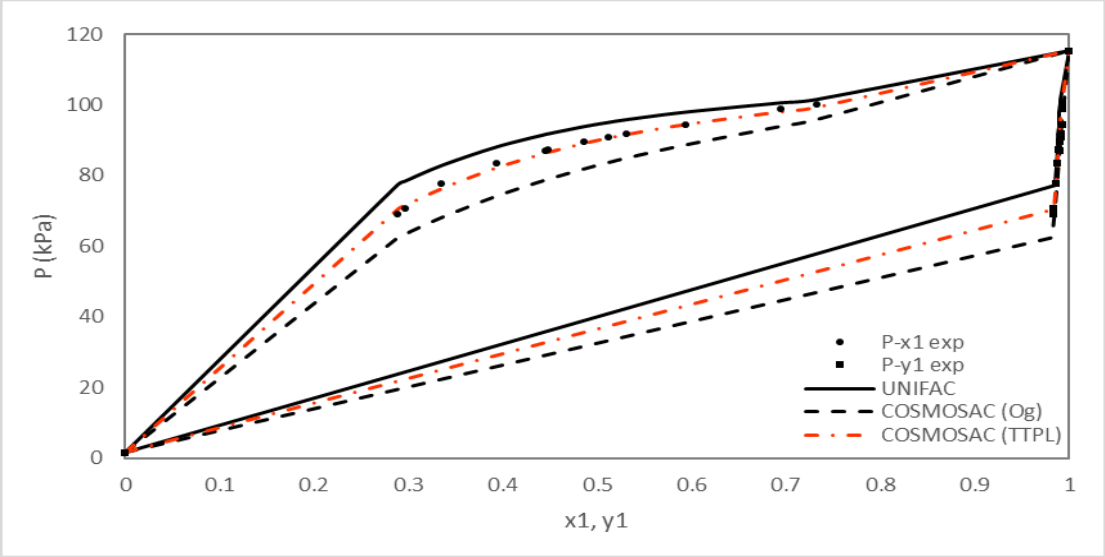
	UNIFAC			**COSMO-SAC**			**COSMO-SAC (TTPL)**		
Σύστημα	**ΔΤ**	**%ΔΡ**	**$\Delta y_1 \times 10^3$**	**ΔΤ**	**%ΔΡ**	**$\Delta y_1 \times 10^3$**	**ΔΤ**	**%ΔΡ**	**$\Delta y_1 \times 10^3$**
κ-Εξάνιο(1)/Βουτανόνη(2)		3.40	17.17		6.15	25.70		5.68	23.49
2-Πεντανόνη(1)/Τολουόλιο(2)		1.43	4.23		3.75	13.02		3.76	13.07
Ακετόνη(1)/Βενζόλιο(2)	0.28		6.77	0.43		89.97	0.47		90.06
Βουτανόνη(1)/Κυκλοεξάνιο(2)	1.00		21.19	1.12		8.91	1.11		8.86
Ακετόνη(1)/Δεκάνιο(2)		4.78	1.42		7.35	1.52		0.82	1.16
Τετραχλωράνθρακας(1)/ Ακετόνη(2)	0.05		4.65	1.07		15.99	0.98		15.01
Νιτροβενζόλιο(1)/Τολουόλιο(2)		6.90	10.71		6.12	6.95		6.11	6.92
Νιτροαιθάνιο(1)/κ-Εξάνιο(2)		10.21	22.82		3.10	8.15		4.53	9.77
ΓΕΝΙΚΌΣ ΜΈΣΟΣ ΌΡΟΣ	**0.29**	**4.52**	**9.13**	**0.91**	**5.29**	**21.28**	**0.87**	**3.90**	**20.93**

Σε αυτήν την περίπτωση παρατηρείται η υπεροχή του μοντέλου UNIFAC στα συστήματα κετονών με υδρογονάνθρακες. Τα COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL) συμπεριφέρονται πανομοιότυπα, με εξαίρεση την περίπτωση του συστήματος Ακετόνη(1)/Δεκάνιο(2) (Διάγραμμα 6). Εδώ φαίνεται η σημασία της διόρθωσης του συνδυαστικού όρου, που προσφέρει το COSMO-SAC (TTPL), καθώς τα μόρια της ακετόνης με τα μόρια του δεκανίου έχουν αρκετά μεγάλες διαφορές στο σχήμα και το μέγεθος. Οι μεγαλύτερες αδυναμίες των μοντέλων COSMO εμφανίζονται στο σύστημα Ακετόνη(1)/Βενζόλιο(2). Αυτό αποδίδεται στο γεγονός ότι οι συγκεκριμένες μετρήσεις λήφθηκαν σε υπερκρίσιμο εύρος θερμοκρασιών για την ακετόνη (επιπλέον $T_{r(\text{Βενζολίου})}$>0.9). Στα συστήματα των αζωτούχων με τους υδρογονάνθρακες, τα μοντέλα COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL) δίνουν καλύτερα αποτελέσματα αποτελέσματα (βλέπε π.χ. Διάγραμμα 7 για το σύστημα Νιτροεθανίου-Εξανίου). Αυτό ενδεχομένως να οφείλεται, όπως προαναφέρθηκε, σε μη ικανοποιητική προσαρμογή των παραμέτρων του μοντέλου UNIFAC σε συστήματα αζωτούχων ενώσεων. Η μεγάλη υπεροχή της UNIFAC σε αυτή την κατηγορία συστημάτων όσον αφορά το

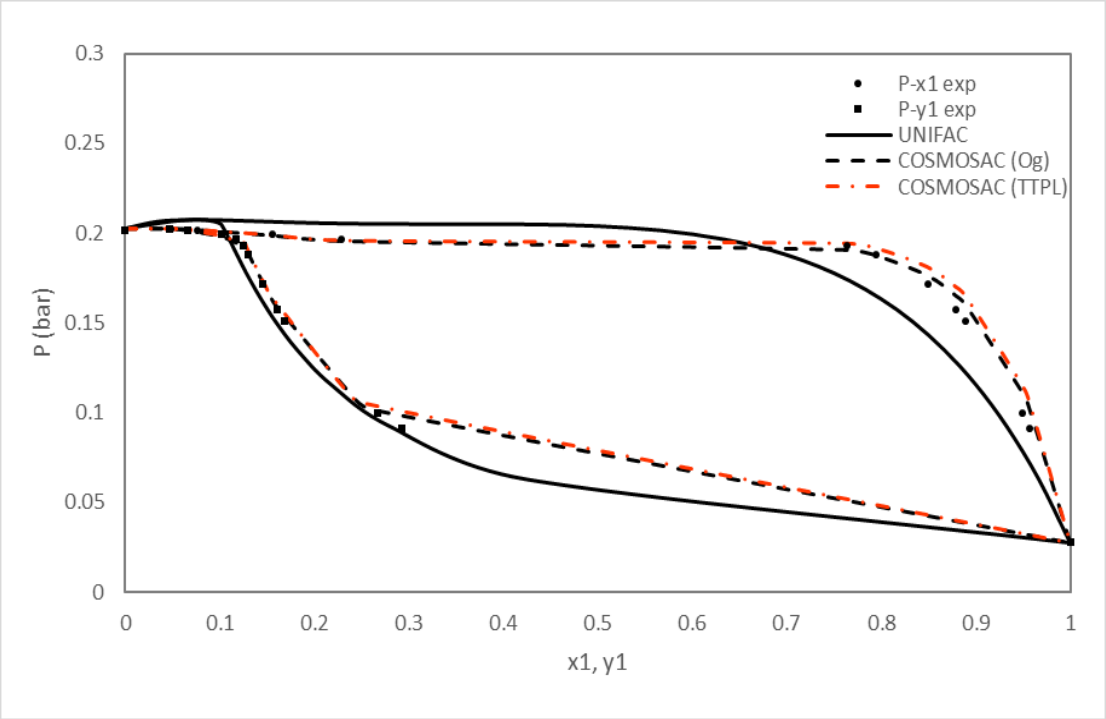
γενικό μέσο όρο σφαλμάτων στον υπολογισμό μοριακών κλασμάτων ατμώδους φάσης, φαίνεται να οφείλεται και σε αυτή την κατηγορία μόνο σε ένα σύστημα (Ακετόνη-Βενζόλιο) και επομένως δεν είναι αντιπροσωπευτική.



Διάγραμμα 5: Σύγκριση της πρόβλεψης Ισορροπίας φάσεων Ατμού-Υγρού (VLE) με τα μοντέλα UNIFAC, COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL), για ισοβαρή πειραματικά δεδομένα, για το σύστημα Ακετόνη(1)/Βενζόλιο(2) σε πίεση 101.32 kPa.



Διάγραμμα 6: Σύγκριση της πρόβλεψης Ισορροπίας φάσεων Ατμού-Υγρού (VLE με τα μοντέλα UNIFAC, COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL), για ισοθερμοκρασιακά πειραματικά δεδομένα, για το σύστημα Ακετόνη(1)/Δεκάνιο(2) σε θερμοκρασία 333.13K.



Διάγραμμα 7: Σύγκριση της πρόβλεψης Ισορροπίας φάσεων Ατμού-Υγρού (VLE) με τα μοντέλα UNIFAC, COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL), για ισοθερμοκρασιακά πειραματικά δεδομένα, για το σύστημα Νιτροαιθάνιο(1)/κ-Εξάνιο(2) σε θερμοκρασία 298.14 K.

Συστήματα Slightly Polar ενώσεων/Polar ενώσεων

Στη συγκεκριμένη κατηγορία συστημάτων μελετήθηκαν τα εξής μίγματα:

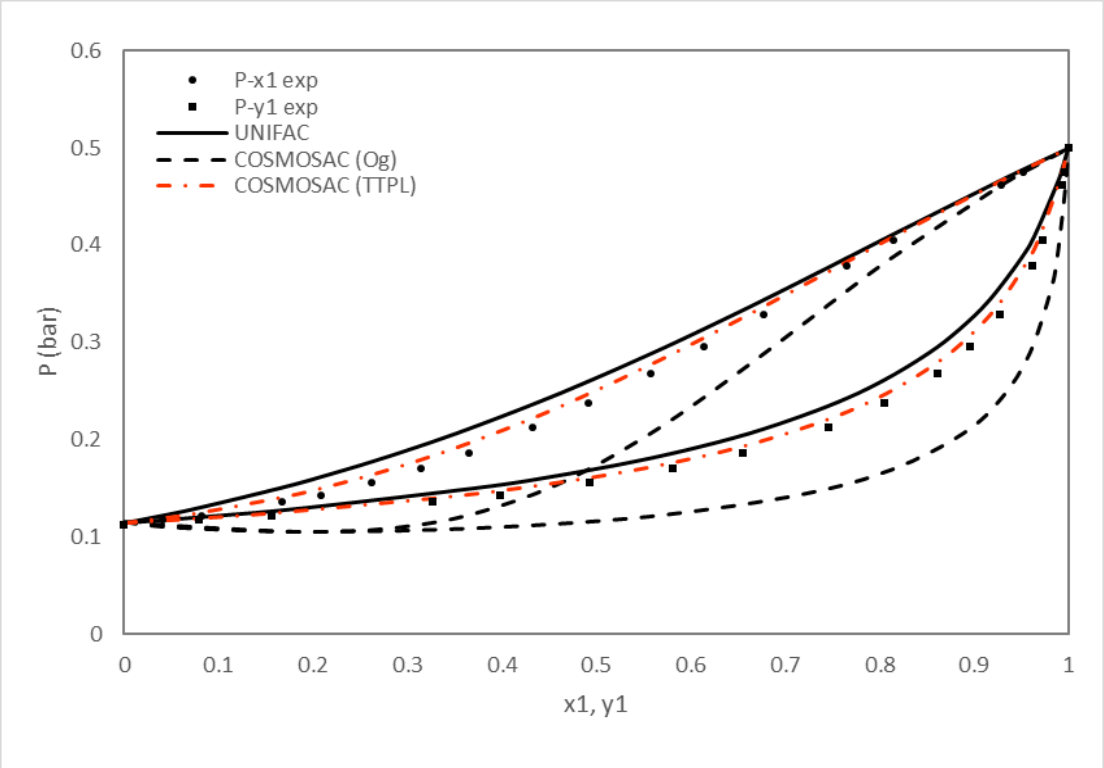
- Ακεταλδεϋδη (1) / Οξικός Μεθυλεστέρας (2)
- Διαιθυλαιθέρας (1) / Ακετόνη (2)
- Ακετόνη (1) / Οξικός Προπυλεστέρας (2)
- Τετραυδροφουράνιο (1) / n-n-Διμεθυλοφορμαμίδιο (2)
- 3-Πεντανόνη (1) / 1,1,2,2-Τετραχλωροαιθάνιο (2)
- 1,1,1-Τριφθοροαιθάνιο (1) / Διμεθυλαιθέρας (2)

Στον ακόλουθο πίνακα παρατίθενται οι τιμές των μέσων σφαλμάτων των μοντέλων UNIFAC, COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL) σε σύγκριση με τα πειραματικά δεδομένα:

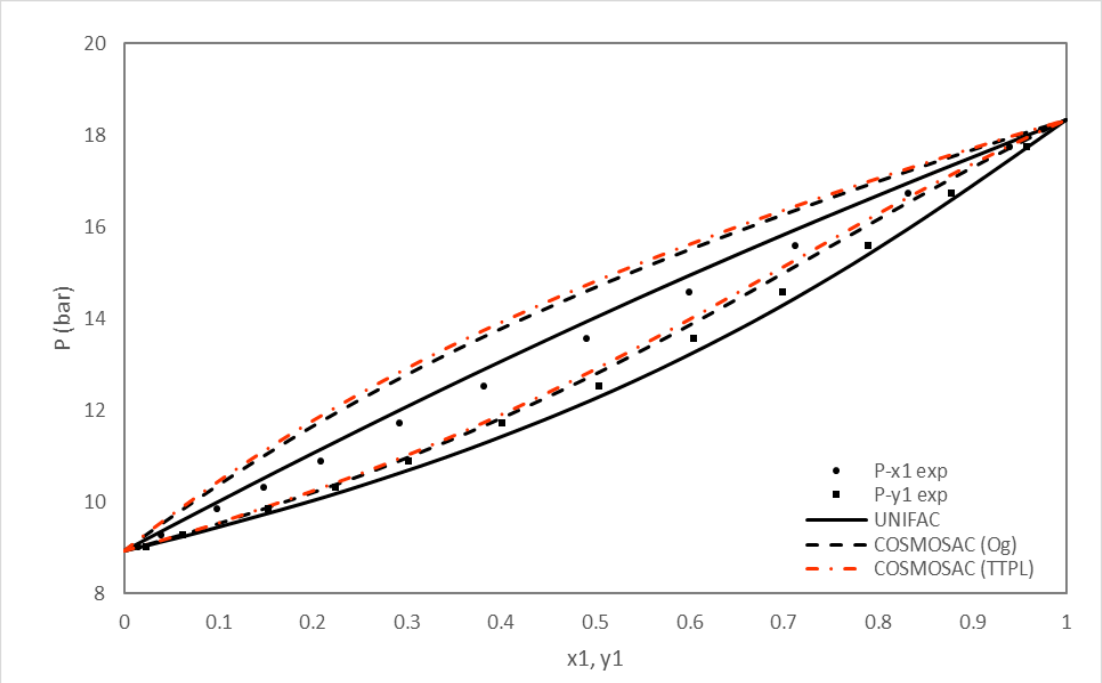
Πίνακας 4.4: Μέσα απόλυτα σφάλματα σε υπολογισμούς ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού των μοντέλων UNIFAC, COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL) για επιλεγμένα συστήματα Slightly Polar/Polar .

	UNIFAC			**COSMO-SAC**			**COSMO-SAC (TTPL)**		
Σύστημα	**ΔΤ**	**%ΔΡ**	**$\Delta y_1 \times 10^3$**	**ΔΤ**	**%ΔΡ**	**$\Delta y_1 \times 10^3$**	**ΔΤ**	**%ΔΡ**	**$\Delta y_1 \times 10^3$**
Ακεταλδεϋδη(1)/Οξικός Μεθυλεστέρας.		0.03	8.51		4.72	10.28		5.31	10.99
Διαιθυλαιθέρας(1)/Ακετόνη.		0.44	4.28		4.32	17.50		4.06	16.18
Ακετόνη(1)/Οξικός Προπυλεστέρας.	0.67		6.66	1.18		14.54	0.88		10.76
Τετραυδροφουράνιο(1)/n-n-Διμεθυλοφορμαμίδιο.		3.27	1.63		6.51	4.55		6.51	4.55
3-Πεντανόνη(1)/1,1,2,2-Τετραχλωροαιθάνιο.		7.11	18.43		16.14	60.69		3.17	6.08
1,1,1-Τριφθοροαιθάνιο(1) /Διμεθυλαιθέρας.		1.89	42.74		5.34	50.45		6.06	51.98
ΓΕΝΙΚΌΣ ΜΈΣΟΣ ΌΡΟΣ	**0.67**	**3.12**	**12.14**	**1.18**	**8.18**	**28.27**	**0.88**	**4.86**	**15.58**

Σε αυτή την κατηγορία συστημάτων παρατηρείται μια αρκετά καλή προσαρμογή και για τα μοντέλα UNIFAC και COSMO-SAC (TTPL) . Σε γενικές γραμμές το μοντέλο UNIFAC προσαρμόζεται καλύτερα από τα άλλα δύο, με εξαίρεση το σύστημα 3-Πεντανόνη(1)/1,1,2,2-Τετραχλωροαιθάνιο(2), όπου το COSMO-SAC (TTPL) δίνει τα καλύτερα αποτελέσματα (Διάγραμμα 8). Ενδεχομένως αυτό να οφείλεται στον τρόπο με τον οποίο το COSMO-SAC (TTPL) λαμβάνει υπόψη τις διαφορές στο σχήμα και στο μέγεθος των μορίων, λόγω του διορθωμένου συνδυαστικού όρου. Στο σύστημα 1,1,1-Τριφθοροαιθάνιο(1)/Διμεθυλαιθέρας(2) τα τρία μοντέλα εμφανίζουν αυξημένες αποκλίσεις, ενδεχομένως λόγω των υψηλών πιέσεων (9-18 bar), στις οποίες η παραδοχή της ιδανικής ατμώδους φάσης εμφανίζει αυξημένα προβλήματα (Διάγραμμα 9).



Διάγραμμα 8: Σύγκριση της πρόβλεψης Ισορροπίας φάσεων Ατμού-Υγρού (VLE) με τα UNIFAC, COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL), για ισοθερμοκρασιακά δεδομένα, για το σύστημα 3-Πεντανόνη(1)/1,1,2,2-Τετραχλωροαιθάνιο(2) σε θερμοκρασία 353.15K.



Διάγραμμα 9: Σύγκριση της πρόβλεψης Ισορροπίας φάσεων Ατμού-Υγρού (VLE) με τα UNIFAC, COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL), για ισοθερμοκρασιακά δεδομένα, για το σύστημα Τριφθοροαιθάνιο(1)/Διμεθυλαιθέρας(2) σε θερμοκρασία 313.15K.

4.1.1.2. Αποτελέσματα Hydrogen Bonding Συστημάτων σε χαμηλές πιέσεις

<u>Συστήματα Hydrogen Acceptor ενώσεων/Hydrogen Donor ενώσεων</u>

Σε αυτή την κατηγορία υπάγονται τα παρακάτω συστήματα:

- Οξικός Αιθυλεστέρας/Χλωροφόρμιο
- Τετραυδροφουράνιο/Χλωροφόρμιο
- Ακετόνη/Χλωροφόρμιο

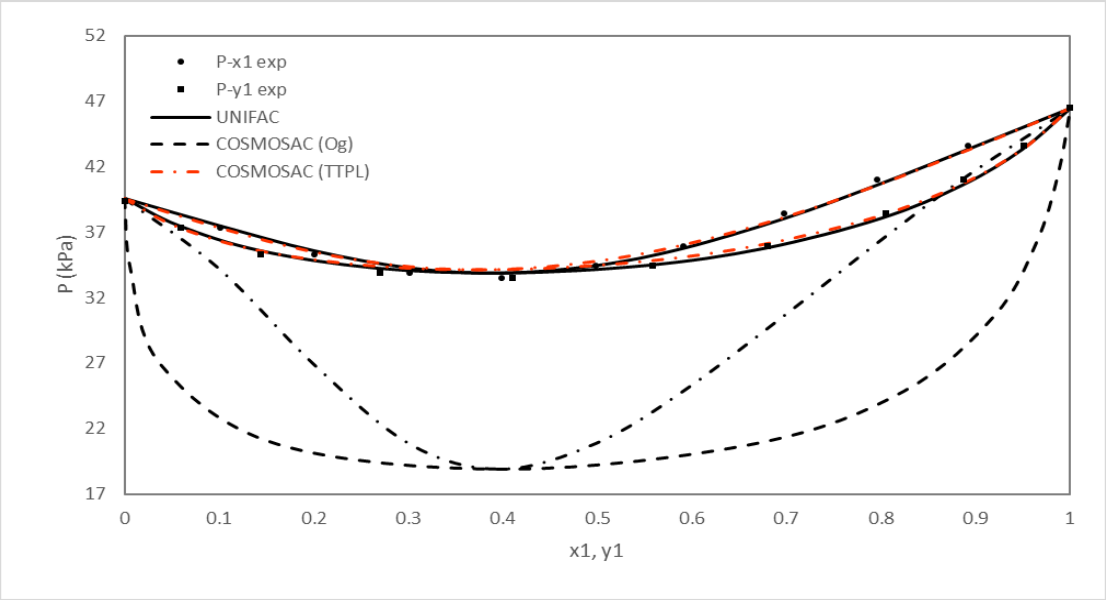
Στον κάτωθι πίνακα παρατίθενται οι τιμές των μέσων σφαλμάτων των μοντέλων UNIFAC, COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL) συγκριτικά με τα πειραματικά δεδομένα:

Πίνακας 4.5: Μέσα απόλυτα σφάλματα σε υπολογισμούς ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού των μοντέλων UNIFAC, COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL) για επιλεγμένα συστήματα Hydrogen Acceptor/Hydrogen Donor ενώσεων.

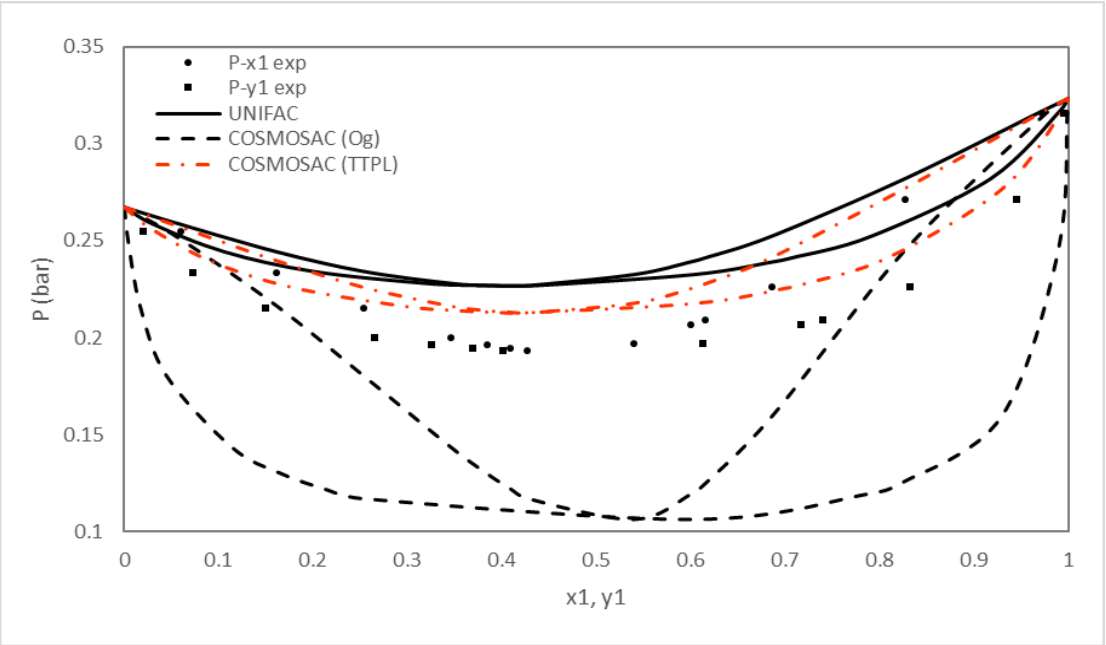
Σύστημα	UNIFAC			COSMO-SAC			COSMO-SAC (TTPL)		
	ΔT	%ΔP	$\Delta y_1 \times 10^3$	ΔT	%ΔP	$\Delta y_1 \times 10^3$	ΔT	%ΔP	$\Delta y_1 \times 10^3$
Οξικός Αιθυλεστέρας/Χλωροφόρμιο		5.38	20.59		15.1	62.73		6.00	23.32
Τετραυδροφουράνιο/Χλωροφόρμιο		10.97	31.87		25.61	84.74		6.34	18.16
Ακετόνη/Χλωροφόρμιο		0.63	3.15		20.25	68.32		0.80	4.18
ΓΕΝΙΚΌΣ ΜΈΣΟΣ ΌΡΟΣ		***5.95***	***19.33***		***20.47***	***72.38***		***4.53***	***15.61***

Σε αυτήν την κατηγορία το μοντέλο COSMO-SAC αποτυγχάνει να περιγράψει ικανοποιητικά κάποιο από τα συστήματα της εν λόγω κατηγορίας. Ο βασικός λόγος είναι πως το εν λόγω μοντέλο υπερεκτιμά το σχηματισμό δεσμών υδρογόνου σε τέτοιου τύπου συστήματα, κυρίως εξαιτίας της υπερεκτίμησης της πολικότητας του μορίου του χλωροφορμίου από τον υπολογισμό COSMO και πιο συγκεκριμένα του απεντοπισμένου υδρογόνου, ικανού να σχηματίσει δεσμούς υδρογόνου. Η βελτιωμένη περιγραφή των δεσμών υδρογόνου που προτείνεται στα πλαίσια της παρούσας εργασίας οδηγεί σε καλύτερα αποτελέσματα καθώς δεν αποδίδει στο απεντοπισμένο υδρογόνο του χλωροφορμίου την ικανότητα να σχηματίζει ισχυρούς δεσμούς υδρογόνου και λαμβάνει υπόψη την ισχυρή πολικότητα του μόνο στον Misfit όρο. Επομένως το μοντέλο COSMO-SAC-TTPL αποδίδει πολύ βελτιωμένα αποτελέσματα σε σύγκριση με το COSMO-SAC, ενώ υπερτερεί σε κάποια συστήματα και του μοντέλου της UNIFAC. Παραδείγματα αποτελούν τα συστήματα Ακετόνη(1)/Χλωροφόρμιο (Διάγραμμα 10) και Τετραυδροφουράνιο/Χλωροφόρμιο(1) (Διάγραμμα 11). Στο πρώτο σύστημα τα μοντέλα UNIFAC και COSMO-SAC (TTPL) πραγματοποιούν εξίσου ικανοποιητικές προβλέψεις ενώ στο δεύτερο σύστημα, το COSMO-SAC (TTPL) υπερτερεί. Σε αυτό το μίγμα η προσαρμογή της UNIFAC ενδεχομένως να επηρεάζεται αρνητικά από τις ισχυρά αρνητικές αποκλίσεις από το νόμο του Raoult που εμφανίζονται. Οι πειραματικές τιμές του συντελεστή ενεργότητας είναι ιδιαίτερα χαμηλές και το μοντέλο UNIFAC πραγματοποιεί υπερεκτίμησή τους, ιδιαίτερα στις χαμηλότερες συστάσεις. Μαζί με το διάγραμμα P-x-y (Διάγραμμα 11) για το εν λόγω σύστημα, παρατίθεται και το διάγραμμα γ-x (Διάγραμμα 12), στο οποίο

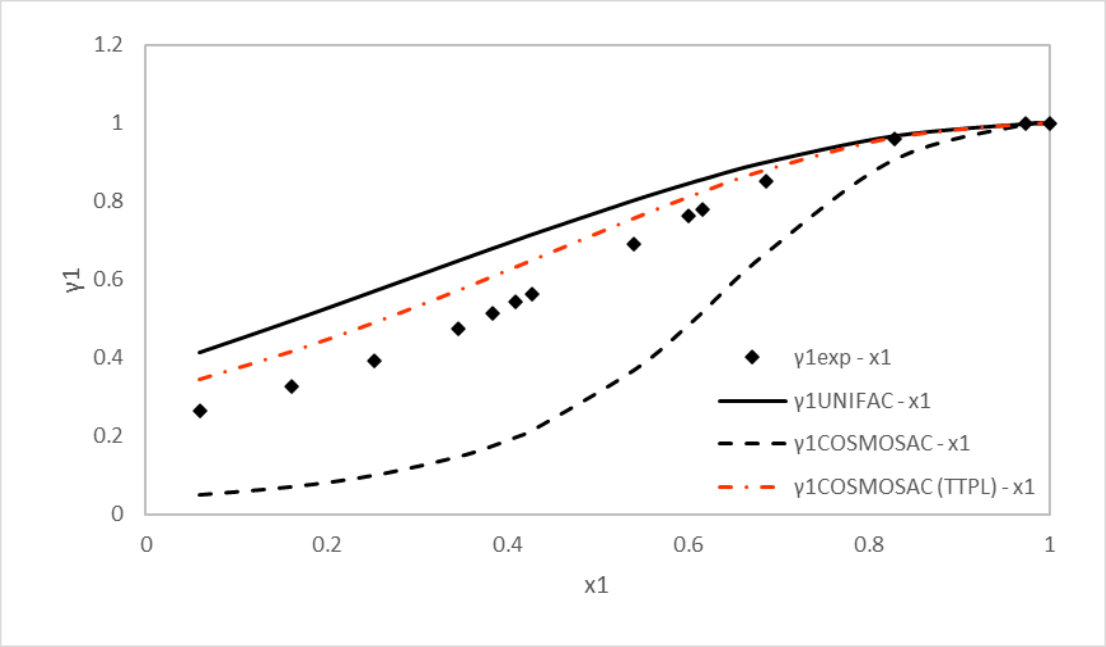
και φαίνεται η αδυναμία των μοντέλων UNIFAC και ιδιαίτερα του COSMO-SAC στην ορθή πρόβλεψη σε σύγκριση με τα πειραματικά δεδομένα.



Διάγραμμα 10: Σύγκριση της πρόβλεψης Ισορροπίας φάσεων Ατμού-Υγρού (VLE) με τα μοντέλα UNIFAC, COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL), για ισοθερμοκρασιακά πειραματικά δεδομένα για το σύστημα Ακετόνη(1)/Χλωροφόρμιο(2) σε θερμοκρασία 308,15K.



Διάγραμμα 11: Σύγκριση της πρόβλεψης Ισορροπίας φάσεων Ατμού-Υγρού (VLE) με τα UNIFAC, COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL), για ισοθερμοκρασιακά πειραματικά δεδομένα, για το σύστημα Χλωροφόρμιο(1)/Τετραυδροφουράνιο(2) σε θερμοκρασία 313,15K.



Διάγραμμα 12: Σύγκριση της πρόβλεψης των τιμών του συντελεστή ενεργότητας των μοντέλων UNIFAC, COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL), για το σύστημα Χλωροφόρμιο(1)/Τετραυδροφουράνιο(2) σε θερμοκρασία 303.15K.

Συστήματα Self-Associating ενώσεων/Non-Associating ενώσεων

Σε αυτή την κατηγορία υπάγονται τα παρακάτω συστήματα:

- 2-Βουτανόλη/Κυκλοεξάνιο
- Διαιθυλαμίνη/Μονοχλωροβενζόλιο
- Αιθανόλη/Βενζόλιο
- Κυκλοεξανόλη/Βρωμοβενζόλιο
- Μεθανόλη/Οκτάνιο
- Μεθανόλη/Κυκλοεξάνιο
- Οξικό Οξύ/Τετραχλωράνθρακας
- Μεθανόλη/κ-Εξάνιο

Στον κάτωθι πίνακα παρατίθενται οι τιμές των μέσων σφαλμάτων των μοντέλων UNIFAC, COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL) συγκριτικά με τα πειραματικά δεδομένα:

Πίνακας 4.6: Μέσα απόλυτα σφάλματα σε υπολογισμούς ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού των μοντέλων UNIFAC, COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL) για επιλεγμένα συστήματα Self-Associating/Non-Associating ενώσεων.

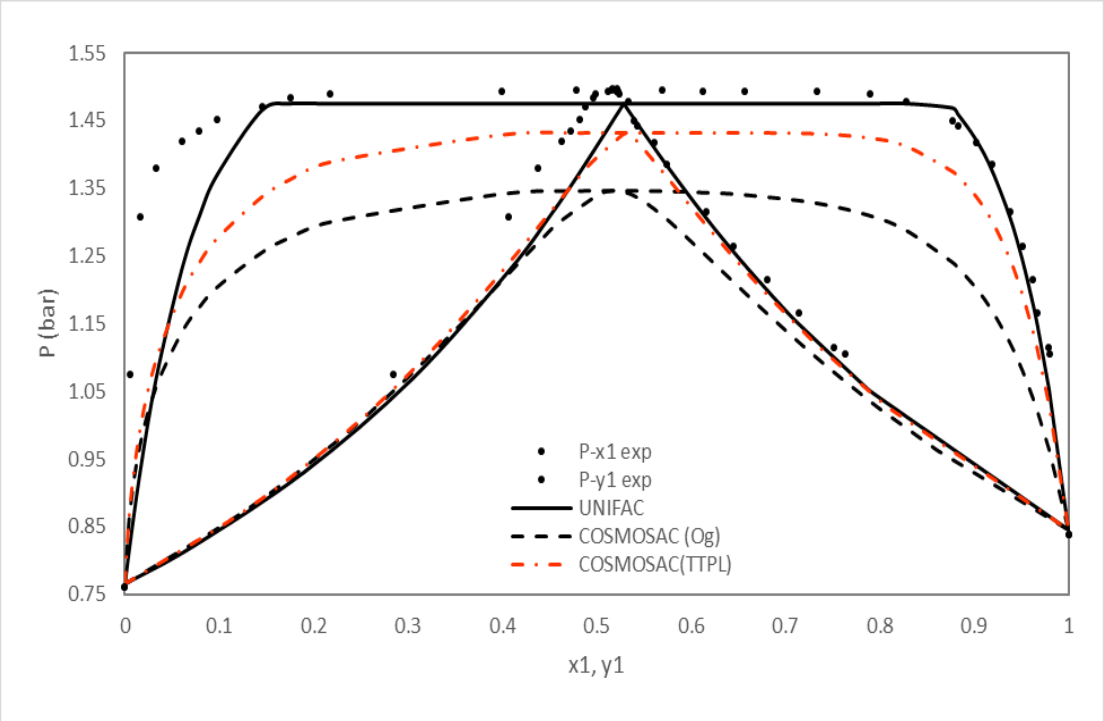
	UNIFAC			**COSMO-SAC**			**COSMO-SAC (TTPL)**		
Σύστημα	**ΔT**	**%ΔP**	**$\Delta y_1 \times 10^3$**	**ΔT**	**%ΔP**	**$\Delta y_1 \times 10^3$**	**ΔT**	**%ΔP**	**$\Delta y_1 \times 10^3$**
2-Βουτανόλη/Κυκλοεξάνιο	0.77		15.45	2.28		26.04	2.47		27.22
Διαιθυλαμίνη/Μονοχλωροβενζόλιο		2.76	6.91		3.32	3.78		3.41	3.68
Αιθανόλη/Βενζόλιο	0.22		4.96	3.82		59.78	3.84		59.37
Κυκλοεξανόλη/Βρωμοβενζόλιο		11.56	41.2		4.08	18.48		6.03	23.75
Μεθανόλη/Οκτάνιο	1.12		6.94	3.47		19.86	1.16		7.44
Μεθανόλη/Κυκλοεξάνιο		1.61	6.48		9.32	31.54		5.70	15.59
Οξικό Οξύ/Τετραχλωράνθρακας		22.55	63.01		53.14	89.56		56.47	91.73
Μεθανόλη/κ-Εξάνιο		4.55	30.71		13.44	69.68		7.57	39.07
ΓΕΝΙΚΌΣ ΜΈΣΟΣ ΌΡΟΣ	**0.73**	**7.61**	**22.32**	**2.93**	**15.57**	**43.03**	**2.46**	**13.17**	**33.48**

Η συνολική εικόνα από αυτή την κατηγορία συστημάτων είναι πως στα συστήματα αλκοολών με υδρογονάνθρακες το μοντέλο UNIFAC δίνει καλύτερα αποτελέσματα από τα COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL). Συγκεκριμένα, στα συστήματα Αιθανόλη/Βενζόλιο και Μεθανόλη/κ-Εξάνιο, τα αποτελέσματα των COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL) αποκλίνουν πολύ από τα πειραματικά δεδομένα. Το σύστημα Μεθανόλη/κ-Εξάνιο (Διάγραμμα 13) είναι προβληματικό και για το μοντέλο UNIFAC. Σε συστήματα με μεγάλες διαφορές στο σχήμα και το μέγεθος των μορίων, όπως τα συστήματα της μεθανόλης, παρατηρείται ότι το COSMO-SAC (TTPL) πραγματοποιεί καλύτερη πρόβλεψη από το COSMO-SAC, γεγονός αναμενόμενο.

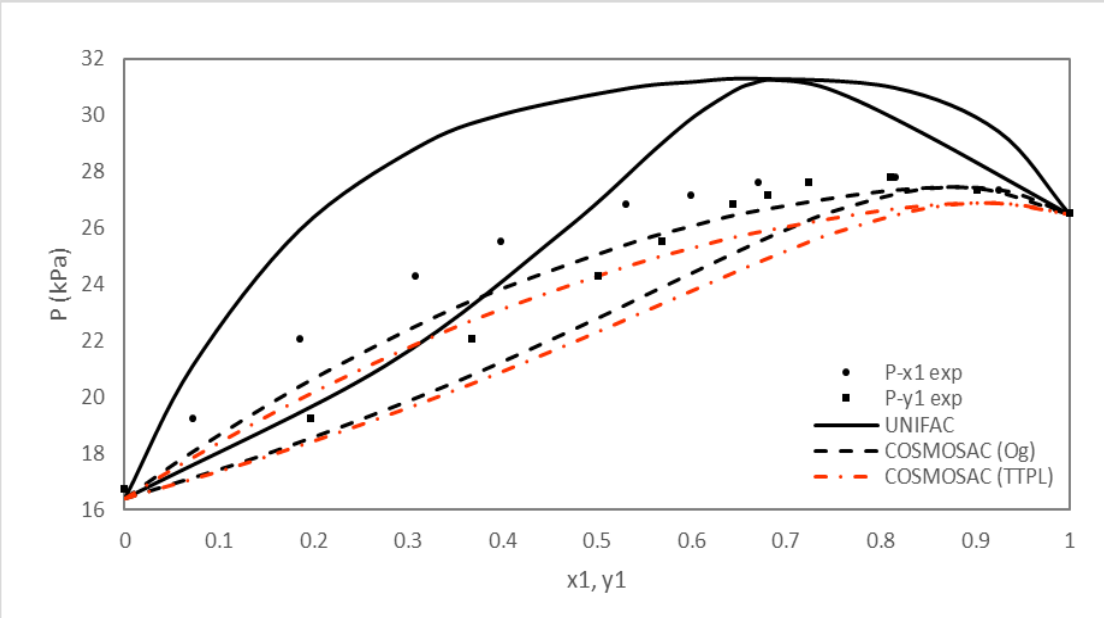
Στις περιπτώσεις συστημάτων αλογονούχων αρωματικών ενώσεων με ελαφρώς πολικές ενώσεις, όπως η Διαιθυλαμίνη και η Κυκλοεξανόλη, τα μοντέλα COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL) δίνουν καλύτερα αποτελέσματα, παρά την τάση του μοντέλου να μη προσαρμόζεται σωστά σε συστήματα που περιέχουν άτομα αλογόνου. Η κακή προσαρμογή του μοντέλου UNIFAC στο σύστημα

Κυκλοεξανόλη/Βρωμοβενζόλιο (Διάγραμμα 14) προκύπτει από την ισχυρή υπερεκτίμηση των δεσμών υδρογόνου Κυκλοεξανόλης-Κυκλοεξανόλης από το μοντέλο. Αυτό επαληθεύεται από την εικόνα του διαγράμματος γ-x (Διάγραμμα 15), στο οποίο, για χαμηλές τιμές της σύστασης υγρής φάσης, το μοντέλο αποκλίνει σημαντικά.

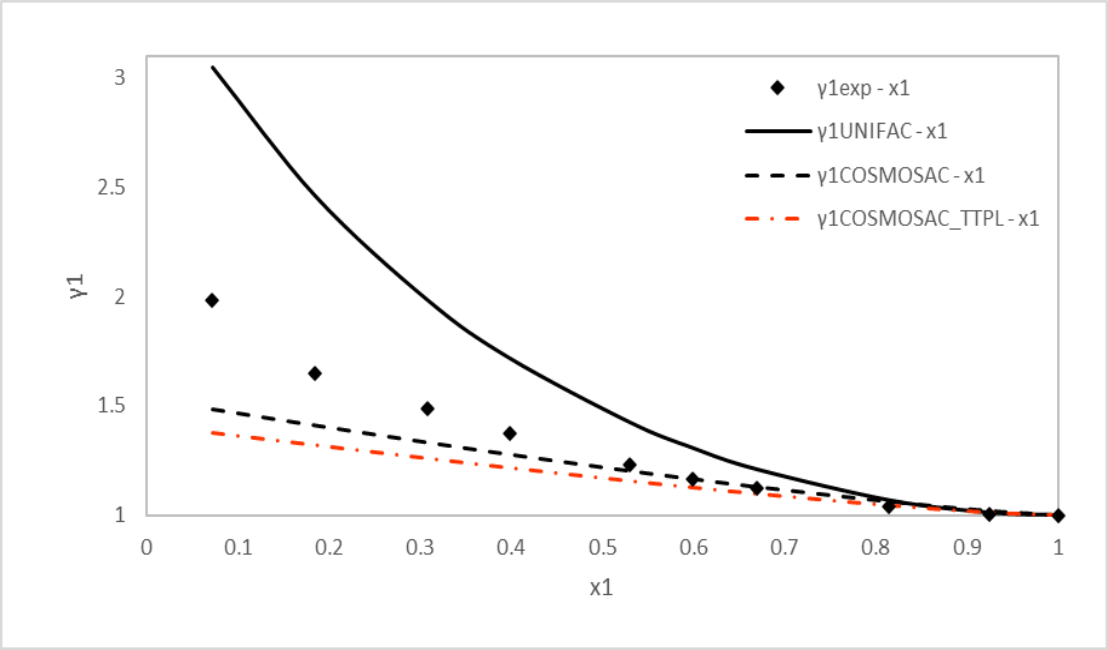
Όσον αφορά το σύστημα Οξικό Οξύ/Τετραχλωράνθρακας, η αποτυχία των υπολογισμών οφείλεται περισσότερο στην παραδοχή της ιδανικότητας της ατμώδους φάσης και όχι στην ικανότητα των μοντέλων για ορθή πρόβλεψη. Σε συστήματα με οργανικά οξέα, πραγματοποιούνται δεσμοί υδρογόνου και στην αέρια φάση, γεγονός που αντιτίθεται στην παραδοχή της ιδανικότητας της φάσης αυτής. Γι' αυτό το λόγο, για τα μοντέλα UNIFAC και COSMO-SAC, κατέστη δυνατό να εφαρμοστεί η προσέγγιση των Hayden και O'Connell στα μίγματα των οργανικών οξέων που μελετώνται στην παρούσα διπλωματική. Με την προσέγγιση των Hayden και O'Connell το μοντέλο UNIFAC δίνει σφάλματα 20.17% στην πίεση και $21.29 \cdot 10^{-3}$ στο γραμμομοριακό κλάσμα ατμώδους φάσης, για το σύστημα Οξικό Οξύ/Τετραχλωράνθρακας. Τα αντίστοιχα νούμερα για το μοντέλο COSMO-SAC είναι 51.36% και $59.31 \cdot 10^{-3}$. Για λόγους σύγκρισης, αμφότερες οι προσεγγίσεις παρατέθηκαν στο Διάγραμμα ΣΤ1 (Παράρτημα ΣΤ), με τον χαρακτηρισμό (Og). Στο μοντέλο COSMO-SAC (TTPL), όπου δεν εφαρμόστηκε η προσέγγιση των Hayden και O'Connell, τα σφάλματα είναι ιδιαίτερα υψηλά, στα επίπεδα του COSMO-SAC με την παραδοχή της ιδανικής ατμώδους φάσης.



Διάγραμμα 13: Σύγκριση της πρόβλεψης Ισορροπίας φάσεων Ατμού-Υγρού (VLE) με τα μοντέλα UNIFAC, COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL), για ισοθερμοκρασιακά πειραματικά δεδομένα για το σύστημα Μεθανόλη(1)/κ-Εξάνιο(2) σε θερμοκρασία 333,15K.



Διάγραμμα 14: Σύγκριση της πρόβλεψης Ισορροπίας φάσεων Ατμού-Υγρού (VLE) με τα μοντέλα UNIFAC, COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL), για ισοθερμοκρασιακά πειραματικά δεδομένα για το σύστημα Βρωμοβενζόλιο(1)/Κυκλοεξανόλη(2) σε θερμοκρασία 383,12K.



Διάγραμμα 25: Σύγκριση της πρόβλεψης των τιμών του συντελεστή ενεργότητας των μοντέλων UNIFAC, COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL), για το σύστημα Βρωμοβενζόλιο(1)/Κυκλοεξανόλη(2) σε θερμοκρασία 383.12K.

<u>Συστήματα Self-Associating ενώσεων/Hydrogen Acceptor ενώσεων</u>

Σε αυτή την κατηγορία υπάγονται τα παρακάτω συστήματα:

- Αιθανόλη/Δι-n-Βουτυλαιθέρας
- 2-Προπανόλη/1,4-Διοξάνιο
- Μεθανόλη/Ακετόνη
- Αιθανόλη/Τριαιθυλαμίνη
- Νερό/Μεθανικός Αιθυλεστέρας
- Νερό/Διμεθυλαιθέρας

Στον ακόλουθο πίνακα παρατίθενται οι τιμές των μέσων σφαλμάτων των μοντέλων UNIFAC, COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL), σε σύγκριση με τα πειραματικά δεδομένα:

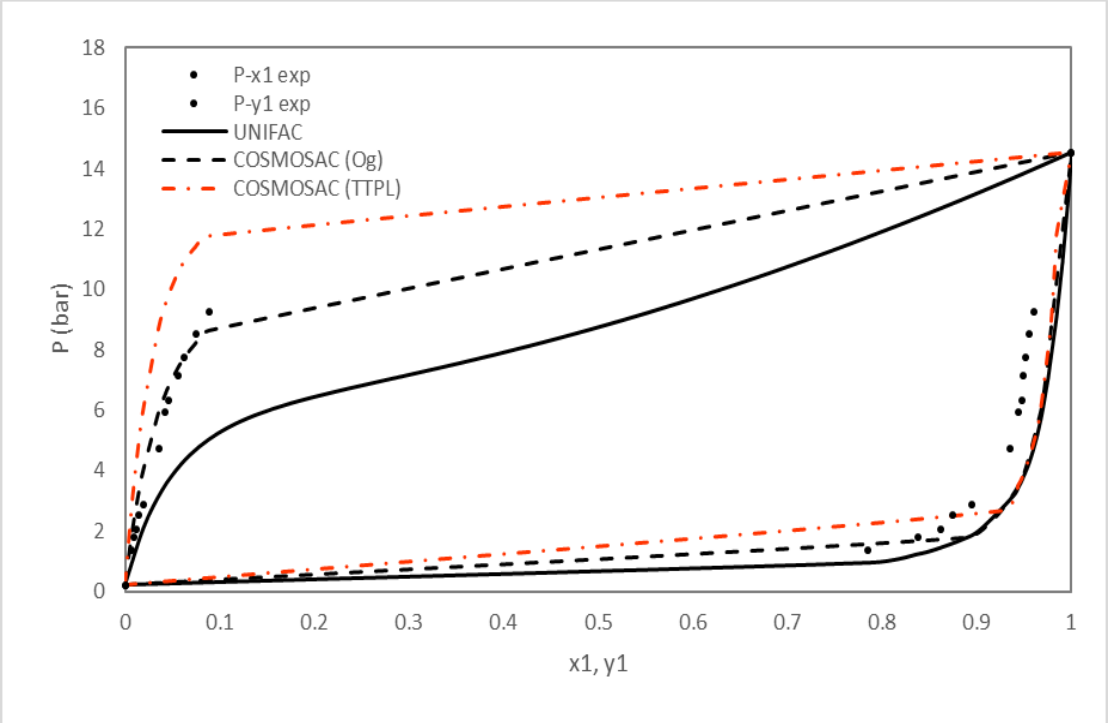
Πίνακας 4.7 Μέσα απόλυτα σφάλματα σε υπολογισμούς ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού των μοντέλων UNIFAC, COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL) για επιλεγμένα συστήματα Self-Associating/Hydrogen Acceptor ενώσεων.

	UNIFAC			**COSMO-SAC**			**COSMO-SAC (TTPL)**		
Σύστημα	**ΔΤ**	**%ΔΡ**	**Δy_1 $\times 10^3$**	**ΔΤ**	**%ΔΡ**	**Δy_1 $\times 10^3$**	**ΔΤ**	**%ΔΡ**	**Δy_1 $\times 10^3$**
Αιθανόλη/Δι-n-Βουτυλαιθέρας		7.01	15.72		13.71	35.4		8.67	23.21
2-Προπανόλη/1,4-Διοξάνιο	1.83		25.02	0.43		13.04	0.40		11.78
Μεθανόλη/Ακετόνη		0.22	2.68		6.44	27.48		5.61	23.25
Αιθανόλη/Τριαιθυλαμίνη		6.45	18.3		3.54	15.75		8.68	26.76
Νερό/Μεθανικός Αιθυλεστέρας		4.47	37.26		24.27	39.31		15.92	52.57
Νερό/Διμεθυλαιθέρας		35.1	3.76		14.87	37.88		59.48	51.06
Νιτρομεθάνιο/1-Βουτανόλη		4.78	20.05		12.85	66.24		8.68	46.16
ΓΕΝΙΚΌΣ ΜΈΣΟΣ ΌΡΟΣ	**1.83**	**9.58**	**17.41**	**0.43**	**12.56**	**33.86**	**0.40**	**17.81**	**31.48**

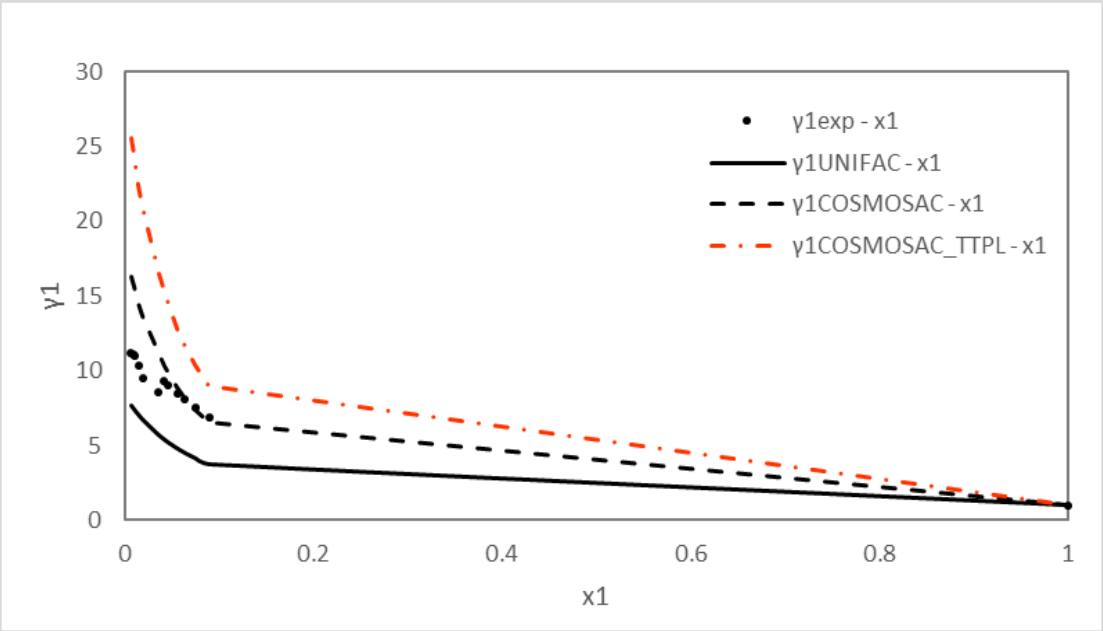
Σε αυτή την κατηγορία συστημάτων, το μοντέλο UNIFAC συμπεριφέρεται πολύ καλά, γι' ακόμη μια φορά σε σύστημα που περιέχει ακετόνη. Οι μεγαλύτερες αποκλίσεις παρουσιάζονται στα υδατικά συστήματα, ιδιαίτερα για τα μοντέλα COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL). Στο σύστημα Νερό/Μεθανικός Αιθυλεστέρας παρατηρείται έντονη απόκλιση από τα πειραματικά δεδομένα και για τα τρία συστήματα. Αυτό συμβαίνει διότι σε αυτό το σύστημα εμφανίζεται δεύτερη υγρή φάση κοντά στα 0.35 bar, δηλαδή η ισορροπία του συστήματος είναι ισορροπία Ατμού-Υγρού-Υγρού. Στο μίγμα Νερό/Διμεθυλαιθέρας (Διάγραμμα 16) παρατηρείται αυξημένη τιμή των σφαλμάτων πίεσης και γραμμομοριακού κλάσματος, ιδιαίτερα για το μοντέλο COSMO-SAC (TTPL). Αυτό ενδεχομένως να οφείλεται σε υπερεκτίμηση των τιμών του συντελεστή ενεργότητας, λόγω αύξησης του συνδυαστικού όρου. Στο ίδιο σύστημα, το COSMO-SAC φαίνεται να περιγράφει καλύτερα τις πιέσεις ενώ η UNIFAC τα μοριακά κλάσματα της ατμώδους φάσης.

Το μοντέλο COSMO-SAC περιγράφει καλύτερα το σύστημα 2-Προπανόλη/1,4-Διοξάνιο ενώ το COSMO-SAC (TTPL) δίνει αρκετά καλά αποτελέσματα για το Αιθανόλη/Τριαιθυλαμίνη. Στο πρώτο σύστημα, οι μεγαλύτερες αποκλίσεις της

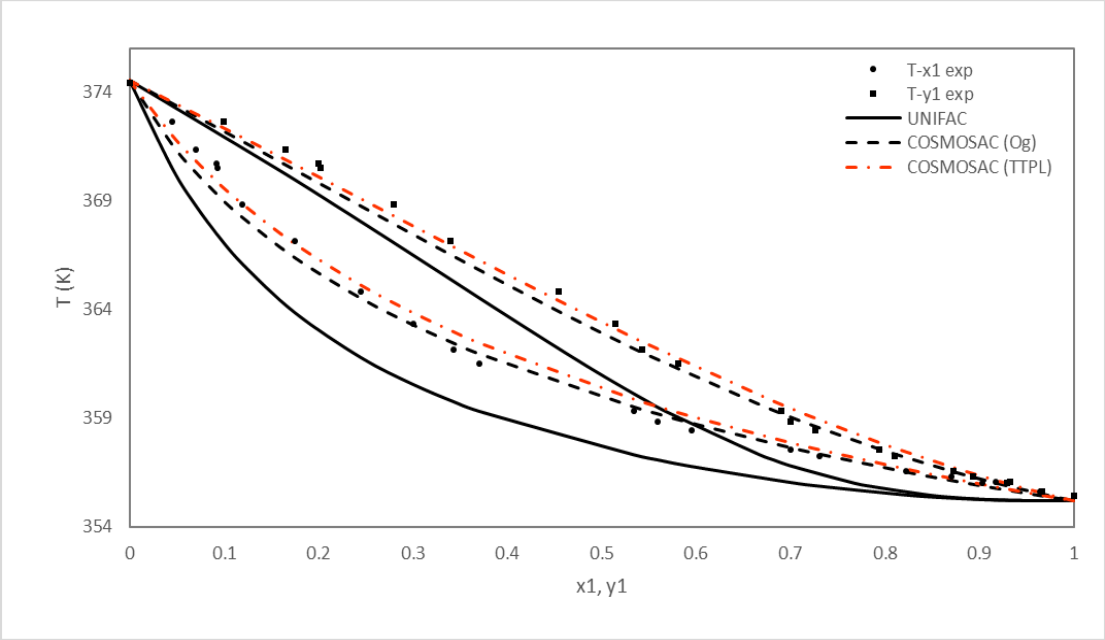
UNIFAC ενδεχομένως να είναι απόρροια της υπερεκτίμησης των συντελεστών ενεργότητας (Διάγραμμα 19). Στο σύστημα Νιτρομεθάνιο/1-Βουτανόλη παρουσιάζονται αυξημένες αποκλίσεις στα δύο μοντέλα COSMO, κάτι που ενδεχομένως να οφείλεται σε μη ικανοποιητική προσαρμογή των παραμέτρων. Τέλος, να σημειωθεί ότι οι τιμές του γενικού μέσου όρου του σφάλματος θερμοκρασίας σε αυτή τη κατηγορία συστημάτων δε θα έπρεπε να θεωρούνται τόσο αντιπροσωπευτικές, δεδομένου ότι εξάχθηκαν μόλις από ένα σύστημα.



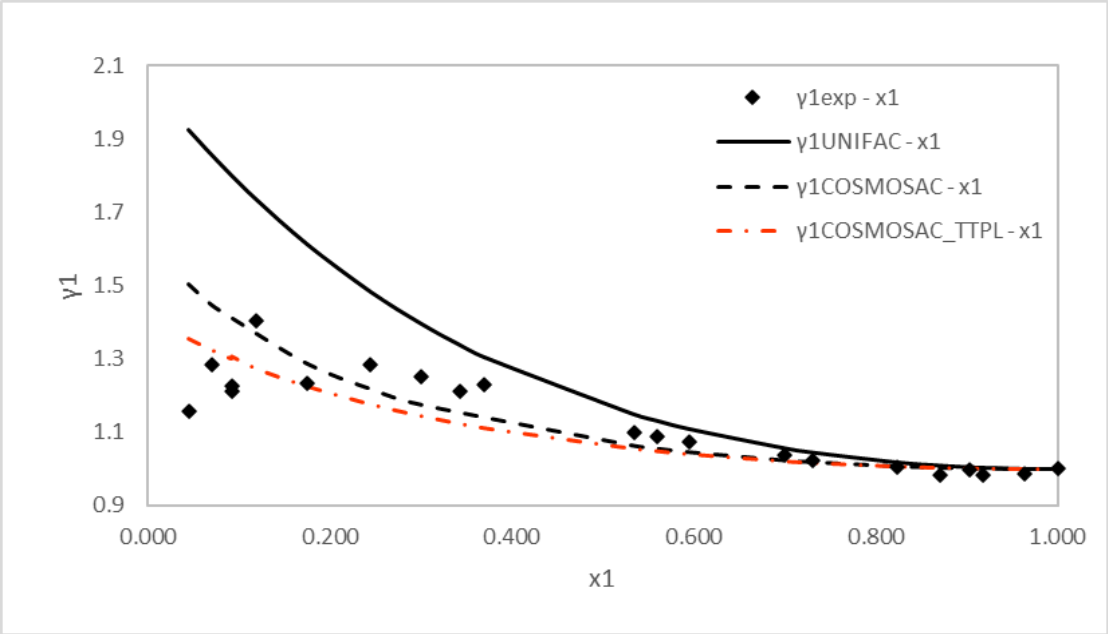
Διάγραμμα 16: Σύγκριση της πρόβλεψης Ισορροπίας φάσεων Ατμού-Υγρού (VLE) με τα μοντέλα UNIFAC, COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL), για ισοθερμοκρασιακά πειραματικά δεδομένα για το σύστημα Διμεθυλαιθέρας(1)/Νερό(2) σε θερμοκρασία 333,15K.



Διάγραμμα 17: Σύγκριση της πρόβλεψης των τιμών του συντελεστή ενεργότητας των μοντέλων UNIFAC, COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL), για το σύστημα Διμεθυλαιθέρας(1)/Νερό(2) σε θερμοκρασία 333,15K.



Διάγραμμα 18: Σύγκριση της πρόβλεψης Ισορροπίας φάσεων Ατμού-Υγρού (VLE) με τα μοντέλα UNIFAC, COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL), για ισοβαρή πειραματικά δεδομένα για το σύστημα 2-Προπανόλη(1)/1,4-Διοξάνιο(2) σε πίεση 101,32 kPa.



Διάγραμμα 19: Σύγκριση της πρόβλεψης των τιμών του συντελεστή ενεργότητας των μοντέλων UNIFAC, COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL), για το σύστημα 2-Προπανόλη(1)/1,4-Διοξάνιο(2) σε πίεση 101,32 kPa.

Συστήματα Self-Associating ενώσεων/Hydrogen Donor ενώσεων

Σε αυτή την κατηγορία υπάγονται τα παρακάτω συστήματα:

- Ακετονιτρίλιο/Χλωροφόρμιο
- Αιθανόλη/Χλωροφόρμιο
- 2-Βουτανόλη/Τριχλωροαιθυλένιο
- Οξικό Οξύ/Χλωροφόρμιο

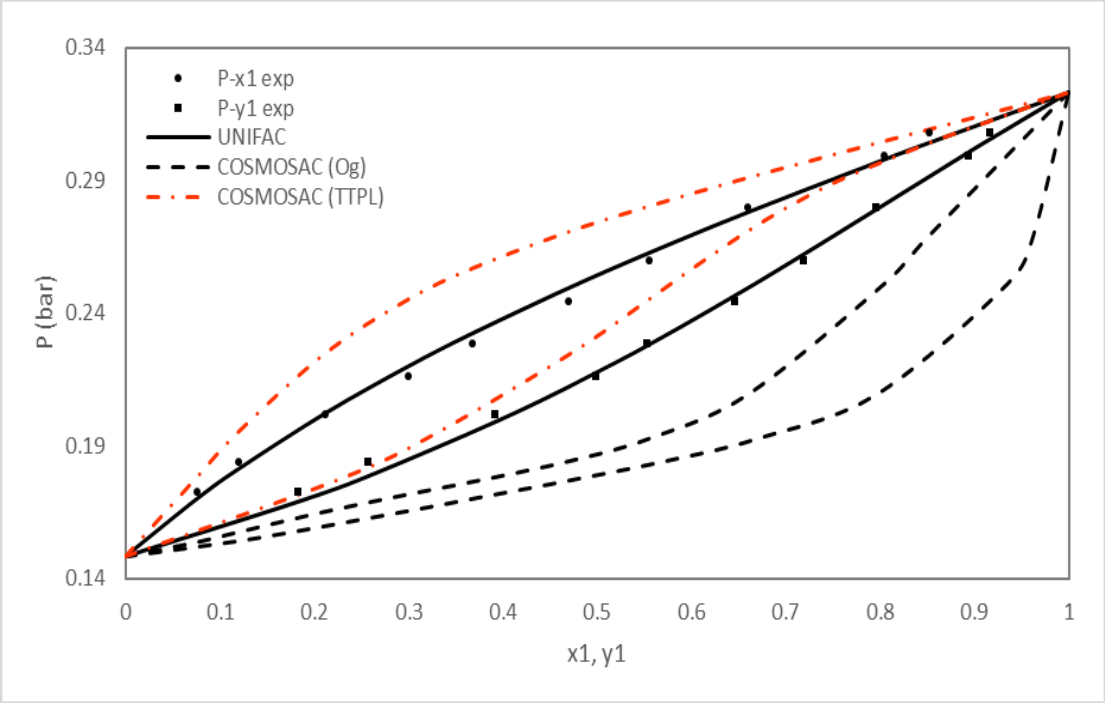
Πίνακας 4.8: Μέσα απόλυτα σφάλματα σε υπολογισμούς ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού των μοντέλων UNIFAC, COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL) για επιλεγμένα συστήματα Self-Associating/Hydrogen Donor ενώσεων.

	UNIFAC			COSMO-SAC			COSMO-SAC (TTPL)		
Σύστημα	**ΔΤ**	**%ΔΡ**	**$\Delta y_1 \times 10^3$**	**ΔΤ**	**%ΔΡ**	**$\Delta y_1 \times 10^3$**	**ΔΤ**	**%ΔΡ**	**$\Delta y_1 \times 10^3$**
Ακετονιτρίλιο/Χλωροφόρμιο		1.21	12.02		19.17	65.79		11.18	75.78
Αιθανόλη/Χλωροφόρμιο		2.24	13.67		28.19	149.32		10.26	48.10
2-Βουτανόλη/Τριχλωροαιθυλένιο	1.30		27.39	3.30		45.82	2.19		29.73
Οξικό Οξύ/Χλωροφόρμιο		10.34	74.87		18.41	17.71		7.07	42.74
ΓΕΝΙΚΌΣ ΜΈΣΟΣ ΌΡΟΣ	**1.30**	**3.71**	**26.58**	**3.30**	**24.28**	**81.93**	**2.19**	**9.79**	**43.89**

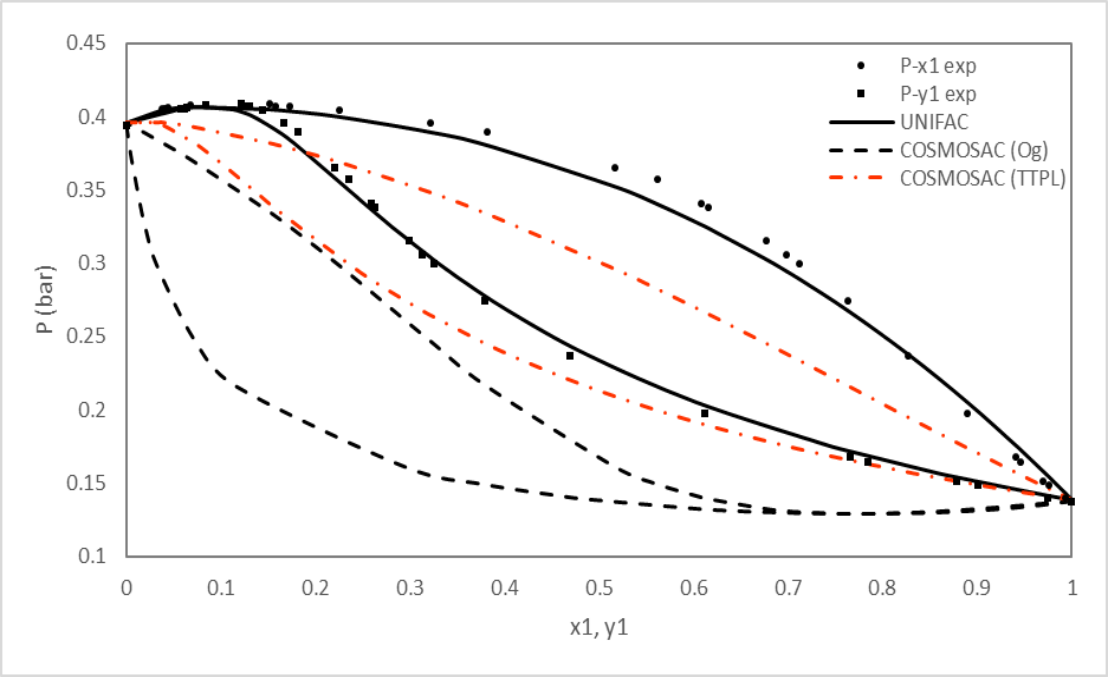
Όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενη παράγραφο, τα συστήματα των καρβοξυλικών οξέων δε περιγράφονται ικανοποιητικά από τη UNIFAC, με την παραδοχή της ιδανικής ατμώδους φάσης, καθώς παρουσιάζονται αυξημένα σφάλματα, ιδιαίτερα στο γραμμομοριακό κλάσμα ατμώδους φάσης. Η εφαρμογή της UNIFAC-Hayden/O' Connell βελτιώνει κατά πολύ τα αποτελέσματα, δίνοντας σφάλμα στην πίεση ίσο με 8.46% και απόλυτο σφάλμα στο μοριακό κλάσμα ατμώδους φάσης ίσο με $30.27 \cdot 10^{-3}$. Αυτό υποδεικνύει ότι η αποτυχία των υπολογισμών οφείλεται περισσότερο στην παραδοχή της ιδανικότητας της ατμώδους φάσης και όχι στην ικανότητα πρόβλεψης του μοντέλου. Αυτό όμως δε φαίνεται να συμβαίνει με το μοντέλο COSMO-SAC, στο οποίο η εφαρμογή της προσέγγισης Hayden/O' Connell έφερε αποτελέσματα με μεγαλύτερα σφάλματα. Συγκεκριμένα η προσέγγιση COSMO-SAC-Hayden/O' Connell έδωσε 20.57% σφάλμα στην πίεση και απόκλιση $38.92 \cdot 10^{-3}$ στο γραμμομοριακό κλάσμα ατμώδους φάσης. Στο ίδιο σύστημα, το COSMO-SAC (TTPL) δε δίνει καλά αποτελέσματα για το κλάσμα της ατμώδους φάσης, ωστόσο βελτιώνει την πίεση, σε σχέση με τη UNIFAC και το COSMO-SAC. Η σύγκριση των αποτελεσμάτων με την εφαρμογή της προσέγγισης των Hayden και O'Connell παρατίθεται στο Παράρτημα ΣΤ (Διάγραμμα ΣΤ2).

Το ζήτημα που προκαλεί η ύπαρξη αλογονούχων ενώσεων, στην προσαρμογή των παραμέτρων των COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL) επαληθεύεται και για τα υπόλοιπα δύο μίγματα που περιέχουν χλωροφόρμιο. Στα συστήματα Χλωροφόρμιο/Ακετονιρίλιο (Διάγραμμα 20) και Αιθανόλη/Χλωροφόρμιο (Διάγραμμα 21) το COSMO-SAC αποτυγχάνει πλήρως στο να περιγράψει ικανοποιητικά το σύστημα, τόσο ποιοτικά όσο και ποσοτικά. Το COSMO-SAC (TTPL) προσαρμόζεται κάπως καλύτερα, ωστόσο πραγματοποιεί κι εκείνο υπερεκτίμηση των δεσμών υδρογόνου που αναπτύσσονται. Ο λόγος που το COSMO-SAC (TTPL) προσαρμόζεται

καλύτερα από το COSMO-SAC σε συστήματα με Χλωροφόρμιο είναι, όπως προαναφέρθηκε, ότι το COSMO-SAC (TTPL) δεν αποδίδει στο απεντοπισμένο άτομο υδρογόνου του χλωροφορμίου την ικανότητα να σχηματίζει ισχυρούς δεσμούς υδρογόνου και λαμβάνει υπόψη την ισχυρή πολικότητά του μόνο στον ηλεκτροστατικό όρο Misfit. Τέλος, να σημειωθεί και πάλι ότι, οι τιμές του μέσου όρου του σφάλματος θερμοκρασίας σε αυτή τη κατηγορία συστημάτων δε θα έπρεπε να θεωρούνται τόσο αντιπροσωπευτικές, δεδομένου ότι εξάχθηκαν από ένα σύστημα.



Διάγραμμα 20: Σύγκριση της πρόβλεψης Ισορροπίας φάσεων Ατμού-Υγρού (VLE) με τα μοντέλα UNIFAC, COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL), για ισοθερμοκρασιακά πειραματικά δεδομένα για το σύστημα Χλωροφόρμιο(1)/Ακετονιτρίλιο(2) σε θερμοκρασία 303,15K.



Διάγραμμα 21: Σύγκριση της πρόβλεψης Ισορροπίας φάσεων Ατμού-Υγρού (VLE) με τα μοντέλα UNIFAC, COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL), για ισοθερμοκρασιακά πειραματικά δεδομένα για το σύστημα Αιθανόλη(1)/Χλωροφόρμιο(2) σε θερμοκρασία 308,15K.

<u>Συστήματα Self-Associating ενώσεων</u>

Σε αυτή την κατηγορία υπάγονται τα παρακάτω συστήματα:

- Αιθανόλη/2-Προπανόλη
- Νερό/Μεθανόλη
- Νερό/Αιθανόλη
- Νερό/2-Προπανόλη
- Νερό/Διαιθυλαμίνη
- Νερό/1-Πεντανόλη
- Αιθανόλη/Οξικό Οξύ
- Νερό/Φαινόλη
- Αιθανόλη/Ακετονιτρίλιο
- Νερό/Ακετονιτρίλιο

Πίνακας 4.9: Μέσα απόλυτα σφάλματα σε υπολογισμούς ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού των μοντέλων UNIFAC, COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL) για επιλεγμένα συστήματα Self-Associating ενώσεων.

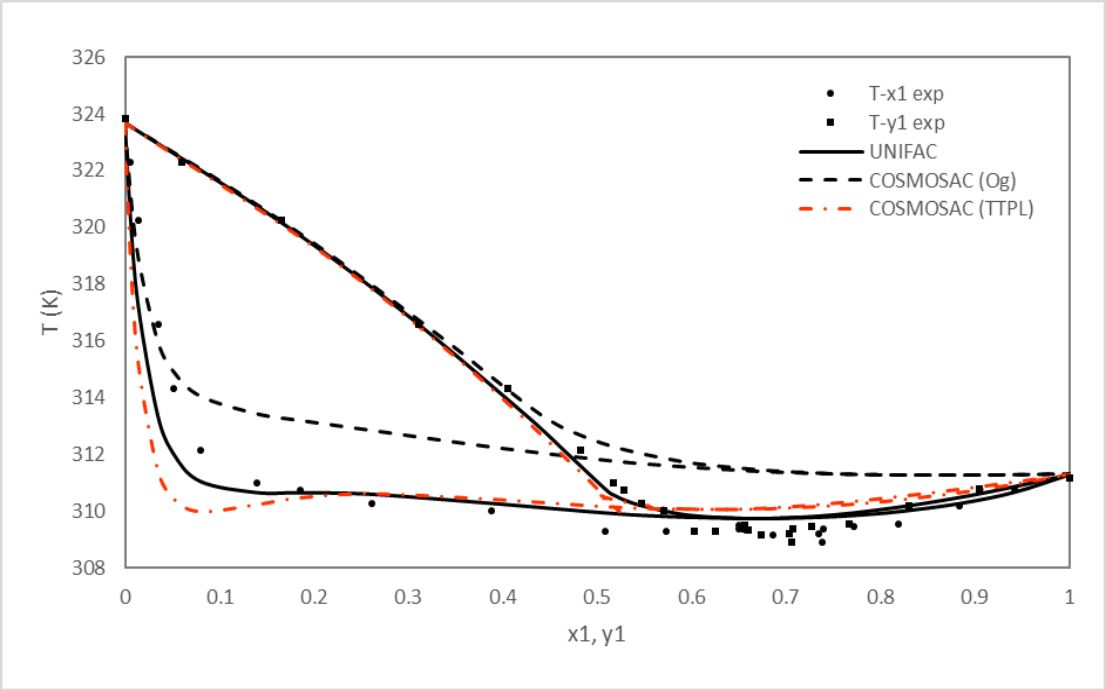
	UNIFAC			**COSMO-SAC**			**COSMO-SAC (TTPL)**		
Σύστημα	**ΔΤ**	**%ΔΡ**	**$\Delta y_1 \times 10^3$**	**ΔΤ**	**%ΔΡ**	**$\Delta y_1 \times 10^3$**	**ΔΤ**	**%ΔΡ**	**$\Delta y_1 \times 10^3$**
Αιθανόλη/2-Προπανόλη	0.29		2.48	0.25		2.27	0.32		2.62
Νερό/Μεθανόλη	0.16		3.49	0.19		3.7	0.76		8.77
Νερό/Αιθανόλη	0.22		5.9	1.87		29.7	0.51		10.20
Νερό/2-Προπανόλη	0.77		25.83	1.66		40.5	1.30		41.75
Νερό/Διαιθυλαμίνη		7.82	19.01		28.35	93.7		19.61	45.05
Νερό/1-Πεντανόλη	0.7		15.16	2.55		41.53	2.35		34.95
Αιθανόλη/Οξικό Οξύ		6.82	48.23		9.68	21.52		7.96	14.44
Νερό/Φαινόλη		9.99	7.54		29.28	56.62		19.35	36.31
Αιθανόλη/Ακετονιτρίλιο		7.42	29.38		4.83	21.65		4.55	20.03
Νερό/Ακετονιτρίλιο	0.78		14.05	1.98		58.17	1.44		43.42
ΓΕΝΙΚΌΣ ΜΈΣΟΣ ΌΡΟΣ	**0.55**	**8.41**	**14.97**	**1.49**	**20.40**	**37.98**	**1.33**	**20.42**	**33.75**

Τα αποτελέσματα της UNIFAC για συστήματα ενώσεων με παρόμοιο μέγεθος κρίνονται ικανοποιητικά. Ειδικότερα, αυτά τα συστήματα περιγράφονται αρκετά καλά από το μοντέλο UNIFAC, με εξαιρέσεις τα Νερό/2-Προπανόλη (Διάγραμμα 22) και Αιθανόλη/Ακετονιτρίλιο (Διάγραμμα 24). Αυτό συμβαίνει διότι και στα δύο συστήματα εμφανίζονται ισχυρές, έως πολύ ισχυρές θετικές αποκλίσεις από το νόμο του Raoult. Σε χαμηλές συστάσεις υγρής φάσης, λόγω άπειρης αραίωσης, η UNIFAC εκτιμά λανθασμένα τις τιμές του συντελεστή ενεργότητας. Συγκεκριμένα στο Νερό/2-Προπανόλη το μοντέλο υπερεκτιμά τις τιμές του γ_1 (Διάγραμμα 23) ενώ στο Αιθανόλη/Ακετονιτρίλιο τις υποεκτιμά (Διάγραμμα 26).

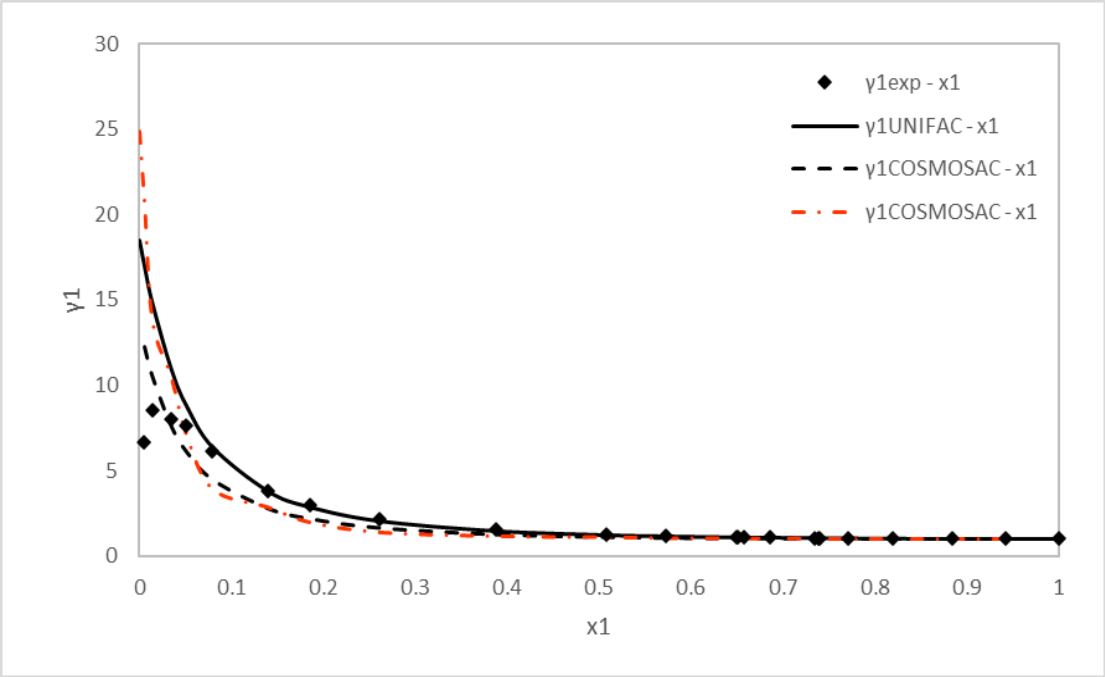
Για ύδατικά συστήματα με αλκοόλες, πλην της μεθανόλης, το μοντέλο COSMO-SAC δε δίνει καλά αποτελέσματα, πιθανότατα λόγω κακής προσαρμογής των παραμέτρων. Όσο αυξάνεται το μέγεθος του μορίου της αλκοόλης, τόσο πιο κακή είναι η προσαρμογή του. Παρόμοια ισχύουν και για το μοντέλο COSMO-SAC (TTPL), όπου με εξαίρεση τα Νερό/Μεθανόλη και Νερό/Αιθανόλη, δε δίνει καλά αποτελέσματα στα υδατικά συστήματα αλκοολών. Κακή προσαρμογή των δυο μοντέλων παρατηρείται και στα υδατικά συστήματα αζωτούχων ενώσεων. Ιδιαίτερα, στο σύστημα

Νερό/Διαιθυλαμίνη (Διάγραμμα 26) παρουσιάζεται ισορροπία Ατμού-Υγρού-Υγρού (VLLE), γεγονός ενδεχομένως που να αιτιολογεί και τις αυξημένες τιμές των σφαλμάτων του μοντέλου UNIFAC.

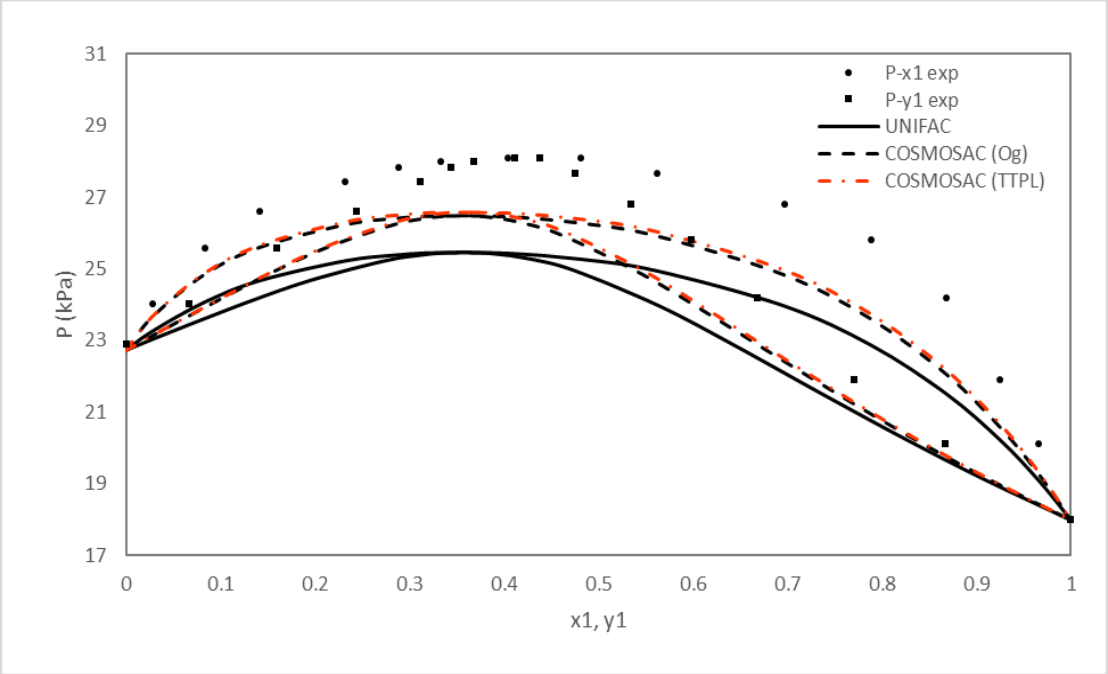
Το σύστημα Αιθανόλη/Οξικό Οξύ (Διάγραμμα ΣΤ3, Παράρτημα ΣΤ) περιγράφεται μη ικανοποιητικά από την UNIFAC, με την παραδοχή της ιδανικής ατμώδους φάσης. Η εφαρμογή και της προσέγγισης Hayden/O' Connell βελτιώνει αισθητά τα αποτελέσματα της UNIFAC, με το σφάλμα της πίεσης να πέφτει στο 2.82% και το απόλυτο σφάλμα του μοριακού κλάσματος y στο $12.85 \cdot 10^{-3}$. Ωστόσο, και σε αυτή την περίπτωση, συμβαίνει το ακριβώς αντίθετο με το μοντέλο COSMO-SAC, στο οποίο η εφαρμογή της προσέγγισης Hayden/O' Connell αυξάνει το σφάλμα στην πίεση στο 11.3% και την απόκλιση στο y σε $36.44 \cdot 10^{-3}$. Παρά τις μικρές διαφορές στο σχήμα και το μέγεθος των μορίων, το μοντέλο COSMO-SAC (TTPL) φαίνεται να περιγράφει καλύτερα το συγκεκριμένο σύστημα από το μητρικό του μοντέλο.



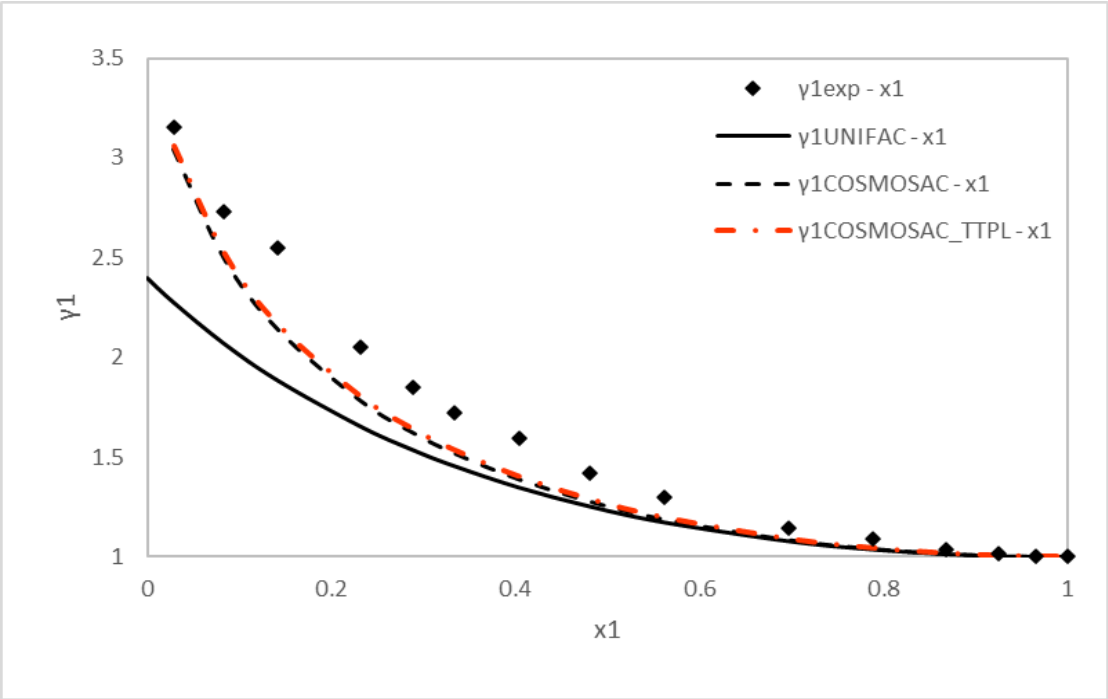
Διάγραμμα 22: Σύγκριση της πρόβλεψης Ισορροπίας φάσεων Ατμού-Υγρού (VLE) με τα UNIFAC, COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL), για ισοβαρή πειραματικά δεδομένα για το σύστημα 2-Προπανόλη(1)/Νερό(2) σε πίεση 12,67 kPa.



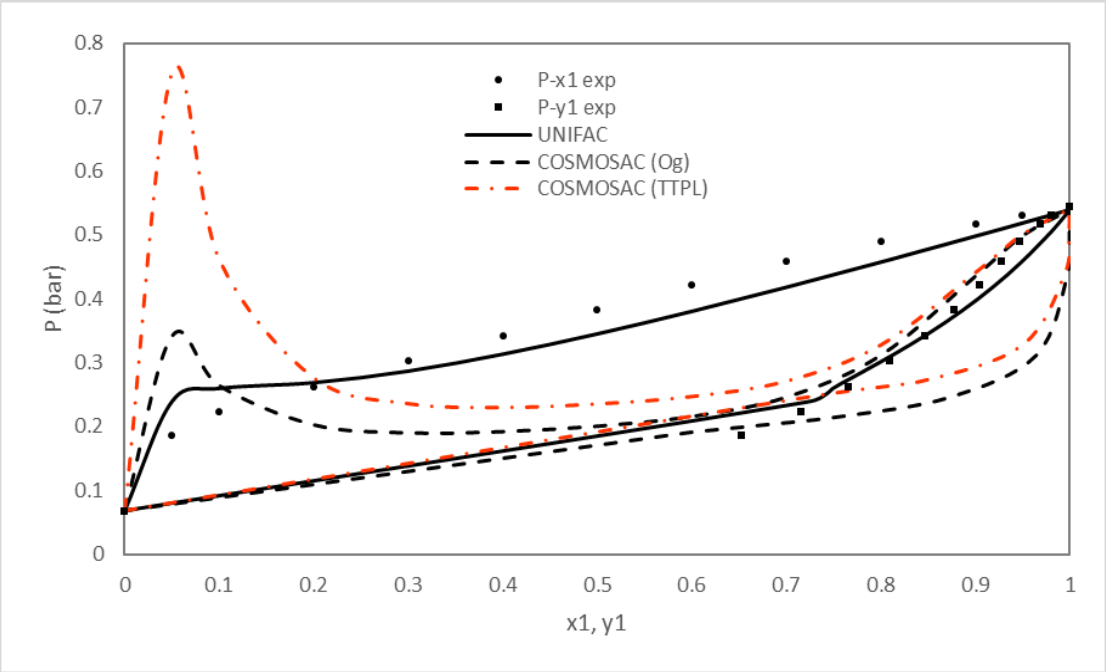
Διάγραμμα 23: Σύγκριση της πρόβλεψης των τιμών του συντελεστή ενεργότητας των μοντέλων UNIFAC, COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL), για το σύστημα 2-Προπανόλη(1)/Νερό(2) σε πίεση 12,67 kPa.



Διάγραμμα 24: Σύγκριση της πρόβλεψης Ισορροπίας φάσεων Ατμού-Υγρού (VLE) με τα μοντέλα UNIFAC, COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL), για ισοθερμοκρασιακά πειραματικά δεδομένα για το σύστημα Αιθανόλη(1)/Ακετονιτρίλιο(2) σε θερμοκρασία 313,14 K.



Διάγραμμα 25: Σύγκριση της πρόβλεψης των τιμών του συντελεστή ενεργότητας των μοντέλων UNIFAC, COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL), για το σύστημα Αιθανόλη(1)/Ακετονιτρίλιο(2) σε θερμοκρασία 313,14 K.



Διάγραμμα 26: Σύγκριση της πρόβλεψης Ισορροπίας φάσεων Ατμού-Υγρού (VLE) με τα μοντέλα UNIFAC, COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL), για ισοθερμοκρασιακά πειραματικά δεδομένα για το σύστημα Διαιθυλαμίνη(1)/Νερό(2) σε θερμοκρασία 311,50 K.

Στον κάτωθι πίνακα παρατίθενται οι γενικοί μέσοι όροι των σφαλμάτων θερμοκρασίας, πίεσης και μοριακού κλάσματος ατμώδους φάσης, ανά κατηγορία συστήματος, για τα μίγματα σε χαμηλές πιέσεις:

Πίνακας 4.10: Η συνολική εικόνα των σφαλμάτων των μοντέλων UNIFAC, COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL) ανά κατηγορία συστημάτων, σε χαμηλές πιέσεις.

	UNIFAC			**COSMO-SAC**			**COSMO-SAC (TTPL)**		
Κατηγορία συστήματος	**ΔT**	**%ΔP**	**$\Delta y_1 \times 10^3$**	**ΔT**	**%ΔP**	**$\Delta y_1 \times 10^3$**	**ΔT**	**%ΔP**	**$\Delta y_1 \times 10^3$**
Non-Polar	0.20	0.91	2.95	0.05	4.07	10.74	0.06	4.64	12.10
Non-Polar/Slightly Polar	**0.56**	**2.33**	**7.67**	**0.83**	**2.17**	**8.51**	**0.82**	**2.94**	**9.32**
Non-Polar/Polar	0.29	4.52	9.13	0.91	4.96	21.23	0.87	3.90	20.93
Slightly Polar/Polar	**0.67**	**3.12**	**12.14**	**1.18**	**8.18**	**28.27**	**0.88**	**4.86**	**15.58**
Hydrogen Acceptor/ Hydrogen Donor		4.92	17.74		20.47	72.38		4.53	15.61
Self-Associating/ Non-Associating	**0.73**	**7.61**	**22.32**	**2.93**	**15.57**	**43.03**	**2.46**	**13.17**	**33.48**
Self-Associating/ Hydrogen Acceptor	1.83	10.95	16.86	0.43	12.56	33.86	0.40	17.81	31.48
Self-Associating/ Hydrogen Donor	**1.30**	**3.71**	**26.58**	**3.30**	**24.28**	**81.93**	**2.19**	**9.79**	**43.89**
Self-Associating	0.47	8.76	13.73	1.49	20.4	37.98	1.33	20.42	33.75
Γενικός Μέσος Όρος	**0.76**	**5.25**	**14.35**	**1.39**	**12.52**	**37.55**	**1.13**	**9.12**	**24.02**

4.1.2. Αποτελέσματα Τριαδικών Συστημάτων σε χαμηλές πιέσεις

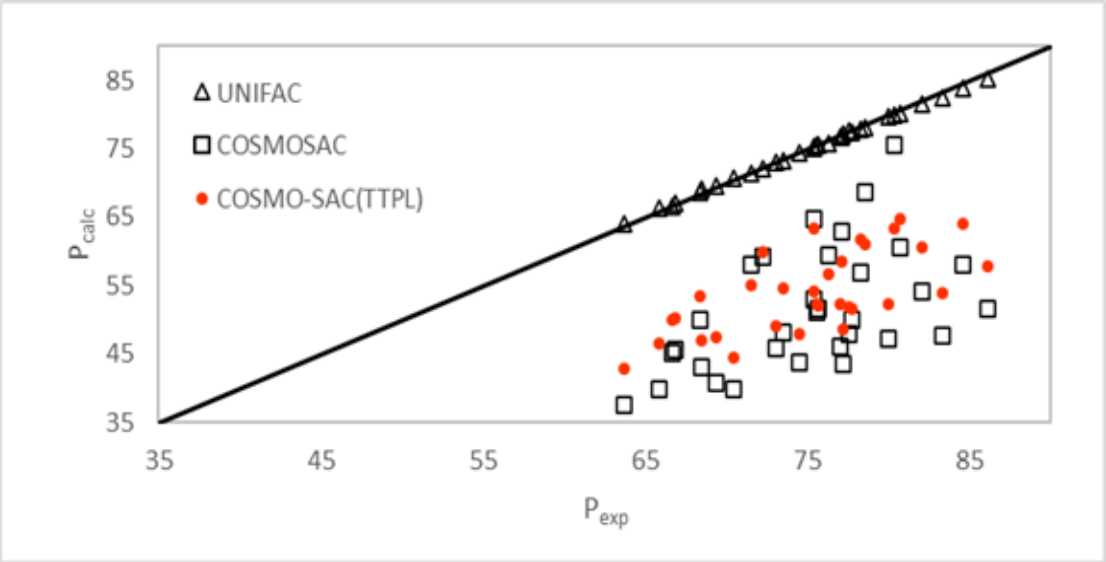
Σε αυτήν την ενότητα πραγματοποιείται σύγκριση των αποτελεσμάτων των μοντέλων πρόβλεψης Ισορροπίας Φάσεων Ατμού-Υγρού UNIFAC, COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL), για επιλεγμένα τριαδικά συστήματα. Συγκεκριμένα, μελετήθηκαν τα συστήματα Πεντάνιο/Μεθανόλη/Ακετόνη, Ακετόνη/Χλωροφόρμιο/Μεθανόλη και Βενζόλιο/Κυκλοεξάνιο/2-Προπανόλη.

Πίνακας 4.11: Μέσα απόλυτα σφάλματα σε υπολογισμούς ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού των μοντέλων UNIFAC, COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL) για επιλεγμένα τριαδικά συστήματα ενώσεων.

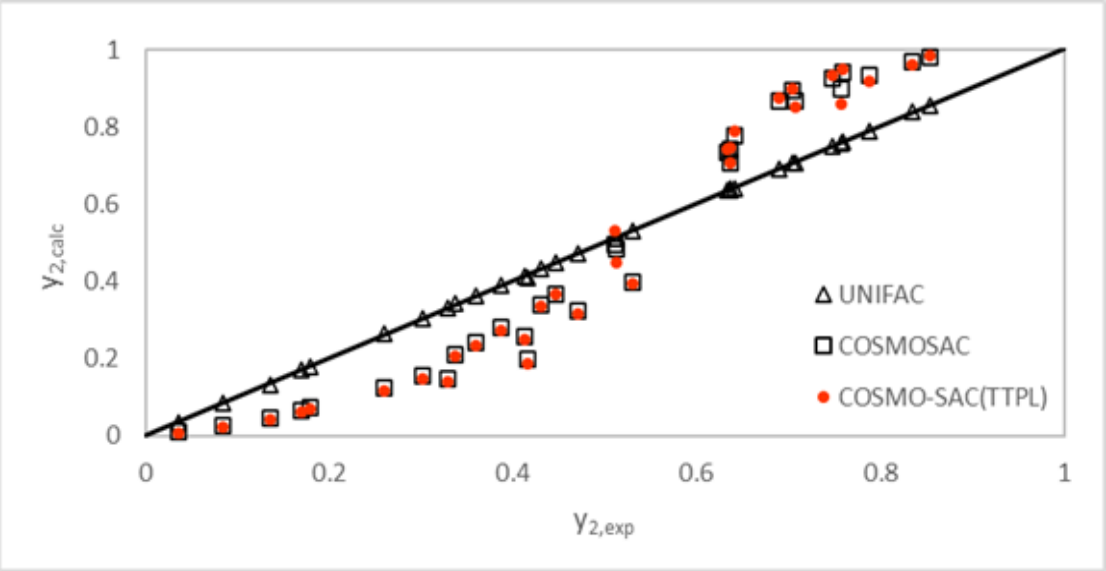
Σύστημα	UNIFAC				COSMO-SAC				COSMO-SAC (TTPL)			
	%ΔP	Δy_1*10^3	Δy_2*10^3	Δy_3*10^3	%ΔP	Δy_1*10^3	Δy_2*10^3	Δy_3*10^3	%ΔP	Δy_1*10^3	Δy_2*10^3	Δy_3*10^3
Πεντάνιο(1) Μεθανόλη(2)/ Ακετόνη(3)	1.82	19.44	11.90	13.64	10.44	21.04	13.92	9.27	4.30	17.20	29.61	46.81
Ακετόνη(1) Χλωροφόρμιο (2)/ Μεθανόλη(3)	0.41	1.78	2.20	1.99	31.55	55.93	121.67	73.29	28.02	34.10	125.53	92.60
Βενζόλιο(1) Κυκλοεξάνιο(2)/ 2-Προπανόλη(3)	1.68	4.25	4.72	6.83	4.92	19.22	24.06	33.41	1.33	3.95	2.40	4.50
ΓΕΝΙΚΌΣ ΜΈΣΟΣ ΌΡΟΣ	**1.22**	**10.22**	**6.97**	**8.00**	**18.57**	**34.82**	**59.57**	**38.70**	**11.22**	**18.42**	**52.51**	**47.97**

Από τα δεδομένα του Πίνακα 4.11 παρατηρείται πως το μοντέλο UNIFAC δίνει καλύτερα αποτελέσματα από τα μοντέλα COSMO, κάτι που ήταν αναμενόμενο, καθώς η UNIFAC δύναται να περιγράψει καλύτερα τις αλληλεπιδράσεις πολλών και διαφορετικών μορίων. Στο σύστημα Πεντάνιο(1)/Μεθανόλη(2)/Ακετόνη(3), το μοντέλο COSMO-SAC (TTPL) αποκλίνει λίγο, στις τιμές των γραμμομοριακών κλασμάτων ατμώδους φάσης της ακετόνης, ενδεχομένως λόγω κακής προσαρμογής των παραμέτρων του για τη συγκεκριμένη ένωση. Στο μίγμα Ακετόνη(1)/Χλωροφόρμιο(2)/Μεθανόλη(3) (Διάγραμμα 27), τα COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL) δίνουν αρκετά εσφαλμένα αποτελέσματα, τόσο στην πίεση όσο και στις συστάσεις ατμώδους φάσης, λόγω του ότι στο συγκεκριμένο μίγμα λαμβάνουν χώρα ισχυρές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ισχυρά πολικών μορίων της Ακετόνης με τα πολικά μόρια των άλλων δυο ενώσεων. Επιπλέον, η Μεθανόλη είναι μια Self-Associating ένωση, τα μόρια της οποίας αλληλοεπιδρούν με δεσμούς υδρογόνου τόσο με τα μόρια του Χλωροφορμίου και της Ακετόνης, όσο και μεταξύ τους. Επίσης, η ύπαρξη ατόμων αλογόνου στο σύστημα, από τα μόρια του χλωροφορμίου, είναι μια παράμετρος η οποία φαίνεται, και από δυαδικά συστήματα, πως επηρεάζει αρνητικά την προσαρμογή των παραμέτρων των δυο μελετώμενων μοντέλων COSMO. Αυτό αιτιολογεί και τις ιδιαίτερα υψηλές τιμές στα σφάλματα του μολαρικού κλάσματος του Χλωροφορμίου. (Διάγραμμα 28). Θα πρέπει, τέλος, να παρατηρηθεί πως το νέο μοντέλο προβλέπει με μεγαλύτερη ακρίβεια την πίεση σε σύγκριση με το αυθεντικό COSMO-SAC μοντέλο, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στη βελτίωση της περιγραφής της συμπεριφοράς των δυαδικών μειγμάτων όπως περιγράφηκε στην προηγούμενη υποενότητα, εξαιτίας των εξεταζόμενων τροποποιήσεων. Αποτυγχάνει όμως στον υπολογισμό των μοριακών κλασμάτων της ατμώδους φάσης σε συστήματα με έντονες

αλληλεπιδράσεις δεσμών υδρογόνου μεταξύ των συστατικών του, γεγονός που χρήζει διερεύνησης.



Διάγραμμα 27: Σύγκριση της πρόβλεψης ισορροπίας φάσεων υγρού-αερίου των μοντέλων UNIFAC, COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL), για ισοθερμοκρασιακά πειραματικά δεδομένα, για το σύστημα Ακετόνη/Χλωροφόρμιο/Μεθανόλη σε θερμοκρασία 323.15 K.



Διάγραμμα 28: Σύγκριση της πρόβλεψης ισορροπίας φάσεων υγρού-αερίου των μοντέλων UNIFAC, COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL), για ισοθερμοκρασιακά πειραματικά δεδομένα, για το κλάσμα ατμώδους φάσης του Χλωροφορμίου στο σύστημα Ακετόνη/Χλωροφόρμιο/Μεθανόλη, σε θερμοκρασία 323.15 K.

4.2 Αποτελέσματα Σε Υψηλές Πιέσεις

Σε αυτή την ενότητα συγκρίνονται τα αποτελέσματα των EoS/G^E μοντέλων UMR-PR/UNIFAC, UMR-PR/COSMO-SAC και UMR-PR/COSMO-SAC(TTPL) σε υψηλές πιέσεις. Για λόγους συντομίας, το UMR-PR/UNIFAC θα αναφέρεται ως UMR-PRU, ενώ το UMR-PR/COSMO-SAC ως UMR-PR/COSMO.

Για τις παραμέτρους του μοντέλου UNIFAC θεωρήθηκε γραμμική εξάρτηση από τη θερμοκρασία στην περίπτωση των πολικών συστημάτων, με την συνάρτηση Ψ της UNIFAC να ορίζεται ως:

$$\Psi_{nm} = \exp\left(-\frac{a_{nm} + b_{nm} \cdot (T - 298.15)}{T}\right)$$

ενώ στα συστήματα των μη πολικών ενώσεων έγινε η θεώρηση της πολυωνυμικής εξάρτησης (βαθμού 2) από τη θερμοκρασία:

$$\Psi_{nm} = \exp\left(-\frac{a_{nm} + b_{nm} \cdot (T - 298.15) + c_{nm} \cdot (T - 298.15)^2}{T}\right).$$

Ο υπολογισμός του όρου α(T), που αποτελεί κομμάτι του ελκτικού όρου της καταστατικής εξίσωσης Peng-Robinson έγινε με τη προσέγγιση των Mathias και Copeman [5] στην περίπτωση των πολικών συστημάτων, ενώ για τα μη πολικά συστήματα του μεθανίου και του διοξειδίου του άνθρακα ακολουθήθηκε η προσέγγιση του Soave [22], μιας και σε κάθε περίπτωση οι θερμοκρασίες στις οποίες πραγματοποιήθηκαν οι πειραματικές μετρήσεις ήταν ανώτερες των κρίσιμων (του μεθανίου και του διοξειδίου αντιστοίχως).

Πιο συγκεκριμένα, μελετώνται τα εξής συστήματα:

Πολικά συστήματα

- Μεθανόλη/Νερό
- Ακετόνη/Νερό
- Ακετόνη/Μεθανόλη
- Μεθανόλη/Βενζόλιο
- 2-Προπανόλη/Νερό

Μη πολικά συστήματα

- Μεθάνιο/Βουτάνιο
- Μεθάνιο/κ-Εξάνιο
- Μεθάνιο/κ-Δεκάνιο
- CO_2/Βουτάνιο
- CO_2/ κ-Εξάνιο
- CO_2/ κ-Δεκάνιο

4.2.1 Αποτελέσματα μοντέλων EoS/G^E για Πολικά Συστήματα σε υψηλές πιέσεις

Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται οι τιμές των μέσων σφαλμάτων των μοντέλων UMR-PRU, UMR-PR/COSMO, και UMR-PR/COSMO-SAC(TTPL) για τα πολικά συστήματα.

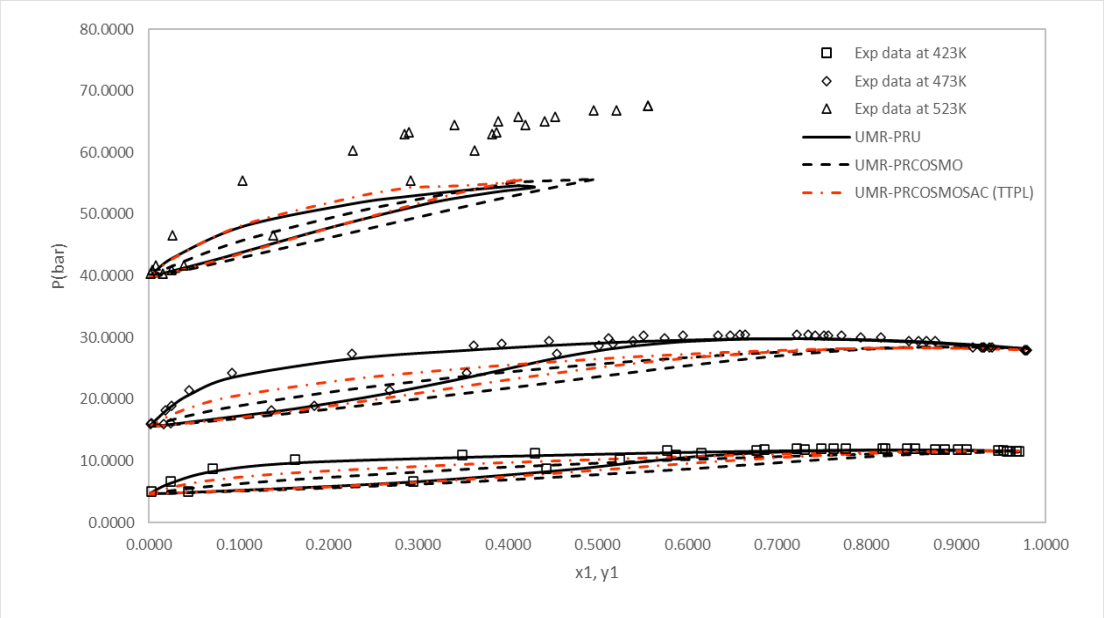
Πίνακας 4.12: Μέσα απόλυτα σφάλματα σε υπολογισμούς ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού των μοντέλων UMR-PRU, UMR-PRCOSMO και UMR-PRCOSMO-SAC(TTPL) για επιλεγμένα πολικά συστήματα ενώσεων.

				UMR-PRU		UMR-PRCOSMO		UMR-PRCOSMO-SAC (TTPL)	
Σύστημα	**Θερμο-κρασία (K)**	**Πίεση (bar)**	**# Σημείων**	**% ΔP**	**Δy1x10^3**	**% ΔP**	**Δy1x10^3**	**% ΔP**	**Δy1x10^3**
Μεθανόλη/Νερό	373.15	1.00-3.50	16	2.25	12.39	2.12	10.25	2.19	12.25
	423.15	4.90-13.70	14	1.63	11.56	2.94	16.77	0.96	12.78
	473.15	15.80-39.50	15	2.72	8.71	2.72	9.92	1.27	8.03
	523.15	45.80-85.00	12	5.13	17.04	3.34	11.05	1.13	9.83
Ακετόνη/Νερό	423.15	5.00-11.50	17	2.18	6.15	10.95	57.4	7.83	33.35
	473.15	16.00-27.90	25	1.88	4.74	9.15	42.58	7.04	25.92
	523.15	40.40-67.50	15	2.63	6.47	9.33	28.40	8.75	28.48
Ακετόνη/Μεθανόλη	373.15	3.50-3.70	14	3.95	12.16	4.12	27.50	3.34	21.57
	423.15	11.70-14.10	14	1.00	18.03	4.52	26.61	4.03	22.97
	473.15	29.50-39.90	10	2.41	31.76	3.92	37.02	3.38	31.13
Μεθανόλη/Βενζόλιο	373.15	3.10-4.00	10	4.55	13.39	14.82	66.09	14.39	64.39
	413.15	6.70-11.60	10	5.46	13.15	11.14	51.78	12.36	55.04
	453.15	13.20-27.30	10	5.63	12.81	6.97	34.48	9.68	41.02
	493.15	22.60-57.60	10	3.29	41.52	4.37	36.34	7.66	38.86
2-Προπανόλη/Νερό	423.15	5.10-8.60	19	4.13	27.03	14.53	83.17	8.87	41.22
	473.15	18.40-26.10	18	3.88	28.69	14.61	71.03	8.46	34.13
	523.15	43.00-64.20	13	4.20	25.87	9.86	56.18	7.26	53.59
	548.15	69.00-92.90	18	3.63	21.23	6.82	21.01	7.22	37.49
		Μέσος Όρος		**3.36**	**17.37**	**7.54**	**38.19**	**6.08**	**29.98**

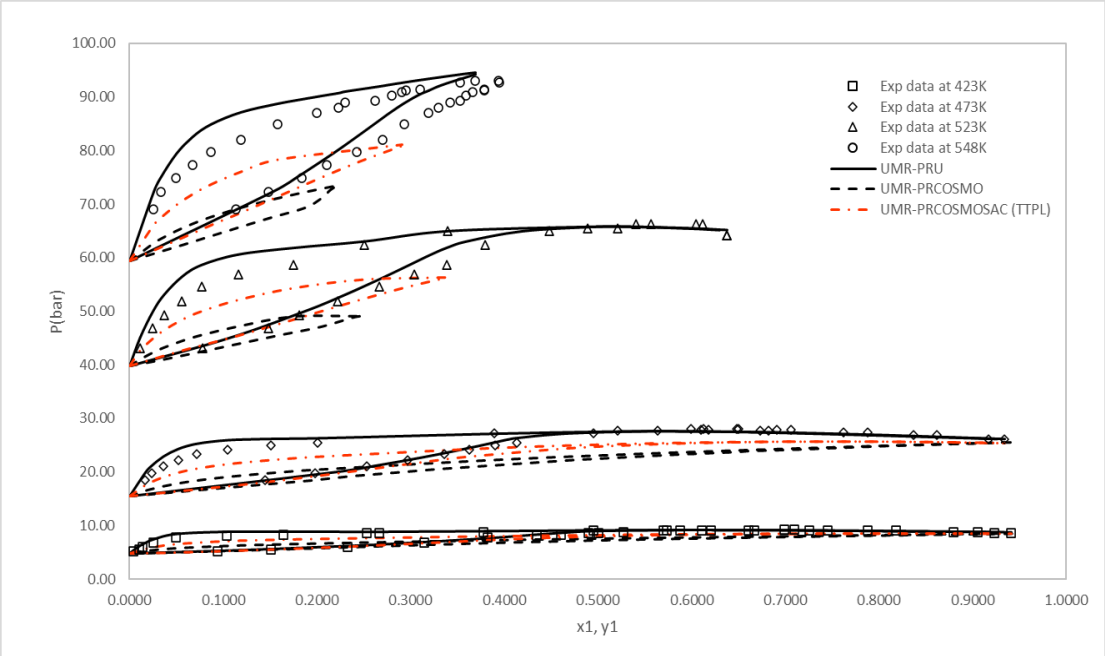
Στο σύστημα Μεθανόλη/Νερό τα μοντέλα περιγράφουν τα πειραματικά δεδομένα ικανοποιητικά με το νέο μοντέλο να παρουσιάζει τα καλύτερα αποτελέσματα. Σε υδατικά συστήματα με αλκοόλες μεγαλύτερου μοριακού βάρους, αλλά και στα συστήματα με ακετόνη, το μοντέλο UNIFAC σε χαμηλές πιέσεις παρουσίαζε καλύτερη προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα, σε σχέση με τα COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL). Αυτό φαίνεται να συμβαίνει και στις υψηλές πιέσεις με το UMR-PRU και τα άλλα δύο μοντέλα αντίστοιχα, με το νέο μοντέλο να βελτιώνει τα αποτελέσματα σε σύγκριση με το UMR/COSMO. Αυτό το γεγονός μπορεί να αποδοθεί τόσο στον βελτιωμένο combinatorial όρο καθώς και στη βελτίωση της περιγραφής της ενέργειας δεσμού υδρογόνου.

Μερικές εξαιρέσεις ως προς την ορθή πρόβλεψη του UMR-PRU παρατηρούνται σε θερμοκρασίες πολύ κοντά ή και άνω της κρίσιμης. Για παράδειγμα στο Μεθανόλη/Βενζόλιο, στις θερμοκρασίες 453.15K και 493.15K (T_r=0.89 και T_r=0.93 αντίστοιχα), το UMR-PRU προβλέπει κρίσιμο σημείο (στο οποίο x_1=y_1) λίγο πριν τις τελευταίες μετρήσεις. Επιπλέον, στο σύστημα Ακετόνη/Νερό (Διάγραμμα 29) στους 523.15K, θερμοκρασία η οποία είναι υπερκρίσιμη (T_r=1.03), και τα τρία μοντέλα δίνουν κρίσιμο σημείο πριν την τελευταία πειραματική μέτρηση.

Ωστόσο, μιας και ο όρος T_r υπεισέρχεται και στα UMR-PRCOSMO και UMR-PRCOSMO-SAC (TTPL), μέσω του ελκτικού όρου της Peng-Robinson, θερμοκρασίες μεγαλύτερες της κρίσιμης επηρεάζουν σημαντικά τα αποτελέσματα και του συγκεκριμένου μοντέλου. Για παράδειγμα, στο σύστημα 2-Προπανόλη/Νερό (Διάγραμμα 30), στους 523.15K και 548.15K, θερμοκρασίες οι οποίες είναι υπερκρίσιμες, τα δύο μοντέλα δίνουν κρίσιμα σημεία πολύ πριν την τελευταία μέτρηση. Η γενικότερα άστοχη συμπεριφορά του μοντέλου στο σύστημα 2-Προπανόλη/Νερό ήταν αναμενόμενη, λόγω και της αδυναμίας των COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL) να προβλέψουν σωστά τους δεσμούς υδρογόνου που αναπτύσσονται όπως παρατηρήθηκε και στους υπολογισμούς σε χαμηλές πιέσεις.



Διάγραμμα 29: Σύγκριση της πρόβλεψης Ισορροπίας φάσεων Ατμού-Υγρού (VLE) με τα μοντέλα UMR-PRU, UMR-PR/COSMO και UMR-PR/COSMO-SAC(TTPL), για ισοθερμοκρασιακά πειραματικά δεδομένα για το σύστημα Ακετόνη(1)/Νερό(2) σε θερμοκρασίες 423K, 473K και 523K.



Διάγραμμα 30: *Σύγκριση της πρόβλεψης Ισορροπίας φάσεων Ατμού-Υγρού (VLE) με τα μοντέλα UMR-PRU, UMR-PR/COSMO και UMR-PR/COSMO-SAC(TTPL), για ισοθερμοκρασιακά πειραματικά δεδομένα για το σύστημα 2-Προπανόλη(1)/Νερό(2) σε θερμοκρασίες 423K, 473K, 523K και 548K.*

4.2.2 Αποτελέσματα μοντέλων EoS/G^E για Μη Πολικά Συστήματα σε υψηλές πιέσεις

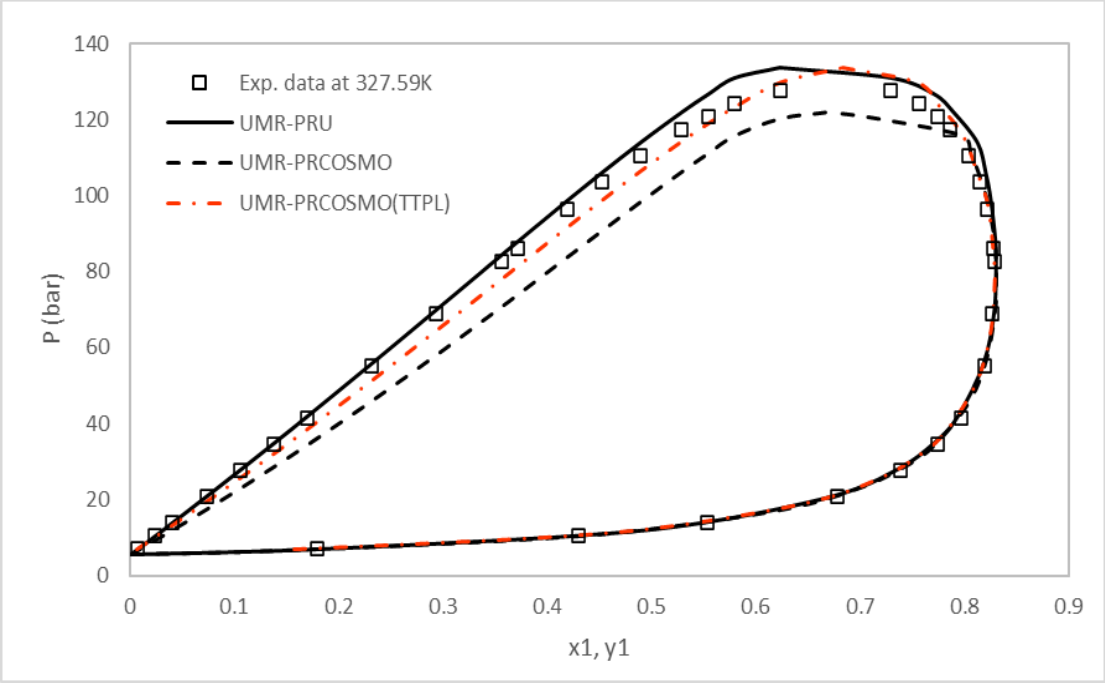
Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται οι τιμές των μέσων σφαλμάτων των μοντέλων UMR-PRU, UMR-PR/COSMO, και UMR-PR/COSMO-SAC(TTPL) για τα μη πολικά συστήματα.

Πίνακας 4.13: Μέσα απόλυτα σφάλματα σε υπολογισμούς ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού των μοντέλων UMR-PRU, UMR-PRCOSMO και UMR-PRCOSMO-SAC(TTPL) για επιλεγμένα Μη Πολικά συστήματα ενώσεων.

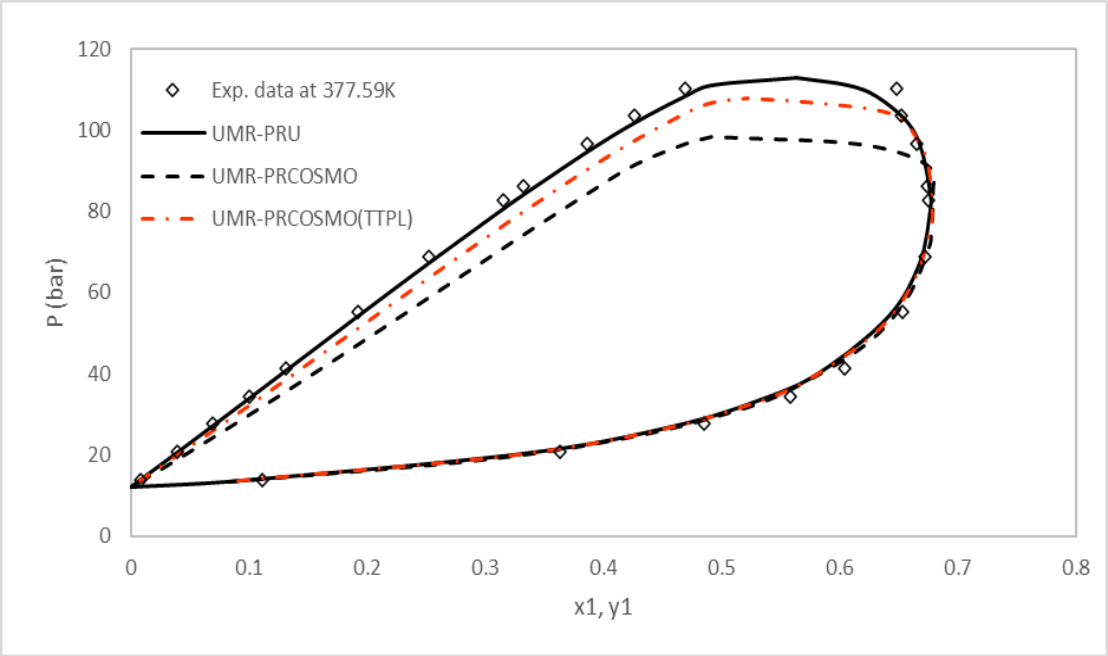
				UMR-PRU		**UMR-PRCOSMO**		**UMR-PRCOSMO-SAC(TTPL)**	
Σύστημα	**Θερμο-κρασία (K)**	**Πίεση (bar)**	**# Σημείων**	**% ΔP**	**Δy1x10^3**	**% ΔP**	**Δy1x10^3**	**% ΔP**	**Δy1x10^3**
Μεθάνιο/Βουτάνιο	327.59	6.9-127.6	18	6.23	12.54	12.1	26.94	4.75	14.68
	360.93	13.8-113.8	13	1.91	10.89	12.23	37.96	6.22	20.33
	394.26	27.6-86.2	8	4.84	30.09	10.95	94.76	6.79	51.56
Μεθάνιο/κ-Εξάνιο	323.15	10.1-101.3	10	5.7	8.47	30.12	2.04	11.79	6.00
	348.15	10.1-101.3	10	3.78	8.82	28.67	6.94	11.11	4.46
	373.15	10.1-101.3	10	2.05	12.75	26.69	28.47	10.30	13.74
Μεθάνιο/κ-Δεκάνιο	344.26	1.4-344.7	26	12.84	6.76	38.9	23.83	12.90	3.65
	377.59	1.4-327.5	25	10.65	6.51	36.77	15.72	11.64	5.04
	423.15	30.4-70.9	5	9.74	0.74	41.21	8.31	13.77	2.51
CO_2/Βουτάνιο	344.46	9.9-80.6	36	3.77	9.39	14.94	45.24	13.76	29.45
	377.55	19.6-72.3	11	4.02	11.44	9.63	84.35	9.61	24.43
	418.48	37.7-43.0	5	1.12	7.31	0.86	25.56	0.43	6.70
CO_2/κ-Εξάνιο	303.15	20.2-67.5	7	2.39	4.97	21.75	6.59	18.04	6.54
	313.15	20.8-78.7	10	2.25	7.91	18.21	12.55	14.42	10.58
	323.15	18.6-84.9	9	1.80	7.60	17.97	5.20	13.65	3.73
CO_2/κ-Δεκάνιο	344.74	45.9-126.5	8	1.01	1.01	32.67	7.64	21.38	5.95
	372.94	32.4-160.6	13	1.77	0.95	34.6	23.74	21.51	6.63
	410.93	13.8-172.4	11	4.64	5.33	34.3	8.36	18.61	3.87
		Μέσος Όρος		**4.47**	**8.53**	**23.51**	**25.45**	**12.34**	**13.36**

Εδώ παρατηρείται πως σε κάθε περίπτωση το μοντέλο UMR-PRU δίνει καλύτερα αποτελέσματα σε σχέση με τα UMR-PRCOSMO και UMR-PROSMO-SAC(TTPL). Παρατηρείται ότι στα μίγματα με βουτάνιο τα UMR-PRCOSMO και UMR-PRCOSMO-SAC(TTPL) δίνουν μικρότερα σφάλματα στην πίεση αλλά μεγαλύτερα στις συστάσεις, ενώ το αντίστροφο συμβαίνει στα συστήματα με Εξάνιο και Δεκάνιο. Στο σύστημα Μεθάνιο-Βουτάνιο (Διαγράμματα 31, 32, 33) εμφανίζονται μεγάλες αποκλίσεις, ιδιαίτερα για τα μοντέλα UMR-PRCOSMO και UMR-PRCOSMO-SAC(TTPL). Αυτές οι αποκλίσεις οφείλονται ενδεχομένως στις αυξημένες τιμές της ανηγμένης θερμοκρασίας του Μεθανίου. Αξίζει να σημειωθεί ότι στη θερμοκρασία 394.26K το T_r του Μεθανίου ξεπερνάει την τιμή 2, γεγονός που υποδηλώνει την ιδιαιτερότητα των συνθηκών αυτών. Στα συστήματα με διοξείδιο του Άνθρακα, τα

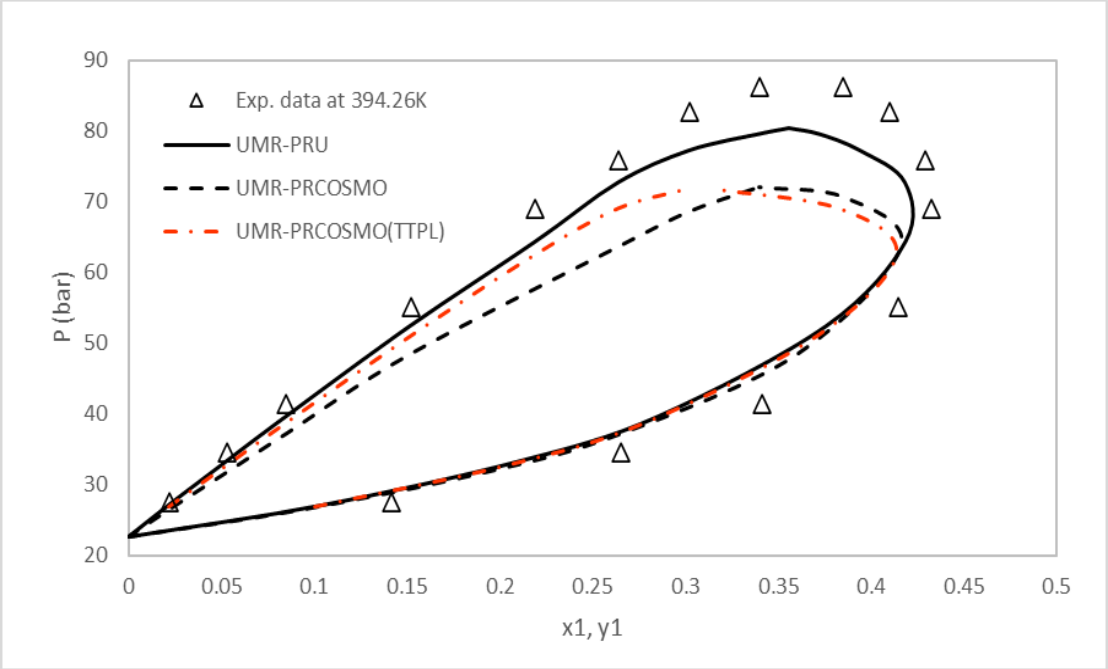
σφάλματα των μοντέλων UMR-PRCOSMO και UMR-PRCOSMO-SAC(TTPL) τείνουν να είναι μεγαλύτερα σε θερμοκρασίες πιο κοντά στην κρίσιμη. Η συνολική εικόνα, ωστόσο, είναι ότι το UMR-PRCOSMO-SAC(TTPL) αποδίδει καλύτερα από το μοντέλο UMR-PRCOSMO λόγω του βελτιωμένου συνδυαστικού όρου. Αυτό παρατηρείται ιδιαίτερα στα συστήματα Μεθάνιο/κ-Δεκάνιο και CO_2/κ-Δεκάνιο (Διαγράμματα 34, 35, 36), στα οποία και εμφανίζονται οι μεγαλύτερες διαφορές στο σχήμα και το μέγεθος των μορίων.



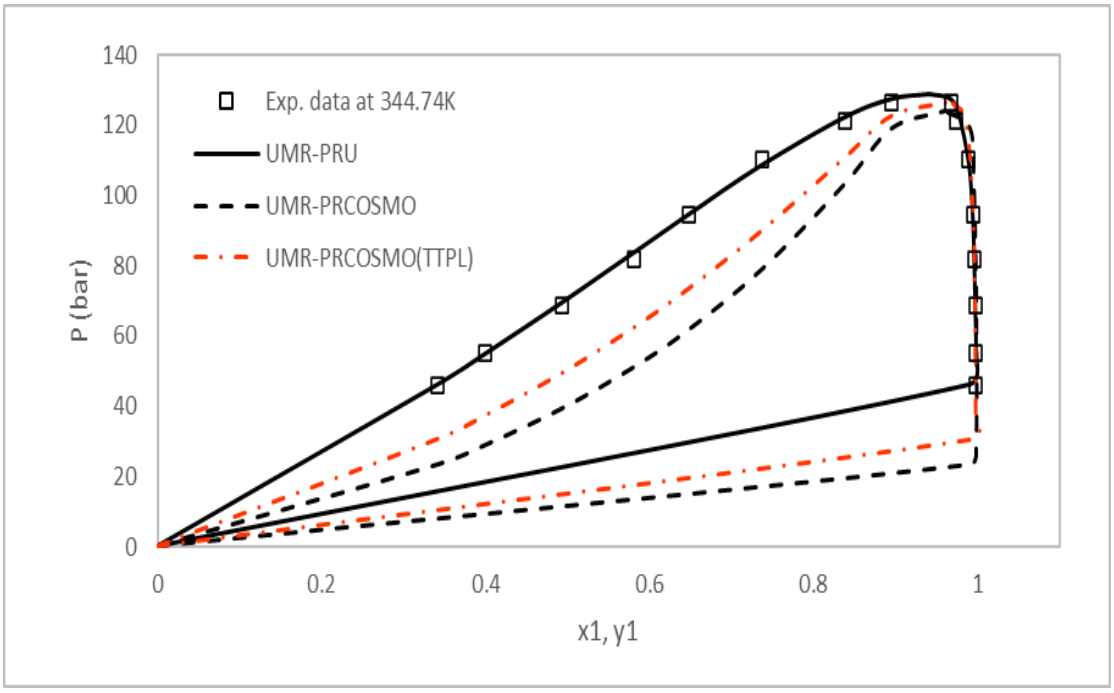
Διάγραμμα 31: Σύγκριση της πρόβλεψης Ισορροπίας φάσεων Ατμού-Υγρού (VLE) με τα μοντέλα UMR-PRU, UMR-PR/COSMO και UMR-PR/COSMO-SAC(TTPL), για ισοθερμοκρασιακά πειραματικά δεδομένα για το σύστημα Μεθάνιο(1)/Βουτάνιο(2) σε θερμοκρασία 327.59K.



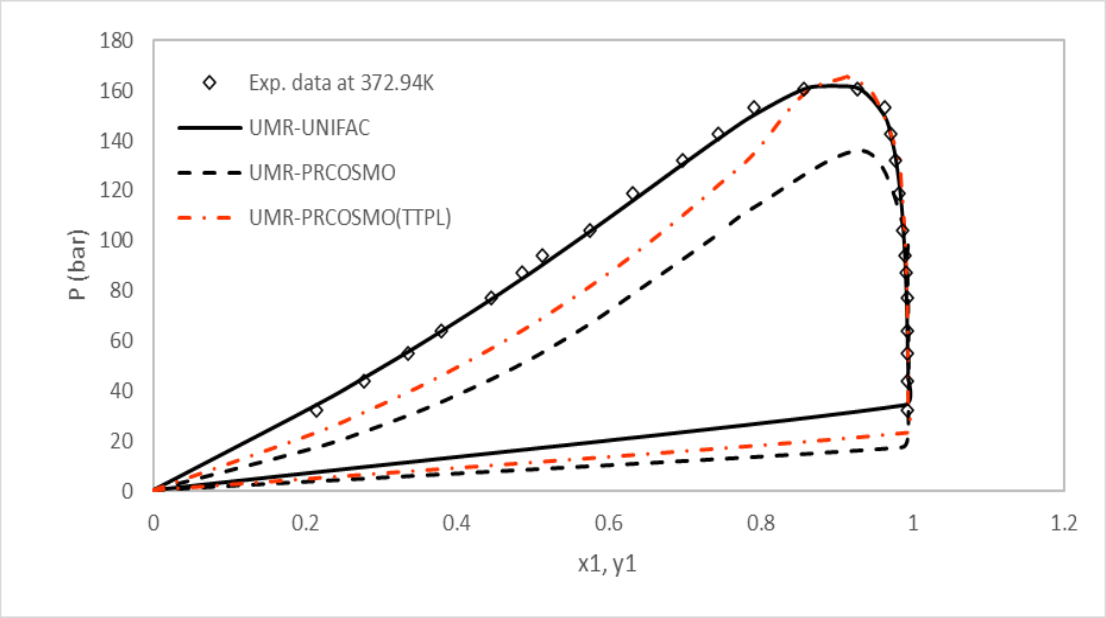
Διάγραμμα 32: Σύγκριση της πρόβλεψης Ισορροπίας φάσεων Ατμού-Υγρού (VLE) με τα μοντέλα UMR-PRU, UMR-PR/COSMO και UMR-PR/COSMO-SAC(TTPL), για ισοθερμοκρασιακά πειραματικά δεδομένα για το σύστημα Μεθάνιο(1)/Βουτάνιο(2) σε θερμοκρασία 360.93K.3



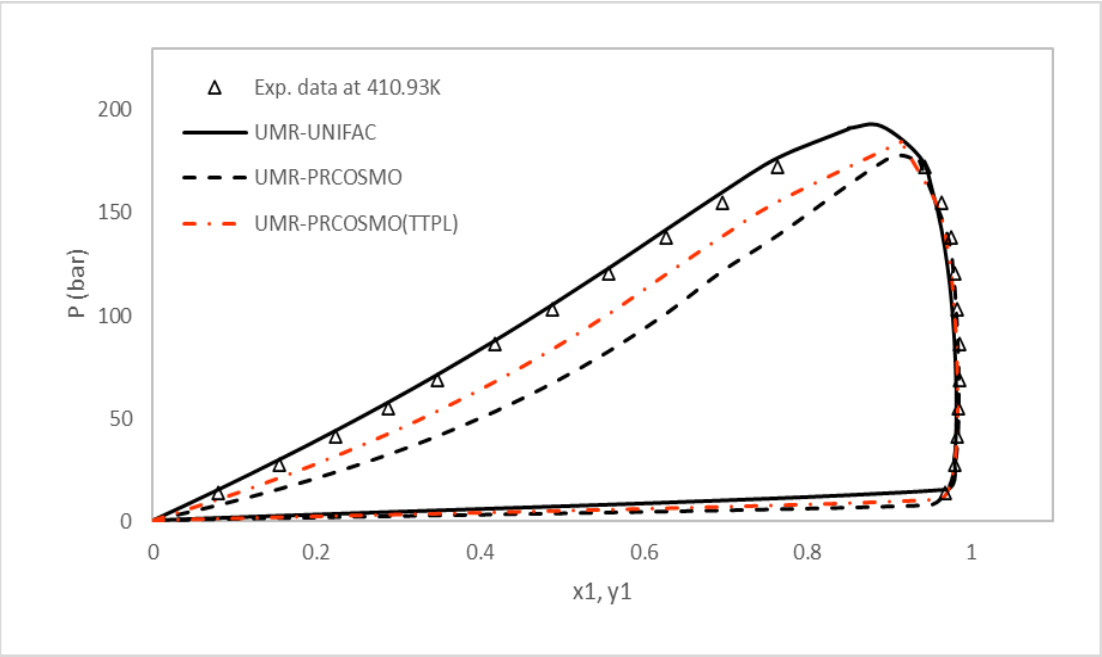
Διάγραμμα 33: Σύγκριση της πρόβλεψης Ισορροπίας φάσεων Ατμού-Υγρού (VLE) με τα μοντέλα UMR-PRU, UMR-PR/COSMO και UMR-PR/COSMO-SAC(TTPL), για ισοθερμοκρασιακά πειραματικά δεδομένα για το σύστημα Μεθάνιο(1)/Βουτάνιο(2) σε θερμοκρασία 394.26K.



Διάγραμμα 34: Σύγκριση της πρόβλεψης Ισορροπίας φάσεων Ατμού-Υγρού (VLE) με τα μοντέλα UMR-PRU, UMR-PR/COSMO και UMR-PR/COSMO-SAC(TTPL), για ισοθερμοκρασιακά πειραματικά δεδομένα για το σύστημα Διοξείδιο του Άνθρακα(1)/κ-Δεκάνιο(2) σε θερμοκρασία 344.74K.



Διάγραμμα 35: Σύγκριση της πρόβλεψης Ισορροπίας φάσεων Ατμού-Υγρού (VLE) με τα μοντέλα UMR-PRU, UMR-PR/COSMO και UMR-PR/COSMO-SAC(TTPL), για ισοθερμοκρασιακά πειραματικά δεδομένα για το σύστημα Διοξείδιο του Άνθρακα(1)/κ-Δεκάνιο(2) σε θερμοκρασία 372.94K.



Διάγραμμα 36: Σύγκριση της πρόβλεψης Ισορροπίας φάσεων Ατμού-Υγρού (VLE) με τα μοντέλα UMR-PRU, UMR-PR/COSMO και UMR-PR/COSMO-SAC(TTPL), για ισοθερμοκρασιακά πειραματικά δεδομένα για το σύστημα Διοξείδιο του Άνθρακα(1)/κ-Δεκάνιο(2) σε θερμοκρασία 410.93K.

Συμπεράσματα

Στην παρούσα διπλωματική μελετήθηκε και αξιολογήθηκε η ικανότητα πρόβλεψης του μοντέλου COSMO-SAC (TTPL) ως μοντέλο συντελεστή ενεργότητας, με εφαρμογή σε συστήματα χαμηλών πιέσεων και ως τμήμα ενός μοντέλου EoS/GE, του UMR-PRCOSMO-SAC(TTPL), με εφαρμογή σε συστήματα υψηλών πιέσεων. Για την αξιολόγηση του μοντέλου, πραγματοποιήθηκε σύγκρισή του με τα μοντέλα UNIFAC και COSMO-SAC σε χαμηλές πιέσεις, και με τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PRCOSMO σε υψηλές πιέσεις.

Όσον αφορά τις χαμηλές πιέσεις από τα τελικά αποτελέσματα παρατηρείται η υπεροχή του μοντέλου UNIFAC έναντι των μοντέλων COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL). Αυτό αποδίδεται στη χρήση των παραμέτρων αλληλεπίδρασης της UNIFAC, που παρά τον μεγάλο αριθμό τους και την ανάγκη ύπαρξης πειραματικών δεδομένων για την πρόρρησή τους, επιτρέπουν στο μοντέλο UNIFAC να πραγματοποιεί υπολογισμούς μεγάλης ακρίβειας, σε σύγκριση με τα δυο μελετώμενα μοντέλα COSMO, τα οποία απαιτούν μικρό αριθμό καθολικών παραμέτρων για την εφαρμογή τους. Η UNIFAC φαίνεται να μην αποδίδει με μεγάλη ακρίβεια σε υπολογισμούς ΙΦΑΥ σε χαμηλές πιέσεις, στα συστήματα με αζωτούχες ενώσεις, πιθανότατα λόγω μη ικανοποιητικής προσαρμογής των παραμέτρων.

Τα αποτελέσματα των μοντέλων COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL) είναι παρόμοια στην κατηγορία των Non-Hydrogen Bonding συστημάτων, στα οποία δεν υπάρχει σχηματισμός δεσμών υδρογόνου μεταξύ των συστατικών. Στα συστήματα με μη πολικές ενώσεις τα μοντέλα δίνουν αποδεκτά αποτελέσματα, με εξαίρεση την περίπτωση του συστήματος Εξαφθοροβενζολίου/Κυκλοεξανίου για το οποίο ευθύνεται πιθανότατα το μόριο του Εξαφθοροβενζολίου στην ιδανική κατάσταση διάλυσης σε ιδανικό αγωγό (υπολογισμός COSMO). Στις υπόλοιπες κατηγορίες το μοντέλο COSMO-SAC (TTPL) κατόρθωσε να βελτιώσει τα αποτελέσματα του μοντέλου COSMO-SAC ιδιαίτερα σε περιπτώσεις συστημάτων, που τα μόρια των ενώσεων που τα απαρτίζουν είχαν μεγάλες διαφορές ως προς το σχήμα και το μέγεθος τους, όπως π.χ. το σύστημα Ακετόνη-Δεκάνιο. Ιδιαίτερη αναφορά θα πρέπει να γίνει στην αποτυχία πρόβλεψης σε συστήματα που περιέχουν το μόριο της Ακετόνης, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στη μη ακριβή εκτίμηση της πολικότητας του μορίου της ένωσης αυτής στην ιδανική κατάσταση (υπολογισμός COSMO) σε συνδυασμό με την προσαρμογή των παραμέτρων Misfit του μοντέλου.

Στα Hydrogen Bonding συστήματα το μοντέλο COSMO-SAC (TTPL) βελτίωσε κατά κανόνα τα αποτελέσματα υπολογισμών Ισορροπίας Φάσεων Ατμού-Υγρού σε σύγκριση με το μοντέλο COSMO-SAC. Το παραπάνω γεγονός θα πρέπει να αποδοθεί στη χρήση του βελτιωμένου συνδυαστικού όρου καθώς επίσης και στη βελτίωση της περιγραφής της ενέργειας δεσμού υδρογόνου. Πιο συγκεκριμένα όσον αφορά τα συστήματα Hydrogen Acceptor/Hydrogen Donor, το μοντέλο COSMO-SAC (TTPL) βελτιώνει ιδιαίτερα τα αποτελέσματα του COSMO-SAC μοντέλου, αποδίδοντας ελάχιστα καλύτερα αποτελέσματα και από το μοντέλο της UNIFAC. Η συγκεκριμένη

βελτίωση οφείλεται στη βελτιωμένη περιγραφή της ενέργειας δεσμού υδρογόνου. Η αλλαγή αυτή διόρθωσε την υπερεκτίμηση της πολικότητας του απεντοπισμένου ατόμου του υδρογόνου που εμφανίζεται στο μόριο του χλωροφορμίου, μόριο που ήταν ο δότης δεσμού υδρογόνου σε όλα τα συστήματα της παραπάνω κατηγορίας. Φυσικά αυτή η κατηγορία συστημάτων για να μπορεί να κριθεί περισσότερο αντιπροσωπευτικά θα έπρεπε να περιλαμβάνει και άλλα μόρια ως δότες δεσμού υδρογόνου εκτός του χλωροφορμίου, μόριο για το οποίο ο COSMO υπολογισμός που έχει προηγηθεί για την ιδανική διάλυση του σε ιδανικό αγωγό και την εξαγωγή του σ-profile του, έχει υπερεκτιμήσει την πολικότητα του. Όσον αφορά τα Non-Associating/Self-Associating συστήματα το νέο μοντέλο βελτιώνει αισθητά τα αποτελέσματα σε συστήματα Υδρογονανθράκων-Αλκοολών, γεγονός που οφείλεται στον βελτιωμένο συνδυαστικό όρο.

Στην κατηγορία Self-Associating/Hydrogen Donor, το μοντέλο COSMO-SAC (TTPL) βελτίωσε ελάχιστα τα αποτελέσματα, όπως επίσης και στην κατηγορία Self-Associating/Hydrogen Acceptor με εξαίρεση τα συστήματα Νερού/Αιθέρα και Νερού/Εστέρα όπου απέδωσε χειρότερα αποτελέσματα. Σε αυτές τις περιπτώσεις φαίνεται να μην οδηγεί σε ορθά αποτελέσματα η χρήση του βελτιωμένου συνδυαστικού όρου. Όσον αφορά τα συστήματα με Self-Associating ενώσεις κι εδώ παρατηρείται μία μικρή βελτίωση με το νέο μοντέλο που φαίνεται να οφείλεται στην εισαγωγή θερμοκρασιακής εξάρτησης στους δεσμούς υδρογόνου καθώς και στον νέο συνδυαστικό όρο. Όμως τα σφάλματα παραμένουν υψηλά, ιδίως σε σύγκριση με τη UNIFAC, γεγονός που χρήζει περεταίρω διερεύνηση. Τέλος αξίζει να αναφερθεί πως τα μοντέλα τύπου COSMO αποτυγχάνουν σε συστήματα που περιέχουν Αμίνες γεγονός που ενδέχεται να οφείλεται στον υπολογισμό των COSMO αρχείων των Αμινών.

Κοινός τόπος και των τριών μοντέλων, σε ότι αφορά τα προβλήματα στην προσαρμογή, αποτελούν τα συστήματα με οργανικά οξέα. Τα καρβοξυλικά οξέα έχουν την ιδιαιτερότητα να αναπτύσσουν δεσμούς υδρογόνου και στην ατμώδη φάση, γεγονός που καθιστά άστοχη την παραδοχή της ιδανικής ατμώδους φάσης. Ενδεικτικό αυτής της ιδιαιτερότητας είναι οι τιμές των συντελεστών της τάσεως διαφυγής, οι οποίες αποκλίνουν πολύ από τη μονάδα (τυπικά παίρνουν τιμές κοντά στο 0.5). Γι’ αυτό το λόγο, στα συγκεκριμένα συστήματα μελετήθηκε η προσέγγιση των Hayden/O’ Connell, η οποία ενδείκνυται για συστήματα καρβοξυλικών οξέων. Η συγκεκριμένη μέθοδος ήταν δυνατόν να εφαρμοστεί στα πλαίσια της παρούσας εργασίας μόνο για τα μοντέλα UNIFAC και COSMO-SAC και τα αποτελέσματα παρατίθενται μόνο για λόγους απόδειξης πως τα μοντέλα δεν ευθύνονται απόλυτα για την αποτυχία σε τέτοια συστήματα και όχι για λόγους σύγκρισης (Παράρτημα ΣΤ). Πράγματι, τα αποτελέσματα της UNIFAC βελτιώθηκαν αισθητά με την εφαρμογή της προσέγγισης Hayden/O’ Connell. Ωστόσο, κάτι τέτοιο φαίνεται να μην είναι κανόνας για το μοντέλο COSMO-SAC, το οποίο περιέγραψε καλύτερα κάποια συστήματα οργανικών οξέων με την παραδοχή της ιδανικής ατμώδους φάσης.

Στα τριαδικά μίγματα το μοντέλο UNIFAC πραγματοποιεί καλύτερη προσαρμογή από τα μοντέλα COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL) καθώς δύναται να περιγράψει καλύτερα τις αλληλεπιδράσεις πολλών και διαφορετικών μορίων. Στην περίπτωση των τριαδικών παρατηρήθηκε και πάλι η αδυναμία των μοντέλων COSMO στην προσαρμογή των παραμέτρων τους, σε συστήματα που περιέχουν αλογονούχες ενώσεις. Συνολικά το COSMO-SAC (TTPL) φαίνεται πως προσαρμόζεται καλύτερα από το COSMO-SAC, ωστόσο αποτυγχάνει στον υπολογισμό των μοριακών κλασμάτων της ατμώδους φάσης σε συστήματα που εμφανίζονται έντονες αλληλεπιδράσεις δεσμών υδρογόνου.

Σε ότι αφορά τις υψηλές πιέσεις, το μοντέλο UMR-PRU πραγματοποιεί τις καλύτερες προβλέψεις σε σχέση με τα άλλα δυο μοντέλα, τόσο για πολικά, όσο και για μη πολικά συστατικά. Το UMR-PRCOSMO-SAC (TTPL) προσαρμόζεται καλύτερα από το UMR-PRCOSMO, ιδιαίτερα σε συστήματα με μεγάλες διαφορές στο σχήμα και στο μέγεθος των μορίων. Πιο συγκεκριμένα, στα πολικά συστήματα τα μοντέλα UMR-PRCOSMO και UMR-PRCOSMO-SAC (TTPL) αντιμετωπίζουν αυξημένα προβλήματα, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στην πολικότητα των συστατικών. Αξίζει να σημειωθεί πως για τα ίδια συστήματα, σε χαμηλές πιέσεις, τα μοντέλα COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL) δεν αποδίδουν ικανοποιητικά αποτελέσματα. Ωστόσο, το νέο μοντέλο βελτιώνει τα αποτελέσματα του UMR-PRCOSMO, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί τόσο στο βελτιωμένο συνδυαστικό όρο, όσο και στην καλύτερη περιγραφή της ενέργειας δεσμού υδρογόνου. Τέλος, στα Μη Πολικά συστήματα, τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PRCOSMO-SAC (TTPL) δίνουν αρκετά ικανοποιητικά αποτελέσματα, ιδιαίτερα όσο οι διαφορές στο μέγεθος και το σχήμα των μορίων είναι πιο έντονες. Η καλύτερη προσαρμογή του νέου μοντέλου, σε σχέση με το UMR-PRCOSMO, οφείλεται στο βελτιωμένο συνδυαστικό όρο.

Συμπερασματικά, αυτό που αξίζει να σημειωθεί για τα μοντέλα τύπου COSMO είναι ότι έχουν την ικανότητα να πραγματοποιούν a priori προβλέψεις, δίχως να βασίζονται σε δεδομένα Ισορροπίας Φάσεων Ατμού-Υγρού. Αυτό είναι πολύ σημαντικό, ιδιαίτερα σε εφαρμογές όπου δεν υπάρχουν διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα για τον προσδιορισμό των παραμέτρων αλληλεπίδρασης της UNIFAC. Το COSMO-SAC (TTPL) αποτελεί ένα πολλά υποσχόμενο μοντέλο, καθώς πραγματοποιεί απευθείας πρόβλεψη, παρέχοντας καλύτερα αποτελέσματα από το COSMO-SAC, λόγω του βελτιωμένου συνδυαστικού όρου. Προφανώς και επιδέχεται βελτίωσης, καθώς αντιμετωπίζει κάποια προβλήματα, ιδιαίτερα στις περιπτώσεις συστημάτων με αλογονούχες ενώσεις. Ωστόσο τα πλεονεκτήματά του είναι σημαντικά και ενδεχόμενες μελλοντικές τροποποιήσεις ίσως το καταστήσουν ως ένα σημαντικό μοντέλο για τις βιομηχανικές εφαρμογές.

Προτάσεις για μελλοντικά βήματα

Το μοντέλο COSMO-SAC (TTPL) βελτίωσε τα αποτελέσματα του COSMO-SAC, εισάγοντας τη διόρθωση του συνδυαστικού όρου, ο οποίος λαμβάνει υπόψη τις διαφορές στο σχήμα και το μέγεθος των μορίων. Ωστόσο, όπως και το αυθεντικό μοντέλο COSMO-SAC, δε λαμβάνει υπόψη την επίδραση των δυνάμεων διασποράς στο συντελεστή ενεργότητας, γεγονός που ενδεχομένως να αιτιολογεί την αδυναμία για ορθή πρόβλεψη σε πολλά από τα συστήματα που μελετήθηκαν. Προτείνεται, λοιπόν, η επέκταση του μοντέλου COSMO-SAC (TTPL) με βάση τα μοντέλα COSMO-SAC-2010 [44] και COSMO-SAC-dsp [45], τα οποία παρέχουν βελτιωμένη μελέτη των δεσμών υδρογόνου και των δυνάμεων διασποράς που αναπτύσσονται. Επιπλέον, προτείνεται η προσαρμογή της παραμέτρου a_{eff} σε πειραματικά δεδομένα Ισορροπίας Φάσης για Non-Hydrogen Bonding συστήματα με σκοπό τη βελτίωση τους, σε συνδυασμό με τον νέο Combinatorial και τις βελτιωμένες δυνάμεις διασποράς. Επιπρόσθετα, για την παράμετρο που υπεισέρχεται στον υπολογισμό των δεσμών υδρογόνου, προτείνεται να αποκτήσει διαφορετική τιμή για τις περιπτώσεις συστημάτων με Νερό και διαφορετική τιμή για περιπτώσεις συστημάτων με Αλκοόλες για περεταίρω βελτίωση των αποτελεσμάτων. Τέλος, συστήνεται να γίνει προσπάθεια βελτίωσης των αρχείων COSMO, για τις περιπτώσεις ενώσεων που έχουν παρατηρηθεί προβλήματα σε αυτό το στάδιο των υπολογισμών.

ΠΑΡΑΡΤΉΜΑΤΑ

Παράρτημα Α

Στον κάτωθι πίνακα παρατίθενται οι τιμές της εξίσωσης Extended Antoine που χρησιμοποιήθηκε για την εκτίμηση της τάσης ατμών των καθαρών συστατικών.

Πίνακας Π1: Τιμές των παραμέτρων της Extended Antoine , $lnP^s = A + B/(T+C) + DT + ElnT + FT^G$, $H \leq T \leq I$, όπου P σε bar και T σε K.

EXTENDED ANTOINE PARAMETERS	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1,1,1-TRIFLUOROETHANE	60.2630745	-3870.1	0	0	-8.1092	1.64E-05	2	161.82	345.88
1,1,2,2-TETRACHLOROETHANE	41.8210745	-6570.3	0	0	-4.3313	2.31E-07	2	229.35	645
1,2-DICHLOROETHANE	80.8420745	-6920.4	0	0	-10.651	9.14E-06	2	237.49	561.6
1,4-DIOXANE	32.9810745	-5406.7	0	0	-3.1287	2.89E-18	6	284.95	587
2-BUTANOL	111.037075	-10236	0	0	-14.125	2.36E-17	6	158.45	535.9
2-PENTANONE	73.1220745	-7078.4	0	0	-9.3	6.27E-06	2	196.29	561.08
3-PENTANONE	32.7730745	-5415.1	0	0	-3.0913	1.86E-18	6	234.18	560.95
ACETALDEHYDE	41.3980745	-4643.1	0	0	-4.5068	2.70E-17	6	149.78	466
ACETIC-ACID	41.7570745	-6304.5	0	0	-4.2985	8.89E-18	6	289.81	591.95
ACETONE	57.4930745	-5599.6	0	0	-7.0985	6.22E-06	2	178.45	508.2
ACETONITRILE	35.2220745	-5126.2	0	0	-3.5406	1.40E-17	6	229.32	545.5
BENZENE	71.5940745	-6486.2	0	0	-9.2194	6.98E-06	2	278.68	562.05
BROMOBENZENE	52.2360745	-7130.2	0	0	-5.879	5.21E-18	6	242.43	670.15
BUTYL-ETHER	60.7140745	-7537.6	0	0	-7.0596	9.14E-18	6	175.3	584.1
CHLOROBENZENE	42.6310745	-6244.4	0	0	-4.5343	4.70E-18	6	227.95	632.35
CHLOROFORM	134.917075	-7792.3	0	0	-20.614	0.024578	1	207.15	536.4
CYCLOHEXANE	39.5740745	-5226.4	0	0	-4.2278	9.76E-18	6	279.69	553.8
CYCLOHEXANOL	177.677075	-14337	0	0	-24.148	1.07E-05	2	296.6	650.1
DECANE	101.217075	-9749.6	0	0	-13.245	7.13E-06	2	243.51	617.7
DIETHYL-AMINE	37.8010745	-4949	0	0	-3.9256	9.20E-18	6	223.35	496.6
DIETHYL-ETHER	125.387075	-6954.3	0	0	-19.254	0.024508	1	156.85	466.7
DIETHYL-KETONE	32.7730745	-5415.1	0	0	-3.0913	1.86E-18	6	234.18	560.95
DIMETHYL-ETHER	33.1910745	-3525.6	0	0	-3.4444	5.46E-17	6	131.65	400.1
ETHANOL	61.7910745	-7122.3	0	0	-7.1424	2.89E-06	2	159.05	514
ETHYL-ACETATE	55.3110745	-6227.6	0	0	-6.41	1.79E-17	6	189.6	523.3
ETHYL-FORMATE	62.3200745	-5817	0	0	-7.809	6.32E-06	2	193.55	508.4
FORMIC ACID	32.2940745	-5131	0	0	-3.1878	2.38E-06	2	281.45	588
HALOTHANE	62.7370745	-5852.3	0	0	-7.7324	4.86E-17	6	157.4	496
HEXAFLUOROBENZENE	53.4750745	-6141.7	0	0	-6.1557	1.88E-17	6	278.25	516.73
ISOPROPYL-ALCOHOL	99.2070745	-9040	0	0	-12.676	5.54E-06	2	185.26	508.3
METHANOL	71.2050745	-6904.5	0	0	-8.8622	7.47E-06	2	175.47	512.5
METHYL-ACETATE	49.7540745	-5618.6	0	0	-5.6473	2.11E-17	6	175.15	506.55
METHYL-ETHYL-KETONE	61.1850745	-6143.6	0	0	-7.5779	5.65E-06	2	186.48	535.5
METHYL-ISOBUTYL-KETONE	68.9900745	-7421.8	0	0	-8.379	1.81E-17	6	189.15	574.6
METHYL-TERT-BUTYL-ETHER	45.6170745	-5200.7	0	0	-5.1398	1.65E-17	6	164.55	497.1
N-BUTANOL	94.7770745	-9866.4	0	0	-11.655	1.08E-17	6	183.85	563.1
N-HEPTANE	76.3160745	-6996.4	0	0	-9.8802	7.21E-06	2	182.57	540.2
N-HEXANE	93.1370745	-6995.5	0	0	-12.702	1.24E-05	2	177.83	507.6
N-PENTANOL	103.237075	-10643	0	0	-12.858	1.25E-17	6	195.56	588.1
N-PROPYL-ACETATE	103.647075	-8433.9	0	0	-13.934	1.03E-05	2	178.15	549.73
N,N-DIMETHYLFORMAMIDE	71.2490745	-7955.5	0	0	-8.8038	4.24E-06	2	212.72	649.6

NITROBENZENE	74.3150745	-9493.8	0	0	-8.8595	6.89E-18	6	278.87	719
NITROETHANE	64.1190745	-7202.3	0	0	-7.6464	1.83E-17	6	183.63	593
NITROMETHANE	45.7650745	-6089	0	0	-4.9821	1.22E-17	6	244.6	588.15
OCTANE	84.5710745	-7900.2	0	0	-11.003	7.18E-06	2	216.38	568.7
PENTAFLUOROETHANE	71.1310745	-4254.3	0	0	-9.8199	1.92E-05	2	170.15	339.17
PHENOL	83.9310745	-10113	0	0	-10.09	6.76E-18	6	314.06	694.25
PROPANE	47.5650745	-3492.6	0	0	-6.0669	1.09E-05	2	85.47	369.83
PROPIONIC-ACID	43.0390745	-7149.4	0	0	-4.2769	1.18E-18	6	252.45	600.81
PROPYL ACETATE	103.647075	-8433.9	0	0	-13.934	1.03E-05	2	178.15	549.73
TETRACHLOROMETHANE	66.9280745	-6128.1	0	0	-8.5766	6.85E-06	2	250.33	556.35
TETRAHYDROFURAN	43.3850745	-5305.4	0	0	-4.7627	1.43E-17	6	164.65	540.15
TOLUENE	65.4320745	-6729.8	0	0	-8.179	5.30E-06	2	178.18	591.75
TRICHLOROETHYLENE	47.8900745	-5471.6	0	0	-5.8275	0.00451	1	188.4	571
TRIETHYLAMINE	45.0370745	-5681.9	0	0	-4.9815	1.24E-17	6	158.45	535.15
WATER	62.1360745	-7258.2	0	0	-7.3037	4.17E-06	2	273.16	647.1

Παράρτημα Β

Στον κάτωθι πίνακα παρατίθενται οι τιμές της διπολικής ροπής των καθαρών συστατικών, σε Debye.

Πίνακας Π2: Τιμές της διπολικής ροπής των καθαρών συστατικών, σε Debye (D).

ΆΚΥΚΛΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΆΝΘΡΑΚΕΣ	**Διπολική Ροπή (D)**		**ΚΥΚΛΙΚΟΊ ΑΙΘΈΡΕΣ**	**Διπολική Ροπή (D)**
κ-Εξάνιο	0.0		1,4-Διοξάνιο	0
κ-Επτάνιο	0.0		Τετραυδροφουράνιο	1.6
Οκτάνιο	0.0		**ΕΣΤΈΡΕΣ**	**Διπολική Ροπή (D)**
Δεκάνιο	0.0		Μεθανικός Αιθυλεστέρας	1.7
ΚΥΚΛΙΚΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΆΝΘΡΑΚΕΣ	**Διπολική Ροπή (D)**		Οξικός Αιθυλεστέρας	1.9
Κυκλοεξάνιο	0.6		Οξικός Προπυλεστέρας	1.9
ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΊ ΥΔΡΟΓΟΝΆΝΘΡΑΚΕΣ	**Διπολική Ροπή (D)**		**ΑΜΊΝΕΣ**	**Διπολική Ροπή (D)**
Βενζόλιο	0.0		Διαιθυλαμίνη	1.1
Τολουόλιο	0.4		Τριαιθυλαμίνη	0.9
ΚΕΤΌΝΕΣ	**Διπολική Ροπή (D)**		**ΚΑΡΒΟΞΥΛΙΚΆ ΟΞΈΑ**	**Διπολική Ροπή (D)**
Ακετόνη	2.9		Οξικό Οξύ	1.3
Βουτανόνη	3.3		**ΝΙΤΡΊΛΙΑ**	**Διπολική Ροπή (D)**
2-Πεντανόνη	2.7		Ακετονιτρίλιο	3.9
3-Πεντανόνη	2.7		**ΝΙΤΡΟΕΝΏΣΕΙΣ**	**Διπολική Ροπή (D)**
ΑΛΔΕΫΔΕΣ	**Διπολική Ροπή (D)**		Νιτρομεθάνιο	3.1
Ακεταλδεΰδη	2.7		Νιτροαιθάνιο	3.6
ΆΚΥΚΛΟΙ ΑΙΘΈΡΕΣ	**Διπολική Ροπή (D)**		Νιτροβενζόλιο	4.2
Διαιθυλαιθέρας	1.3		**ΑΛΟΓΟΝΆΝΘΡΑΚΕΣ**	**Διπολική Ροπή (D)**
Μέθυλο Τετραβουτυλαιθέρας	1.3		Μονοχλωροβενζόλιο	1.6
Δι-n-Βουτυλαιθέρας	1.2		Τετραχλωράνθρακας	0.0
ΆΚΥΚΛΕΣ ΑΛΚΟΌΛΕΣ	**Διπολική Ροπή (D)**		Χλωροφόρμιο	1.1
Μεθανόλη	1.7		Βρωμοβενζόλιο	1.7
Αιθανόλη	1.7		1,1,2,2-Τετραχλωροαιθάνιο	1.3
2-Προπανόλη	1.7		Τριχλωροαιθυλένιο	0.8
1-Βουτανόλη	1.8		1,2-Διχλωροαιθάνιο	1.8
2-Βουτανόλη	1.7		1,1,1-Τριφθωροαιθάνιο	2.3
1-Πεντανόλη	1.7		Εξαφθωροβενζόλιο	0.0
ΚΥΚΛΙΚΈΣ ΑΛΚΟΌΛΕΣ	**Διπολική Ροπή (D)**		**ΦΑΙΝΌΛΕΣ**	**Διπολική Ροπή (D)**
Κυκλοεξανόλη	1.7		Φαινόλη	1.7
ΝΕΡΌ			**Διπολική Ροπή (D)**	
Νερό			1.8	

Παράρτημα Γ

Στους παρακάτω πίνακες παρατίθενται οι παράμετροι αλληλεπίδρασης, a_{mn} και b_{mn}, καθώς και οι σταθερές R_k και Q_k του μοντέλου UNIFAC, για τους υπολογισμούς του μοντέλου UMR-PRU στα πολικά μίγματα. Η συνάρτηση Ψ της UNIFAC υπολογίστηκε από την παρακάτω σχέση:

$$\Psi_{nm} = exp\left[-\frac{a_{mn} + b_{mn}(T - 298.15)}{T}\right]$$

Πίνακας Π3: Τιμές των παραμέτρων αλληλεπίδρασης a_{mn}.

Χαρακτηριστικές ομάδες	**CH_3OH**	**H_2O**	**ACH**	**OH**	**CH_2CO**	**CH_2**
CH_3OH	**0**	-34.07	-44.29	34.54	98.68	28.03
H_2O	28.66	**0**	-290.7	-251.2	-154.1	335
ACH	594.4	1903	**0**	604.3	146.6	-6.73
OH	-58.33	613.2	97	**0**	84.02	152
CH_2CO	53.7	369.3	-5.06	141.3	**0**	53.91
CH_2	617	905.6	64.45	1013	440.3	**0**

Πίνακας Π4: Τιμές των παραμέτρων αλληλεπίδρασης b_{mn}.

Χαρακτηριστικές ομάδες	**CH_3OH**	**H_2O**	**ACH**	**OH**	**CH_2CO**	**CH_2**
CH_3OH	**0**	-2.0690	0.2903	-2.4580	-1.3950	-1.1030
H_2O	4.0960	**0**	-0.4129	-0.9273	-0.0403	0.0106
ACH	-0.5662	-3.4160	**0**	-0.7813	0.0642	-0.5662
OH	4.8950	-0.9502	0.4318	**0**	0.8796	-0.3503
CH_2CO	1.1170	-0.9503	-0.1507	-1.1050	**0**	-0.4941
CH_2	3.8380	0.8618	0.3745	-1.2420	-0.2674	**0**

Πίνακας Π5: Τιμές των παραμέτρων R_k και Q_k ενώσεων πολικών συστημάτων.

Κύρια Ομάδα	**Υπό-ομάδα**	**R_k**	**Q_k**
CH_3OH	-	1.4311	1.432
H_2O	-	0.9200	1.400
ACH	-	0.5313	0.400
OH	-	1.0000	1.200
CH_2CO	-	1.6724	1.488
CH_2	**CH**	0.4469	0.228
CH_2	**CH_2**	0.6744	0.540
CH_2	**CH_3**	0.9011	0.848

Παράρτημα Δ

Στους παρακάτω πίνακες παρατίθενται οι τιμές των παραμέτρων T_c, P_c, ω και των παραμέτρων Mathias-Copeman των πολικών ενώσεων, καθώς και οι παράμετροι Tc, Pc, ω, ο όρος $m=c_1$ της έκφρασης Soave και οι σταθερές R_k και Q_k των μη πολικών ενώσεων, οι οποίες μελετήθηκαν στα συστήματα υψηλών πιέσεων με τα μοντέλα EoS/G^E. Επειδή στα πολικά συστήματα, οι θερμοκρασίες, ως επί το πλείστον, είναι χαμηλότερες της κρίσιμης, για τον υπολογισμό του όρου $\alpha(T)$ της Καταστατικής Εξίσωσης Peng-Robinson γίνεται χρήση της προσέγγισης των Mathias-Copeman [5], η οποία εκφράζεται από την εξίσωση (2.4.13). Στα μη πολικά συστήματα, σε υψηλές πιέσεις, όπου σε κάθε περίπτωση ισχύει ότι $T_r \geq 1$, χρησιμοποιείται η προσέγγιση του Soave [22], η οποία δίνεται από τη σχέση (2.4.14), με $m=c_1$.

Πίνακας Π6: Τιμές των παραμέτρων κρίσιμης θερμοκρασίας, κρίσιμης πίεσης, ακεντρικού παράγοντα και των παραμέτρων Mathias-Copeman για επιλεγμένες πολικές ενώσεις.

Συστατικό	T_c (K)	P_c (bar)	ω	c_1	c_2	c_3
Μεθανόλη	512.64	80.97	0.5640	1.224003	-0.27349	-0.39823
Νερό	647.13	220.55	0.3442	0.923656	-0.37937	0.44243
2-Προπανόλη	508.30	47.62	0.6677	1.105253	1.83775	-3.85378
Ακετόνη	508.20	47.01	0.3065	0.818753	0.03653	-0.16844
Βενζόλιο	562.16	48.98	0.2100	0.712993	-0.39613	1.36998

Πίνακας Π7: Τιμές των παραμέτρων κρίσιμης θερμοκρασίας, κρίσιμης πίεσης, ακεντρικού παράγοντα και m (της έκφρασης Soave), για επιλεγμένες μη πολικές ενώσεις.

Συστατικό	Tc	Pc	ω	m
Μεθάνιο	190.55	45.99	0.011	0.5021
Διοξείδιο του άνθρακα	304.19	73.82	0.228	0.8302
Βουτάνιο	425.15	38.00	0.200	0.7895
Εξάνιο	507.60	30.25	0.301	0.9384
Δεκάνιο	617.70	21.10	0.492	1.2111

Πίνακας Π8: Τιμές των παραμέτρων R_k και Q_k ενώσεων μη πολικών συστημάτων.

Ομάδα	Rk	Qk
CH_4	1.1290	1.124
CO_2	1.2960	1.261
CH_2	0.6744	0.540

Παράρτημα Ε

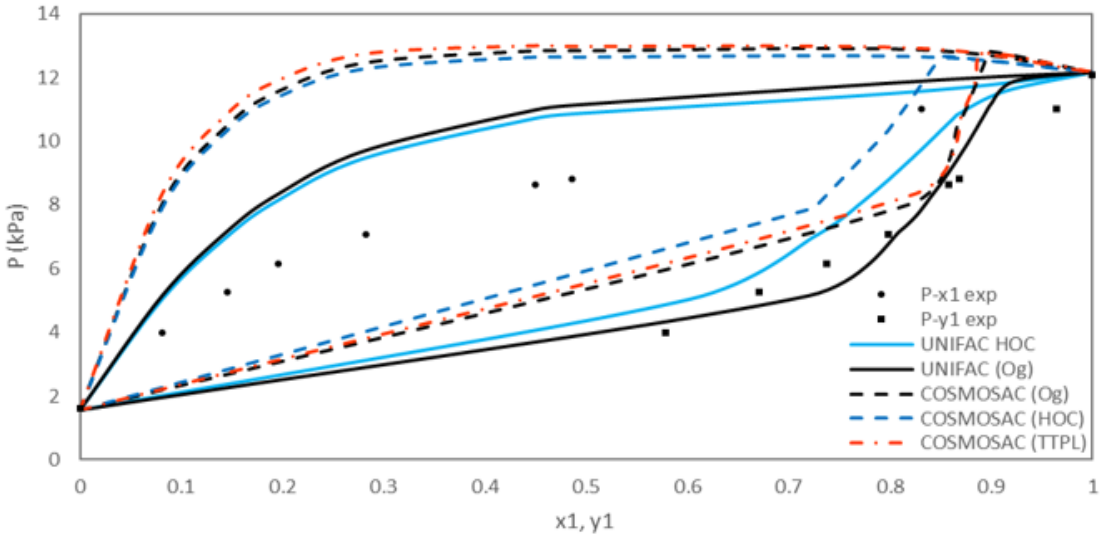
Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται οι τιμές των παραμέτρων όγκου και επιφάνειας, V_{COSMO} και A_{COSMO}, οι οποίες υπεισέρχονται στους κβαντοχημικούς υπολογισμούς COSMO.

Πίνακας Π9: Τιμές των παραμέτρων V_{COSMO} και A_{COSMO}.

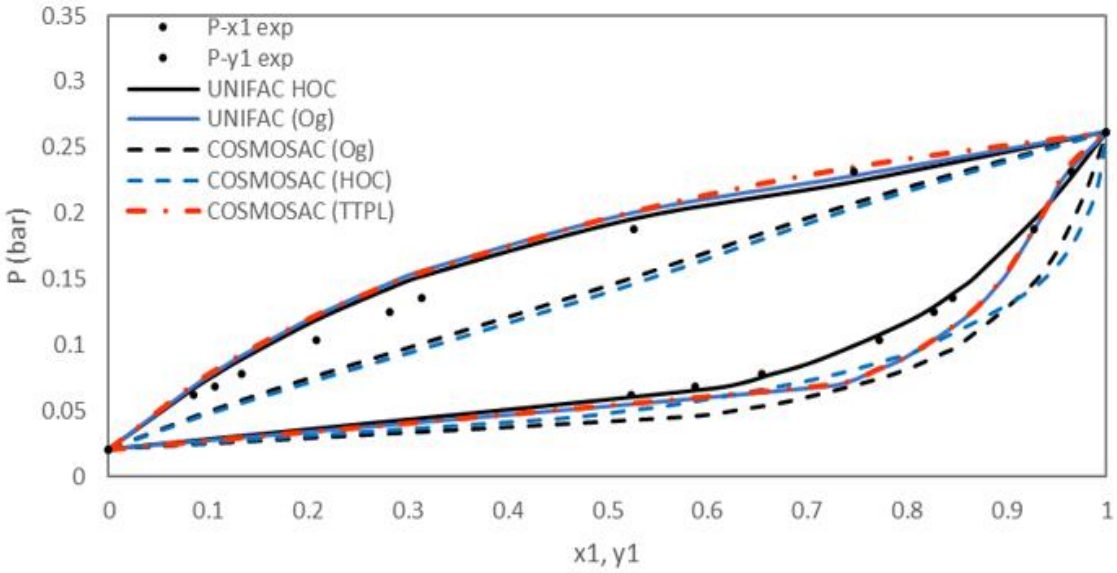
HYDROCARBONS	**V_{COSMO}**	**A_{COSMO}**	**ALDEHYDES**	**V_{COSMO}**	**A_{COSMO}**
Methane	37.95554	56.00743	Acetaldehyde	64.26813	82.79559
Butane	102.43321	117.34325	Propanal	85.82363	102.45931
n-Pentane	124.3021	137.25424	Butanal	108.16459	122.87009
n-Hexane	146.12927	157.18774	**ETHERS**	**V_{COSMO}**	**A_{COSMO}**
n-Heptane	167.98102	176.93423	Dimethyl Ether	71.28022	89.30013
n-Octane	189.79275	197.02835	Diethyl Ether	113.81337	130.64832
n-Decane	233.48342	236.93686	MTBE	135.87447	139.66925
Cyclohexane	129.72191	134.55146	Butyl Ether	200.86698	210.07576
Benzene	110.22176	121.91988	**EPOXIDES**	**V_{COSMO}**	**A_{COSMO}**
Toluene	132.24803	140.91048	THF	99.71173	112.6203
ALCOHOLS	**V_{COSMO}**	**A_{COSMO}**	Dioxane	110.13815	120.46909
Methanol	48.77104	67.90163	**ESTERS**	**V_{COSMO}**	**A_{COSMO}**
Ethanol	70.19948	88.40645	Methyl Acetate	97.00036	113.55453
Propanol	92.10607	108.38848	Ethyl Acetate	118.1693	133.61771
1-Butanol	113.87358	128.11675	Isopropyl Acetate	140.70503	150.85844
Pentanol	135.91141	148.24923	Butyl Acetate	162.13696	173.44752
1-Octanol	201.33482	207.60522	Ethyl Formate	97.18179	113.59918
1-Decanol	244.95872	247.4654	Propyl Acetate	140.07503	153.51566
Cyclohexanol	139.41651	142.37327	**AMINES**	**V_{COSMO}**	**A_{COSMO}**
Isopropyl Alcohol	92.41349	107.19994	Diethylamine	118.16786	133.16961
2-Butanol	113.74155	125.66641	Triethylamine	162.43282	165.52833
KETONES	**V_{COSMO}**	**A_{COSMO}**	**ACIDS**	**V_{COSMO}**	**A_{COSMO}**
Acetone	86.41887	102.64525	Acetic Acid	74.68827	92.5445
2-Butanone	107.21017	120.81141	Formic Acid	53.34661	72.17855
3-Pentanone	128.57539	139.83884	**ALKYL HALIDE**	**V_{COSMO}**	**A_{COSMO}**
2-Pentanone	129.35664	141.05898	Dichloromethane	82.74651	98.38403
2-Heptanone	173.12813	180.67156	1.2-Dichloroethane	104.32631	117.47976
2-Octanone	195.07351	200.36441	Chloroform	105.65136	117.44398
MIBK	151.69573	156.80819	CCl4	127.86197	133.66869
AMIDE	**V_{COSMO}**	**A_{COSMO}**	C6F6	159.99587	163.33875
Dimethylformamide	102.00478	116.03597	Trifluoroethane	107.57574	119.76608
WATER	**V_{COSMO}**	**A_{COSMO}**	Tetrachloroethane	149.6287	150.7567
Water	25.73454	43.26923	Chlorobenzene	132.83565	141.0641
CO2	**V_{COSMO}**	**A_{COSMO}**	Bromobenzene	138.96282	145.73914
CO2	47.84379	66.35001			
NITROGENS	**V_{COSMO}**	**A_{COSMO}**	Pentafluorobenzene	151.731	156.68893
Acetonitrile	64.20699	83.0718	Pentafluoroethane	99.67067	113.70486
Nitrobenzene	141.47531	149.65057	Trichloroethylene	120.08422	130.86805
Nitroethane	90.71035	106.85425	**PHENOLS**	**V_{COSMO}**	**A_{COSMO}**
Nitromethane	69.96049	88.47836	Phenol	121.08727	131.56633

Παράρτημα ΣΤ

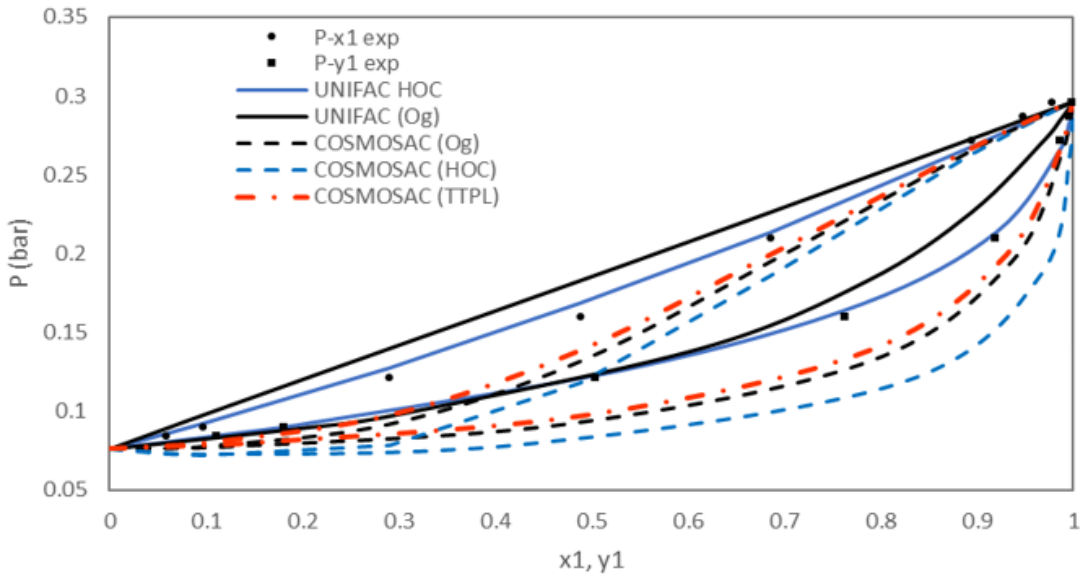
Στα παρακάτω διαγράμματα παρατίθεται η σύγκριση της επίδρασης της προσέγγισης των Hayden-O'Connell στην πρόβλεψη των μοντέλων UNIFAC και COSMO-SAC, για επιλεγμένα συστήματα που περιέχουν οργανικά οξέα.



Διάγραμμα ΣΤ1: Σύγκριση της πρόβλεψης Ισορροπίας φάσεων Ατμού-Υγρού (VLE) με τα UNIFAC, COSMO-SAC και COSMO-SAC (TTPL), για ισοθερμοκρασιακά πειραματικά δεδομένα, για το σύστημα Τετραχλωράνθρακας(1)/Οξικό Οξύ(2) σε θερμοκρασία 293.20K.



Διάγραμμα ΣΤ2: Σύγκριση της πρόβλεψης Ισορροπίας φάσεων Ατμού-Υγρού (VLE) με τα UNIFAC, UNIFAC-Hayden-O'Connell, COSMO-SAC, COSMO-SAC-Hayden-O'Connell και COSMO-SAC (TTPL), για ισοθερμοκρασιακά πειραματικά δεδομένα για το σύστημα Χλωροφόρμιο(1)/Οξικό Οξύ(2) σε θερμοκρασία 298,15K.



Διάγραμμα ΣΤ3: Σύγκριση της πρόβλεψης Ισορροπίας φάσεων Ατμού-Υγρού (VLE) με τα μοντέλα UNIFAC, UNIFAC-Hayden-O'Connell, COSMO-SAC, COSMO-SAC-Hayden-O'Connell και COSMO-SAC (TTPL), για ισοθερμοκρασιακά πειραματικά δεδομένα για το σύστημα Αιθανόλη(1)/Οξικό Οξύ(2) σε θερμοκρασία 323,20 K.

Βιβλιογραφία

[1] Dimitrios P. Tassios, Εφαρμοσμένη Θερμοδυναμική Χημικής Μηχανικής, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Ε.Μ.Π., 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.

[4] K.C. Chao, J.D. Seader, 1961, AlChE J., 7, 598.

[5] 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.

[6] 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.

[7] 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.

[8] Voutsas, E., Magoulas, K., Tassios, D. (2004). Universal Mixing Rule for Cubic Equations of State Applicable to Symmetric and Assymetric Systems: Results with the Peng-Robinson Equation of State. Industrial and Engineering Chemistry 43, 6238-6246.

[9] A. Bondi. ''Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids, and Glasses'', Wiley, New York, 1968.

[10] H.K. Hansen, P. Rasmussen, Aa. Fredenslund, M. Schiller, J. Gmehling. Ind. Eng. Chem. Res., 30 (1991) 2352-2355.

[11] B.L. Larsen, P. Rasmussen, Aa. Fredensund. Ind. Eng. Chem. Res., 26 (1987) 2274.

[12] J. Gmehling, J. Li and M. Schiller. Ind. Eng. Chem. Res., 32 (1993) 178.

[13] Tomasi, J., Mennucci, B., & Cammi, R. (2005). Quantum Mechanical Continuum Solvation Models. Chemical Reviews, 105(8), 2999-3094.

[14] Pascual-Ahuir, J. L.; Silla, E. J. Comput. Chem. 1990, 11, 1047.

[15] 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.

[16] Klamt A., & Eckert F., «COSMO-RS: A novel and efficient method for the a priori prediction of thermophysical data of liquids», Fluid Phase Equilibria, 172, pp. 43-72, 2000.

[17] 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.

[18] I. H. Bell, E. Mickoleit, C.-M. Hsieh, S.-T. Lin, J. Vrabec, C. Breitkopf & A. Jäger, «A Benchmark Open-Source Implementation of COSMO-SAC», Journal of Chemical Theory and Computation, 16, 4, pp. 2635-2646, 2020.

[19] Soares, R. D. (2011), The Combinatorial Term for COSMO-Based Activity Coefficient Models, Industrial & Engineering Chemistry Research, 50(5), 3060-3063.

[20] Grensemann, 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.

[21] Mullins, E.; Liu, Y. A.; Ghaderi, A.; Fast, S. D. Sigma Profile Database for Predicting Solid Solubility in Pure and Mixed Solvent Mixtures for Organic Pharmacological Compounds with COSMO-Based Thermodynamic Methods. Ind. Eng. Chem. Res. 2008, 47, 1707−1725.

[22] Soave, G. (1972), Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state, Chemical Engineering Science, 27(6), 1197-1203.

[23] Peng, D., & Robinson, D. B. (1976), A New Two-Constant Equation of State, Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, 15(1), 59-64.

[24] Smith, J. M. and Van Ness, H. C, “Chemical Engineering Series 4th”, McGraw-Hill Company, 573 (1987).

[25] Péneloux, A., Rauzy, E., & Fréze, R. (1982), A consistent correction for Redlich-Kwong-Soave volumes, Fluid Phase Equilibria, 8(1), 7-23.

[26] 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.

[27] M.J. Huron, & J. Vidal, New mixing rules in simple equations of state for representing vapour-liquid equilibria of strongly non-ideal mixtures, Fluid Phase Equilibria, 3 (1979) 255-271.

[28] Επαμεινώνδας Βουτσάς, Κωστής Μαγουλάς, «Ειδικά Κεφάλαια Θερμοδυναμικής», Αθήνα, 2007.

[29] J. Gmehling, U. Onken, W. Arlt, “Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection”, DECHEMA Chemistry Data Series, DECHEMA: Frankfurt, 1981.

[30] Michelsen, M. L. (1990), A modified Huron-Vidal mixing rule for cubic equations of state, Fluid Phase Equilibria, 60(1-2), 213-219.

[31] Michelsen, M. L. (1990), A method for incorporating excess Gibbs energy models in equations of state, Fluid Phase Equilibria, 60(1-2), 47-58.

[32] J. Mollerup (1986), A note on the derivation of mixing rules from excess Gibbs energy models, Fluid Phase Equilibria, 25(3), 323-327.

[33] 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.

[34] Calvin F. Spencer, Thomas E. Daubert, Ronald P. Danner; A critical review of correlations for the critical properties of defined mixtures; AlChE Journal, 19, 3, (1973).

[35] J. Jaubert, Y. Le Guennec, A. Pina-Martinez, N. Ramirez-Velez, S. Lasala, B. Schmid, I. K. Nikolaidis, I. G. Economou, and R. Privat; Benchmark Database Containing Binary-System-High-QualityCertified Data for Cross-Comparing Thermodynamic Models and Assessing Their Accuracy; Ind. Eng. Chem. Res. 2020, 59, 14981−15027.

[36] J. Griswold, S.Y. Wong, Chem. Eng. Prog. Symp. Ser. 48 (1952) 18.

[37] K.L. Butcher, M.S. Medani, J. Appl. Chem. 18 (1968) 100.

[38] F. Barr-David, B.F. Dodge, J. Chem. Eng. Data 4 (1959) 107–121.

[39] M.P.W.M. Rijkers, C.J. Peters, J. de Swaan Arons, Fluid Phase Equilibr. 85 (1993) 335-345.

[40] N.C. Huie, K.D. Luks, J.P. Kohn, J. Chem. Eng. Data 18 (1973) 311-313 / Y. Sato, Y. Tagashira, D. Maruyama, S. Takishima, H. Masuoka, Fluid Phase Equilib. 147 (1998) 181-193.

[41] Eric Mullins, Richard Oldland, Y. A. Liu, Shu Wang, Stanley I. Sandler, Chau-Chyun Chen, Michael Zwolak, Kevin C. Seavey; Sigma-Profile Database for Using COSMO-Based Thermodynamic Methods; Ind. Eng. Chem. Res. 2006, 45, 4389-4415.

[42] Koch, W., Holthausen, M. C.; Chemist’s Guide to Density Functional Theory, 2nd Edition; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2001.

[43] Accelrys, Materials Studio Online Help, Release 3.2, Accelrys Software, Inc.: San Diego, CA, 2005.

[44] Hsieh, C.-M.; Sandler, S. I.; Lin, S.-T. Improvements of COSMO-SAC for vapor−liquid and liquid−liquid equilibrium predictions. Fluid Phase Equilib. 2010, 297, 90−97.

[45] Hsieh, C.-M.; Lin, S.-T.; Vrabec, J. Considering the dispersive interactions in the COSMO-SAC model for more accurate predictions of fluid phase behavior. Fluid Phase Equilib. 2014, 367, 109−116.