



UNIVERSITÀ POLITECNICA DELLE MARCHE
FACOLTÀ DI INGEGNERIA

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Meccanica

**Sviluppo di un algoritmo per calcolare parametri UNIQUAC
termodinamicamente consistenti per l'equilibrio liquido-
vapore di sistemi binari.**

Development of an algorithm to calculate thermodynamically
consistent UNIQUAC parameters for the vapor-liquid equilibrium
of binary systems.

Relatore:

Prof. Giovanni Di Nicola

Tesi di Laurea di:

Miriam Leli

Correlatore:

Sebastiano Tomassetti

Anno Accademico 2019/2020

INDICE

INTRODUZIONE	8
<hr/>	
CAPITOLO 1: RICHIAMI TEORICI	10
<hr/>	
1.1 EQUILIBRI E SISTEMI	10
1.1.1 Regola delle fasi	10
1.1.2 Diagrammi di fase	11
1.2 EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPORE (VLE)	15
1.3 COEFFICIENTI DI ATTIVITÀ	18
1.4 RANDOM-MIXING MODELS	21
1.4.1. Equazioni di Margules	21
1.4.2 Equazioni di Van Laar	23
1.5 LOCAL COMPOSITION MODELS	25
1.5.1 Wilson model	28
1.5.2 NRTL	28
1.5.3 UNIQUAC	29
1.5.4 Limiti teorici dei modelli LC	32
1.5.5 Range di applicazione dei modelli LC	33
1.6 EQUAZIONI DI STATO DEI GAS	35
1.6.1 EoS Gas Ideale	36
1.6.2 EoS Viriale	37
1.7 PROBLEMATICHE DELLE PREVISIONI E CONTROLLI NECESSARI	39
1.7.1 Azeotropi omogenei e eterogenei	41
1.7.2 Criterio di stabilità per divisione di fase prevista	41
1.7.3 Esclusione delle divisioni di fase ‘spurie’	43
1.7.4 Esclusione delle fasi aggiuntive	44
CAPITOLO 2: FORMULAZIONE E ALGORITMO	46
<hr/>	
2.1 ALGORITMO	46
2.2 APPROCCI UTILIZZATI	51

CAPITOLO 3: RISULTATI	54
3.1 MISCELA ACQUA-ACETONE	54
3.1.1 Confronto approcci	69
3.2 MISCELA METANOLO-CICLOESANO	74
3.2.1 CASO 1: equazione del gas ideale	76
3.2.1.1 Confronto approcci CASO 1	95
3.2.2 CASO 2: equazione del viriale	99
3.2.2.1 Confronto approcci CASO 2	107
3.2.3 Confronto tra CASO 1 e CASO 2	111
3.3 CONCLUSIONI	118
BIBLIOGRAFIA	120

INDICE DELLE FIGURE

Figura 1. Diagramma di stato di una sostanza pura.....	12
Figura 2. Diagramma LV isoterma.....	13
Figura 3. Diagramma LV isobaro con T01 e T02, Temperature di ebollizione.....	13
Figura 4. Diagramma LV, x/y isobaro corrispondente alla Figura 2.....	14
Figura 5. Diagramma LV isobaro per miscele azeotropiche di minima.....	15
Figura 6. Diagramma LV isobaro per miscele azeotropiche di massima.....	15
Figura 7. Esempio di common tangent plane. La linea rossa è la curva del liquido, la linea blu è la curva del vapore e la linea gialla è il CTP.	48
Figura 8. Diagramma di flusso dell'algoritmo per la stima dei parametri di interazione binaria UNIQUAC per i sistemi binari VLE.	50
Figura 9. Diagramma T-x1y1 miscela acqua (1)+acetone (2).....	55
Figura 10. Frazioni molari sperimentali e frazioni molari calcolate all'equilibrio della miscela acqua (1) + acetone (2) (Parametri costanti-approccio 1).	57
Figura 11. Andamento dell'errore medio delle frazioni molari con la temperatura della miscela acqua (1)+ acetone (2) (approccio 1).	57
Figura 12. Andamento dell'errore medio relativo alle condizioni di isofugacità della miscela acqua (1)+ acetone (2) (approccio 1).	58
Figura 13. Frazioni molari sperimentali e frazioni molari calcolate all'equilibrio della miscela acqua (1) + acetone (2) (approccio 2).	62
Figura 14. Andamento dell'errore medio delle frazioni molari con la temperatura della miscela acqua (1)+ acetone (2) (approccio 2).	62
Figura 15. Andamento dell'errore medio relativo alle condizioni di isofugacità della miscela acqua (1)+ acetone (2) (approccio 2).	62
Figura 16. Frazioni molari sperimentali e Frazioni molari all'equilibrio della miscela acqua (1) + acetone (2) (approccio 3).....	66
Figura 17. Andamento dell'errore medio delle frazioni molari con la temperatura della miscela Acqua (1)+ Acetone (2) (approccio 3).	66
Figura 18. Andamento dell'errore medio relativo alle condizioni di isofugacità della miscela Acqua (1)+ Acetone (2) (approccio 3).	67

Figura 19. Parametri di interazione binaria in funzione della temperatura della miscela acqua (1) + acetone (2) per i diversi approcci utilizzati.	70
Figura 20. Confronto degli errori sulle composizioni della miscela acqua (1) + acetone (2) utilizzando i 3 diversi approcci.	71
Figura 21. Confronto degli errori sulle condizioni di isofugacità della miscela acqua (1) + acetone (2) utilizzando i 3 diversi approcci.	72
Figura 22. Confronto delle frazioni molari calcolate della miscela acqua (1) + acetone (2) tra i diversi approcci e con le frazioni molari sperimentali.	72
Figura 23. Diagramma T-x ₁ -y ₁ della miscela Metanolo (1) + Cicloesano (2).	74
Figura 24. Frazioni molari sperimentali e Frazioni molari all'equilibrio della miscela metanolo (1) + cicloesano (2) (approccio 1-caso 1).	77
Figura 25. Andamento dell'errore medio delle frazioni molari con la temperatura della miscela metanolo (1) + cicloesano (2) (approccio 1-caso 1).	78
Figura 26. Andamento dell'errore medio relativo alle condizioni di isofugacità della miscela metanolo (1) + cicloesano (2) (approccio 1-caso 1).	78
Figura 27. Frazioni molari sperimentali e frazioni molari calcolate all'equilibrio della miscela metanolo (1) + cicloesano (2) (approccio 2-caso 1).	82
Figura 28. Andamento dell'errore medio delle frazioni molari con la temperatura della miscela metanolo (1) + cicloesano (2) (approccio 2-caso 1).	83
Figura 29. Andamento dell'errore medio delle condizioni di isofugacità con la temperatura della miscela metanolo (1) + cicloesano (2) (approccio 2-caso 1).	83
Figura 30. Frazioni molari sperimentali e frazioni molari calcolate all'equilibrio della miscela metanolo (1) + cicloesano (2) (approccio 3-caso 1).	87
Figura 31. Andamento dell'errore medio delle frazioni molari con la temperatura della miscela metanolo (1) + cicloesano (2) (approccio 3-caso 1).	88
Figura 32. Andamento dell'errore medio delle condizioni di isofugacità con la temperatura della miscela metanolo (1) + cicloesano (2) (approccio 3-caso 1).	88
Figura 33. Frazioni molari sperimentali e Frazioni molari all'equilibrio della miscela Metanolo (1) + Cicloesano (2) (approccio 4-caso 1).	93
Figura 34. Andamento dell'errore medio delle frazioni molari con la temperatura della miscela metanolo (1) + cicloesano (2) (approccio 4-caso 1).	93

Figura 35. Andamento dell'errore medio delle condizioni di isofugacità con la temperatura della miscela Metanolo (1) + Cicloesano (2) (approccio 4-caso 1).	93
Figura 36. Parametri di interazione binaria in funzione della temperatura della miscela metanolo (1) + cicloesano (2) per i diversi approcci utilizzati (caso1).	97
Figura 37. Confronto degli errori sulle composizioni della miscela metanolo (1) + cicloesano (2) utilizzando i quattro diversi approcci (caso1).	97
Figura 38. Confronto degli errori sulle condizioni di isofugacità della miscela metanolo (1) + cicloesano (2) utilizzando i quattro diversi approcci (caso 1).	98
Figura 39. Confronto delle frazioni molari calcolate della miscela metanolo (1) + cicloesano (2) tra i diversi approcci e con le frazioni molari sperimentali (caso 1).	98
Figura 40. Frazioni molari sperimentali e frazioni molari calcolate all'equilibrio della miscela metanolo (1) + cicloesano (2) (approccio 1-caso 2).	102
Figura 41. Andamento dell'errore medio delle frazioni molari con la temperatura della miscela metanolo (1) + cicloesano (2) (approccio 1-caso 2).	102
Figura 42. Andamento dell'errore medio delle condizioni di isofugacità con la temperatura della miscela metanolo (1) + cicloesano (2) (approccio 1-caso 2).	102
Figura 43. Frazioni molari sperimentali e frazioni molari calcolate all'equilibrio della miscela metanolo (1) + cicloesano (2) (approccio 2-caso 2).	106
Figura 44. Andamento dell'errore medio delle frazioni molari con la temperatura della miscela metanolo (1) + cicloesano (2) (approccio 2-caso 2).	106
Figura 45. Andamento dell'errore medio delle condizioni di isofugacità con la temperatura della miscela metanolo (1) + cicloesano (2) (approccio 2-caso 2).	106
Figura 46. Confronto degli errori sulle composizioni della miscela metanolo (1) + cicloesano (2) utilizzando i due diversi approcci (caso2).	110
Figura 47. Confronto degli errori sulle condizioni di isofugacità della miscela metanolo (1) + cicloesano (2) utilizzando i due diversi approcci (caso 2).	110
Figura 48. Confronto delle frazioni molari calcolate della miscela metanolo (1) + cicloesano (2) tra i diversi approcci e con le frazioni molari sperimentali (caso 2).	111
Figura 49. Confronto degli errori sulle composizioni della miscela metanolo (1) + cicloesano (2) utilizzando l'approccio 1	113
Figura 50. Confronto degli errori sulle condizioni di isofugacità della miscela metanolo (1) + cicloesano (2) utilizzando l'approccio 1	113

Figura 51. Confronto delle frazioni molari calcolate della miscela metanolo (1) + cicloesano (2) per l'approccio 1.	114
Figura 52. Confronto degli errori sulle composizioni della miscela metanolo (1) + cicloesano (2) utilizzando l'approccio 2.	116
Figura 53. Confronto degli errori sulle condizioni di isofugacità della miscela metanolo (1) + cicloesano (2) utilizzando l'approccio 2.	117
Figura 54. Confronto delle frazioni molari calcolate della miscela metanolo (1) + cicloesano (2) per l'approccio 2.	117

INTRODUZIONE

Nel seguente lavoro di tesi viene presentato un algoritmo per calcolare parametri di interazione binaria termodinamicamente consistenti del modello UNIQUAC per descrivere l'equilibrio liquido-vapore (VLE) dei sistemi binari. La formulazione proposta è basata su un approccio di ottimizzazione bi-livello, ed è un'estensione di un algoritmo precedentemente sviluppato per calcolare i parametri UNIQUAC per l'equilibrio liquido-liquido. A livello interno l'algoritmo esegue la minimizzazione di una funzione obiettivo in base alle condizioni di isoattività. Il livello esterno mira a minimizzare l'errore tra composizioni calcolate e sperimentali verificando che sia rispettata la condizione di Common Tangent Plane. Questa condizione garantisce che l'equilibrio liquido-vapore descritto sia termodinamicamente consistente.

In questo studio è stato considerato l'approccio asimmetrico per stimare l'equilibrio liquido-vapore, ovvero: per la fase liquida viene utilizzato un modello di energia libera di Gibbs di eccesso che consente di calcolare i coefficienti di fugacità γ del sistema e per la fase vapore un'equazione di stato con cui vengono calcolati i coefficienti di fugacità ϕ . Questo approccio è chiamato approccio γ - ϕ per la descrizione dell'equilibrio tra liquido e vapore e permette di calcolare l'equilibrio delle fasi attraverso la condizione di isofugacità. Nel presente studio, per la fase liquida è stato considerato il modello UNIQUAC. Invece per la fase vapore sono state considerate sia l'equazione dei gas ideali sia l'equazione del viriale.

La stima dei parametri per modelli asimmetrici non è banale perché soddisfare soltanto l'equazione di isofugacità non garantisce che i parametri stimati rappresentino il reale andamento dell'equilibrio delle fasi del sistema studiato.

Al fine di ottenere una rappresentazione termodinamicamente consistente del comportamento di fase dei sistemi liquido-vapore binari, scongiurando la presenza di errori qualitativi e quantitativi, viene controllata la condizione del Common Tangent Plane e vengono effettuati una serie di controlli per assicurare il numero corretto di separazioni di fase, il numero corretto di fasi per ogni divisione e il numero e tipo corretto di azeotropi.

Durante lo studio sono state prese in considerazione due miscele binarie con comportamento molto diverso: la prima è una miscela acqua-acetone che presenta un comportamento zeotropico e la seconda è una miscela metanolo-cicloesano che presenta un comportamento azeotropico.

Per la stima dei parametri di interazione binaria del modello UNIQUAC sono stati utilizzati diversi approcci: per singoli punti, parametri costanti, parametri linearmente dipendenti dalla temperatura e parametri dipendenti non linearmente dalla temperatura.

Nel primo capitolo tratteremo la teoria utilizzata per sviluppare l'algoritmo presentato. Vengono descritti i diversi modelli che possono essere presi in considerazione, con i relativi vantaggi e svantaggi, e le difficoltà che possono essere riscontrate nell'individuazione di parametri termodinamicamente consistenti.

Nel secondo capitolo vengono descritti i passaggi di cui è composto l'algoritmo proposto e i diversi approcci utilizzati nei codici sviluppati con Wolfram Mathematica.

Nel terzo capitolo vengono riportati i risultati delle due miscele studiate: acqua-acetone e metanolo-cicloesano. Per ogni miscela sono stati utilizzati diversi approcci che vengono successivamente confrontati. Per la miscela metanolo-cicloesano vengono presentate delle considerazioni aggiuntive legate all'azeotropo ed è stato anche eseguito il calcolo considerando l'equazione di stato del viriale per la fase vapore oltre all'equazione di stato del gas ideale usata per entrambe le miscele.

CAPITOLO 1: RICHIAMI TEORICI

1.1 Equilibri e sistemi

Un sistema è detto essere all'equilibrio se certi suoi parametri descrittivi non variano nel tempo e assumono o valori minimi o valori massimi. Gli equilibri sono classificabili, in prima approssimazione come fisici e chimici. Gli equilibri fisici dipendono da variazioni dello stato fisico ovvero da variabili fisiche quali la pressione e la temperatura. Gli equilibri chimici dipendono dalla presenza di reazioni chimiche. Le reazioni chimiche non si svolgono sempre in modo completo in una certa direzione ma possono raggiungere un equilibrio in cui reagenti e prodotti coesistono senza che i reagenti si siano consumati del tutto per produrre i prodotti della reazione. Gli equilibri possono essere classificati anche come equilibri di fase e equilibri di reazione. Gli equilibri di fase riguardano più fasi che coesistono ma in assenza di reazioni chimiche sia fra le fasi sia all'interno delle singole fasi. Sono riconducibili agli equilibri fisici. Gli equilibri di reazione riguardano più fasi che coesistono ma in presenza di reazioni chimiche sia fra le fasi sia all'interno delle singole fasi. Sono riconducibili agli equilibri chimici.

Gli equilibri possono, inoltre, essere di due tipi: equilibri omogenei e equilibri eterogenei. Un sistema omogeneo è un sistema uniforme in tutta la sua estensione, ha identiche proprietà fisiche ed ha identica composizione chimica. Un sistema eterogeneo è un sistema che è composto da parti con diverse proprietà fisiche e/o chimiche. Tali parti sono omogenee al loro interno e sono separate fra di loro da superfici nette e possono essere separate con mezzi meccanici.

1.1.1 Regola delle fasi

La Regola delle Fasi definisce le condizioni di equilibrio come una relazione fra il numero delle fasi coesistenti e il numero dei componenti di un sistema. Un sistema eterogeneo è composto da porzioni distinte, ciascuna omogenea al suo interno, separate nello spazio da superfici ben definite. Queste porzioni che sono fisicamente distinte, omogenee e meccanicamente separabili sono dette fasi. Il numero delle fasi che possono coesistere può variare molto in sistemi diversi. In ogni caso si ha una sola fase gassosa o di vapore perché i gas e i vapori sono miscibili uno con l'altro in tutte le proporzioni. Le fasi liquide

e solide possono essere in numero qualsiasi perché non miscibili. Il numero di fasi che possono essere formate da una sostanza o da un gruppo di sostanze è variabile e in generale cresce con il numero delle sostanze coinvolte. Considerazioni simili valgono anche nel caso di una singola sostanza per la quale si ha una sola fase gassosa o vapore ma si possono avere più fasi solide e liquide.

Se indico con:

- f : il numero delle fasi;
- C : il numero dei componenti;
- V : numero dei gradi di libertà;
- Il due è riferito ai parametri intensivi, che in genere sono temperatura e pressione;

ottengo:

$$f + V = C + 2 \quad (1)$$

ovvero:

$$V = C - f + 2 \quad (2)$$

Le diverse fasi di un sistema vengono rappresentate mediante diagrammi di fase.

1.1.2 Diagrammi di fase

Un diagramma di fase (o diagramma di stato) è un particolare diagramma cartesiano riferito ad una sostanza pura o ad una miscela, che rappresenta lo stato del sistema termodinamico in esame al variare di due o più coordinate termodinamiche, solitamente: pressione, temperatura e composizione. I diagrammi di fase indicano: la temperatura di transizione per componenti puri (e l'intervallo di temperatura per fasi), composizioni delle fasi, quantità relativa di ciascuna fase e microstruttura allo stato solido. Un diagramma di fase all'equilibrio, o più semplicemente un diagramma di equilibrio, è un diagramma che descrive lo stato al quale il sistema tende in funzione dei valori delle variabili considerate. Questo stato finale, che rappresenta lo stato di equilibrio del sistema, può essere raggiunto molto rapidamente o, al contrario, dopo un tempo infinito e questa informazione non ci è fornita dal diagramma di equilibrio. I diagrammi

di stato assumono configurazioni diverse a seconda che siano di sostanze pure, di sistemi binari, di sistemi ternari e così via.

In un diagramma di stato di una sostanza pura sono riportate in ascissa la temperatura e in ordinata la pressione (o viceversa). Solitamente sono rappresentate le linee che indicano il cambiamento di stato e nei campi all'interno di queste linee si individuano i campi di esistenza del solido, del liquido e del vapore. La linea di separazione liquido-vapore termina in un punto preciso, nel quale le caratteristiche del vapore e del liquido diventano le medesime e tali fasi si uniscono in una fase sola: si tratta del punto critico, individuato per ogni sostanza da valori di pressione e di temperatura ben precisi. La linea di separazione solido-liquido ha in quasi tutte le sostanze un'inclinazione positiva, ciò indica un aumento del volume specifico all'aumentare della temperatura (ci sono alcune eccezioni come l'acqua). La congiunzione delle tre linee avviene nel punto triplo, al quale coesistono le tre fasi solida, liquida e gassosa.

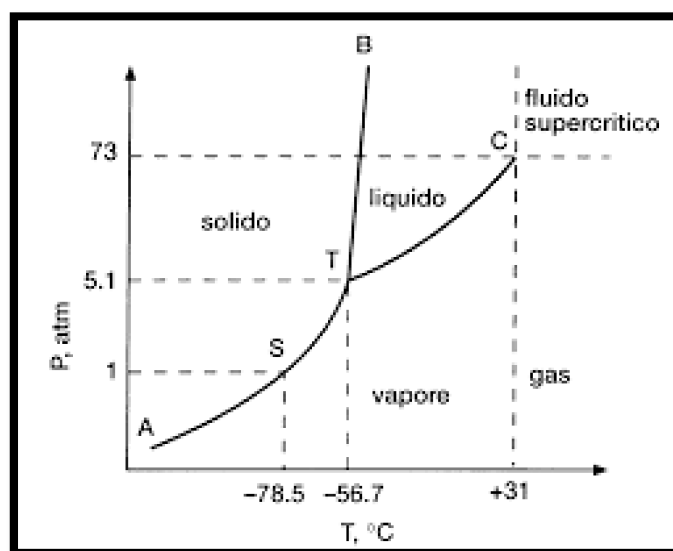


Figura 1. Diagramma di stato di una sostanza pura.

Può essere anche rappresentato in tre dimensioni dove nei tre assi vi sono temperatura, pressione e volume specifico, ottenuta mediante una proiezione della superficie sul piano temperatura-pressione.

Per i diagrammi di stato di sistemi binari, formati cioè da due componenti, è possibile costruire un'altra tipologia di diagramma di fase che descrive, in condizioni isobare e di equilibrio termodinamico, il rapporto esistente tra la temperatura e la composizione della

miscela. Generalmente possono presentarsi sistemi che seguono la legge di Raoult, sistemi con azeotropo, oppure sistemi con eutettico.

I diagrammi possono essere monotoni se la temperatura T o la pressione P in funzione delle frazioni molari x_1 o x_2 decrescono o crescono con continuità. Nelle Figure 2,3 e 4 sono illustrati rispettivamente i seguenti casi: diagramma monotono isoterma, diagramma isobaro delle stesse sostanze, diagramma x/y . Il diagramma riportato in Figura 4 è molto usato, ad esempio, per determinare il numero di piatti di una colonna di rettifica, ma è meno ricco di informazioni rispetto a quelli delle Figure 1 e 2.

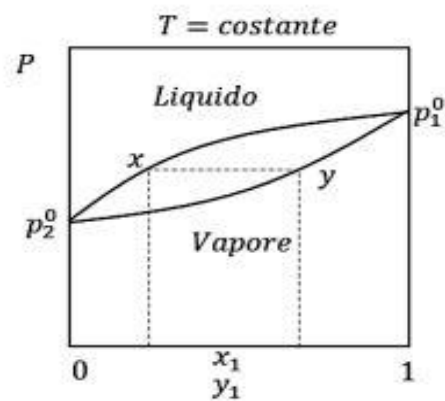


Figura 2. Diagramma LV isoterma

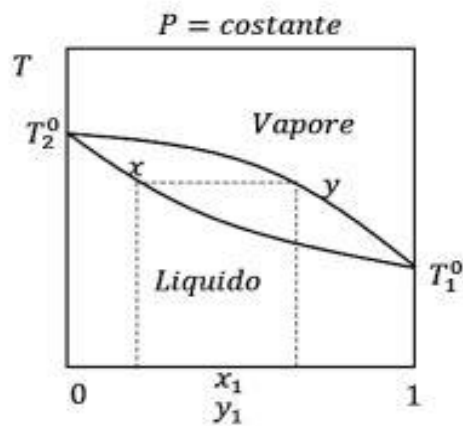


Figura 3. Diagramma LV isobaro con T_01 e T_02 , Temperature di ebollizione.

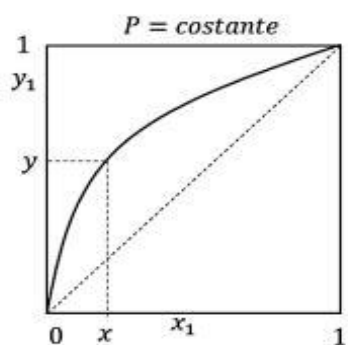


Figura 4. Diagramma LV, x/y isobaro corrispondente alla Figura 2.

Nel caso in cui si abbia un significativo discostamento dalle condizioni ideali, la legge di Raoult non è più applicabile e nel diagramma di fase si può osservare un punto di minimo oppure un punto di massimo. Ciò dipende dalla natura delle interazioni molecolari che si stabiliscono tra i due componenti della miscela binaria (destabilizzazione rispetto al caso ideale) che possono, rispettivamente, generare delle deviazioni positive o deviazioni negative. Le deviazioni positive sono caratterizzate da un'energia libera di Gibbs di eccesso (G^E) positiva. La pressione di vapore totale risulta maggiore, e nel diagramma di fase compare un punto di minimo che rappresenta il cosiddetto azeotropo bassobollente.

Nel caso di deviazioni negative, invece, la miscelazione risulta più favorevole rispetto al caso teorico, presentando un'energia libera di Gibbs di eccesso negativa.

Stavolta nel diagramma di fase compare un punto di massimo che denota l'azeotropo altobollente, come si può notare in Figura 6. Al punto azeotropico la composizione della miscela liquida è la medesima della fase vapore, inoltre l'azeotropo bolle a temperatura costante come se fosse una sostanza pura. A differenza delle sostanze pure, però, la composizione dell'azeotropo varia al variare della pressione. Le miscele azeotropiche non possono essere separate tramite semplice distillazione.

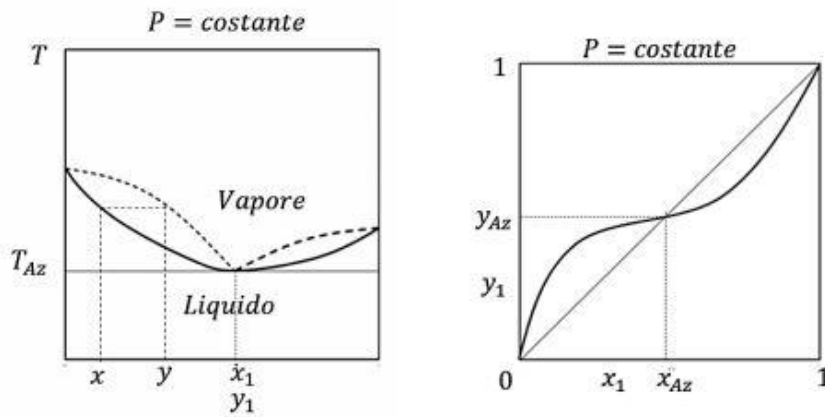


Figura 5. Diagramma LV isobaro per miscele azeotropiche di minima.

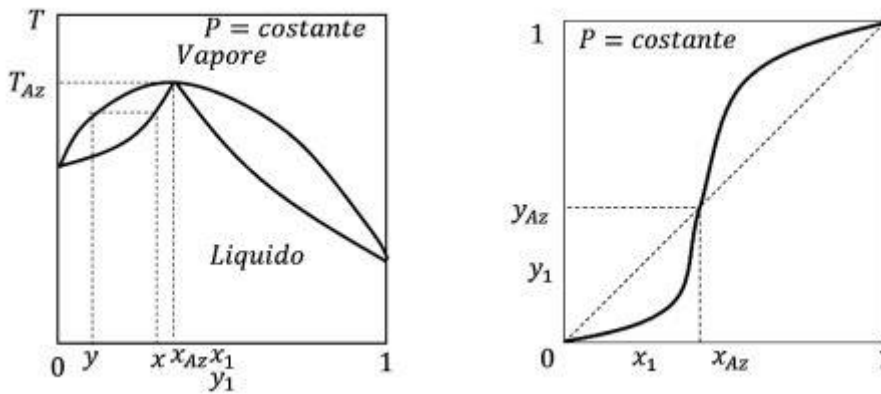


Figura 6. Diagramma LV isobaro per miscele azeotropiche di massima.

1.2 Equilibrio liquido-vapore (VLE)

Consideriamo una miscela liquida che, a temperatura T e pressione P, sia in equilibrio con una miscela di vapore alla stessa temperatura e pressione. Le quantità di interesse sono la temperatura, la pressione e le composizioni di entrambe le fasi. Date alcune di queste quantità, il nostro compito è calcolare le altre. Per ogni componente i nella miscela, la condizione di equilibrio termodinamico è data da:

$$f_i^V = f_i^L \quad (3)$$

dove f è la fugacità, V indica la fase vapore e L indica la fase liquido.

Il problema fondamentale è correlare queste fugacità alla composizione della miscela. La fugacità di un componente in una miscela dipende dalla temperatura, dalla pressione e

dalla composizione di quella miscela. In linea di principio, è possibile utilizzare qualsiasi misura di composizione. Per la fase vapore, la composizione è quasi sempre espressa dalla frazione molare y . Per mettere in relazione f_i^V con la temperatura, la pressione e la frazione molare, è utile introdurre il coefficiente di fugacità della fase vapore ϕ_i^V :

$$\phi_i^V = \frac{f_i^V}{y_i^*P} \quad (4)$$

Per i gas ideali otteniamo che $\phi_i^V = 1$. Il coefficiente di fugacità dipende dalla temperatura e dalla pressione e, in una miscela multicomponente, da tutte le frazioni molari nella fase vapore. Il coefficiente di fugacità è, per definizione, normalizzato in modo tale che quando la pressione tende a 0, il coefficiente di fugacità tende a 1 per tutti gli i -esimi componenti. A basse pressioni, quindi, di solito è buona norma impostare $\phi_i^V = 1$. Ma ciò che significa "basso" dipende dalla composizione e dalla temperatura della miscela e devono essere fatte delle valutazioni contestualizzate con la casistica in cui ci troviamo.

La fugacità del componente i nella fase liquida è generalmente calcolata con uno dei due approcci: *l'approccio dell'equazione di stato* o *l'approccio con i coefficienti di attività*. Nel primo, viene calcolato il coefficiente di fugacità in fase liquida ϕ_i^L attraverso un'equazione di stato. In particolare, ϕ_i^L è uguale a:

$$\phi_i^L = \frac{f_i^L}{x_i^*P} \quad (5)$$

Dove x_i è la frazione molare della fase liquida. Alcune equazioni di stato (EoS) sono in grado di rappresentare il comportamento in fase liquida e in fase vapore.

Le equazioni di stato devono essere prese in considerazione perché nell'altro approccio ci sono diversi svantaggi, in particolare per i sistemi ad alta pressione, tra cui:

1. Generalmente le proprietà liquide sono insensibili alle variazioni di pressione ma gli effetti della pressione diventano significativi nei sistemi ad alta pressione. Per compensare, esiste un termine di correzione, che può però diventare inaccurato quando compaiono variazioni significative della composizione o comprimibilità del

liquido, come ad esempio accade vicino al punto critico o se sono presenti componenti supercritici.

2. I modelli comuni a bassa pressione per il coefficiente di fugacità del vapore, come il gas ideale ($\phi_i^V = 1$) e il secondo modello del viriale diventano imprecisi alle alte pressioni e devono essere sostituiti da altri modelli che possono funzionare a pressioni più elevate.
3. La presenza di componenti al di sopra della loro temperatura critica T_c ci impedisce di ottenere direttamente la fugacità allo stato standard dei componenti puri, determinata principalmente dalla tensione di vapore. Lo stato standard supercritico può essere definito da una costante di Henry con la convenzione asimmetrica per i coefficienti di attività. Tuttavia, possono essere riscontrate delle complessità concettuali nei sistemi ternari e possono verificarsi svantaggi computazionali, motivo per il quale questo approccio non ha riscosso successo.
4. L'uso di diverse formule per il calcolo delle fugacità nelle fasi vapore e liquido, porta a una discontinuità quando si avvicina il punto critico della miscela. Ciò può causare difficoltà nella convergenza computazionale e inesattezze soprattutto per le proprietà della fase liquida.

Utilizzando entrambe le equazioni di stato si ottiene una formulazione di questo tipo per la condizione di isofugacità:

$$f_i^V = y_i * \phi_i^V * P = x_i * \phi_i^L * P = f_i^L \quad (6)$$

Nell'approccio con i coefficienti di attività, la fugacità del componente i nella fase liquida è correlata alla composizione di quella fase attraverso il coefficiente di attività γ_i . I coefficienti di attività γ_i , calcolati con i modelli dell'energia libera di Gibbs di eccesso, sono correlati alle frazioni molari della fase liquida x_i e alla fugacità allo stato standard f_i^0 attraverso la relazione:

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} = \frac{f_i^L}{x_i * f_i^0} \quad (7)$$

dove a_i è l'attività del componente i e f_i^0 è la fugacità allo stato standard, ovvero la fugacità del componente i alla temperatura del sistema, cioè la miscela, e ad una pressione e una composizione scelte arbitrariamente. La scelta della pressione e della composizione nello stato standard è dettata solo dalla convenienza, ma è importante tenere presente che i valori numerici di γ_i e a_i non hanno alcun significato a meno che f_i^0 non sia specificato. Fortunatamente, per molte miscele comuni è possibile calcolare questa fugacità allo stato standard con delle estrapolazioni rispetto alla pressione; e poiché le proprietà della fase liquida lontane dalla regione critica non sono sensibili alla pressione, tali estrapolazioni producono poca incertezza.

Nella nostra trattazione abbiamo considerato un modello asimmetrico per cui sono state utilizzate le equazioni di stato per la fase vapore (sia il caso ideale, sia il caso reale utilizzando le EoS del viriale) e l'approccio con i coefficienti di attività per la fase liquida.

1.3 Coefficienti di attività

Nelle miscele tipiche, la legge di Raoult non fornisce altro che un'approssimazione; solo quando i componenti nella miscela liquida sono simili possiamo supporre che $\gamma_i = 1$ per tutti i componenti in tutte le composizioni. Il coefficiente di attività γ_i , pertanto, svolge un ruolo chiave nel calcolo degli equilibri vapore-liquido. La termodinamica classica ha poco da dirci sul coefficiente di attività perché, come al solito, non ci fornisce la quantità sperimentale, ma la collega solo ad altre quantità sperimentali. In questo caso mette in relazione l'effetto della pressione sul coefficiente di attività con il volume molare parziale e mette in relazione l'effetto della temperatura sul coefficiente di attività con l'entalpia molare parziale. Queste relazioni sono di utilità limitata perché sono rari i dati buoni per il volume molare parziale e per l'entalpia molare parziale. Tuttavia, esiste una relazione termodinamica che fornisce uno strumento utile per correlare ed estendere dati sperimentali limitati, ovvero l'equazione di Gibbs-Duhem.

L'equazione di Gibbs-Duhem afferma che, in una miscela, i coefficienti di attività dei singoli componenti non sono indipendenti l'uno dall'altro ma sono correlati da un'equazione differenziale. In una miscela binaria avremo:

$$x_1 * \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1}\right)_{T,P} = x_2 * \left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_2}\right)_{T,P} \quad (8)$$

L'equazione ha diverse importanti applicazioni.

Al livello pratico, l'utilità dell'equazione di Gibbs-Duhem si realizza meglio attraverso il concetto di energia di Gibbs di eccesso, ovvero l'energia di Gibbs osservata di una miscela e definita come la differenza tra la condizione reale o attuale e la condizione ideale, mantenendo costanti la pressione, la temperatura e la composizione. Per definizione, una soluzione ideale è quella in cui $\gamma_i = 1$. L'energia totale in eccesso di Gibbs G^E per una soluzione binaria, contenente n_1 moli del componente 1 e n_2 moli del componente 2, è definita da:

$$G^E = RT(n_1 \ln \gamma_1 + n_2 \ln \gamma_2) \quad (9)$$

L'equazione fornisce G^E in funzione di entrambi i coefficienti di attività γ_1 e γ_2 . Applicando l'equazione di Gibbs-Duhem, possiamo mettere in relazione i coefficienti di attività individuali con G^E mediante differenziazione:

$$RT \ln \gamma_1 = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_1}\right)_{T,P,n_2} \quad e \quad RT \ln \gamma_2 = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_2}\right)_{T,P,n_1} \quad (10)$$

Le equazioni precedenti sono utili perché consentono di interpolare ed estrapolare dati limitati rispetto alla composizione ma è necessario, prima, adottare alcune espressioni matematiche per G^E in funzione della composizione.

Deve, però, essere adottata un'espressione relativa a G^E che rispetti principalmente due condizioni ovvero: che a composizione fissa G^E sia proporzionale a $n_1 + n_2$ e che $G^E = 0$ quando $x_1 = 0$ o $x_2 = 0$. L'espressione più semplice che si può costruire per l'energia libera di Gibbs di eccesso è:

$$G^E = (n_1 + n_2) g^E = (n_1 + n_2) A x_1 x_2 \quad (11)$$

dove g^E è l'energia di Gibbs in eccesso per mole di miscela.

È necessario fissare i valori numerici delle costanti in quell'espressione dai dati limitati; queste costanti sono indipendenti da x e solitamente dipendono dalla temperatura (A è una costante a seconda della temperatura). Infine, vengono calcolati i coefficienti di attività a qualsiasi composizione desiderata per differenziazione.

Negli anni, sono state proposte molte espressioni relative alla composizione di g^E (per mole di miscela). Tutte queste espressioni contengono parametri regolabili che, almeno in linea di principio, dipendono dalla temperatura. Tale dipendenza può in alcuni casi essere trascurata, soprattutto se l'intervallo di temperatura non è elevato. In genere, il numero di costanti regolabili per binario è due o tre e, maggiore è il numero di costanti, migliore è la rappresentazione dei dati, ma, al contempo, maggiore è il numero di punti di dati sperimentali affidabili necessari per determinare le costanti. Per giustificare più di tre costanti empiriche per una miscela binaria sono necessari dati sperimentali approfonditi e altamente precisi. Per molte miscele binarie moderatamente non ideali, tutte le equazioni per g^E contenente due (o più) parametri binari danno buoni risultati; ci sono pochi motivi per scegliere l'uno sull'altro, tranne per il fatto che quelli più vecchi (Margules e van Laar, che sono chiamati 'Random-Mixing models') sono matematicamente più facili da gestire rispetto a quelli più recenti (Wilson, NRTL, UNIQUAC, che sono detti 'Local Composition models'). L'equazione di Margules a due suffissi (un parametro) è applicabile solo a miscele semplici in cui i componenti sono simili per natura chimica e dimensioni molecolari. Per le miscele binarie fortemente non ideali, l'equazione di Wilson è probabilmente la più utile perché, a differenza dell'equazione NRTL, contiene solo due parametri regolabili ed è matematicamente più semplice dell'equazione UNIQUAC. L'equazione di Wilson non è applicabile a una miscela che presenta un gap di miscibilità perché è intrinsecamente incapace di spiegare la suddivisione in fasi. Tuttavia, l'equazione di Wilson può essere utile anche per quelle miscele in cui la miscibilità è incompleta a condizione che l'attenzione sia rivolta alla regione monofase. A differenza dell'equazione di Wilson, le equazioni NRTL e UNIQUAC sono applicabili agli equilibri vapore-liquido e liquido-liquido .

L'UNIQUAC è matematicamente più complesso di NRTL ma presenta tre vantaggi:

- 1- ha solo due (anziché tre) parametri regolabili;
- 2- i parametri UNIQUAC hanno spesso una dipendenza minore dalla temperatura;
- 3- UNIQUAC è applicabile a soluzioni contenenti molecole piccole o grandi, inclusi i polimeri.

Nel nostro lavoro di tesi il modello utilizzato è l'UNIQUAC (universal quasichemical).

1.4 Random-mixing models

Come detto precedentemente, esistono due categorie di base di modelli: i cosiddetti "Random-mixing models" e i modelli avanzati di 'Local composition' (LC) [1]-. I Random-mixing models al giorno d'oggi sono, per diversi aspetti, sostituiti dai modelli LC, sin dallo sviluppo del concetto di Local composition da parte di Grant Wilson. Nonostante siano stati, in parte sostituiti, è bene prenderli in considerazione per i seguenti motivi:

- 1- Modelli semplici (come Margules e van Laar) possono correlare in modo soddisfacente in molti casi equilibri vapore-liquido del sistema polare (VLE).
- 2- I parametri di Margules e van Laar sono disponibili per molti sistemi nel database DECHEMA e i modelli sono disponibili in simulatori commerciali.
- 3- Sono utili per stime rapide.
- 4- I loro parametri possono essere stimati con facilità e da dati errati.
- 5- Questi semplici modelli sono utili per illustrare alcuni dei principi fondamentali nello sviluppo dei modelli, nonché alcune delle importanti interrelazioni tra i vari modelli (teorie).

1.4.1 Equazioni di Margules

Le equazioni di Margules sono il primo importante modello Random-mixing e le due forme conosciute (versioni a uno e due parametri) sono presenti in seguito.

Tabella 1. Equazioni di Margules .

<i>Modelli</i>	g^E equazioni	<i>Espressioni per il coefficiente di attività (binario)</i>
<i>Margules 1 parametro</i>	$g^E = Ax_1x_2$	$\ln\gamma_i = \frac{A}{RT}x_j^2$
<i>Margules 2 parametri</i>	$\frac{g^E}{RT} = (A_{ji}x_i + A_{ij}x_j)x_ix_j$	$\ln\gamma_i = x_j^2[A_{ij} + 2(A_{ji} - A_{ij})x_i]$

I parametri di Margules, e di altri modelli di coefficienti di attività, sono in genere ottenuti regredendo i coefficienti di attività o i dati VLE a temperatura o pressione costanti. In alternativa, in caso di mancanza di dati abbondanti, possono essere stimati da:

- un singolo punto di coefficiente di attività con una concentrazione specifica (per entrambi i componenti);
- infiniti coefficienti di attività di diluizione;
- dati azeotropici;

La versione a un parametro (due suffissi) è un modello coerente di attività simmetrica, che fornisce buoni risultati solo per sistemi simmetrici molto semplici. Il coefficiente A può essere positivo o negativo ed è in generale una funzione della temperatura. Per sistemi semplici e su un piccolo intervallo di temperature A è quasi costante. Esiste un metodo teorico che si nasconde dietro la versione a singolo parametro e si può dimostrare che il parametro A è correlato ai potenziali intermolecolari dei composti.

Per molecole semplici, l'equazione di Margules a un parametro prevede deviazioni positive dal comportamento della soluzione ideale, in accordo con gli esperimenti (per molte miscele binarie). Il modello di Margules a due parametri (tre suffissi) è sviluppato in modo empirico. È stato osservato che per alcuni sistemi moderatamente non ideali, la funzione g^E (energia di Gibbs in eccesso per mole di miscela) tracciata rispetto la concentrazione produce un diagramma quasi lineare. Quindi, avendo stabilito una relazione utile per l'energia di Gibbs in eccesso, le equazioni dei coefficienti di attività possono essere semplicemente ottenute per differenziazione. L'equazione di Margules a due parametri può essere estesa a sistemi multicomponente ma è stata per lo più applicata

fino a miscele ternarie e al massimo quaternarie. L'estensione alle miscele ternarie e quaternarie è possibile utilizzando parametri binari e predisponendo alcune ipotesi semplificative. Si ottengono risultati migliori per le miscele multicomponente utilizzando un singolo parametro ternario. L'equazione di Margules a due parametri fornisce risultati molto buoni in molti casi, spesso anche per sistemi altamente non ideali, e nel caso di deviazioni sia positive che negative dalla legge di Raoult. Naturalmente, i due parametri devono essere ottenuti da dati sperimentali.

Non esistono metodi per prevedere i parametri dell'equazione Margules se non sono disponibili dati. Un modello con una base teorica migliorata, costruito sull'equazione di van der Waals, è il coefficiente di attività di van Laar.

1.4.2 Equazioni di Van Laar

Il modello di Van Laar appartiene alla famiglia dell'equazione di van der Waals e questa appartenenza può essere visualizzata se l'equazione di stato di van der Waals è scritta in termini di energia di Gibbs di eccesso e coefficienti di attività. L'equazione di stato di van der Waals (vdW) può essere scritta come (ignorando il termine del volume di eccesso):

$$\frac{g^{E,vdW}}{RT} = \left[\sum_i x_i \ln \left(\frac{V_i - b_i}{V - b} \right) \right] + \left[\frac{1}{RT} \left(\sum_i x_i \frac{a_i}{V_i} - \frac{a}{V} \right) \right] = \sum_i x_i \ln \left(\frac{\phi_i^{fv}}{x_i} \right) + \frac{V}{RT} \phi_i \phi_j (\delta_i - \delta_j)^2 \quad (12)$$

L'espressione per il coefficiente di attività dall'equazione di stato di vdW è:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{comb-fv} + \ln \gamma_i^{res} = \left(\ln \frac{\phi_i^{fv}}{x_i} + 1 - \frac{\phi_i^{fv}}{x_i} \right) + \left(\frac{V_i}{RT} (\delta_i - \delta_j)^2 \phi_j^2 \right) \quad (13)$$

$$\phi_i^{fv} = \frac{x_i(V_i - b_i)}{\sum_j x_j(V_j - b_j)} ; \quad \phi_i = \frac{x_i V_i}{\sum_j x_j V_j} ; \quad \delta_i = \frac{\sqrt{a_i}}{V_i} \quad (14)$$

Sebbene sia possibile derivare empiricamente l'equazione di van Laar, simile a Margules, notando che g^E è inversamente proporzionale alla composizione, una migliore derivazione che illustra il suo significato fisico è l'approccio usato dallo stesso van Laar

basato sulle equazioni di stato di vdW. Van Laar era uno studente di van der Waals ed era naturalmente ispirato dalle sue EoS. Le correlazioni sono utili per comprendere i vari modelli e per comprendere che in realtà esistono "meno" modelli realmente indipendenti. A partire dalle equazioni di stato di Van der Waals, van Laar ha introdotto delle semplificazioni ed ha ipotizzato che il volume possa essere approssimato per i liquidi (lontano dal punto critico) dal loro co-volume (cioè $V_i = b_i$) e che l'entropia di eccesso e il volume di eccesso sono nulli. L'equazione di Van Laar può essere scritta nelle seguenti due forme (15) e (17) per una miscela binaria:

Forma originale:

$$\ln \gamma_i = \left(\frac{b_i}{RT} (\delta_i - \delta_j)^2 \phi_j^2 \right); \quad (15)$$

$$\phi_i = \frac{x_i b_i}{\sum_j x_j b_j}; \quad \delta_i = \frac{\sqrt{a_i}}{b_i} \quad (16)$$

Oppure, nella forma di uso comune:

$$\ln \gamma_i = \frac{A}{\left(1 + \frac{Ax_1}{Bx_2}\right)^2}; \quad A = \frac{b_1}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2; \quad B = \frac{b_2}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (17)$$

I coefficienti di attività del composto 2 possono essere ottenuti semplicemente impostando B al posto di A e A al posto di B, nonché x_2 al posto di x_1 .

Per alcuni aspetti, la seconda forma "empirica" è più conveniente in quanto, a differenza della prima forma, può dare deviazioni positive o negative dalla legge di Raoult, a seconda dei valori dei parametri. Come nel caso dell'equazione Margules a due parametri, i due parametri dell'equazione van Laar sono uguali ai logaritmi dei due coefficienti di attività (dei componenti 1 e 2) alla diluizione infinita ($\ln \gamma_i^\infty = A$ e $\ln \gamma_j^\infty = B$). Le equazioni per il coefficiente di attività qui presentate sono per sistemi binari ma l'equazione di Van Laar può essere estesa a sistemi multicomponenti.

Nonostante l'origine teorica, i due parametri dell'equazione di Van Laar devono ancora essere trattati come parametri empirici da adattare ai dati sperimentali. Sfortunatamente, secondo la prima forma "derivata teoricamente" dell'equazione di Van Laar, le non idealità dovrebbero essere attribuite alla differenza delle pressioni critiche nella radice quadrata, ma questo, generalmente, non è corretto.

Quando i parametri di Van Laar sono trattati con parametri regolabili, per un sistema caratteristico, il modello fornisce risultati molto soddisfacenti anche per sistemi binari complessi e in genere mostrano la stessa precisione dell'equazione Margules a due parametri.

1.5 Local composition models

Sin dal loro avvento con l'equazione di Wilson, i modelli di coefficienti di attività 'Local composition' (LC), hanno cambiato in modo drastico il range di applicabilità dei modelli per la fase liquida. Esistono diversi modelli che utilizzano il concetto LC (Wilson, NRTL, UNIQUAC). Tutti questi modelli si basano sul concetto fisico secondo cui la miscelazione di molecole non è casuale e ciò si ottiene utilizzando le cosiddette "composizioni locali". A causa della grande differenza di principio alla base di questo modello, i modelli LC differiscono drasticamente dai modelli 'Random-mixing' basati sulla miscelazione casuale.

I modelli LC sono caratterizzati da un certo grado di non casualità e quindi, teoricamente, dovrebbero prevedere e rappresentare più realisticamente il comportamento di fase di miscele complesse. Ovviamente, dobbiamo conoscere la distribuzione delle frazioni locali, che è data da un'espressione del fattore di Boltzmann, e vengono utilizzate diverse funzioni nei vari modelli LC.

I principali modelli 'Local Composition' e la relativa formulazione [2] per miscele binarie è riportata nella Tabella 2.

Nella maggior parte dei casi, due parametri di interazione per miscela binaria nei modelli LC sono sufficienti per ottenere buoni risultati per l'equilibrio liquido-vapore (VLE).

I parametri di interazione nei modelli LC hanno una dipendenza dalla temperatura incorporata e alcuni significati teorici. Inoltre, i modelli LC possono essere prontamente estesi ai sistemi multicomponente, più facilmente rispetto alle equazioni di Van Laar e Margules.

Tabella 2. Modelli LC miscela binarie.

Modelli	$\frac{g^E}{RT}$	x_{21}/x_{11} o $\vartheta_{21}/\vartheta_{11}$
<i>Wilson</i>	$-x_1 \ln(x_1 + x_2 A_{12}) - x_2 \ln(x_2 + x_1 A_{21})$	$\frac{x_{21}}{x_{11}} = \frac{x_2 \exp\left(-\frac{\lambda_{21}}{RT}\right)}{x_1 \exp\left(-\frac{\lambda_{11}}{RT}\right)} = \frac{x_2}{x_1} \exp\left(-\frac{\lambda_{21}}{RT}\right)$ $\Delta\lambda_{ij} = \lambda_{ij} - \lambda_{ji}$
<i>NRTL</i>	$x_1 x_2 \left[\frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right]$	$\frac{x_{21}}{x_{11}} = \frac{x_2 \exp\left(-\frac{a_{12} g_{21}}{RT}\right)}{x_1 \exp\left(-\frac{a_{12} g_{11}}{RT}\right)} = \frac{x_2}{x_1} \exp\left(-\frac{a_{12} g_{21}}{RT}\right)$ $\Delta g_{ij} = g_{ij} - g_{ji}$
<i>UNIQUAC</i>	$x_1 \ln \frac{\phi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\phi_2}{x_2} - \frac{Z}{2} \left(q_1 x_1 \ln \frac{\phi_1}{\theta_1} + q_2 x_2 \ln \frac{\phi_2}{\theta_2} \right) - q_1 x_1 \ln(\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}) - q_2 x_2 \ln(\theta_2 + \theta_1 \tau_{12})$	$\frac{\vartheta_{21}}{\vartheta_{11}} = \frac{\vartheta_2}{\vartheta_1} \exp\left(-\frac{\Delta U_{21}}{RT}\right)$ $\Delta U_{ij} = U_{ij} - U_{ji}$
	$Z=10$ (numero di coordinazione)	$\vartheta_{21} + \vartheta_{11} = 1$ $\vartheta_{12} + \vartheta_{22} = 1$

Due dei modelli LC, ovvero Wilson e UNIQUAC, sono stati ulteriormente sviluppati in versioni previsionali del contributo di gruppo (come ad esempio il modello di gruppo UNIFAC), idonee per la progettazione preliminare in assenza di dati sperimentali.

Tutti i modelli LC soffrono di una serie di carenze, alcune sono comuni per tutti o per la maggior parte dei modelli, mentre altre sono specifiche e, inoltre possono essere di origine teorica o possono avere implicazioni prettamente pratiche. Nonostante queste limitazioni, i modelli LC sono strumenti potenti, in particolare per i calcoli in sistemi multicomponente a bassa pressione dell'equilibrio liquido-vapore, utilizzando parametri binari stimati dai dati della miscela binaria. Sebbene esistano molti modelli LC di successo, si può sostenere che i più noti e utilizzati sono le equazioni di Wilson, NRTL e UNIQUAC. Le espressioni per l'energia di Gibbs in eccesso, g^E , per le miscele binarie sono mostrate nella Tabella 2, mentre nella Tabella 3, di seguito, sono mostrati i parametri di interazione utilizzati nei modelli, che sono tutte differenze energetiche.

Tabella 3. Parametri di interazione dei modelli LC.

<i>Modelli</i>	<i>Parametri di interazione</i>
<i>Wilson</i>	$\Lambda_{ij} = \frac{V_j}{V_i} \exp\left(-\frac{\lambda_{21}}{RT}\right)$ $\Delta\lambda_{ij} = \lambda_{ij} - \lambda_{ji} \quad \Lambda_{ii} = \Lambda_{jj} = 1$
<i>NRTL</i>	$G_{ij} = \exp(-a_{ij}\tau_{ij})$ $\tau_{ji} = (g_{ji} - g_{ii})/RT$ $G_{ii} = G_{jj} = 1$ $\tau_{ii} = \tau_{jj} = 0$
<i>UNIQUAC</i>	$\tau_{ij} = \exp\left(-\frac{\Delta U_{ij}}{RT}\right)$ $\Delta U_{ij} = U_{ij} - U_{jj} \circ \Delta U_{ij} = \frac{z}{2}(U_{ij} - U_{jj})$ $\tau_{ii} = \tau_{jj} = 1$

Inoltre, possiamo osservare che i modelli di Wilson e UNIQUAC hanno tipicamente due parametri di interazione binaria (che possono essere dipendenti dalla temperatura),

mentre l'equazione NRTL ha tre parametri, in cui il parametro aggiuntivo in NRTL, a_{ij} , è il cosiddetto fattore di non casualità. I dettagli sui modelli sono descritti in seguito.

1.5.1 Wilson model

I parametri Λ_{ij} sono tutti uguali all'unità nel caso limite di una soluzione ideale. Se entrambi sono maggiori dell'unità, abbiamo deviazioni negative dall'ideale, mentre se entrambi sono inferiori all'unità, abbiamo deviazioni positive dall'ideale. In alcuni casi, con deviazioni solo medie dall'ideale, uno dei parametri può essere superiore all'unità e l'altro può essere inferiore all'unità.

I volumi dipendono dalla temperatura, ma l'effetto è molto inferiore rispetto al termine esponenziale.

$$\Lambda_{ij} = \frac{v_j}{v_i} \exp\left(-\frac{\Delta\lambda_{ji}}{RT}\right); \quad \Delta\lambda_j = \lambda_{ij} - \lambda_{ji} \quad (18)$$

1.5.2 NRTL

Il parametro energia di interazione g_{ij} , riferito all'interazione i-j, è espresso come:

$$\tau_{ji} = (g_{ji} - g_{ii})/RT; \quad G_{ij} = \exp(-a_{ij} \tau_{ij}) \quad e \quad a_{ij} = a_{ji} \quad (19)$$

NRTL ha tre parametri, vale a dire due parametri di interazione e il cosiddetto parametro di non casualità, a_{12} , che può assumere valori compresi tra 0,20 e 0,47 nella gran parte dei casi. In assenza di dati può essere impostato uguale a 0,3. I valori inferiori a 0,426 prevedono l'immiscibilità della fase. Il valore uguale a zero indica che la miscela è completamente casuale. Il parametro di non casualità ha un chiaro significato fisico ed è uguale a $\frac{2}{Z}$, dove Z è il fattore di coordinazione (Z per i liquidi varia tra 8 e 12), ma spesso si tratta di un parametro regolabile. NRTL viene spesso utilizzato nella sua forma "completa", ovvero utilizzando a_{12} come terzo parametro regolabile del modello ma bisogna fare attenzione che a_{12} sia effettivamente utilizzato per fornire una migliore correlazione dei dati piuttosto che per correggere gli errori in essi contenuti.

In generale, i valori superiori a 0,5 e i valori negativi sono discutibili (non in accordo con il significato fisico di a_{12}), anche se alcuni autori hanno scoperto che un singolo valore di $a_{12} = -1$ fornisce buoni risultati per una grande varietà di miscele.

1.5.3 UNIQUAC

Le frazioni di superficie e volume utilizzate in UNIQUAC per le miscele binarie sono le seguenti:

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{x_i q_i + x_j q_j} = \frac{x_i q_i}{q}; \quad \phi_i = \frac{x_i r_i}{x_i r_i + x_j r_j} = \frac{x_i r_i}{r}; \quad (20)$$

dove r_i e q_i sono il volume molecolare e l'area superficiale (chiamati "volume e area di van der Waals"), che in UNIQUAC sono stimati utilizzando i valori del contributo di gruppo di Bondi, R e Q:

$$q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k; \quad r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k; \quad (21)$$

dove:

- $v_k^{(i)}$ è il numero di gruppi funzionali di tipo k nella molecola i;
- R_k e Q_k sono i parametri di volume e di area di ciascun gruppo funzionale k.

In UNIQUAC ci sono valori adimensionali di R_k e Q_k che si basano sul volume di Van der Waals e sui valori di superficie di Bondi ma normalizzati usando il volume e l'area esterna dell'unità CH₂ in polietilene:

$$Q = \frac{A_w}{15,17}; \quad R = \frac{V_w}{2,5 \cdot 10^9}; \quad (22)$$

dove le unità di misura di A_w e V_w sono rispettivamente cm^2/mol e cm^3/mol .

L'energia in eccesso di Gibbs e il coefficiente di attività nel modello UNIQUAC sono caratterizzati da due contributi: un termine combinatorio, che tiene conto delle differenze di dimensioni e forma tra i componenti, e un termine residuo (energetico) che tiene conto delle differenze energetiche tra le molecole. A pressione bassa o moderata, g^E dipende solo dalla frazione molare e dalla temperatura poiché la pressione ha scarso effetto.

L'equazione UNIQUAC per g^E è:

$$g^E = g^E(\text{combinatorio}) + g^E(\text{residuo}) \quad (23)$$

Per una miscela binaria:

$$\frac{g^E(\text{combinatorio})}{RT} = x_1 \ln \frac{\phi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\phi_2}{x_2} + \frac{Z}{2} \left(q_1 x_1 \ln \frac{\theta_1}{\phi_1} + q_2 x_2 \ln \frac{\theta_2}{\phi_2} \right) \quad (24)$$

$$\frac{g^E(\text{residuo})}{RT} = -q_1 x_1 \ln(\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}) - q_2 x_2 \ln(\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}) \quad (25)$$

Inoltre, per un sistema liquido multicomponente, l'energia libera di miscelazione di Gibbs (ΔG_{mix}) può essere scritta come:

$$\frac{\Delta G_{mix}}{RT} = \sum_{i=1}^n (x_i \ln x_i) + \sum_{i=1}^n (x_i \ln \gamma_i) \quad (26)$$

dove:

- R è la costante universale dei gas;
- T è la temperatura;
- n è il numero dei componenti del sistema;

Il coefficiente di attività, modellato dal modello UNIQUAC, è definito come:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{comb} + \ln \gamma_i^{res} \quad (27)$$

$$\ln \gamma_i^{comb} = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{Z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_{j=1}^n x_j l_j \quad (28)$$

$$\ln \gamma_i^{res} = -q_i \left[1 - \ln \left(\sum_{j=1}^n \theta_j \tau_{ji} \right) - \frac{\sum_{j=1}^n \theta_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^n \theta_k \tau_{kj}} \right] \quad (29)$$

Dove:

- γ_i^{comb} è la parte combinatoria del coefficiente di attività dell'i-esimo componente;
- γ_i^{res} è la parte residua del coefficiente di attività dell'i-esimo componente;
- ϕ_i è la frazione di volume dello i-esimo componente;
- r_i è il parametro strutturale del volume dell'i-esimo componente;
- θ_i è la frazione dell'area dell'i-esimo componente;

- q_i è il parametro strutturale della superficie dell' i -esimo componente;
- Z è il numero di coordinamento medio (solitamente uguale a 10);
- Abbiamo inoltre:

$$l_i = (r_i - q_i) \frac{Z}{2} - (r_i - 1) ;$$

$$\tau_{ij} = \exp(-\delta_{ij} / T) ; \tau_{ji} = \exp(-\delta_{ji} / T) \quad (30)$$

che sono i parametri di interazione binaria adimensionali che contengono i parametri di interazione binaria [K].

I parametri δ_{12} e δ_{21} devono essere trovati da dati sperimentali binari. Le possibili fonti di dati includono:

- 1- dati di equilibrio vapore-liquido a temperatura costante;
- 2- dati di pressione totale a temperatura costante;
- 3- dati di equilibrio vapore-liquido a pressione costante;
- 4- dati del punto di ebollizione o del punto di rugiada a pressione costante;
- 5- solubilità reciproca (liquido-liquido);
- 6- dati azeotropici;
- 7- coefficienti di attività a diluizione infinita.

Quando non sono disponibili dati sperimentali, a volte i coefficienti di attività possono essere stimati utilizzando il metodo UNIFAC.

UNIQUAC può essere derivato dalla teoria dei due fluidi adottando LC simili a quelli usati nelle equazioni di Wilson e NRTL. In questo caso, tuttavia, si presume che le interazioni avvengano utilizzando le aree delle molecole. Il termine $Z / 2$ fornisce una correzione "troppo forte" alla non casualità per l'equazione UNIQUAC ed è quindi, in qualche modo arbitrariamente, ignorato (nell'espressione con le energie di interazione, ma mantenuto nel termine combinatorio). Quando accade, però, che i parametri di interazione sono adattati ai dati sperimentali (VLE o LLE), allora il fattore Z può essere considerato incorporato nei valori dei parametri energetici.

1.5.4 Limiti teorici dei modelli LC

Una prima importante limitazione, comune a tutti i modelli LC, è quella relativa all' "interrelazione dei parametri", che si riferisce alla loro estensione ai sistemi multicomponente. Questa, tuttavia, non è l'unica limitazione teorica dei modelli LC.

La gran parte dei problemi sono legati alla presenza del numero di coordinamento e dei parametri di dimensione (R e Q), che vengono elencati e discussi di seguito:

- 1- Divisione in un termine entropico ed energetico: NRTL non ha un termine entropico, mentre gli altri due modelli presentano un contributo entropico. Per l'equazione di Wilson questo non è evidente mentre per le equazioni UNIQUAC si evince chiaramente dato che il coefficiente di attività possiede due contributi distinti, uno legato agli effetti di dimensioni e forma (combinatorio) e uno a legato alle interazioni energetiche (residuo).
- 2- Il numero di coordinazione Z: tutti i modelli, sebbene in modalità differenti, hanno problemi a causa della presenza del numero di coordinazione. Per il modello UNIQUAC ($Z=10$), è principalmente correlato a un problema di rinormalizzazione (scala), per cui andando a cambiare Z dobbiamo rivalutare i parametri di interazione. Inoltre, la derivazione originale di UNIQUAC include un termine $Z / 2$ nel fattore esponenziale con i parametri di interazione, che è una correzione piuttosto estrema della 'non casualità'. Per NRTL, il problema di Z è legato al fatto che il parametro di non casualità a_{12} è proporzionale a $2 / Z$. Per Wilson, se il modello è derivato dalla teoria dei due fluidi, abbiamo bisogno di impiegare $Z=2$, che è evidentemente un valore basso per lo stato liquido.
- 3- I molti problemi del modello UNIQUAC: UNIQUAC ha più problemi a causa della presenza della superficie normalizzata caratteristica del parametro Q. Inoltre, R e Q sono entrambi normalizzati a un valore specifico e quindi soffrono dello stesso problema di normalizzazione descritto sopra. La necessità di utilizzare i valori R e Q adattati è una limitazione dell'approccio.

Sfortunatamente, i limiti sopra citati non coprono tutte le casistiche possibili per i modelli LC. Va tuttavia evidenziato che, nonostante ci sia un ampio elenco di limitazioni teoriche, i modelli LC hanno trovato largo uso nei calcoli ingegneristici, in particolare nel VLE

multicomponente, e inoltre i loro parametri di interazione possiedono un significato teorico.

Tabella 4. Limiti teorici riscontrati nei modelli LC.

<i>Modelli</i>	<i>Termine entropico</i>	<i>Problema con Z</i>	<i>Problema con R e Q</i>	<i>Parametri di correlazione</i>
<i>Wilson</i>	Si	Si	No	Si
<i>NRTL</i>	No	Si	No	Si
<i>UNIQUAC</i>	Si	Si	Si	Si

1.5.5 Range di applicazione dei modelli LC

In base alle limitazioni sopra elencate e alla descrizione dei modelli possiamo identificare il range di applicazione in cui è più adatto l'uno o l'altro modello:

- ❖ Tutti i modelli hanno parametri con una dipendenza dalla temperatura e possono essere applicati a sistemi multicomponente con VLE, ma Wilson non può essere applicato a LLE (indipendentemente dai valori dei parametri energetici).
- ❖ NRTL e UNIQUAC hanno un certo successo nel rappresentare simultaneamente VLE e LLE, quest'ultima in particolare per le miscele binarie, meno per le miscele multicomponente.
- ❖ Il modello NRTL può essere applicato, nella maggior parte dei casi, con un certo successo anche alle entalpie in eccesso (inserendo un parametro aggiuntivo). Il modello UNIQUAC con parametri dipendenti dalla temperatura produce spesso buone entalpie in eccesso.

Tabella 5. Range di applicabilità dei modelli LC.

<i>Modelli</i>	<i>Numero di parametri</i>	<i>VLE Multicomponente</i>	<i>LLE Multicomponente</i>	<i>H^E</i>
<i>Wilson</i>	2	Si	No	Si
<i>NRTL</i>	3	Si	Si	Si
<i>UNIQUAC</i>	2	Si	Si	Si

In conclusione, riassumendo:

- ❖ Per VLE di sistemi binari, Wilson e gli altri modelli LC funzionano almeno come van Laar e Margules, e molto spesso meglio.
- ❖ Per i sistemi altamente polari i modelli LC funzionano molto bene. In mancanza di ampi dati sperimentali, i parametri del modello LC possono essere stimati da un singolo punto.
- ❖ NRTL può essere usato con successo per correlare sia VLE che entalpie in eccesso per diverse miscele. Le entalpie in eccesso sono generalmente difficili da descrivere in modo soddisfacente con i dati di modelli basati su parametri di equilibrio (ad esempio VLE).
- ❖ NRTL e UNIQUAC possono, per diverse miscele binarie, descrivere con successo VLE e LLE con gli stessi parametri di interazione.
- ❖ UNIQUAC è un modello di grande successo, ampiamente applicabile a una varietà di miscele liquide non elettrolitiche contenenti in particolare VLE di fluidi non polari o polari e associati. Fornisce, in generale, un'eccellente correlazione del VLE binario, anche per sistemi altamente complessi, compresi quelli con sostanze associate. In alcuni casi, tuttavia, due parametri non sono sufficienti per rappresentare dati di alta qualità con elevata precisione, ma per la maggior parte delle applicazioni pratiche la rappresentazione è soddisfacente.

Una delle applicazioni più importanti dei modelli LC, che ha contribuito al loro ampio uso, è la loro capacità di fornire una previsione soddisfacente del VLE dei sistemi multicomponente. I modelli LC, in generale, hanno prestazioni nettamente migliori delle equazioni di Van Laar e Margules, basate su parametri binari.

1.6 Equazioni di stato dei gas

Supponendo uno stato di equilibrio, le tre proprietà necessarie per definire completamente lo stato di un sistema sono pressione (P), volume (V) e temperatura (T). Quindi, dovremmo poter essere in grado di formulare un'equazione utilizzando queste 3 variabili, del tipo: $f(P, T, V) = 0$.

Un'equazione di stato (EOS) è una relazione funzionale tra variabili di stato, generalmente un set completo di tali variabili. La maggior parte delle EOS sono scritte per esprimere relazioni funzionali tra P, T e V e sono ancora di tipo empirico o semi-empirico.

Quasi tutte le equazioni di stato utilizzate oggi sono di natura semi-empirica, poiché sono adattate ai dati disponibili. Inoltre, le equazioni di stato sono generalmente sviluppate per sostanze pure. La loro applicazione alle miscele richiede una variabile aggiuntiva ovvero la composizione e quindi un'appropriata regola di miscelazione.

Sin dai tempi della legge del gas ideale (anche detta legge di Clapeyron, valida per gas in condizioni di bassa pressione e alta temperatura), è stato proposto un gran numero di equazioni di stato per descrivere il comportamento reale del gas. Tuttavia, molti di quelli non hanno superato la prova del tempo. Solo pochi hanno persistito negli anni, questo per la loro relativa semplicità.

Nel nostro studio abbiamo utilizzato per la fase vapore sia l'equazione di stato dei gas ideali (comportamento ideale) sia l'equazione di stato del viriale (comportamento reale).

In seguito, vengono descritte le due equazioni di stato e viene esposto come l'utilizzo dell'una o dell'altra provochi cambiamenti nella formulazione della fugacità della fase vapore f_i^V utilizzata nell'equilibrio liquido-vapore.

1.6.1 EoS Gas Ideale

Nel limite di bassa pressione (cioè bassa densità), l'equazione di stato di tutti i gas si avvicina a quella del gas ideale. Per definizione un gas ideale deve seguire i seguenti presupposti:

- ❖ Il gas è costituito da un gran numero di particelle identiche che sono in media separate da grandi distanze rispetto alle loro dimensioni. Pertanto, le particelle occupano una frazione trascurabile del volume all'interno del contenitore.
- ❖ Le particelle sono in uno stato di movimento casuale e obbediscono alle leggi del moto di Newton.
- ❖ Le collisioni tra le particelle stesse e tra le particelle e la parete del contenitore sono elastiche e di durata trascurabile.
- ❖ Nessuna forza a lungo raggio agisce sulle particelle, solo forze repulsive a corto raggio agiscono durante le collisioni.

L'equazione di stato di un gas ideale risulta essere:

$$P V = n R T \quad (31)$$

Dove:

- P è la pressione;
- V è il volume;
- T è la temperatura assoluta;
- n è il numero di moli di gas (= massa / massa molare)
- R è la costante di gas universale ($8,314 \frac{J}{mol K}$)

Il comportamento dei gas reali a pressioni non troppo elevate e a temperature non troppo basse è molto ben descritto da questa equazione del gas ideale.

Utilizzando l'EoS dei gas ideali il coefficiente di fugacità della fase vapore è uguale a uno, $\phi_i^V = 1$. Allora, dato che per ogni componente i nella miscela la condizione di equilibrio termodinamico è data da:

$$f_i^V = f_i^L \quad (32)$$

Che può essere scritto anche come:

$$\phi_i^V y_i P = f_i^0 x_i \gamma_i \quad (33)$$

Essendo $\phi_i^V = 1$ e sostituendo la formula della fugacità allo stato standard f_i^0 , otteniamo la seguente formula dell'equilibrio vapore-liquido (VLE):

$$y_i \frac{P}{P_{sat}} = x_i \gamma_i \quad (34)$$

1.6.2 EoS Viriale

L'equazione virale di stato è una serie polinomiale in pressione o in inverso del volume, i cui coefficienti sono funzioni solo di T per un fluido puro. Le forme coerenti per i termini iniziali sono:

$$Z = 1 + B \left(\frac{P}{RT} \right) + (C - B^2) \left(\frac{P}{RT} \right)^2 + \dots = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots \quad (35)$$

dove i coefficienti B e C sono chiamati il secondo e il terzo coefficiente viriale (e così via per i coefficienti degli ordini polinomiali superiori non scritti). Fatta eccezione per le alte temperature, B è negativo e, tranne che per le temperature molto basse, dove sono di scarsa importanza, C e i coefficienti di più alto grado polinomiale sono positivi. Ciò è stato dedotto sperimentalmente dal comportamento delle isoterme. Le formule di B relative a interazioni di coppie molecolari, le formule di C relative a interazioni di trio molecolari, e così via., possono essere derivate dalla meccanica statistica.

Molto è stato scritto sulle equazioni di stato del viriale; in particolare Dymond and Smith [8]. Poiché

- 1- l'espansione viriale non è rigorosa a pressioni più elevate;
- 2- le relazioni di forza molecolare di ordine superiore sono intrattabili;
- 3- le forme alternative di EoS sono più precise per fluidi e liquidi densi;

l'equazione del viriale viene solitamente troncata al secondo o terzo termine e applicato solo ai sistemi a gas monofase.

Quando si usa solo B le formule sopra citate di Z, dipendenti dalla Pressione e dall'inverso del Volume, sono equivalenti alle densità più basse. La seconda equazione nella densità è più accurata a densità leggermente superiori ma se usata a pressioni più elevate, può produrre valori Z negativi. Pertanto, è comune usare la prima equazione in pressione se è noto solo il secondo viriale, B. Se è incluso il termine in C, la seconda equazione in densità è molto più precisa della prima equazione in pressione. Le incertezze nei coefficienti viriali possono influenzare i risultati dell'utente. Tuttavia, poiché gli errori influiscono su Z -1, che è spesso inferiore a Z, le tolleranze in B possono essere elevate.

Nel nostro caso abbiamo troncato l'equazione al primo ordine, utilizzando quindi solo il primo coefficiente del viriale, B. L'equazione per rappresentare la fase vapore, allora, diventa:

$$\frac{P v}{RT} = 1 + \frac{BP}{RT} \quad (36)$$

dove B è il secondo coefficiente viriale della miscela di m componenti. B è calcolato dal coefficiente del componente puro e dal coefficiente cross-viriale, B_{ij} , da:

$$B = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m y_i y_j B_{ij} \quad (37)$$

Il coefficiente di fugacità ϕ_i si ottiene sostituendo l'equazione di stato nella relazione termodinamica appropriata.

$$\ln \phi_i = \frac{P}{RT} [2 \sum_{j=1}^m y_j B_{ij} - B] \quad (38)$$

Una volta ottenuto il coefficiente di fugacità si utilizza nella formula dell'equilibrio termodinamico:

$$\phi_i^V y_i P = \phi_i^{Sat} P^{sat} x_i \gamma_i \quad (39)$$

1.7 Problematiche delle previsioni e controlli necessari

La capacità di prevedere gli equilibri di fase è essenziale per la modellizzazione e la progettazione di processi di separazione nell'ingegneria chimica. Le Eos e i modelli precedentemente osservati sono utilizzati per prevedere il comportamento delle fasi dei fluidi in equilibrio per sistemi diversi. Il successo di tali simulazioni dipende dalle previsioni corrette del numero e delle composizioni delle fasi presenti a una data pressione, temperatura e composizione complessiva del fluido. In linea di principio, i modelli utilizzati sono predittivi e i parametri stimati hanno un significato fisico, ad esempio differenze energetiche che causano interazioni molecolari che si discostano dall'ideale. Tipicamente, gli equilibri vapore-liquido (VLE) e gli equilibri vapore-liquido-liquido (VLLE) sono modellati utilizzando un modello di energia libera di Gibbs in eccesso per descrivere la deviazione dall'idealità della fase liquida e un'equazione di stato per la fase vapore.

Generalmente, il metodo dell'isoattività o metodo " $\gamma - \gamma$ " viene applicato per la descrizione della miscibilità parziale liquida e il metodo " $\gamma - \phi$ " viene applicato per la descrizione dell'equilibrio tra vapore e fasi liquide. Questi due approcci possono essere riassunti come metodi di isofugacità e risentono dell'incapacità di calcolare in modo affidabile il numero di suddivisioni di fase stabili e il numero di fasi in ciascuna suddivisione di fasi.

Il motivo principale di questo problema è che gli adattamenti dei dati usando le equazioni isopotenziali, spesso corrispondono ai minimi locali dell'energia libera di Gibbs della miscela. Questo vuol dire che soddisfare le equazioni isopotenziali durante la stima dei parametri non garantisce la stabilità dell'adattamento risultante. Le soluzioni locali non ottimali nella minimizzazione dell'errore di previsione corrispondono di solito a errori quantitativi nel modello. Invece, le stime dei parametri che corrispondono ai minimi locali non ottimali dell'energia libera di miscelazione di Gibbs generano discrepanze qualitative. Gli errori qualitativi possono essere classificati come:

- 1- fallimenti nella previsione di punti azeotropici;
- 2- modellizzazione di azeotropi omogenei come eterogenei;
- 3- incapacità di prevedere una separazione del liquido misurata o previsione di una 'fase spuria'.

La modellizzazione quantitativamente accurata dell'equilibrio di fase si traduce in errori relativamente piccoli nella predizione delle composizioni molari di ciascuna fase misurata. Questi due tipi di errore hanno impatti diversi sulle previsioni termodinamiche.

Un approccio di modellazione ideale prevede il comportamento di fase senza errori. Tuttavia, quando non è possibile avere un accordo sia qualitativo che quantitativo, si dovrebbe preferire la previsione accurata del numero e del tipo di azeotropi, il numero di suddivisioni di fase e il numero di fasi per fase suddivise minimizzando l'errore generale del modello. Risulta necessario, per avere una corretta valutazione del comportamento delle fasi all'equilibrio, verificare la suddetta errata qualità dopo la valutazione dei parametri.

Nel seguente lavoro di tesi abbiamo utilizzato la formulazione di Bollas et.al [3] che utilizza condizioni necessarie e sufficienti per garantire l'equilibrio di fase escludendo errori qualitativi durante la stima dei parametri.

Il modello dovrà rispettare le seguenti condizioni:

- 1- Per i parametri scelti, le separazioni di fase devono essere stabili.
- 2- Deve essere previsto il numero corretto di suddivisioni di fase, il numero corretto di fasi per ogni divisione e il numero e tipo corretto di azeotropo.

La stima dei parametri per le miscele binarie è un compito importante, poiché l'uso di modelli di energia libera di Gibbs in eccesso basati sul concetto di composizione locale consente di modellare i sistemi ternario e quaternario attraverso la conoscenza di tutti i parametri di interazione binaria coinvolti. Altra motivazione per cui la stima dei parametri in miscele binarie, soprattutto nell'equilibrio vapore-liquido, è importante è che adattamenti imprecisi dei parametri del modello possono comportare scarse previsioni del comportamento della miscela binaria con mancata previsione di uno o più punti azeotropici o errata identificazione di un azeotropo omogeneo come eterogeneo.

1.7.1 Azeotropi omogenei e eterogenei

Gli azeotropi non devono essere trattati in modo speciale. Gli azeotropi binari eterogenei hanno tre fasi (con diminuzione della frazione molare liquido, vapore e liquido) e possono essere trattati direttamente, poiché sono consentite fino a quattro fasi. D'altro canto, gli azeotropi omogenei hanno la speciale proprietà che le due fasi abbiano composizioni identiche. Ciò può essere facilmente imposto come ulteriore vincolo di uguaglianza o eliminando una delle variabili. Ad esempio, supponendo che per la misura vengano rilevate due fasi (un vapore e un liquido) con uguale composizione. Quindi è possibile aggiungere il vincolo:

$$x^{p,i,I} = x^{p,i,II} \quad (40)$$

1.7.2 Criterio di stabilità per divisione di fase prevista

Per comprendere le problematiche che si possono riscontrare, in primo luogo, va sottolineato che l'uso di due modelli convessi per la descrizione delle due fasi (liquido e vapore) non garantisce necessariamente una forma convessa per l'energia di miscelazione complessiva ridotta di Gibbs. La funzione di energia libera di Gibbs molare ridotta complessiva, definita come la minima tra Δg^L e Δg^V , è una funzione continua e non convessa, che non è differenziabile nella composizione in cui le ipotetiche energie libere di Gibbs molari ridotte sono uguali.

I modelli di energia libera di Gibbs in eccesso presentano minimi locali e globali non ottimali, corrispondenti rispettivamente a divisioni di fase instabili e stabili. Del resto, anche l'utilizzo di modelli asimmetrici, ci può condurre in errore, portandoci alla non convessità anche quando i sotto-modelli sono convessi. Solo le suddivisioni di fase stabili sono previsioni significative del modello e la stabilità deve essere verificata durante la stima dei parametri, o almeno a posteriori. Il controllo a posteriori è accettabile purché sia soddisfatto il criterio di stabilità. Al contrario, quando la stabilità non viene raggiunta, l'implicazione è che è stato ottenuto un punto non realizzabile del problema di stima dei parametri, senza che sia ovvio il ricorso alla correzione dei valori dei parametri per renderli fattibili. In questo lavoro, la stabilità viene verificata durante la stima dei parametri.

Il primo requisito è che i potenziali chimici di ciascuna specie siano uguali in tutte le fasi e ciò si traduce nel requisito di isofugacità:

$$f_j (q; T^i, p^i, x^{p,i,l}) = f_j (q; T^i, p^i, x^{p,i,k}) \quad (41)$$

Dove:

- $j=1,2$ sono le specie;
- $k=II, \dots, n_p^i$ è il numero delle fasi;
- f_j sono la fugacità della specie 1 e 2 che possono essere facilmente calcolate una volta impostati i coefficienti di temperatura;

È noto che l'isofugacità è un requisito necessario ma non sufficiente. La sufficienza è assicurata dal criterio di stabilità del piano tangente di Gibbs, cioè che la tangente ad una delle fasi si trova al di sotto della superficie di energia libera di Gibbs per entrambi i modelli utilizzati. Ciò è vantaggioso al livello computazionale rispetto all'utilizzo diretto della funzione di minimo, poiché elimina la necessità di un'ottimizzazione non regolare. Per gli esperimenti che consistono solo di fasi liquide il criterio di stabilità utilizzato è:

$$\Delta g^L(q; T^i, p^i, x^{p,i,l}) + \frac{\partial \Delta g^L}{\partial x} \Big|_{q; T^i, p^i, x^{p,i,l}} (x - x^{p,i,l}) \leq \Delta g^0(q; T^i, p^i, x)$$

$$0 \in \{L, V\} \quad \forall x \in [0,1] \quad (42)$$

Mentre per esperimenti consistenti in entrambe le fasi vapore e liquido, la tangente viene presa in fase vapore:

$$\Delta g^V(T^i, p^i, x^{p,i,k_i^V}) + \frac{\partial \Delta g^V}{\partial x} \Big|_{T^i, p^i, x^{p,i,k_i^V}} (x - x^{p,i,k_i^V}) \leq \Delta g^0(q; T^i, p^i, x)$$

$$0 \in \{L, V\} \quad \forall x \in [0,1] \quad (43)$$

Prendere la tangente nella fase vapore è vantaggioso poiché si ha che l'energia libera di Gibbs della fase vapore non dipende dal parametro q .

Alcuni dei modelli utilizzati hanno un'energia libera di Gibbs convessa e quindi il requisito di isofugacità implica anche che la tangente si trovi al di sotto dell'energia libera di Gibbs. Nel caso di questi modelli non è necessario imporre le disuguaglianze di cui

sopra. Questo è il caso dell'equazione del gas ideale tra stato e modello Wilson, ma non per i modelli NRTL e UNIQUAC.

1.7.3 Esclusione delle divisioni di fase ‘spurie’

Per avere una corretta rappresentazione del comportamento della miscela è essenziale che un modello non preveda ulteriori separazioni di fase spurie (non fisiche) in un'altra composizione. Per poter escludere separazioni di fase aggiuntive, è necessario specificare un intervallo di composizione su cui si verifica una divisione di fase singola. A causa del verificarsi di azeotropi, è consentito che l'intervallo sia dato da un intervallo $[x^L, x^U]$, con, $x^L > 0$, $x^U < 1$ (dove la L sta per lower e la U sta per upper).

Quindi, escludere separazioni di fase spurie equivale a dire che al di fuori della divisione di fase prevista $[x^L, x^U]$, non vi è alcuna separazione di fase. L'intervallo complessivo di interesse è dato da $[x^L, x^{p,i,n_p^i}] \cup [x^{p,i,l}, x^U]$.

Nel caso di equilibrio vapore-liquido-liquido (VLLE) ci sono due modi potenziali per ottenere una divisione spuria:

- 1- Il primo è che c'è un cambiamento nel tipo di fase (vapore o liquido) che dà energia libera a Gibbs più piccola. Questo può essere escluso utilizzando due vincoli semi-infiniti generalizzati:

$$\Delta g^{O_{n_p^i}^i}(q; T^i, p^i, x) \leq \Delta g^{\hat{O}_{n_p^i}^i}(q; T^i, p^i, x) \quad \forall x \in [x^L, x^{p,i,n_p^i}] \quad (44)$$

$$\Delta g^{O_1^i}(q; T^i, p^i, x) \leq \Delta g^{\hat{O}_1^i}(q; T^i, p^i, x) \quad \forall x \in [x^{p,i,l}, x^U] \quad (45)$$

Dove:

- O_1^i e $O_{n_p^i}^i$ sono tipi di fase (liquido o vapore) 1 e n_p^i .
- \hat{O}_1^i e $\hat{O}_{n_p^i}^i$ sono i complementari.

- 2- La seconda possibilità di una divisione di fase è la non convessità dell'energia libera di Gibbs del modello con l'energia libera di Gibbs inferiore al di fuori della divisione di fase prevista. Per scongiurare questa evenienza, viene imposta la convessità

dell'energia libera di Gibbs rispetto alla frazione molare esterna alla divisione di fase prevista, come è stato già proposto precedentemente per il caso LLE (Mitsos et al., 2009). Questo si traduce nell'applicazione dei seguenti vincoli:

$$\frac{\partial^2 \Delta g^{O_1}}{\partial x^2} \Big|_{q; T^i, p^i, x} \geq 0 \quad \forall x \in [x^{p,i,l}, x^U] \quad (46)$$

$$\Delta g^{O_1}(q; T^i, p^i, x^L) + \frac{\partial \Delta g^{O_1}}{\partial x} \Big|_{q; T^i, p^i, x^L} * (x - x^L) \leq \Delta g^L(q; T^i, p^i, x) \quad (47)$$

$$\forall x \in [0,1]$$

$$\Delta g^{O_1}(q; T^i, p^i, x^U) + \frac{\partial \Delta g^{O_1}}{\partial x} \Big|_{q; T^i, p^i, x^U} * (x - x^U) \leq \Delta g^L(q; T^i, p^i, x) \quad (48)$$

$$\forall x \in [0,1]$$

$$\Delta g^{O_1}(q; T^i, p^i, x^L) + \frac{\partial \Delta g^{O_1}}{\partial x} \Big|_{q; T^i, p^i, x^L} * (x - x^L) \leq \Delta g^V(q; T^i, p^i, x) \quad (49)$$

$$\forall x \in [0,1]$$

$$\Delta g^{O_1}(q; T^i, p^i, x^U) + \frac{\partial \Delta g^{O_1}}{\partial x} \Big|_{q; T^i, p^i, x^U} * (x - x^U) \leq \Delta g^V(q; T^i, p^i, x) \quad (50)$$

$$\forall x \in [0,1]$$

Questo vincolo è di nuovo di tipo semi-infinito generalizzato. Analogamente al criterio di stabilità, queste condizioni non devono essere applicate ai modelli con energia convessa libera di Gibbs, come Wilson e l'equazione di stato del gas ideale. Il caso della fase n_p^i è analogo.

1.7.4 Esclusione delle fasi aggiuntive

Oltre agli accorgimenti sopra citati per prevedere suddivisioni di fase stabili vicino ai valori sperimentali ed escludere suddivisioni di fase spurie, è importante escludere fasi aggiuntive dalla suddivisione di fase prevista (Mitsos et al., 2009). La frequenza con cui avviene questa evenienza è bassa ma per motivi di generalità e di completezza è un punto che deve essere affrontato. Per la regione della frazione molare al di fuori della divisione di fase prevista, il vincolo sulla seconda derivata assicura che nessuna fase aggiuntiva faccia parte della divisione di fase. Analogamente al caso LLE, viene introdotta una tolleranza diversa da zero δx , imponendo:

$$\begin{aligned}
& \Delta g^{O_{k-1}}(q; T^i, p^i, x^{p,i,k-1} - \delta x) \\
& + \left(\Delta g^{O_k}(q; T^i, p^i, x^{p,i,k} + \delta x) - \Delta g^{O_{k-1}}(q; T^i, p^i, x^{p,i,k-1} - \delta x) \right) \\
& * \frac{x - (x^{p,i,k-1} - \delta x)}{(x^{p,i,k} + \delta x) - (x^{p,i,k-1} - \delta x)} \leq \Delta g^L(q; T^i, p^i, x)
\end{aligned}$$

$$\forall x \in [x^{p,i,k-1} + \delta x, x^{p,i,k} - \delta x] \quad k = II, \dots, n_p^i \quad (51)$$

$$\begin{aligned}
& \Delta g^{O_{k-1}}(q; T^i, p^i, x^{p,i,k-1} - \delta x) \\
& + \left(\Delta g^{O_k}(q; T^i, p^i, x^{p,i,k} + \delta x) - \Delta g^{O_{k-1}}(q; T^i, p^i, x^{p,i,k-1} - \delta x) \right) \\
& * \frac{x - (x^{p,i,k-1} - \delta x)}{(x^{p,i,k} + \delta x) - (x^{p,i,k-1} - \delta x)} \leq \Delta g^V(q; T^i, p^i, x)
\end{aligned}$$

$$\forall x \in [x^{p,i,k-1} + \delta x, x^{p,i,k} - \delta x] \quad k = II, \dots, n_p^i \quad (52)$$

In pratica, tutti i punti non troppo vicini alla divisione di fase prevista devono comportare un'energia libera di Gibbs strettamente superiore alla previsione. Il valore scelto per δx deve necessariamente essere piccolo.

CAPITOLO 2: FORMULAZIONE E ALGORITMO

Il modello utilizzato per lo studio dell'equilibrio vapore-liquido (VLE) è di tipo asimmetrico, ovvero: per la fase liquida viene utilizzato un modello di energia libera di Gibbs in eccesso, in particolare un modello UNIQUAC, e per la fase vapore un'equazione di stato (ideale o del viriale). È stata utilizzata l'isoattività (energia libera di Gibbs e coefficienti di attività) per la descrizione della miscibilità parziale liquida e un metodo γ - ϕ per la descrizione dell'equilibrio tra liquido e vapore. I due approcci, come visto già precedentemente, possono essere riassunti con l'equazione di isofugacità.

L'algoritmo è un'estensione di quello proposto per LLE nell'articolo di S. Tomassetti et.al [4], difatti presenta la stessa struttura, adattata poi al caso VLE, con l'aggiunta dei controlli precedentemente citati.

L'algoritmo è strutturato in modo tale da avere una serie di step consequenziali di tipo iterativo. Inizialmente viene eseguito il calcolo dei parametri di interazione binaria del modello tramite la minimizzazione di una funzione obiettivo OF1. Successivamente, vengono calcolate le frazioni molari e vengono effettuati i controlli visti precedentemente. Se i controlli vengono rispettati, si prosegue con il calcolo di una seconda funzione obiettivo OF2 e della funzione obiettivo totale OF. Se, invece, uno o più controlli non vengono rispettati viene applicato un algoritmo di ottimizzazione per la scelta delle nuove frazioni molari iterative, e si procede nuovamente con il calcolo, partendo dai parametri di interazione.

2.1 Algoritmo

Le variabili che vengono calcolate dall'algoritmo di ottimizzazione proposto sono i parametri di interazione binaria del modello di energia libera di Gibbs di eccesso, che in questo caso è il modello UNIQUAC, e le frazioni molari del primo componente sia nella fase liquida sia nella fase vapore. Invece la temperatura e la pressione sono fissate ed uguali ai valori sperimentali. Lo scopo è trovare i parametri del modello UNIQUAC in modo tale da minimizzare la differenza tra le frazioni molari calcolate e sperimentali.

I passaggi dell'algoritmo sono:

- 1- Un primo problema di ottimizzazione per la stima dei parametri del modello (δ_{12} e δ_{21}) viene risolto eseguendo l'algoritmo di ottimizzazione di Nelder-Mead [10]. Questo passaggio corrisponde al "loop interno". Viene eseguita una minimizzazione della funzione obiettivo OF1. La funzione obiettivo OF1 del loop interno include le condizioni di isofugacità e si risolve utilizzando le composizioni e le temperature sperimentali. La funzione obiettivo OF1 è definita come:

$$OF1 = \sum_{n=1}^{Nt} \sum_{i=1}^2 (y_{i,exp} * P * \phi_i^V - f_i^0 * x_{i,exp} * \gamma_i) \quad (53)$$

Dove:

- $y_{i,exp}$: Frazioni molari sperimentali della fase vapore.
- $x_{i,exp}$: Frazioni molari sperimentali della fase liquida.
- γ_i : Coefficiente di attività della fase liquida.
- ϕ_i^V è il coefficiente di fugacità della fase vapore e f_i^0 è la fugacità allo stato iniziale.

La formula di OF1 può essere semplificata a seconda dei casi che si prendono in considerazione; ad esempio se consideriamo l'equazione di stato dei gas ideali ($\phi_i^V = 1$), OF1 diventa:

$$OF1 = \sum_{n=1}^{Nt} \sum_{i=1}^2 (y_{i,exp} * \frac{p}{p_{sat_i}} - x_{i,exp} * \gamma_i) \quad (54)$$

- 2- Calcolo delle frazioni molari e controllo del Common tangent plane (CTP) considerando i parametri di interazione binaria calcolati. Le frazioni molari sono calcolate risolvendo le condizioni di isofugacità utilizzando un metodo Newtoniano. Viene calcolata la curva dell'energia libera di Gibbs per la fase liquida ΔG^L , la curva dell'energia libera di Gibbs per la fase vapore ΔG^V e si verifica la condizione del CTP, ovvero che le curve dell'energia libera di Gibbs

siano al di sopra della tangente comune (test di stabilità), come mostrato in Figura 7.

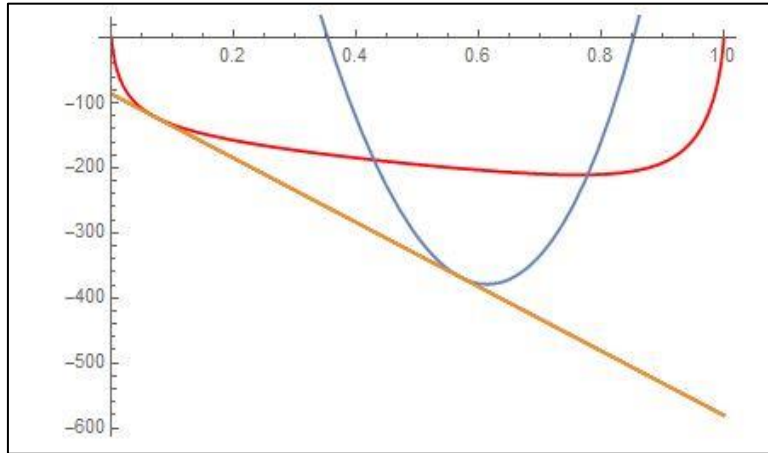


Figura 7. Esempio di common tangent plane. La linea rossa è la curva del liquido, la linea blu è la curva del vapore e la linea gialla è il CTP.

- 3- Vengono introdotti ulteriori controlli rispetto al caso di equilibrio liquido-liquido, per scongiurare la presenza di ulteriori suddivisioni di fase spurie e di fasi aggiuntive rispetto la suddivisione di fase prevista, utilizzando la formulazione proposta da Bollas et al. [3]

I controlli imposti, come già visto precedentemente, sono i seguenti:

- *Esclusione delle separazioni di fase spurie.*
- *Esclusione fasi aggiuntive rispetto la suddivisione di fase prevista.*

Esclusione delle separazioni di fase spurie:

Per poter escludere la presenza di fasi spurie è necessario specificare un intervallo di composizione dove verificare che non ci sia una divisione di fase. A causa della possibilità di avere azeotropi, è consentito che l'intervallo sia dato da $[x^L, x^U]$, con $x^L > 0$ e $x^U < 1$ (dove L sta per low e U sta per upper).

L'insieme di interesse è dato da $[x^L, x^{p,i,n_p^i}] \cup [x^{p,i,l}, x^U]$ (dove n_p^i è il numero di fasi osservate nell'esperimento i). Escludere le fasi spurie vuol dire assicurarsi che al di fuori dell'intervallo non vi siano suddivisioni di fase. Nel caso VLE ci sono due potenziali modi per controllare una divisione di fase spuria:

- I. Confronto delle curve dell'energia libera di Gibbs della fase liquida e della fase vapore con i vincoli citati precedentemente (44) e (45).

- II. Controllo della convessità della curva dell'energia libera di Gibbs della fase che ha il valore minore nel range di frazioni molari al di fuori della divisione di fase prevista (46-50).

Esclusione fasi aggiuntive rispetto la suddivisione di fase prevista

Questo caso non è così comune come le separazioni di fase instabili o le separazioni di fase spurie, ma per motivi di generalità deve essere affrontato. Questo controllo si può riassumere nel fatto che: tutti i punti non troppo vicini alla separazione di fase prevista devono comportare un'energia libera di Gibbs superiore (51) e (52).

- 4- Quando le frazioni molari calcolate rispettano i vincoli imposti, le composizioni sono utilizzate per calcolare una seconda funzione obiettivo OF2:

$$OF2 = \sum_{n=1}^{Nt} \sum_{i=1}^2 (|x_{i,exp}^k - x_{i,calc}^k| + |x_{i,iter}^k - x_{i,calc}^k| + |x_{i,exp}^k - x_{i,iter}^k|) \quad (55)$$

Con:

- $x_{i,iter}^k$: frazioni molari di iterazione del i-esimo componente per la fase k-esima. La loro scelta è spiegata nel prossimo step.

- $x_{i,calc}^k$: frazioni molari calcolate del i-esimo componente per la fase k-esima.

- $x_{i,exp}^k$: frazioni molari sperimentali del i-esimo componente per la fase k-esima.

- 5- Per ottenere parametri di interazione che forniscano una descrizione accurata, i passaggi precedenti vengono ripetuti modificando le frazioni molari sperimentali in un intervallo definito dalle loro incertezze e centrato sui valori sperimentali. I nuovi valori delle frazioni molari di iterazione ($x_{i,iter}^k$ nel passaggio 4) sono scelti utilizzando un algoritmo di ottimizzazione ($\mu+\lambda$)-*Evolution Strategy* [11-12], che è una tecnica di ottimizzazione, che opera sulla seguente funzione obiettivo:

$$OF = \sqrt{OF_1 + OF_2} \quad (56)$$

Dalla seconda iterazione, vengono usati x_{iter} al posto di x_{exp} sperimentale. Il calcolo termina quando il valore più basso di OF non cambia in modo significativo dopo diverse iterazioni successive. La risoluzione di un problema di

ottimizzazione formulato con un modello di programmazione matematica consiste nella determinazione dei valori delle variabili che soddisfano tutti i vincoli e minimizzano il valore della funzione obiettivo.

Nel diagramma di flusso in Figura 8. sono riportati tutti i passaggi necessari per fare una stima dei parametri termodinamicamente consistente dei modelli UNIQUAC. Essendo un algoritmo di tipo iterativo, ogni qualvolta che una condizione non viene rispettata, il calcolo viene ripetuto dall'inizio, impostando un limite massimo di iterazioni possibili.

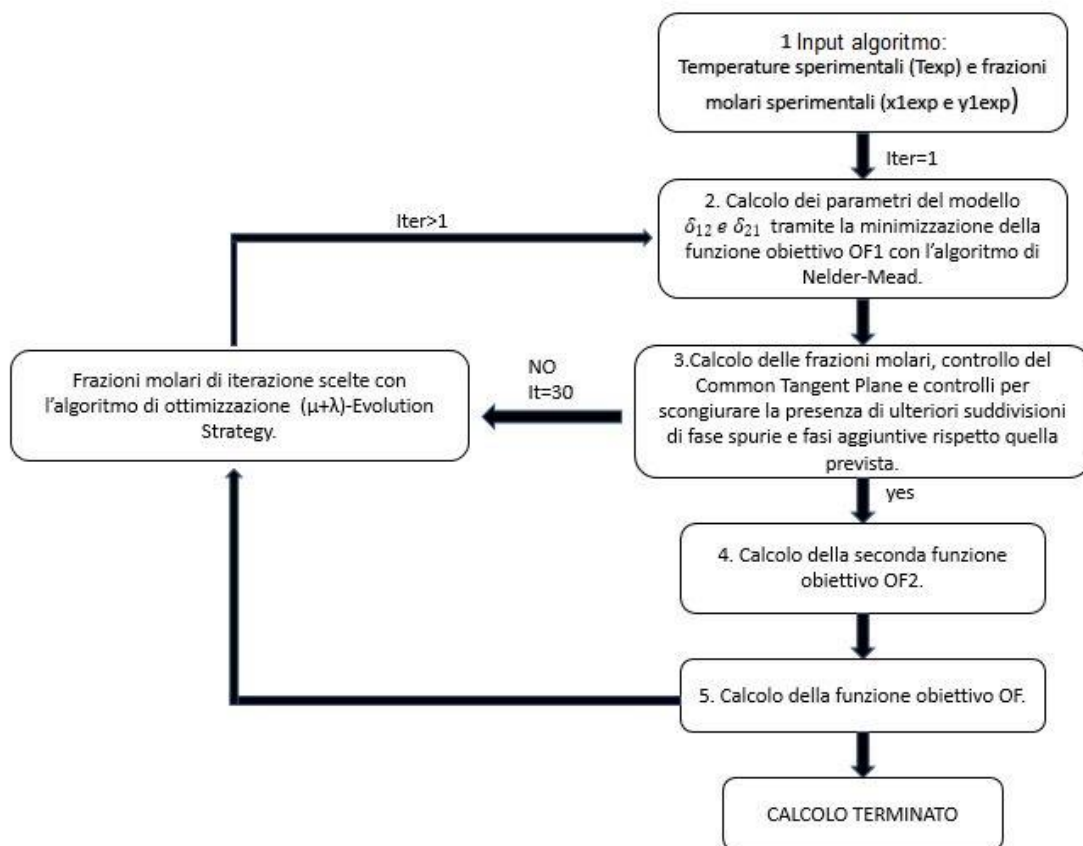


Figura 8. Diagramma di flusso dell'algoritmo per la stima dei parametri di interazione binaria UNIQUAC per i sistemi binari VLE.

2.2 Approcci utilizzati

Per la determinazione dei parametri di interazione binaria (δ_{12} e δ_{21}) per il VLE dei sistemi binari studiati sono stati utilizzati diversi approcci:

- 1- A parametri costanti;
- 2- Per singoli punti;
- 3- A parametri linearmente dipendenti dalla temperatura;
- 4- A parametri dipendenti dalla temperatura non linearmente;

Ciò che cambia tra i diversi approcci è come sono definiti i parametri δ_{12} e δ_{21} nell'algoritmo che sono considerati dipendenti dalla temperatura o meno.

❖ Parametri costanti

Nell'approccio a parametri costanti, viene identificato un unico valore per δ_{12} e δ_{21} , per tutti i dati sperimentali analizzati. Quindi il loro valore è unico per tutto il range di temperatura

Nei risultati che utilizzano questa tipologia di approccio troveremo un valore unico per la OF1, per i parametri di interazione binaria δ_{12} e δ_{21} e per i parametri τ_{12} e τ_{21} .

❖ Per singoli punti

Nell'approccio per singoli punti il calcolo viene ripetuto per ogni singolo punto sperimentale (quindi temperatura), ottenendo una lista di parametri di interazione binaria diversi l'uno dall'altro. I parametri ottenuti saranno diversi tanto quanto sono diverse le condizioni da un punto all'altro.

❖ Parametri linearmente dipendenti dalla temperatura

Nell'approccio con parametri linearmente dipendenti dalla temperatura i parametri di interazione binaria sono descritti da una relazione dove sono presenti

dei coefficienti (d_{120} e d_{121} per δ_{12} ; d_{210} e d_{211} per δ_{21}) con dipendenza lineare con la temperatura. Attraverso il metodo di ottimizzazione vengono trovati i quattro coefficienti, $OF1[(d_{120}, d_{121}, d_{210}, d_{211})]$.

$$\begin{cases} \delta_{12} = d_{120} + d_{121} * T \\ \delta_{21} = d_{210} + d_{211} * T \end{cases} \quad (57)$$

Con questo approccio si ottengono dei valori dei coefficienti ($d_{120}, d_{121}, d_{210}, d_{211}$) unici per tutti i punti sperimentali ma i valori dei parametri di interazione binaria sono diversi a seconda delle temperature prese in considerazione.

❖ Parametri dipendenti non linearmente dalla temperatura

Inizialmente si sono fatte diverse prove utilizzando delle polinomiali di diverso grado ma non ottenendo risultati vantaggiosi, anche per i tempi computazionali, quindi, si è abbandonata questa strada.

Successivamente, è stata fatta una prova, per la miscela Metanolo-Cicloesano, utilizzando una formula suggerita da Bollas et.al [3].

La formula presenta sei coefficienti ($A_{12}, A_{21}, B_{12}, B_{21}, C_{12}, C_{21}$) ed è la seguente:

$$\begin{aligned} \tau_{12} &= A_{12} + B_{12} \left[\left(\frac{T_{ref}}{T} \right) - 1 \right] + C_{12} \left[\left(\frac{T}{T_{ref}} \right) - 1 \right] \\ \tau_{21} &= A_{21} + B_{21} \left[\left(\frac{T_{ref}}{T} \right) - 1 \right] + C_{21} \left[\left(\frac{T}{T_{ref}} \right) - 1 \right] \end{aligned} \quad (58)$$

La temperatura di riferimento T_{ref} è stata scelta a 25°C ($T_{ref} = 298,15 K$).

Inoltre, è stata fatta anche una prova con una forma modificata della formula suggerita da Bollas, molto simile alla precedente ma con un termine quadratico.

La formula presenta sei coefficienti ($A_{12}, A_{21}, B_{12}, B_{21}, C_{12}, C_{21}$) ed è la seguente:

$$\begin{aligned}\tau_{12} &= A_{12} + B_{12} \left[\left(\frac{T_{ref}}{T} \right) - 1 \right] + C_{12} \left[\left(\frac{T}{T_{ref}} \right) - 1 \right]^2 \\ \tau_{21} &= A_{21} + B_{21} \left[\left(\frac{T_{ref}}{T} \right) - 1 \right] + C_{21} \left[\left(\frac{T}{T_{ref}} \right) - 1 \right]^2\end{aligned}\quad (59)$$

Con la temperatura di riferimento sempre pari a $T_{ref} = 298,15 \text{ K}$.

Questa rispetto la precedente, essendoci un termine al quadrato, impiega più tempo al livello computazionale.

La seconda relazione con parametri dipendenti non linearmente dalla temperatura non è stata presa in considerazione nello studio vero e proprio perché non particolarmente vantaggiosa.

CAPITOLO 3: RISULTATI

3.1 Miscela acqua-acetone

L'algoritmo sopra descritto è stato utilizzato per stimare i parametri del modello UNIQUAC per il VLE del sistema binario acqua-acetone. I parametri strutturali del modello UNIQUAC per l'acqua (1) + acetone (2) sono riportati nella Tabella 6.

Tabella 6. Parametri strutturali delle equazioni UNIQUAC.

	r_i	q_i
Acqua	0,92	1,4
Acetone	2,5735	2,336

I dati sperimentali per la miscela acqua-acetone, alla pressione di 101 325 kPa, sono stati raccolti dall'articolo di W.Reinders e C.H. De Minjer [7]e sono riportati nella Tabella 7.

Tabella 7. Equilibrio Liquido-Vapore alla pressione di 101325 kPa del sistema acqua-acetone.

$T [K]$	$x1 (acetone)$	$x2(acqua)$	$y1(acetone)$	$y2(acqua)$
331,35	0,7362	0,2637	0,9093	0,0906
333,05	0,5537	0,4462	0,8628	0,1371
334,15	0,4198	0,5801	0,8394	0,1605
335,15	0,3175	0,6824	0,8218	0,1781
336,45	0,2367	0,7632	0,7999	0,2000
338,15	0,1713	0,8286	0,7764	0,2235
340,75	0,1173	0,8826	0,7384	0,2615
342,65	0,0937	0,9062	0,7192	0,2807
345,35	0,0719	0,9280	0,6748	0,3251
349,35	0,0518	0,9481	0,6039	0,3960
355,25	0,0333	0,9666	0,4793	0,5206
363,25	0,0160	0,9839	0,2765	0,7234
368,25	0,0078	0,9921	0,1377	0,8622

La miscela acqua-acetone presenta un comportamento di equilibrio zeotropico Vapore-Liquido con un diagramma $T-x_{exp}$ come in Figura 9.

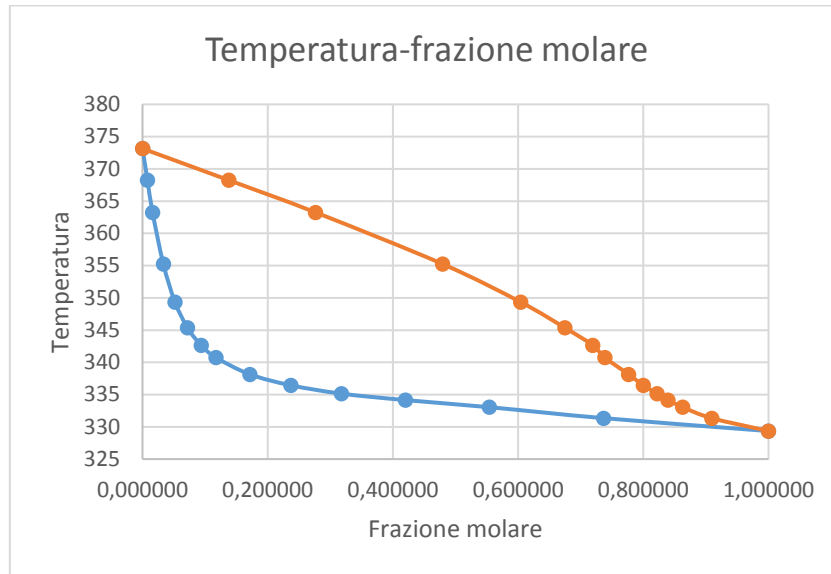


Figura 9. Diagramma $T-x_{lyl}$ miscela acqua (1)+acetone (2).

Come detto precedentemente, sono stati utilizzati diversi approcci, e l'utilizzo dei diversi metodi influenza i parametri di interazione binaria e la risposta dell'algoritmo in generale.

1- Parametri costanti

Tramite la minimizzazione della funzione obiettivo OF1 con l'algoritmo di ottimizzazione NelderMead [10], sono stati determinati i parametri di interazione binaria. Essendo a parametri costanti, la funzione OF1 assume un unico valore a seconda della temperatura, mentre la funzione OF2, dipende dalle frazioni molari sperimentali, calcolate, e iterative e quindi assumerà valori differenti a seconda di quest'ultime (Tabella 8). Per applicare l'algoritmo di ottimizzazione $(\mu+\lambda)$ -Evolution Strategy [11-12] è stato utilizzato il software ModeFrontier. Attraverso questa ottimizzazione si sono ottenuti i seguenti risultati:

- ❖ I parametri di interazione binaria sono $\{\delta_{12}, \delta_{21}\} = \{345.555, -59.208\}$;
- ❖ La funzione obiettivo OF1 risulta pari a 0.0969;
- ❖ Le funzioni obiettivo OF2 e OF ottimizzate assumono i valori riportati in Tabella 8.

Tabella 8. Funzioni obiettivo OF2 e OF del sistema acqua (1) + acetone (2) per l'approccio 1.

T (K)	OF2	OF
331,35	0,1644	0,1908
333,05	0,0825	0,1272
334,15	0,0569	0,1123
335,15	0,0416	0,1054
336,45	0,0258	0,1002
338,15	0,0192	0,0987
340,75	0,0432	0,1061
342,65	0,0244	0,0999
345,35	0,0432	0,1060
349,35	0,0626	0,1154
355,25	0,1108	0,1472
363,25	0,1576	0,1850
368,25	0,1234	0,1569

- ❖ Gli errori totali relativi alla OF2 risultano essere 0,9561;
- ❖ Gli errori totali finali risultano essere 1,0261;
- ❖ Le frazioni molari di equilibrio calcolate [$x_{1,calc}$, $x_{2,calc}$, $y_{1,calc}$, $y_{2,calc}$] sono riportate in Tabella 9 e confrontate graficamente con le frazioni molari sperimentali nella Figura 10.

Tabella 9. Frazioni molari sperimentali e frazioni molari calcolate all'equilibrio della miscela acqua (1) + acetone (2) (approccio 1).

T (K)	$x_{1,exp}$	$x_{2,exp}$	$y_{1,exp}$	$y_{2,exp}$	$x_{1,calc}$	$x_{2,calc}$	$y_{1,calc}$	$y_{2,calc}$
331,35	0,7362	0,2637	0,9093	0,0906	0,7502	0,2497	0,8824	0,1175
333,05	0,5537	0,4462	0,8628	0,1371	0,5540	0,4459	0,8440	0,1559
334,15	0,4198	0,5801	0,8394	0,1605	0,4216	0,5783	0,8269	0,1730
335,15	0,3175	0,6824	0,8218	0,1781	0,3182	0,6817	0,8137	0,1862
336,45	0,2367	0,7632	0,7999	0,2000	0,2324	0,7675	0,7978	0,2021
338,15	0,1713	0,8286	0,7764	0,2235	0,1714	0,8285	0,7774	0,2225
340,75	0,1173	0,8826	0,7384	0,2615	0,1214	0,8785	0,7450	0,2549
342,65	0,0937	0,9062	0,7192	0,2807	0,0991	0,9008	0,7198	0,2801
345,35	0,0719	0,9280	0,6748	0,3251	0,0763	0,9236	0,6812	0,3187
349,35	0,0518	0,9481	0,6039	0,3960	0,0537	0,9462	0,6172	0,3827
355,25	0,0333	0,9666	0,4793	0,5206	0,0323	0,9676	0,5054	0,4945
363,25	0,0160	0,9839	0,2765	0,7234	0,0142	0,9857	0,3141	0,6858
368,25	0,0078	0,9921	0,1377	0,8622	0,0063	0,9936	0,1670	0,8329

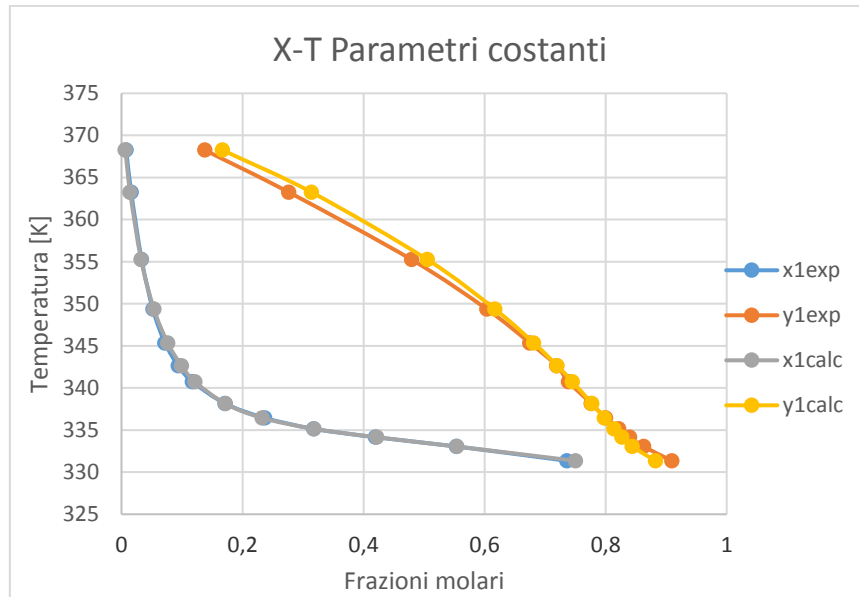


Figura 10. Frazioni molari sperimentali e frazioni molari calcolate all'equilibrio della miscela acqua (1) + acetone (2) (Parametri costanti-approccio 1).

- ❖ La Tabella 10 riporta gli errori medi nelle frazioni molari e gli errori medi delle condizioni di isofugacità. I primi risultano essere leggermente alti (ordine di $10^{-2}/10^{-3}$), mentre gli errori relativi alle condizioni di isofugacità sono dell'ordine di 10^{-16} , quindi molto precisi.
- ❖ In Figura 11 e 12 troviamo l'andamento degli errori delle frazioni molari in funzione della temperatura (tendenzialmente più bassi alle alte temperature) e l'andamento degli errori relativi alle condizioni di isofugacità.

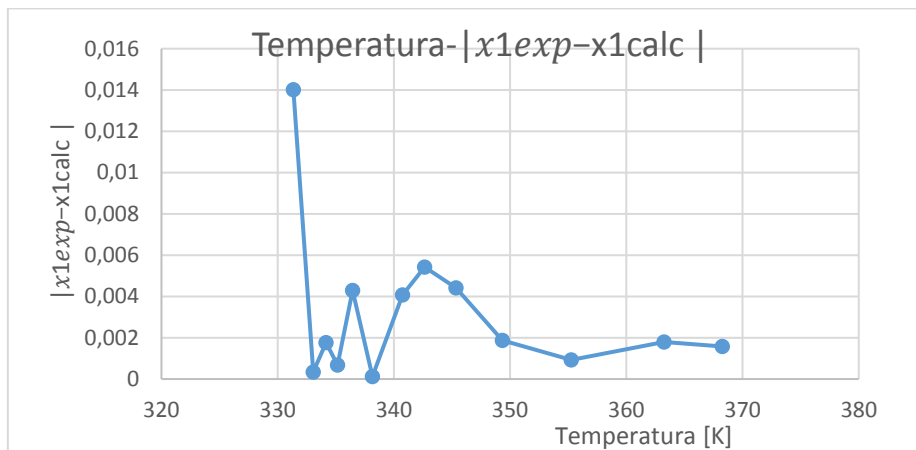


Figura 11. Andamento dell'errore medio delle frazioni molari con la temperatura della miscela acqua (1)+ acetone (2) (approccio 1).

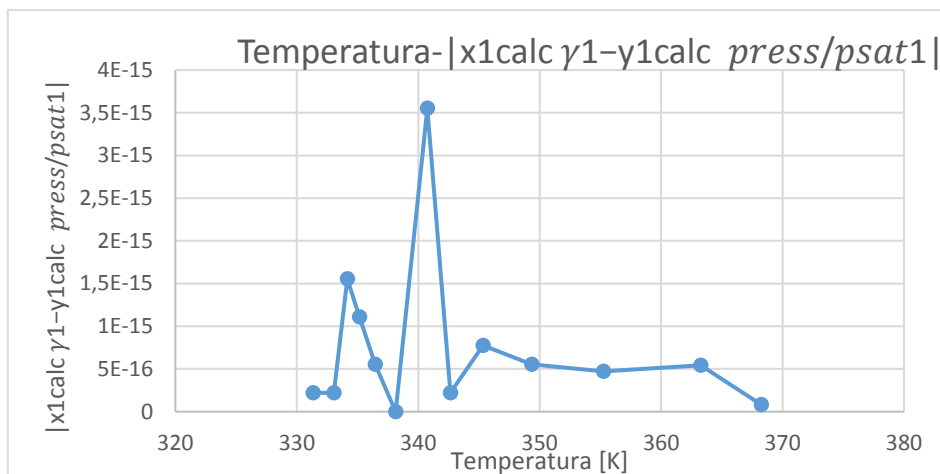


Figura 12. Andamento dell'errore medio relativo alle condizioni di isofugacità della miscela acqua (1) + acetone (2) (approssio 1).

Come si può osservare, i risultati ottenuti sono abbastanza accurati e questo è legato anche all'utilizzo dell'algoritmo di ottimizzazione. Il miglioramento ottenuto può essere evidenziato confrontando i valori ottenuti dal solo utilizzo di Wolfram Mathematica, che utilizza le frazioni molari sperimentali nel calcolo, e i valori ottenuti con l'aggiunta di ModeFrontier. In particolare:

- La funzione obiettivo OF1 ottenuta con il solo codice di Mathematica è pari a $OF1=0,700314$ (mentre con l'algoritmo di ottimizzazione $OF1=0.0968891$);
- Le funzioni obiettivo OF2 e OF ottenute con il codice di Mathematica sono riportate nella Tabella 11. Come si può notare, i valori sono superiori rispetto quelli ottenuti con l'ottimizzazione, che è quindi più preciso.

Tabella 11. Valori delle funzioni obiettivo calcolati con Mathematica del sistema acqua (1) + acetone (2) per l'approssio 1.

T(K)	OF2	OF
331,35	0,1638	0,9296
333,05	0,1143	0,9025
334,15	0,1481	0,9211
335,15	0,1670	0,9313
336,45	0,1327	0,9127
338,15	0,1239	0,9078
340,75	0,1218	0,9067
342,65	0,0836	0,8854
345,35	0,0865	0,8870
349,35	0,0892	0,8885
355,25	0,1171	0,9041
363,25	0,1560	0,9254
368,25	0,1231	0,9074

Tabella 10. Errori medi nelle frazioni molari e errori medi nelle condizioni di isofugacità dell'approccio 1.

T (K)	$ x_{1exp} - x_{1,calc} $	$ y_{1exp} - y_{1,calc} $	$\left x_{1,calc}\gamma_1 - y_{1,calc} \frac{press}{psat1} \right $	$\left x_{2,calc}\gamma_2 - y_{2,calc} \frac{press}{psat2} \right $
331,35	0,0140	0,0269	4,44E-16	4,44E-16
333,05	0,0003	0,0187	1,11E-15	2,55E-15
334,15	0,0017	0,0125	1,11E-15	7,77E-16
335,15	0,0006	0,0081	8,88E-16	4,44E-16
336,45	0,0042	0,0020	0	7,77E-16
338,15	0,0001	0,0010	2,22E-16	0
340,75	0,0040	0,0066	3,33E-16	3,33E-16
342,65	0,0054	0,0006	1,44E-15	1,33E-15
345,35	0,0044	0,0063	3,33E-16	4,44E-16
349,35	0,0018	0,0132	1,39E-15	1,67E-15
355,25	0,0009	0,0260	4,72E-16	0
363,25	0,0017	0,0376	2,91E-16	6,66E-16
368,25	0,0015	0,0293	4,16E-17	3,33E-16

2- Per singoli punti

A differenza dell'approccio precedente i parametri di interazione binaria sono calcolati per ogni singola temperatura, di conseguenza avremo valori diversi dei parametri e anche delle funzioni obiettivo, come mostrato in Tabella 12. Inoltre, dato che solitamente i risultati sono molto precisi alla fine della prima iterazione, in questo approccio non è stato utilizzato l'algoritmo di ottimizzazione implementato in ModeFrontier.

I valori dei parametri di interazione binaria sono piuttosto variabili e le funzioni obiettivo sono di molti ordini di grandezza inferiori rispetto ai risultati ottenuti con l'approccio 1 (senza l'uso di ModeFrontier); questo implica una maggior precisione rispetto al caso precedente, ma va tenuto conto della variabilità da punto a punto.

I valori delle frazioni molari di equilibrio ottenute sono riportate nella Tabella 13 e sono confrontate con le frazioni molari sperimentali nella Figura 13. Come si può notare in Figura 13, c'è un punto nella curva del liquido che si discosta completamente dai dati sperimentali e non rappresenta correttamente il comportamento della miscela; questo vuol dire che i parametri di interazione binaria per quel punto non sono adeguati. Inoltre, in corrispondenza di questo punto si può notare un aumento della seconda funzione obiettivo OF2 (difatti aumenta la differenza tra le frazioni molari sperimentali e calcolate).

La Tabella 14 riporta gli errori medi nelle frazioni molari e le condizioni di isofugacità; gli errori medi delle frazioni molari e gli errori relativi alle condizioni di isofugacità risultano essere molto piccoli (rispettivamente dell'ordine di 10^{-9} / 10^{-10} e dell'ordine di 10^{-16}); confrontando i valori con il caso precedente si può notare come questi siano più precisi.

In corrispondenza delle temperature più alte (ultimi 4 punti) abbiamo delle funzioni obiettivo più elevate e anche degli errori medi delle frazioni molari maggiori, quindi una previsione del comportamento peggiore (come si può notare dalla Figura 14).

Tabella 12. Parametri di interazione binaria calcolati del sistema acqua (1) + acetone (2) e valori della funzione obiettivo per l'approccio 2.

T (K)	δ_{12}	δ_{21}	τ_{12}	τ_{21}	OF1	OF2	OF
331,35	653,8834	-229,419	0,138985	1,998457	1,31E-09	1,5E-08	0,000128
333,05	543,342	-170,491	0,195653	1,66847	1,06E-09	6,19E-09	8,52E-05
334,15	553,0751	-159,937	0,19106	1,613873	3,18E-09	1,16E-08	0,000122
335,15	577,5969	-155,595	0,178459	1,59083	1,1E-09	6,96E-09	8,97E-05
336,45	417,6687	-93,2049	0,28898	1,319199	1,16E-11	3,69E-11	6,97E-06
338,15	283,5798	-26,7257	0,432306	1,082242	2,12E-11	4,08E-11	7,87E-06
340,75	-29,0509	253,9605	1,088996	0,474593	4,52E-12	2,86E-11	5,75E-06
342,65	410,3877	-78,729	0,301891	1,258304	7,15E-12	1,21E-11	4,39E-06
345,35	-136,917	409,2097	1,486549	0,305773	2,22E-10	3,86E-10	2,47E-05
349,35	-285,212	840,2532	2,262356	0,090248	2,34E-11	0,513409	0,716526
355,25	-239,749	555,3514	1,963784	0,20945	0,0459	0,1121	0,3974
363,25	-26,306	160,0564	1,075105	0,643635	0,0555	0,1721	0,4770
368,25	66,0133	41,91757	0,835887	0,89241	0,0364	0,1363	0,4156

Tabella 13. Frazioni molari sperimentali e frazioni molari calcolate all'equilibrio della miscela acqua (1) + acetone (2) (approccio 2).

T (K)	$x_{1,exp}$	$x_{2,exp}$	$y_{1,exp}$	$y_{2,exp}$	$x_{1,calc}$	$x_{2,calc}$	$y_{1,calc}$	$y_{2,calc}$
331,35	0,7362	0,2637	0,9093	0,0906	0,7362	0,2637	0,9093	0,0906
333,05	0,5537	0,4462	0,8628	0,1371	0,5537	0,4462	0,8628	0,1371
334,15	0,4198	0,5801	0,8394	0,1605	0,4198	0,5801	0,8394	0,1605
335,15	0,3175	0,6824	0,8218	0,1781	0,3175	0,6824	0,8218	0,1781
336,45	0,2367	0,7632	0,7999	0,2001	0,2367	0,7632	0,7999	0,2000
338,15	0,1713	0,8286	0,7764	0,2235	0,1713	0,8286	0,7764	0,2235
340,75	0,1173	0,8826	0,7384	0,2615	0,1173	0,8826	0,7384	0,2615
342,65	0,0937	0,9062	0,7192	0,2807	0,0937	0,9063	0,7192	0,2807
345,35	0,0719	0,9280	0,6748	0,3251	0,0719	0,9280	0,6748	0,3251
349,35	0,0518	0,9481	0,6039	0,3960	0,1780	0,8219	0,6062	0,3937
355,25	0,0333	0,9666	0,4793	0,5206	0,0370	0,9629	0,5036	0,4963
363,25	0,0160	0,9839	0,2765	0,7234	0,0188	0,9811	0,3167	0,6832
368,25	0,0079	0,9921	0,1377	0,8622	0,0098	0,9901	0,1698	0,8301

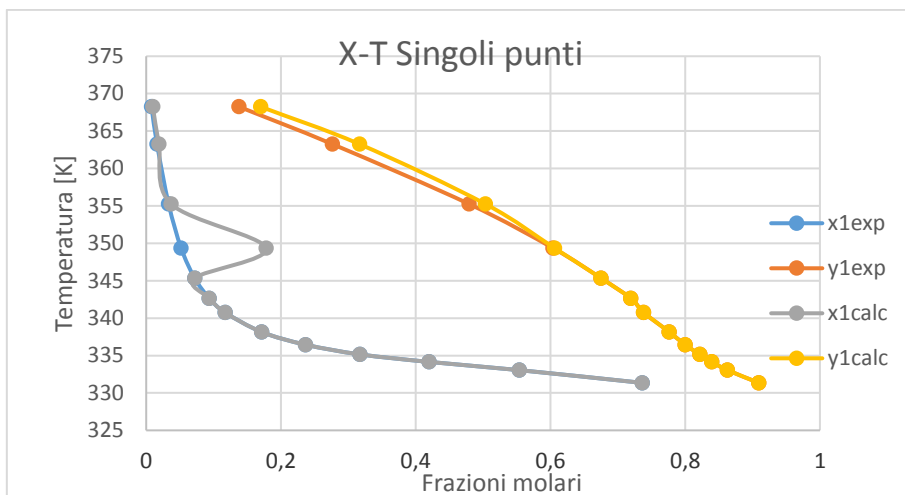


Figura 13. Frazioni molari sperimentali e frazioni molari calcolate all'equilibrio della miscela acqua (1) + acetone (2) (approccio 2).

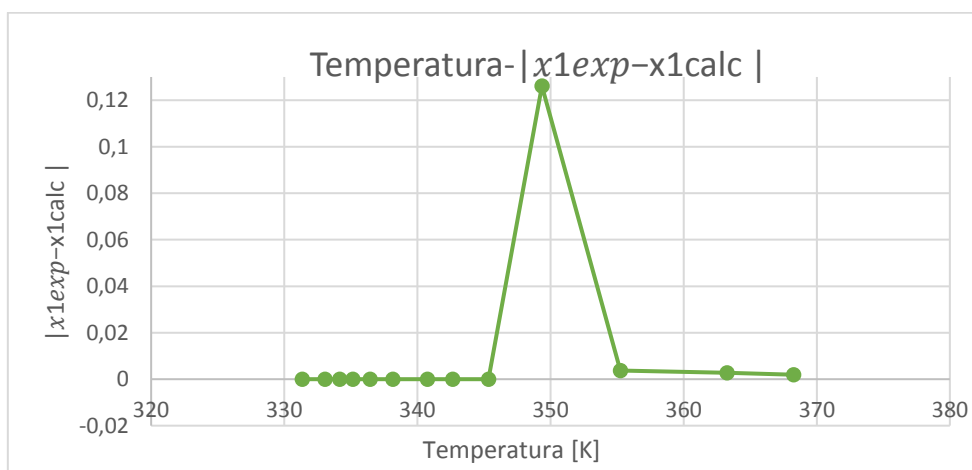


Figura 14.. Andamento dell'errore medio delle frazioni molari con la temperatura della miscela acqua (1)+ acetone (2) (approccio 2).

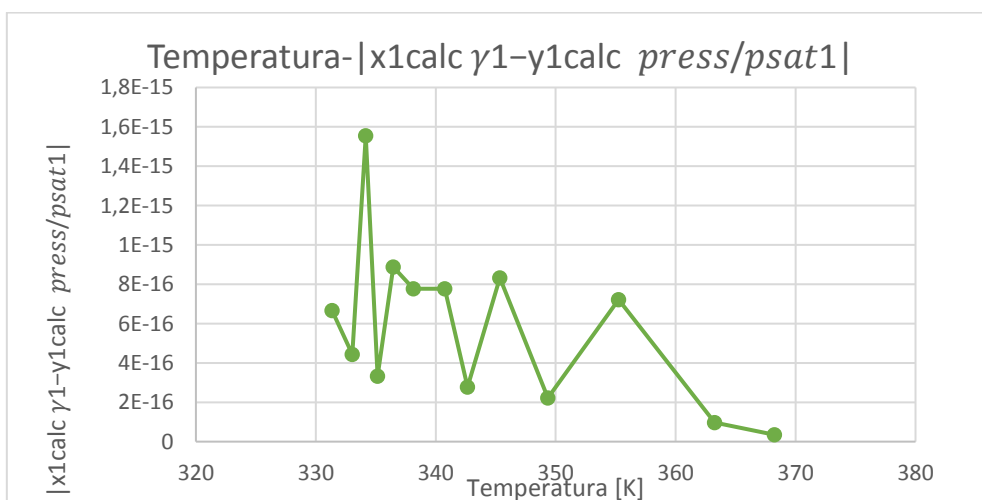


Figura 15. Andamento dell'errore medio relativo alle condizioni di isofugacità della miscela acqua (1)+ acetone (2) (approccio 2).

Tabella 14. Errori medi nelle frazioni molari e le condizioni di isofugacità dell'approccio 2.

T (K)	$ x_{1exp} - x_{1,calc} $	$ y_{1exp} - y_{1,calc} $	$ x_{1,calc} \gamma_1 - y_{1,calc} \frac{press}{psat1} $	$ x_{2,calc} \gamma_2 - y_{2,calc} \frac{press}{psat2} $
331,35	3,24E-09	5,11E-10	6,66E-16	3,33E-16
333,05	1,47E-09	7,21E-11	4,44E-16	1,11E-16
334,15	2,17E-09	7,34E-10	1,55E-15	8,88E-16
335,15	1,57E-09	1,66E-10	3,33E-16	4,44E-16
336,45	8,65E-12	5,67E-13	8,88E-16	7,77E-16
338,15	4,64E-12	5,56E-12	7,77E-16	1,11E-16
340,75	6,84E-12	3,08E-13	7,77E-16	8,88E-16
342,65	1,42E-12	1,61E-12	2,77E-16	0
345,35	6,19E-11	3,46E-11	8,32E-16	1,66E-15
349,35	0,1261	0,0022	2,22E-16	2,22E-16
355,25	0,0037	0,0242	7,21E-16	3,33E-16
363,25	0,0027	0,04023	9,71E-17	5,55E-16
368,25	0,002	0,0321	3,47E-17	1,11E-16

3- Parametri linearmente dipendenti dalla temperatura

Nell'approccio con parametri linearmente dipendenti dalla Temperatura i parametri di interazione binaria sono descritti da una relazione dove sono presenti dei coefficienti (d_{120} e d_{121} per δ_{12} ; d_{210} e d_{211} per δ_{21}) con dipendenza lineare con la temperatura.

In modo analogo a quanto fatto con l'approccio 1 a parametri costanti, anche in questo caso è stato utilizzato l'algoritmo di ottimizzazione presente in ModeFrontier. Sono stati eseguiti 3 test, dove il terzo ha fornito risultati migliori, che vengono riportati in seguito.

- ❖ I parametri di interazione binaria sono riportati in Tabella 15, mentre i coefficienti che definiscono i parametri di interazione sono riportati in seguito:

$$\begin{cases} \delta_{12} = 0,0350572 + 1,05479 * t \\ \delta_{21} = -0,184227 - 0,187843 * t \end{cases}$$

Dove: $[d_{120}, d_{121}, d_{210}, d_{211}] = [0,0350572, 1,05479, -0,184227, -0,187843]$ sono i coefficienti e t è la temperatura.

Tabella 15. Parametri di interazione binaria miscela acqua (1) + acetone (2) approccio 3.

T (K)	δ_{12}	δ_{21}
331,35	349,5397	-62,4258
333,05	351,3328	-62,7452
334,15	352,4931	-62,9518
335,15	353,5479	-63,1396
336,45	354,9191	-63,3838
338,15	356,7123	-63,7032
340,75	359,4547	-64,1916
342,65	361,4588	-64,5485
345,35	364,3068	-65,0556
349,35	368,5259	-65,807
355,25	374,7492	-66,9153
363,25	383,1875	-68,418
368,25	388,4614	-69,3572

- ❖ La funzione obiettivo OF1 ottimizzata risulta essere pari a 0,104367;
- ❖ Le funzioni obiettivo OF2 e OF ottimizzate assumono i valori riportati in Tabella 16.

Tabella 16. Funzioni obiettivo OF2 e OF del sistema acqua (1) + acetone (2) per l'approccio 3.

T (K)	OF2	OF
331,35	0,1627	0,1933
333,05	0,0830	0,1333
334,15	0,0514	0,1163
335,15	0,0374	0,1108
336,45	0,0262	0,1076
338,15	0,0068	0,104
340,75	0,0411	0,1121
342,65	0,0204	0,1063
345,35	0,0395	0,1116
349,35	0,0617	0,121
355,25	0,1108	0,1522
363,25	0,1581	0,1894
368,25	0,1236	0,1618

- ❖ Gli errori totali relativi alla OF2 risultano essere 0,923207;
- ❖ Gli errori totali finali risultano essere 1,01369;
- ❖ Le frazioni molari di equilibrio $[x_{1,calc}, x_{2,calc}, y_{1,calc}, y_{2,calc}]$ sono riportate in Tabella 17 e confrontate graficamente con le frazioni molari sperimentali nella Figura 16.

Tabella 17. Frazioni molari sperimentali e Frazioni molari all'equilibrio della miscela acqua (1) + acetone (2) (approccio 3).

T (K)	$x_{1,exp}$	$x_{2,exp}$	$y_{1,exp}$	$y_{2,exp}$	$x_{1,calc}$	$x_{2,calc}$	$y_{1,calc}$	$y_{2,calc}$
331,35	0,7362	0,2637	0,9093	0,0906	0,7504	0,2495	0,8828	0,1171
333,05	0,5537	0,4462	0,8628	0,1371	0,5552	0,4447	0,8447	0,1552
334,15	0,4198	0,5801	0,8394	0,1605	0,4205	0,5794	0,8273	0,1726
335,15	0,3175	0,6824	0,8218	0,1781	0,3171	0,6828	0,8139	0,1860
336,45	0,2367	0,7632	0,7999	0,2000	0,2320	0,7679	0,7980	0,2019
338,15	0,1713	0,8286	0,7764	0,2235	0,1711	0,8288	0,7775	0,2224
340,75	0,1173	0,8826	0,7384	0,2615	0,1209	0,8790	0,7450	0,2549
342,65	0,0937	0,9062	0,7192	0,2807	0,0982	0,9017	0,7198	0,2801
345,35	0,0719	0,9280	0,6748	0,3251	0,0755	0,9244	0,6811	0,3188
349,35	0,0518	0,9481	0,6039	0,3960	0,0530	0,9469	0,6170	0,3829
355,25	0,0333	0,9666	0,4793	0,5206	0,0318	0,9681	0,5052	0,4947
363,25	0,0160	0,9839	0,2765	0,7234	0,0139	0,9860	0,3139	0,6860
368,25	0,0078	0,9921	0,1377	0,8622	0,0061	0,9938	0,1669	0,8330

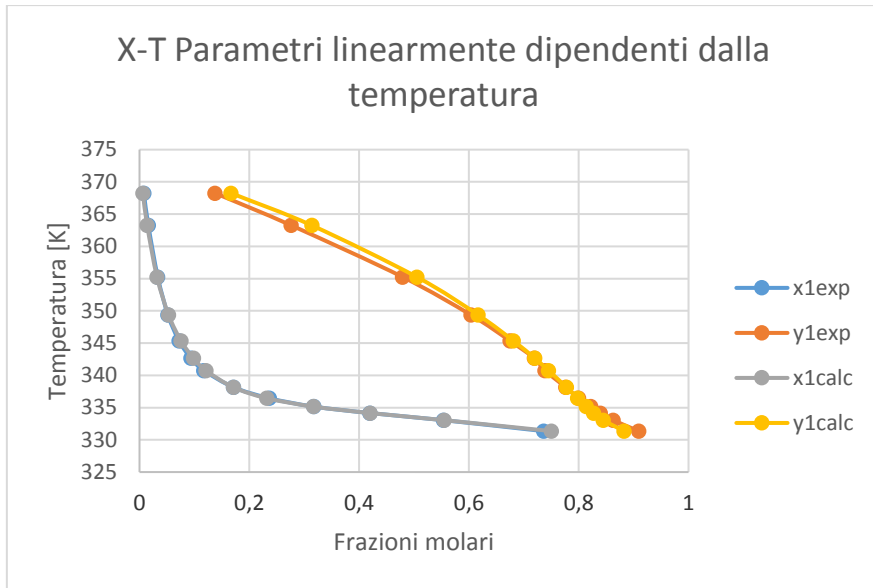


Figura 16. Frazioni molari sperimentali e Frazioni molari all'equilibrio della miscela acqua (1) + acetone (2) (approccio 3).

- ❖ La Tabella 18 riporta gli errori medi nelle frazioni molari e le condizioni di isofugacità. Gli errori medi delle frazioni molari risultano essere leggermente alti (ordine di $10^{-2}/10^{-3}$), mentre gli errori relativi alle condizioni di isofugacità sono abbastanza bassi (ordine di 10^{-16}), quindi molto precisi.
- ❖ In Figura 17 e 18 troviamo l'andamento degli errori delle frazioni molari in funzione della temperatura e l'andamento degli errori relativi alle condizioni di isofugacità.

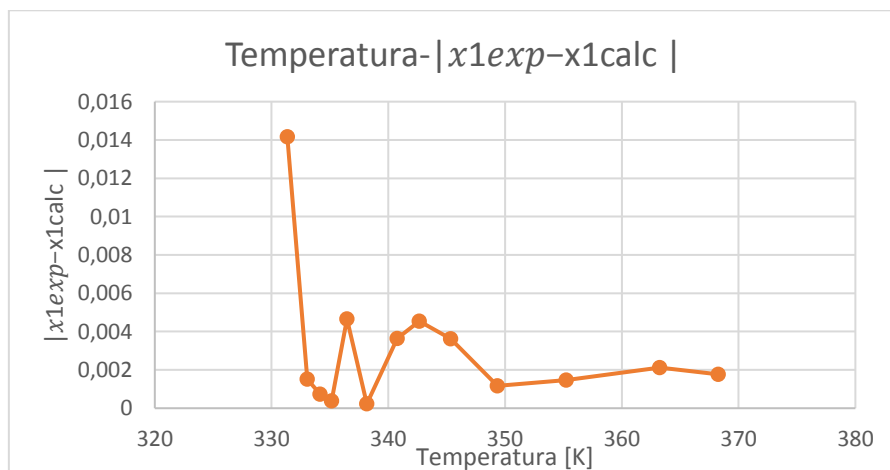


Figura 17. Andamento dell'errore medio delle frazioni molari con la temperatura della miscela Acqua (1) + Acetone (2) (approccio 3).

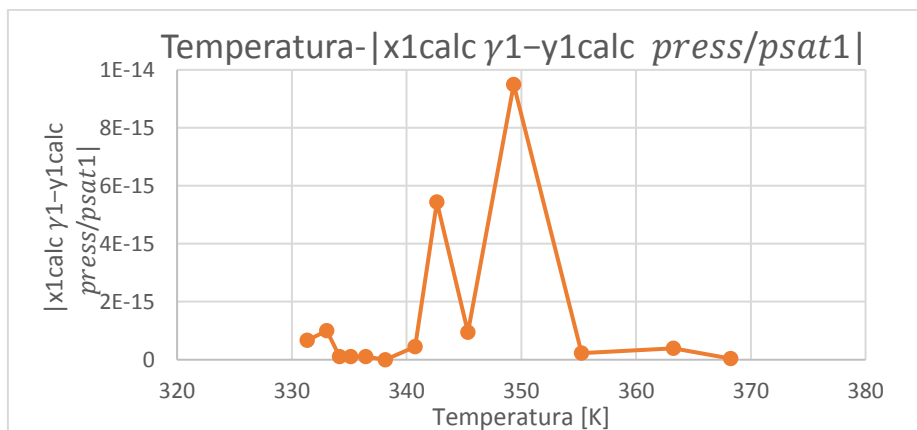


Figura 18. Andamento dell'errore medio relativo alle condizioni di isofugacità della miscela Acqua (1)+ Acetone (2) (approccio 3).

Come si può osservare, i risultati ottenuti sono abbastanza accurati e questo è legato anche all'utilizzo dell'algoritmo di ottimizzazione. Il miglioramento ottenuto può essere evidenziato confrontando i valori ottenuti dal solo utilizzo di Mathematica, che utilizza le frazioni molari sperimentali nel calcolo, e i valori ottenuti con l'aggiunta di ModeFrontier. In particolare:

- La funzione obiettivo OF1 ottenuta con il codice di Mathematica è pari a $OF1=0,62131$ (mentre quella con l'algoritmo di ottimizzazione è $OF1=0.104367$);
- Le funzioni obiettivo OF2 e OF ottenute con il codice di Mathematica sono riportate nella Tabella 19. Come si può notare i valori sono superiori rispetto quelli ottenuti con l'ottimizzazione che quindi è più preciso.

Tabella 19. Valori delle funzioni obiettivo calcolati con Mathematica del sistema acqua (1) + acetone (2) per l'approccio 3.

T (K)	OF2	OF
331,35	0,0800	0,8374
333,05	0,1806	0,8955
334,15	0,0675	0,8299
335,15	0,0420	0,8144
336,45	0,0831	0,8393
338,15	0,0861	0,8410
340,75	0,0750	0,8345
342,65	0,0312	0,8078
345,35	0,0308	0,8075
349,35	0,0626	0,8270
355,25	0,1208	0,8614
363,25	0,1623	0,8852
368,25	0,1247	0,8637

Tabella 18. Errori medi delle frazioni molari e errori medi delle condizioni di isofugacità per l'approccio 3.

T (K)	$ x_{1exp} - x_{1,calc} $	$ y_{1exp} - y_{1,calc} $	$ x_{1,calc}\gamma_1 - y_{1,calc}\frac{press}{psat1} $	$ x_{2,calc}\gamma_2 - y_{2,calc}\frac{press}{psat2} $
331,35	0,014171	0,026447	6,66E-16	6,66E-16
333,05	0,001526	0,018104	9,99E-16	4,44E-16
334,15	0,000728	0,012123	1,11E-16	3,33E-16
335,15	0,000377	0,007872	1,11E-16	1,11E-16
336,45	0,00466	0,00189	1,11E-16	2,22E-16
338,15	0,000228	0,001133	0	0
340,75	0,003648	0,006641	4,44E-16	7,77E-16
342,65	0,004551	0,000553	5,44E-15	2,22E-15
345,35	0,003618	0,00627	9,44E-16	1,11E-15
349,35	0,001171	0,01309	9,49E-15	2,66E-15
355,25	0,001465	0,025863	2,22E-16	3,33E-16
363,25	0,002119	0,037406	3,89E-16	9,99E-16
368,25	0,001776	0,029135	4,16E-17	4,44E-16

3.1.1 Confronto approcci

Andiamo a confrontare i diversi risultati ottenuti con i diversi approcci. I parametri di interazione binaria UNIQUAC calcolati per i tre approcci alle temperature studiate, insieme ai valori delle funzioni obiettivo definite nei capitoli precedenti, sono confrontati nelle Tabelle 20 e 21. Come si può notare anche in Fig. 19, i parametri di interazione binaria calcolati con i diversi approcci sono diversi. Di conseguenza, diversi insiemi di parametri di interazione possono correlare lo stesso insieme di dati VLE binari sperimentali con errori ravvicinati.

Come mostrato in Figura 20, l'approccio 2 fornisce errori mediamente inferiori (eccetto un punto di picco e le tre temperature più elevate), mentre l'approccio 1 e 3 (parametri costanti e parametri linearmente dipendenti dalla temperatura) forniscono errori leggermente più elevati sulle composizioni rispetto al precedente con ordini di grandezza e valori paragonabili. Tuttavia, i risultati degli approcci 1 e 3 rimangono ancora sufficientemente precisi.

Per quanto riguarda gli errori medi sulle condizioni di isofugacità, come si può notare in Figura 21, i valori assumono tutti valori confrontabili dell'ordine di $10^{-15}/10^{-16}$ (eccetto un paio di punti nell'approccio con parametri linearmente dipendenti dalla temperatura); per cui i risultati per i diversi approcci sono precisi.

Infine, può essere interessante confrontare come i 3 approcci considerati del modello UNIQUAC rappresentano il comportamento della miscela acqua (1) + acetone (2). Come si può osservare dalla Figura 22, le frazioni molari di equilibrio calcolate con i diversi approcci sono abbastanza simili e si discostano leggermente rispetto le frazioni molari sperimentali.

In conclusione, per i risultati ottenuti per la miscela, tutti gli approcci utilizzati risultano sufficientemente precisi e rappresentano in modo adeguato il comportamento della miscela. Nello studio di questa miscela non si sono riscontrate particolari problematiche per il soddisfacimento delle condizioni del piano tangente e dei controlli imposti per ottenere dei parametri termodinamicamente consistenti.

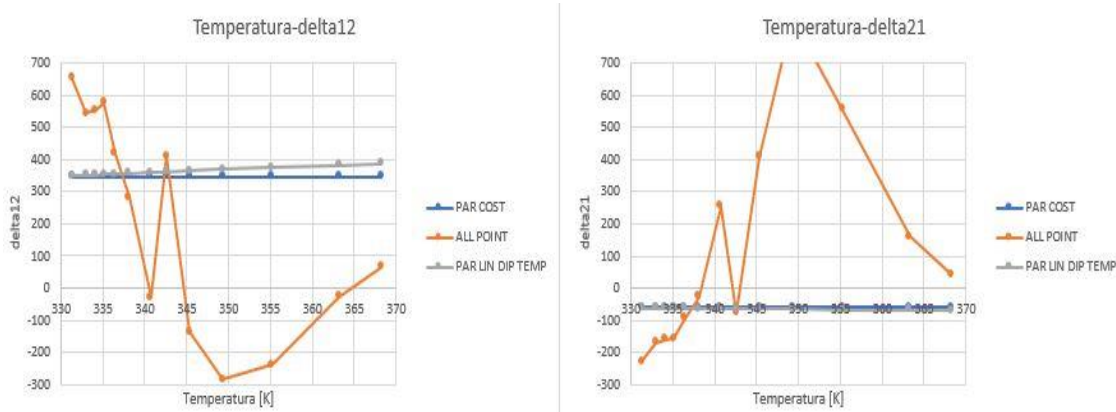


Figura 19. Parametri di interazione binaria in funzione della temperatura della miscela acqua (1) + acetone (2) per i diversi approcci utilizzati.

Tabella 20. Confronto parametri di interazione binaria per la miscela acqua (1) + acetone (2) ottenuti con l'approccio 1, 2 e 3.

APPROCCIO 1		APPROCCIO 2		APPROCCIO 3	
δ_{12}	δ_{21}	δ_{12}	δ_{21}	δ_{12}	δ_{21}
345,5551	-59,2080	653,8834301	-229,4185374	349,5396979	-62,42584213
345,5551	-59,2080	543,3420259	-170,4906434	351,3328407	-62,74517439
345,5551	-59,2080	553,0750876	-159,9366159	352,4931096	-62,95180115
345,5551	-59,2080	577,5968621	-155,5954197	353,5478996	-63,13964366
345,5551	-59,2080	417,6687353	-93,2049193	354,9191265	-63,38383892
345,5551	-59,2080	283,5797904	-26,72572972	356,7122693	-63,70317118
345,5551	-59,2080	-29,05088429	253,9605316	359,4547231	-64,1915617
345,5551	-59,2080	410,3876964	-78,72898123	361,458824	-64,54846246
345,5551	-59,2080	-136,9165205	409,2097299	364,3067568	-65,05563723
345,5551	-59,2080	-285,211705	840,253178	368,5259164	-65,80700726
345,5551	-59,2080	-239,7486436	555,3513985	374,749177	-66,91527805
345,5551	-59,2080	-26,30603755	160,0564492	383,1874964	-68,4180181
345,5551	-59,2080	66,01330098	41,91757164	388,461446	-69,35723064

Tabella 21. Confronto tra le funzioni obiettivo per la miscela acqua (1) + acetone (2) ottenute con l'approccio 1,2 e 3.

APPROCCIO 1			APPROCCIO 2			APPROCCIO 3		
OF1	OF2	OF	OF1	OF2	OF	OF1	OF2	OF
0,0968	0,1644	0,1908	1,30E-09	1,50E-08	0,00012	0,0104	0,1627	0,1933
0,0968	0,0825	0,1272	1,06E-09	6,19E-09	8,51E-05	0,0104	0,0830	0,1333
0,0968	0,0569	0,1123	3,18E-09	1,16E-08	0,0001	0,0104	0,0514	0,1163
0,0968	0,0416	0,1054	1,10E-09	6,95E-09	8,97E-05	0,0104	0,0374	0,1108
0,0968	0,0258	0,1002	1,16E-11	3,69E-11	6,96E-06	0,0104	0,0261	0,1076
0,0968	0,0192	0,0987	2,11E-11	4,08E-11	7,87E-06	0,0104	0,0068	0,1045
0,0968	0,0432	0,1061	4,51E-12	2,85E-11	5,75E-06	0,0104	0,0411	0,1121
0,0968	0,0244	0,0999	7,14E-12	1,21E-11	4,39E-06	0,0104	0,0204	0,1063
0,0968	0,0432	0,1060	2,22E-10	3,86E-10	2,46E-05	0,0104	0,0395	0,1116
0,0968	0,0626	0,1153	2,33E-11	0,5134	0,7165	0,0104	0,0617	0,1212
0,0968	0,1108	0,1472	0,0458	0,1121	0,3974	0,0104	0,1108	0,1522
0,0968	0,1576	0,1850	0,0555	0,1720	0,4770	0,0104	0,1581	0,1894
0,0968	0,1234	0,1569	0,0364	0,1363	0,4156	0,0104	0,1236	0,1618

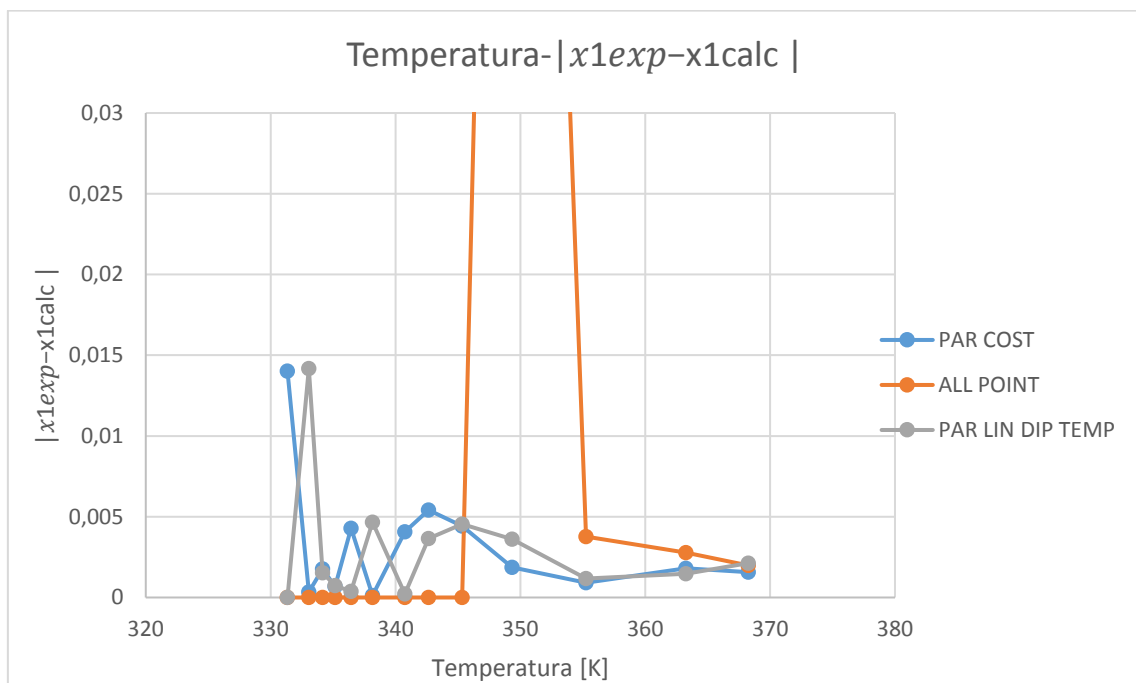


Figura 20. Confronto degli errori sulle composizioni della miscela acqua (1) + acetone (2) utilizzando i 3 diversi approcci.

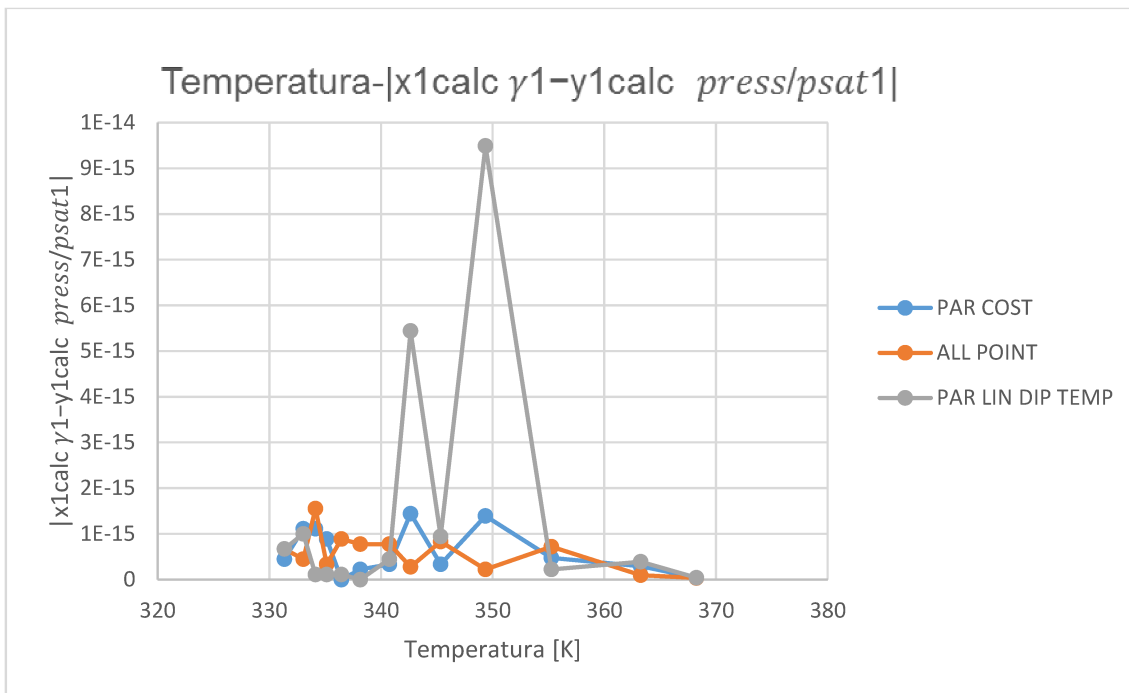


Figura 21. Confronto degli errori sulle condizioni di isofugacità della miscela acqua (1) + acetone (2) utilizzando i 3 diversi approcci.

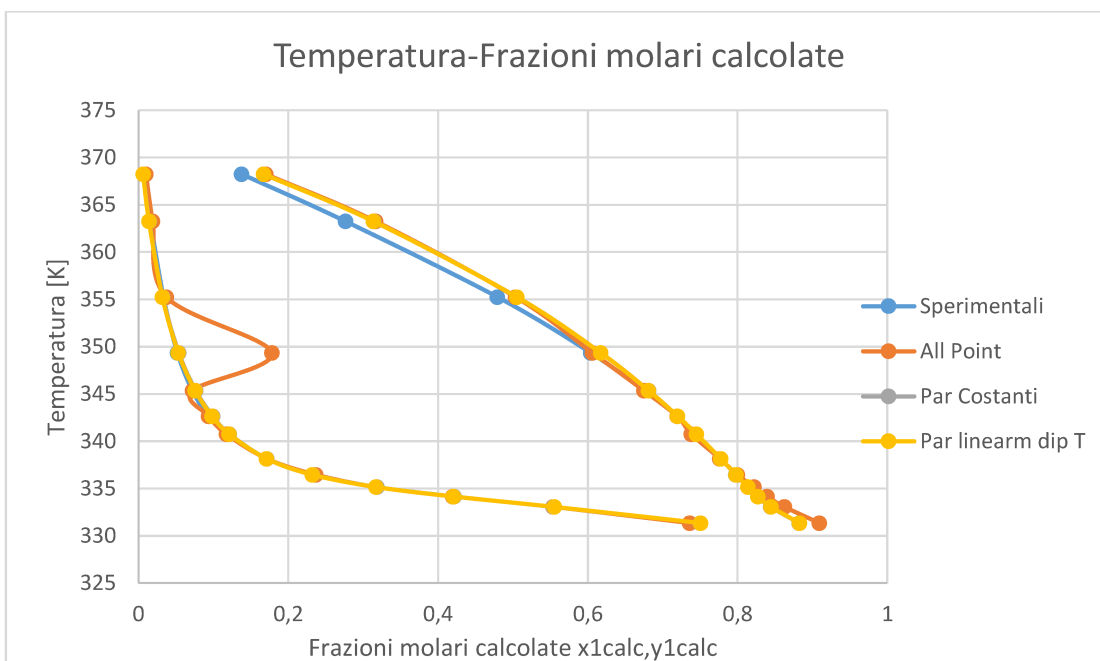


Figura 22. Confronto delle frazioni molari calcolate della miscela acqua (1) + acetone (2) tra i diversi approcci e con le frazioni molari sperimentali.

3.2 Miscela Metanolo-Cicloesano

L'algoritmo sopra descritto è stato utilizzato, oltre che per la stima dei parametri della miscela precedente, anche per stimare i parametri del modello UNIQUAC per VLE del sistema binario metanolo-cicloesano.

La miscela metanolo-cicloesano presenta un comportamento azeotropico, a differenza della miscela precedente. Questa caratteristica comporta una maggior complessità nella previsione del comportamento e nella stima dei parametri di interazione binaria termodinamicamente consistenti.

Di conseguenza, anche il codice di Mathematica risulta più complesso rispetto alla versione precedente, perché è stata introdotta una parte aggiuntiva di codice che permette di identificare l'azeotropo e di fare le giuste considerazioni.

Inoltre, per la miscela Metanolo (1) + Cicloesano (2) sono state utilizzate anche le equazioni del viriale per la descrizione della fase vapore.

I parametri strutturali del modello UNIQUAC per la miscela Metanolo (1) + Cicloesano (2) sono riportati nella Tabella 22.

Tabella 22. Parametri strutturali delle equazioni UNIQUAC.

	r_i	q_i
Metanolo	0,8585	0,9938
Cicloesano	0,7136	0,8635

I dati sperimentali per la miscela Metanolo-Cicloesano, alla pressione di 101 325 kPa, sono stati estrapolati dal materiale supplementare dell'articolo di Bollas et al. [3] e sono riportati nella Tabella 23.

Tabella 23. Equilibrio Liquido-Vapore alla pressione di 101325 kPa del sistema metanolo (1) + cicloesano (2).

T (K)	x1(metanolo)	x2(cicloesano)	y1(metanolo)	y2(cicloesano)
331,45	0,0497	0,9503	0,5318	0,4682
329,06	0,0715	0,9285	0,5746	0,4254
328,15	0,098	0,902	0,6012	0,3988
327,47	0,1641	0,8359	0,6036	0,3964
327,2	0,2639	0,7361	0,607	0,393
327,08	0,3451	0,6549	0,6049	0,3951
327,03	0,4503	0,5497	0,6005	0,3995
327,02	0,5509	0,4491	0,6007	0,3993
327,07	0,6486	0,3514	0,6018	0,3982
327,18	0,7465	0,2535	0,6026	0,3974
327,55	0,8515	0,1485	0,6154	0,3846
328,09	0,8922	0,1078	0,6355	0,3645
328,67	0,9144	0,0856	0,6569	0,3431
329,25	0,9291	0,0709	0,6775	0,3225
330,09	0,9426	0,0574	0,7031	0,2969
331,65	0,9601	0,0399	0,7514	0,2486
332,65	0,9731	0,0269	0,803	0,197

Come già affermato, la miscela acqua-acetone presenta un comportamento di equilibrio azeotropico Vapore-Liquido, con un diagramma $T-x_{exp}$ come in Figura 23.

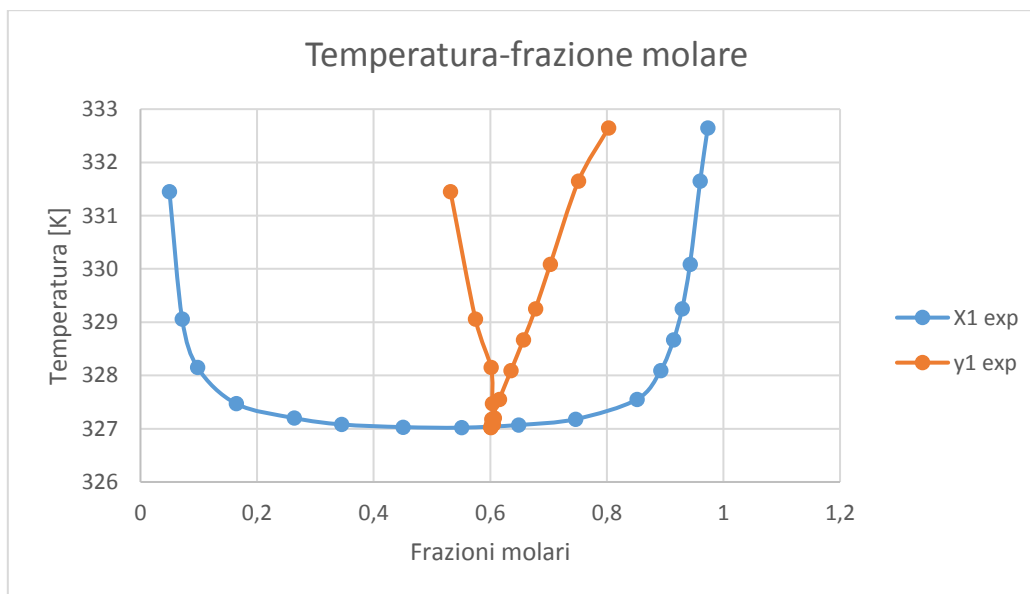


Figura 23. Diagramma $T-x_1y_1$ della miscela Metanolo (1) + Cicloesano (2).

Come già detto precedentemente, anche in questo caso, sono stati utilizzati diversi approcci. Nello studio proposto devono essere suddivise due ‘formulazioni’: la prima che considera l’equazione di stato dei gas ideali per la fase vapore e la seconda che considera l’equazione di stato del viriale per la fase vapore.

3.2.1 CASO 1: equazione del gas ideale

Gli approcci utilizzati nello studio dell’equilibrio vapore-liquido, nel seguente caso, per la determinazione di parametri termodinamicamente consistenti, sono:

- ❖ Parametri costanti;
- ❖ Approccio per singoli punti e singole temperature;
- ❖ Parametri linearmente dipendenti dalla temperatura;
- ❖ Parametri dipendenti non linearmente dalla temperatura (con formulazione derivante da Bolas et al. [3]);

1- Parametri costanti

I parametri di interazione binaria sono determinati con la minimizzazione della funzione obiettivo, come già descritto in precedenza. Essendo a parametri costanti, la funzione OF1 assume un unico valore a seconda della temperatura, mentre la funzione OF2, dipende dalle frazioni molarie sperimentali, calcolate, e iterative e quindi assumerà valori differenti a seconda di quest’ultime (Tabella 24). L’algoritmo è stato utilizzato in modo completo, compresa l’ottimizzazione attraverso ModeFrontier.

Lo studio di questa miscela è stato più complesso rispetto alla precedente, infatti, in alcuni punti, nel codice di Mathematica, nei pressi dell’azeotropo, il modello non riesce a descrivere per quelle temperature le due fasi. La problematica viene poi risolta utilizzando ModeFrontier.

I risultati ottenuti sono riportati in seguito:

- ❖ I parametri di interazione binaria sono $\{\delta_{12}, \delta_{21}\} = \{34.16357, 1588.031\}$;
- ❖ La funzione obiettivo OF1 ottimizzata risulta pari a 4,387442.

Una funzione obiettivo così elevata indica una problematica nella determinazione dei parametri di interazione binaria per il calcolo della condizione di isofugacità, e quindi una probabile inadeguatezza del modello imposto (dato che la funzione obiettivo OF1 è legata alla somma delle condizioni di isofugacità);

- ❖ Le funzioni obiettivo OF2 e OF ottimizzate assumono i valori riportati in Tabella 24. Anche i valori assunti dalle funzioni obiettivo OF2 e OF risultano essere abbastanza elevate.

Tabella 24. Funzioni obiettivo OF2 e OF del sistema metanolo (1) + cicloesano (2) per l'approccio 1-caso 1.

T (K)	OF2	OF
331,45	0,44	4,4094
329,06	0,283	4,3965
328,15	0,3562	4,4018
327,47	0,7352	4,4486
327,2	0,9964	4,4991
327,08	0,7460	4,4504
327,03	0,7541	4,4517
327,02	0,4838	4,4140
327,07	0,7463	4,4504
327,18	0,9130	4,4814
327,55	0,4467	4,4101
328,09	0,3613	4,4022
328,67	0,4872	4,4144
329,25	0,4728	4,4128
330,09	0,4593	4,4114
331,65	0,5434	4,4209
332,65	0,2004	4,3920

- ❖ Gli errori totali relativi alla OF2 risultano essere 9.42568;
- ❖ Gli errori totali finali risultano essere pari a 3.7166;

Anche i valori degli errori totali risultano essere elevati rispetto a quelli che generalmente si trovano nelle simulazioni (basti solo confrontarli con i valori ottenuti con la precedente miscela)

- ❖ Le frazioni molari di equilibrio calcolate [$x_{1,calc}$, $x_{2,calc}$, $y_{1,calc}$, $y_{2,calc}$] sono riportate in Tabella 25 e confrontate graficamente con le frazioni molari sperimentali nella Figura 24.

Tabella 25. Frazioni molari sperimentali e frazioni molari calcolate all'equilibrio della miscela Metanolo (1) + Cicloesano (2) (approccio 1-caso 1).

T (K)	$x_{1,exp}$	$x_{2,exp}$	$y_{1,exp}$	$y_{2,exp}$	$x_{1,calc}$	$x_{2,calc}$	$y_{1,calc}$	$y_{2,calc}$
331,45	0,0497	0,9503	0,5318	0,4682	0,0282	0,9717	0,5255	0,474
329,06	0,0715	0,9285	0,5746	0,4254	0,0498	0,9502	0,5665	0,4334
328,15	0,098	0,902	0,6012	0,3988	0,0717	0,9282	0,5820	0,4179
327,47	0,1641	0,8359	0,6036	0,3964	0,1169	0,8831	0,5939	0,4060
327,2	0,2639	0,7361	0,607	0,393	0,1742	0,8257	0,5991	0,4008
327,08	0,3451	0,6549	0,6049	0,3951	0,2516	0,7483	0,6018	0,3981
327,03	0,4503	0,5497	0,6005	0,3995	0,3671	0,6328	0,6033	0,3966
327,02	0,5509	0,4491	0,6007	0,3993	0,5046	0,4953	0,6038	0,3961
327,07	0,6486	0,3514	0,6018	0,3982	0,7912	0,2087	0,6074	0,3925
327,18	0,7465	0,2535	0,6026	0,3974	0,8390	0,1609	0,6126	0,3873
327,55	0,8515	0,1485	0,6154	0,3846	0,8901	0,1098	0,6270	0,3729
328,09	0,8922	0,1078	0,6355	0,3645	0,9194	0,0805	0,6461	0,3538
328,67	0,9144	0,0856	0,6569	0,3431	0,9367	0,0632	0,6659	0,3340
329,25	0,9291	0,0709	0,6775	0,3225	0,9483	0,0516	0,6856	0,3143
330,09	0,9426	0,0574	0,7031	0,2969	0,9601	0,0398	0,7141	0,2858
331,65	0,9601	0,0399	0,7514	0,2486	0,9744	0,0255	0,7680	0,2319
332,65	0,9731	0,0269	0,803	0,197	0,9808	0,0191	0,8037	0,1962

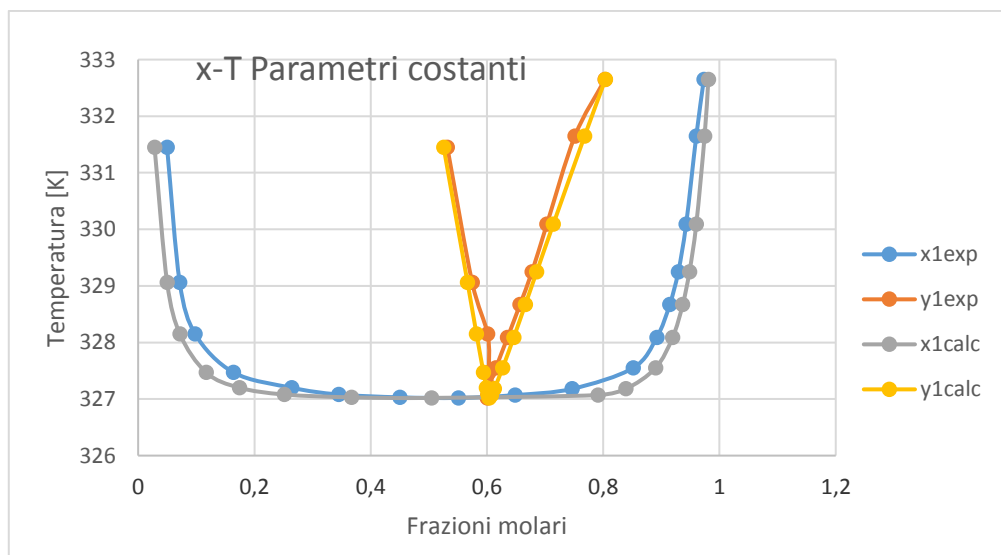


Figura 24. Frazioni molari sperimentali e Frazioni molari all'equilibrio della miscela metanolo (1) + cicloesano (2) (approccio 1-caso 1).

- ❖ La Tabella 26 riporta gli errori medi nelle frazioni molari e gli errori medi delle condizioni di isofugacità. Gli errori medi delle frazioni molari risultano essere leggermente alti (ordine di $10^{-2}/10^{-3}$), mentre gli errori relativi alle condizioni di isofugacità sono abbastanza bassi (ordine di 10^{-16}), quindi precisi.
- ❖ In Figura 25 e 26 troviamo l'andamento degli errori delle frazioni molari in funzione della temperatura e l'andamento degli errori relativi alle condizioni di isofugacità in funzione della temperatura.

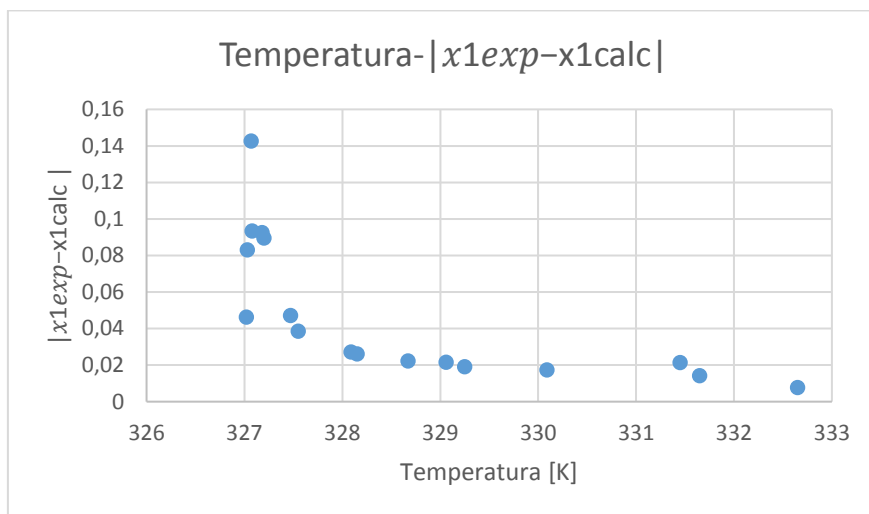


Figura 25. Andamento dell'errore medio delle frazioni molari con la temperatura della miscela metanolo (1) + cicloesano (2) (approccio 1-caso 1).

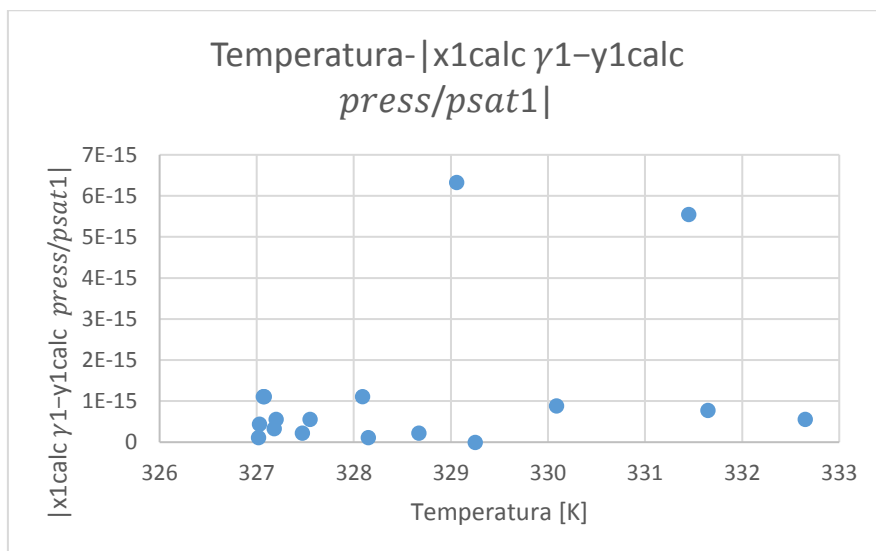


Figura 26. Andamento dell'errore medio relativo alle condizioni di isofugacità della miscela metanolo (1) + cicloesano (2) (approccio 1-caso 1).

Come si può osservare, in generale, i risultati ottenuti sono peggiori rispetto alla miscela precedente, ma nel complesso l'errore non è elevato e il risultato è buono.

I risultati ottenuti con Mathematica non restituivano sei valori di poco precedenti all'azeotropo ($T_{az}=327,394$ K) per problematiche legate, probabilmente, al modello che in corrispondenza di quelle temperature non riesce a descrivere le due fasi; in particolare il problema si concentrava in sei punti con temperatura da 327,02 K a 327,2 K. Aver voluto valutare ugualmente questi punti con l'algoritmo di ModeFrontier ha comportato un aumento dell'errore totale. Confrontando la situazione precedentemente descritta con quella ottenuta senza ottimizzazione, si può osservare quanto descritto. In particolare:

- La funzione obiettivo OF1 ottenuta con il codice di Mathematica è pari a $OF1=0,579854$ (mentre quella con l'algoritmo di ottimizzazione è $OF1=4,387442$);
- Le funzioni obiettivo OF2 e OF ottenute con il codice di Mathematica sono riportate nella Tabella 27. Come si può notare i valori dell'OF2 in cui è stato possibile effettuare il calcolo sono inferiori a quelli ottenuti con ModeFrontier, ma ci sono sei punti di cui non si effettua il calcolo;

Tabella 27. Valori delle funzioni obiettivo calcolati con Mathematica del sistema Metanolo (1) + Cicloesano (2) per l'approccio 1-caso 1.

T (K)	OF2	OF
331,45	0,06801	0,8049
329,06	0,01935	0,77408
328,15	0,13576	0,84594
327,47	1,00634	1,25944
327,2	Nan	Nan
327,08	Nan	Nan
327,03	Nan	Nan
327,02	Nan	Nan
327,07	Nan	Nan
327,18	Nan	Nan
327,55	0,25589	0,91419
328,09	0,04458	0,79021
328,67	0,0107	0,76848
329,25	0,02514	0,77781
330,09	0,0549	0,79672
331,65	0,08929	0,81802
332,65	0,02271	0,77625

Tabella 26. Errori medi nelle frazioni molari e errori medi nelle condizioni di isofugacità della miscela Metanolo (1) + Cicloesano (2) (approccio 1-caso 1).

T (K)	$ x_{1exp} - x_{1,calc} $	$ y_{1exp} - y_{1,calc} $	$\left x_{1,calc} \gamma_1 - y_{1,calc} \frac{press}{psat1} \right $	$\left x_{2,calc} \gamma_2 - y_{2,calc} \frac{press}{psat2} \right $
331,45	0,0214	0,0063	5,55E-15	3,22E-15
329,06	0,0217	0,0080	6,32E-15	1,66E-15
328,15	0,0262	0,0191	1,11E-16	3,10E-15
327,47	0,0472	0,0096	2,22E-16	1,44E-15
327,2	0,0897	0,0078	5,55E-16	2,22E-16
327,08	0,0934	0,0030	1,11E-15	1,22E-15
327,03	0,0832	0,0028	4,44E-16	1,66E-15
327,02	0,0462	0,0031	1,11E-16	1,11E-16
327,07	0,1426	0,0057	1,11E-15	5,21E-15
327,18	0,0925	0,0100	3,33E-16	3,33E-16
327,55	0,0386	0,0116	5,55E-16	2,22E-15
328,09	0,0272	0,0106	1,11E-15	2,22E-16
328,67	0,0223	0,0091	2,22E-16	6,66E-16
329,25	0,0192	0,0081	0	1,11E-16
330,09	0,0175	0,0110	8,88E-16	3,44E-15
331,65	0,0143	0,0167	7,77E-16	1,83E-15
332,65	0,0077	0,0007	5,55E-16	1,29E-14

2- Per singoli punti

Come già descritto, i parametri di interazione binaria sono calcolati per ogni singola temperatura, di conseguenza avremo valori diversi dei parametri e anche delle funzioni obiettivo, come mostrato in Tabella 28. Inoltre, in questo approccio non è stato utilizzato l'algoritmo di ottimizzazione di ModeFrontier. I valori dei parametri di interazione binaria sono piuttosto variabili e le funzioni obiettivo sono di molti ordini di grandezza inferiori rispetto ai risultati ottenuti con l'approccio 1; questo implica una maggior precisione rispetto al caso precedente. Inoltre, il calcolo avviene per ogni punto senza problematiche sulle condizioni di isofugacità o sul rispetto dei controlli imposti. I valori delle frazioni molari di equilibrio ottenute sono riportate nella Tabella 29 e sono confrontate con le frazioni molari sperimentali nella Figura 27. La Tabella 30 riporta gli errori medi nelle frazioni molari e gli errori medi delle condizioni di isofugacità che risultano essere bassi. Gli errori medi nelle frazioni molari sono molto variabili con ordini di grandezza che variano da 10^{-4} a 10^{-12} ; in particolare gli errori più bassi si trovano in corrispondenza dell'azeotropo. Gli errori medi delle condizioni di isofugacità mantengono lo stesso ordine di grandezza visto finora, ovvero 10^{-16} .

Tabella 28. Parametri di interazione binaria calcolati del sistema metanolo (1) + cicloesano (2) e valori della funzione obiettivo per l'approccio 2-caso 1.

T (K)	δ_{12}	δ_{21}	τ_{12}	τ_{21}	OF1	OF2	OF
331,45	1069,98	899,908	0,03963	0,0662	0,0138	0,0314	0,2129
329,06	543,07	920,997	0,19198	0,06088	0,0184	0,0411	0,2440
328,15	253,018	1011,9	0,46253	0,04579	2,5E-11	6,1E-11	9,3E-06
327,47	46,3215	1380,32	0,8681	0,01477	5,1E-10	4,3E-09	6,9E-05
327,2	38,113	1443,49	0,89005	0,01214	7,6E-10	1,8E-08	0,0001
327,08	34,9815	1535,26	0,89857	0,00915	6,4E-10	7,5E-08	0,0002
327,03	31,2141	1674,44	0,90897	0,00598	8,8E-10	1,9E-07	0,0004
327,02	31,1907	1681,78	0,90903	0,00584	1,4E-09	3,1E-06	0,0017
327,07	30,3756	1658,37	0,91131	0,00628	9,2E-10	5,9E-07	0,0007
327,18	25,1693	1794,09	0,92596	0,00415	7,3E-10	5,2E-08	0,0002
327,55	20,9739	5354,42	0,93797	8E-08	0,0031	0,0369	0,2002
328,09	19,9644	5070,15	0,94096	1,9E-07	0,0029	0,0213	0,1560
328,67	18,1042	4018,93	0,94641	4,9E-06	0,00089	0,0051	0,0777
329,25	17,4183	2184,34	0,94847	0,00131	2,7E-13	2,7E-13	7,4E-07
330,09	15,3255	2169,41	0,95463	0,0014	0,0036	0,0172	0,1441
331,65	15,8297	1558,13	0,95339	0,00911	0,0111	0,0501	0,2474
332,65	125,641	450,478	0,68544	0,25815	1,8E-10	4,9E-10	2,6E-05

Tabella 29. Frazioni molari sperimentali e Frazioni molari all'equilibrio della miscela metanolo (1) + cicloesano (2) (approccio 2-caso 1).

T (K)	$x_{1,exp}$	$x_{2,exp}$	$y_{1,exp}$	$y_{2,exp}$	$x_{1,calc}$	$x_{2,calc}$	$y_{1,calc}$	$y_{2,calc}$
331,45	0,0497	0,9503	0,5318	0,4682	0,0505	0,9494	0,5388	0,4611
329,06	0,0715	0,9285	0,5746	0,4254	0,0730	0,9269	0,5832	0,4167
328,15	0,098	0,902	0,6012	0,3988	0,098	0,902	0,6012	0,3988
327,47	0,1641	0,8359	0,6036	0,3964	0,1641	0,8359	0,6036	0,3964
327,2	0,2639	0,7361	0,607	0,393	0,2639	0,7361	0,607	0,393
327,08	0,3451	0,6549	0,6049	0,3951	0,3451	0,6549	0,6049	0,3951
327,03	0,4503	0,5497	0,6005	0,3995	0,4503	0,5497	0,6005	0,3995
327,02	0,5509	0,4491	0,6007	0,3993	0,5509	0,4491	0,6007	0,3993
327,07	0,6486	0,3514	0,6018	0,3982	0,6486	0,3514	0,6018	0,3982
327,18	0,7465	0,2535	0,6026	0,3974	0,7465	0,2535	0,6026	0,3974
327,55	0,8515	0,1485	0,6154	0,3846	0,8578	0,1421	0,6182	0,3817
328,09	0,8922	0,1078	0,6355	0,3645	0,8950	0,1049	0,6380	0,3619
328,67	0,9144	0,0856	0,6569	0,3431	0,9149	0,0850	0,6576	0,3423
329,25	0,9291	0,0709	0,6775	0,3225	0,9291	0,0709	0,6775	0,3225
330,09	0,9426	0,0574	0,7031	0,2969	0,9438	0,0562	0,7061	0,2938
331,65	0,9601	0,0399	0,7514	0,2486	0,9627	0,0373	0,7613	0,2386
332,65	0,9731	0,0269	0,803	0,197	0,9731	0,0269	0,803	0,197

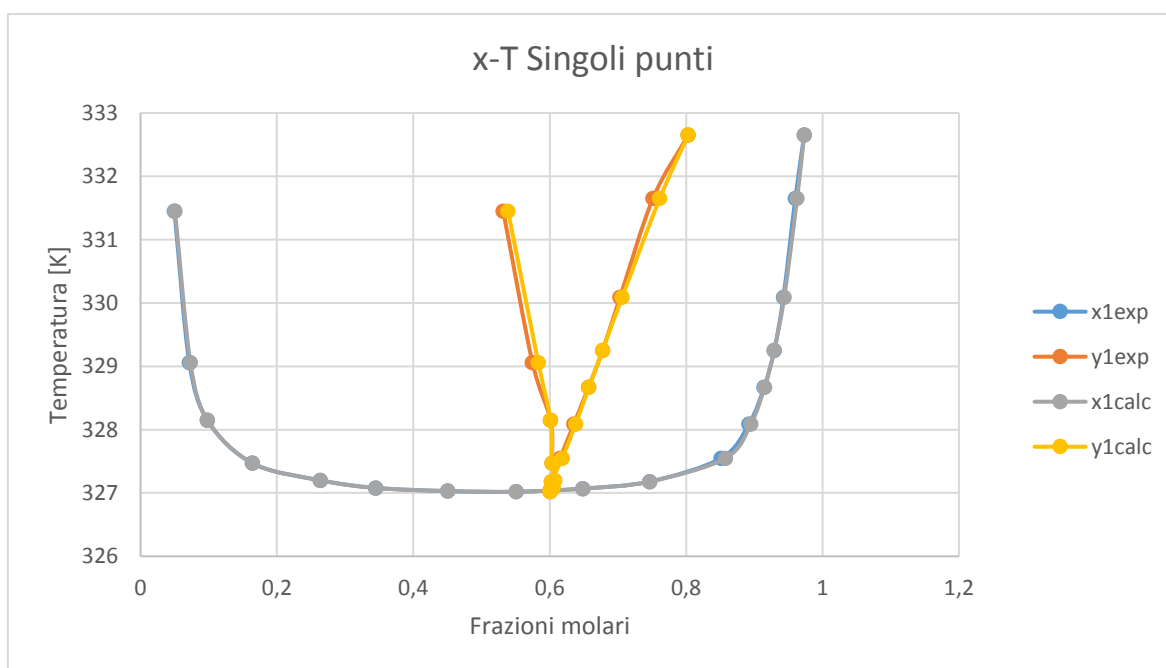


Figura 27. Frazioni molari sperimentali e frazioni molari calcolate all'equilibrio della miscela metanolo (1) + cicloesano (2) (approccio 2-caso 1).

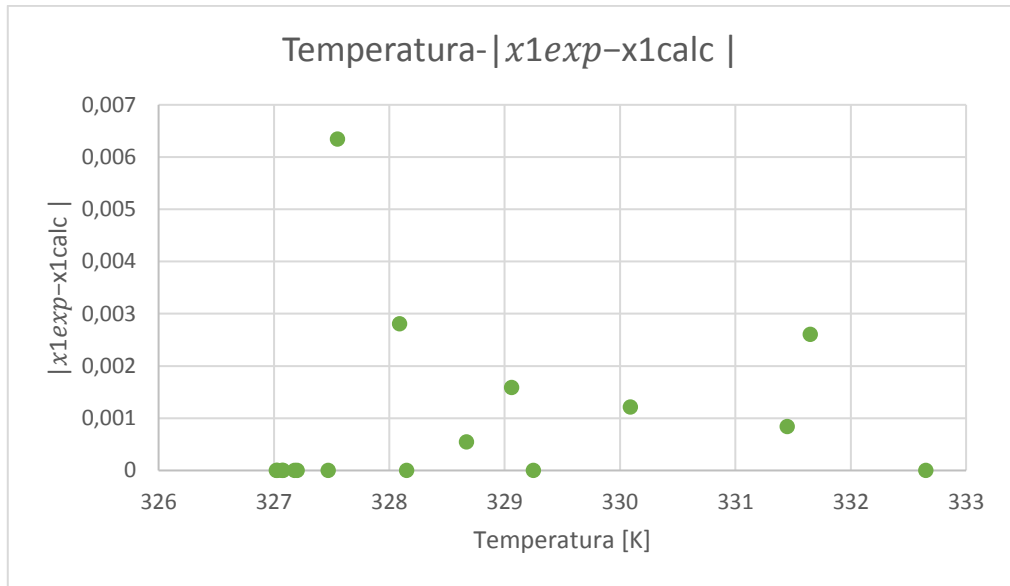


Figura 28. Andamento dell'errore medio delle frazioni molari con la temperatura della miscela metanolo (1) + cicloesano (2) (approccio 2-caso 1).

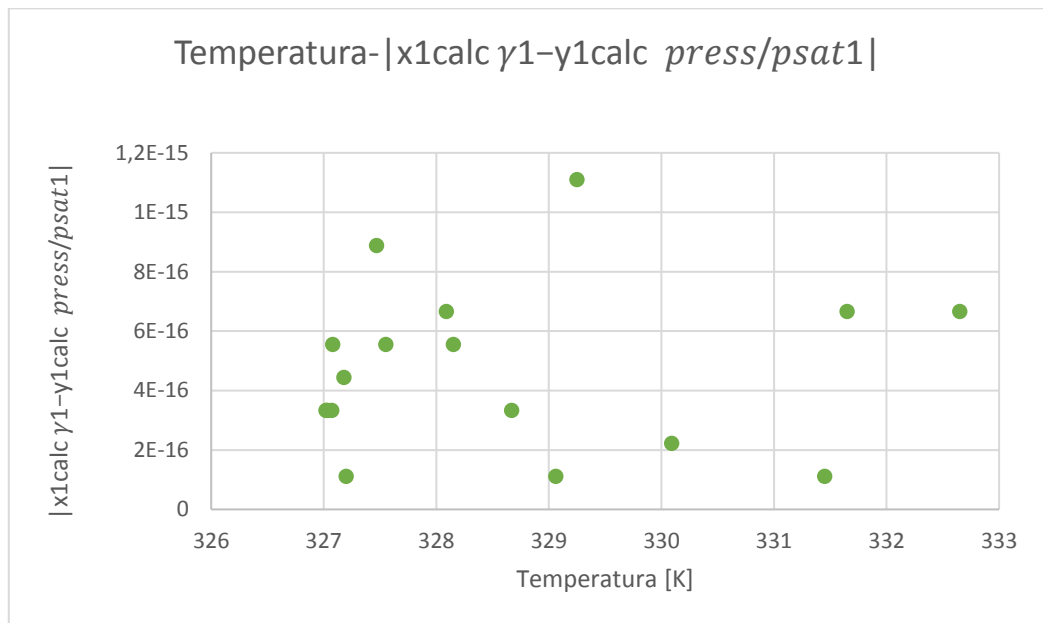


Figura 29. Andamento dell'errore medio delle condizioni di isofugacità con la temperatura della miscela metanolo (1) + cicloesano (2) (approccio 2-caso 1).

Tabella 30. Errori medi nelle frazioni molari e errori medi nelle condizioni di isofugacità della miscela metanolo (1) + cicloesano (2) (approccio 2-caso 1).

T (K)	$ x_{1exp} - x_{1,calc} $	$ y_{1exp} - y_{1,calc} $	$\left x_{1,calc} \gamma_1 - y_{1,calc} \frac{press}{psat1} \right $	$\left x_{2,calc} \gamma_2 - y_{2,calc} \frac{press}{psat2} \right $
331,45	0,0008	0,0070	1,11E-16	5,55E-16
329,06	0,0015	0,0086	1,11E-16	2,77E-15
328,15	3,7E-12	1,2E-11	5,55E-16	3,99E-15
327,47	9,7E-10	1,1E-10	8,88E-16	1,99E-15
327,2	4,2E-09	3,5E-10	1,11E-16	1,11E-16
327,08	1,9E-08	4,9E-11	5,55E-16	5,55E-16
327,03	4,7E-08	3,4E-11	3,33E-16	7,77E-16
327,02	7,6E-07	3,3E-09	3,33E-16	9,99E-16
327,07	1,5E-07	1,6E-09	3,33E-16	1,11E-16
327,18	1,2E-08	9,7E-10	4,44E-16	1,77E-15
327,55	0,0063	0,0029	5,55E-16	4,55E-15
328,09	0,0028	0,0025	6,66E-16	2,22E-15
328,67	0,0005	0,0007	3,33E-16	8,88E-16
329,25	3,1E-14	3,7E-14	1,11E-15	4,77E-15
330,09	0,0012	0,0031	2,22E-16	1,11E-15
331,65	0,0026	0,0099	6,66E-16	1,60E-15
332,65	4,7E-11	7,4E-11	6,66E-16	1,72E-15

3- Parametri linearmente dipendenti dalla temperatura

Nell'approccio con parametri linearmente dipendenti dalla temperatura i parametri di interazione binaria sono descritti da una relazione dove sono presenti dei coefficienti (d_{120} e d_{121} per δ_{12} ; d_{210} e d_{211} per δ_{21}) con dipendenza lineare con la temperatura. In questo approccio è stato utilizzato l'algoritmo di ottimizzazione ModeFrontier e i risultati sono proposti in seguito. Come per i parametri costanti, in alcuni punti nel codice di Mathematica, nei pressi dell'azeotropo, il modello non riesce a descrivere per quelle temperature le due fasi, per cui non restituisce alcuni valori. La problematica viene poi risolta utilizzando ModeFrontier.

- ❖ I parametri di interazione binaria sono riportati in Tabella 31, mentre i coefficienti che definiscono i parametri di interazione sono riportati in seguito:

$$\begin{cases} \delta_{12} = 5.39374 + 0.110733 * t \\ \delta_{21} = 1.70375 + 4.38383 * t \end{cases}$$

Dove: $[d_{120}, d_{121}, d_{210}, d_{211}] = [5.39374, 0.110733, 1.70375, 4.38383]$ sono i coefficienti e t è la temperatura.

Tabella 31. Parametri di interazione binaria miscela metanolo (1) + cicloesano (2) approccio 3-caso 1.

T (K)	δ_{12}	δ_{21}
331,45	42,0963	1454,72
329,06	41,8316	1444,25
328,15	41,7309	1440,26
327,47	41,6556	1437,28
327,2	41,6257	1436,09
327,08	41,6124	1435,57
327,03	41,6069	1435,35
327,02	41,6058	1435,3
327,07	41,6113	1435,52
327,18	41,6235	1436,01
327,55	41,6644	1437,63
328,09	41,7242	1439,99
328,67	41,7885	1442,54
329,25	41,8527	1445,08
330,09	41,9457	1448,76
331,65	42,1184	1455,6
332,65	42,2292	1459,98

- ❖ La funzione obiettivo OF1 è pari a 5.03656.

Anche in questo caso, una funzione obiettivo così elevata indica una problematica nella determinazione dei parametri di interazione binaria per il calcolo della condizione di isofugacità, e quindi una probabile inadeguatezza del modello imposto;

- ❖ Le funzioni obiettivo OF2 e OF assumono i valori riportati in Tabella 32. Anche i valori assunti dalle funzioni obiettivo OF2 e OF sono abbastanza elevati.

Tabella 32. Funzioni obiettivo OF2 e OF del sistema metanolo (1) + cicloesano (2) per l'approccio 3-caso 1.

T (K)	OF2	OF
331,45	0,3702	5,0501
329,06	0,4482	5,0564
328,15	0,3814	5,0509
327,47	0,6914	5,0838
327,2	0,5017	5,0615
327,08	0,5080	5,0621
327,03	0,9858	5,1321
327,02	1,0287	5,1405
327,07	1,0606	5,1470
327,18	0,5949	5,0715
327,55	0,5801	5,0698
328,09	0,2097	5,0409
328,67	0,3318	5,0474
329,25	0,6611	5,0797
330,09	0,4536	5,0569
331,65	0,4124	5,0534
332,65	0,6667	5,0805

- ❖ Gli errori totali relativi alla OF2 risultano essere pari a 9.88714;
- ❖ Gli errori totali finali risultano pari a 3.86312;

Anche questi ultimi due errori totali sono elevati.

- ❖ Le frazioni molari di equilibrio $[x_{1,calc}, x_{2,calc}, y_{1,calc}, y_{2,calc}]$ sono riportate in Tabella 33 e confrontate graficamente con le frazioni molari sperimentali nella Figura 30.

Tabella 33. Frazioni molari sperimentali e Frazioni molari all'equilibrio della miscela metanolo (1) + cicloesano (2) (approccio 3-caso 1).

T (K)	$x_{1,exp}$	$x_{2,exp}$	$y_{1,exp}$	$y_{2,exp}$	$x_{1,calc}$	$x_{2,calc}$	$y_{1,calc}$	$y_{2,calc}$
331,45	0,0497	0,9503	0,5318	0,4682	0,0399	0,9601	0,5292	0,4707
329,06	0,0715	0,9285	0,5746	0,4254	0,0706	0,9293	0,5716	0,4284
328,15	0,098	0,902	0,6012	0,3988	0,0998	0,9001	0,5878	0,4121
327,47	0,1641	0,8359	0,6036	0,3964	0,1531	0,8468	0,6006	0,3994
327,2	0,2639	0,7361	0,607	0,393	0,2098	0,7901	0,6062	0,3937
327,08	0,3451	0,6549	0,6049	0,3951	0,2700	0,7299	0,6091	0,3908
327,03	0,4503	0,5497	0,6005	0,3995	0,3272	0,6727	0,6105	0,3894
327,02	0,5509	0,4491	0,6007	0,3993	0,3478	0,6521	0,6109	0,3891
327,07	0,6486	0,3514	0,6018	0,3982	0,4040	0,5959	0,6132	0,3867
327,18	0,7465	0,2535	0,6026	0,3974	0,4692	0,5307	0,6177	0,3822
327,55	0,8515	0,1485	0,6154	0,3846	0,5068	0,4931	0,6312	0,3687
328,09	0,8922	0,1078	0,6355	0,3645	0,5304	0,4695	0,6497	0,3503
328,67	0,9144	0,0856	0,6569	0,3431	0,5448	0,4551	0,6691	0,3309
329,25	0,9291	0,0709	0,6775	0,3225	0,5547	0,4452	0,6883	0,3116
330,09	0,9426	0,0574	0,7031	0,2969	0,5649	0,4350	0,7165	0,2835
331,65	0,9601	0,0399	0,7514	0,2486	0,5774	0,4226	0,7698	0,2301
332,65	0,9731	0,0269	0,803	0,197	0,5830	0,4169	0,8052	0,1948

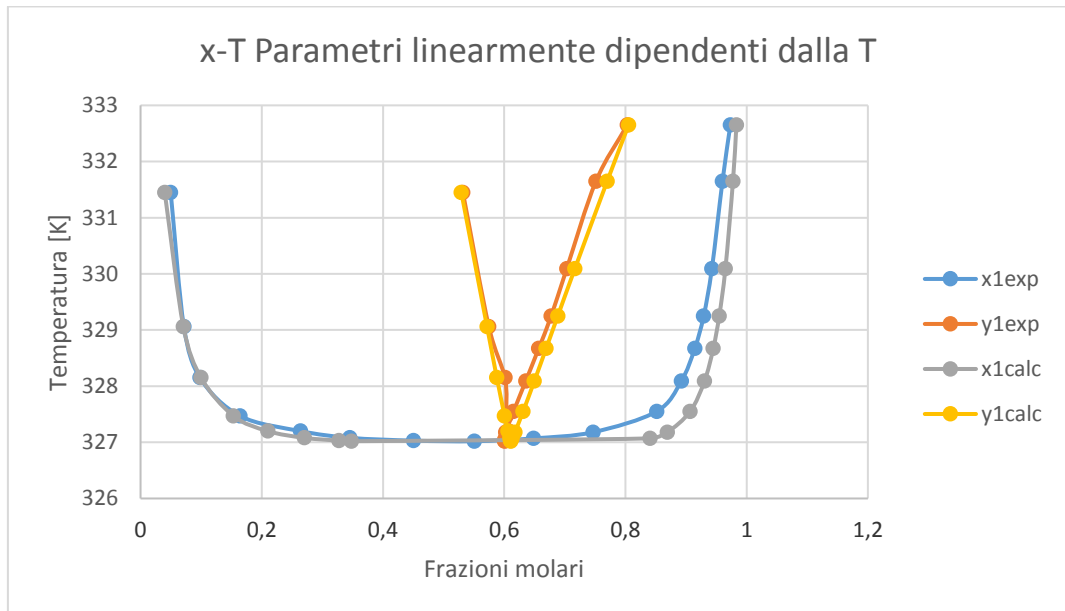


Figura 30. Frazioni molari sperimentali e frazioni molari calcolate all'equilibrio della miscela metanolo (1) + cicloesano (2) (approccio 3-caso 1).

- ❖ La Tabella 34 riporta gli errori medi nelle frazioni molari e le condizioni di isofugacità. Gli errori medi delle frazioni molari risultano essere leggermente alti (ordine di $10^{-2}/10^{-3}$), mentre gli errori relativi alle condizioni di isofugacità sono abbastanza bassi (ordine di 10^{-16}).
- ❖ In Figura 32 e 32 troviamo l'andamento degli errori delle frazioni molari in funzione della temperatura e l'andamento degli errori relativi alle condizioni di isofugacità.

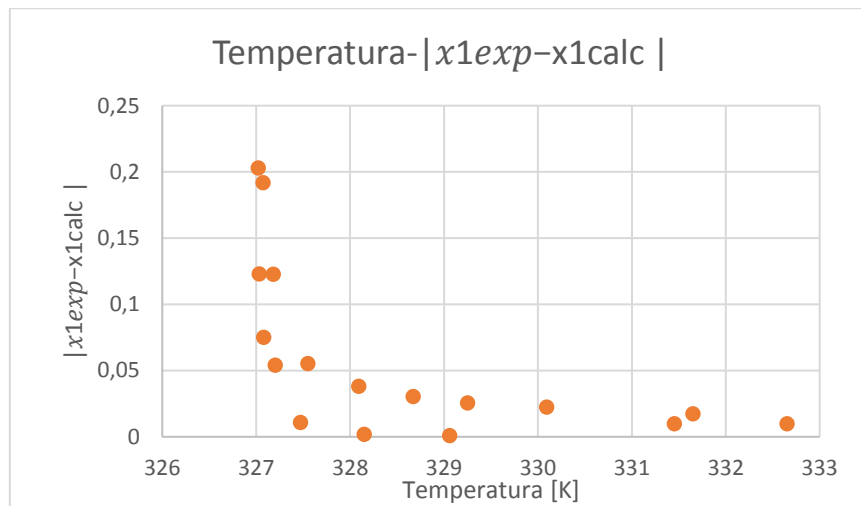


Figura 31. Andamento dell'errore medio delle frazioni molari con la temperatura della miscela metanolo (1) + cicloesano (2) (approccio 3-caso 1).

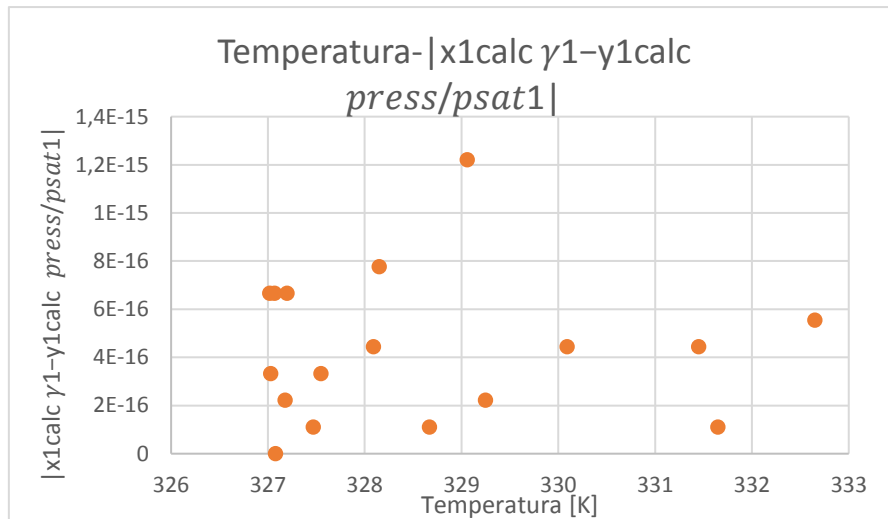


Figura 32. Andamento dell'errore medio delle condizioni di isofugacità con la temperatura della miscela metanolo (1) + cicloesano (2) (approccio 3-caso 1).

Come si può osservare i risultati ottenuti, in modo del tutto analogo all'approccio con parametri costanti, sono abbastanza accurati e gli errori complessivamente non risultano

essere elevati. I risultati ottenuti con Mathematica non restituivano una serie di valori di poco precedenti all'azeotropo ($T_{az}=327,37$ K da calcolo) a causa delle condizioni di isofugacità non rispettate per problematiche probabilmente legate al modello che in corrispondenza di quelle temperature non riesce a descrivere le due fasi; in particolare il problema si concentrava in sei punti con temperatura da 327,02 K a 327,2 K (precisamente gli stessi dei parametri costante). Aver voluto valutare ugualmente questi punti con l'algoritmo di ModeFrontier ha comportato un aumento dell'errore totale. Confrontando la situazione precedentemente descritta con quella ottenuta senza ottimizzazione, si può osservare quanto descritto. In particolare:

- La funzione obiettivo OF1 ottenuta con il codice di Mathematica è pari a $OF1=0.603783$ (mentre quella con l'algoritmo di ottimizzazione è $OF1=5.036564$);
- Le funzioni obiettivo OF2 e OF ottenute con il codice di Mathematica sono riportate nella Tabella 35. Come si può notare i valori dell'OF2 in cui è stato possibile effettuare il calcolo sono inferiori a quelli ottenuti con ModeFrontier, ma ci sono sei punti di cui non si effettua il calcolo.

Tabella 35. Valori delle funzioni obiettivo calcolati con Mathematica del sistema Metanolo (1) + Cicloesano (2) per l'approccio 3-caso 1.

T (K)	OF2	OF
331,45	0,07754	0,82542
329,06	0,03523	0,79938
328,15	0,10951	0,84457
327,47	0,65262	1,12089
327,2	Nan	Nan
327,08	Nan	Nan
327,03	Nan	Nan
327,02	Nan	Nan
327,07	Nan	Nan
327,18	Nan	Nan
327,55	0,1876	0,88959
328,09	0,03415	0,79871
328,67	0,01925	0,78932
329,25	0,03101	0,79674
330,09	0,05884	0,81402
331,65	0,09151	0,83385
332,65	0,02308	0,79174

Tabella 34. Errori medi delle frazioni molari e errori medi delle condizioni di isofugacità per la miscela metanolo (1) + cicloesano (2) (approccio 3-caso 1).

T (K)	$ x_{1exp} - x_{1,calc} $	$ y_{1exp} - y_{1,calc} $	$\left x_{1,calc}\gamma_1 - y_{1,calc} \frac{press}{psat1} \right $	$\left x_{2,calc}\gamma_2 - y_{2,calc} \frac{press}{psat2} \right $
331,45	0,0098	0,0025	4,44E-16	0
329,06	0,0008	0,0029	1,22E-15	3,33E-15
328,15	0,0018	0,0133	7,77E-16	3,99E-15
327,47	0,0109	0,0030	1,11E-16	8,88E-16
327,2	0,0540	0,0007	6,66E-16	1,11E-16
327,08	0,0750	0,0042	0	5,55E-16
327,03	0,1230	0,0101	3,33E-16	8,88E-16
327,02	0,2030	0,0102	6,66E-16	2,44E-15
327,07	0,1918	0,0114	6,66E-16	4,32E-15
327,18	0,1227	0,0151	2,22E-16	2,99E-15
327,55	0,0553	0,0158	3,33E-16	2,22E-16
328,09	0,0382	0,0142	4,44E-16	1,44E-15
328,67	0,0305	0,0122	1,11E-16	1,11E-16
329,25	0,0256	0,01089	2,22E-16	2,77E-15
330,09	0,02232	0,0134	4,44E-16	1,87E-14
331,65	0,0173	0,0185	1,11E-16	4,44E-16
332,65	0,00996	0,0022	5,55E-16	2,27E-15

4- Parametri dipendenti non linearmente dalla temperatura

In questo approccio è stata utilizzata una formula suggerita da Bollas et.al [3].

La formula presenta sei coefficienti (A_{12} , A_{21} , B_{12} , B_{21} , C_{12} , C_{21}) ed è la seguente:

$$\tau_{12} = A_{12} + B_{12} \left[\left(\frac{T_{ref}}{T} \right) - 1 \right] + C_{12} \left[\left(\frac{T}{T_{ref}} \right) - 1 \right]$$
$$\tau_{21} = A_{21} + B_{21} \left[\left(\frac{T_{ref}}{T} \right) - 1 \right] + C_{21} \left[\left(\frac{T}{T_{ref}} \right) - 1 \right]$$

La temperatura di riferimento T_{ref} è stata scelta a 25°C ($T_{ref} = 298,15 K$).

Per il resto il codice è strutturato in maniera simile all'approccio con parametri linearmente dipendenti dalla temperatura. In questo approccio non è stato utilizzato l'algoritmo di ottimizzazione di ModeFrontier.

Il valore dei coefficienti dei parametri sono riportati in Tabella 36 mentre i valori assunti dai parametri calcolati e le funzioni obiettivo sono mostrati in Tabella 37. I valori delle funzioni obiettivo rimangono ancora abbastanza elevati, ma comunque migliori di altri approcci, e ci sono due punti in cui il modello non riesce a descrivere le due fasi (come negli approcci precedenti i punti che causano problematiche sono sempre quelli vicino l'azeotropo). I valori delle frazioni molari di equilibrio ottenute sono riportate nella Tabella 38 e sono confrontate con le frazioni molari sperimentali nella Figura 33.

La Tabella 39 riporta gli errori medi nelle frazioni molari e gli errori medi delle condizioni di isofugacità, che non risultano essere elevati ma in linea con quelli ottenuti finora (rispettivamente dell'ordine di $10^{-2}/10^{-3}$ e di 10^{-16}).

E' stata realizzata anche una prova con una formula modificata di Bollas ottenendo risultati simili, ma peggiori, a questi appena proposti

Tabella 36. Coefficienti dei parametri per il sistema metanolo (1) + cicloesano (2) (approccio 4-caso 1)

A12	A21	B12	B21	C12	C21
0,666588	-0,05064	-1,66931	-1,54559	1,00127	-0,82219

Tabella 37. Parametri calcolati del sistema metanolo (1) + cicloesano (2) e valori della funzione obiettivo per l'approccio 4-caso 1.

T (K)	τ_{12}	τ_{21}	OF1	OF2	OF
331,45	0,94613	0,01281	0,2447	0,0033	0,4981
329,06	0,9272	0,0093	0,2447	0,0433	0,5367
328,15	0,91995	0,00793	0,2447	0,1287	0,6112
327,47	0,91451	0,00689	0,2447	0,1850	0,6555
327,2	0,91235	0,00647	0,2447	0,2802	0,7245
327,08	0,91139	0,00629	0,2447	0,2763	0,7219
327,03	0,91099	0,00621	0,2447	Nan	Nan
327,02	0,91091	0,00619	0,2447	Nan	Nan
327,07	0,91131	0,00627	0,2447	0,0278	0,5221
327,18	0,91219	0,00644	0,2447	0,2320	0,6905
327,55	0,91515	0,00701	0,2447	0,0872	0,5762
328,09	0,91947	0,00784	0,2447	0,0530	0,5457
328,67	0,92409	0,00872	0,2447	0,0334	0,5274
329,25	0,92871	0,00959	0,2447	0,0210	0,5155
330,09	0,93538	0,01083	0,2447	0,0308	0,525
331,65	0,94771	0,0131	0,2447	0,0511	0,5439
332,65	0,95558	0,01452	0,2447	0,0308	0,5250

Tabella 38. Frazioni molari sperimentali e Frazioni molari all'equilibrio della miscela metanolo (1) + cicloesano (2) (approccio 4-caso 1).

T (K)	$x_{1,exp}$	$x_{2,exp}$	$y_{1,exp}$	$y_{2,exp}$	$x_{1,calc}$	$x_{2,calc}$	$y_{1,calc}$	$y_{2,calc}$
331,45	0,0497	0,9503	0,5318	0,4682	0,0495	0,9504	0,5311	0,4688
329,06	0,0715	0,9285	0,5746	0,4254	0,0662	0,9337	0,569	0,431
328,15	0,098	0,902	0,6012	0,3988	0,0842	0,9157	0,5827	0,4172
327,47	0,1641	0,8359	0,6036	0,3964	0,1283	0,8716	0,5930	0,4069
327,2	0,2639	0,7361	0,607	0,393	0,2032	0,7967	0,5975	0,4024
327,08	0,3451	0,6549	0,6049	0,3951	0,4096	0,5904	0,6003	0,3997
327,03	0,4503	0,5497	0,6005	0,3995	Nan	0,3987	Nan	0,3993
327,02	0,5509	0,4491	0,6007	0,3993	Nan	0,3988	Nan	0,3986
327,07	0,6486	0,3514	0,6018	0,3982	0,6554	0,3445	0,6018	0,3981
327,18	0,7465	0,2535	0,6026	0,3974	0,7989	0,2010	0,6082	0,3918
327,55	0,8515	0,1485	0,6154	0,3846	0,8662	0,1337	0,6224	0,3775
328,09	0,8922	0,1078	0,6355	0,3645	0,8999	0,1001	0,6410	0,3589
328,67	0,9144	0,0856	0,6569	0,3431	0,9193	0,0806	0,6603	0,3396
329,25	0,9291	0,0709	0,6775	0,3225	0,9323	0,0677	0,6795	0,3204
330,09	0,9426	0,0574	0,7031	0,2969	0,9457	0,0542	0,7076	0,2923
331,65	0,9601	0,0399	0,7514	0,2486	0,9627	0,0372	0,7615	0,2385
332,65	0,9731	0,0269	0,803	0,197	0,9709	0,0290	0,7974	0,2025

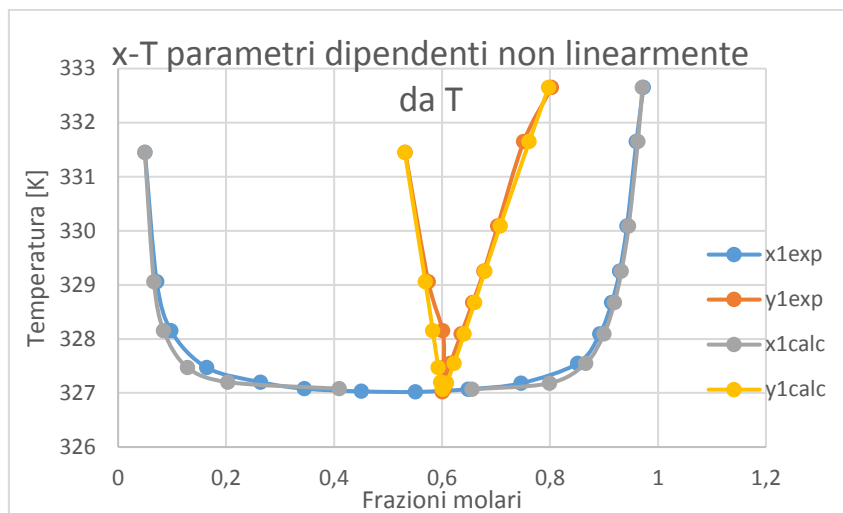


Figura 33. Frazioni molari sperimentali e Frazioni molari all'equilibrio della miscela Metanolo (1) + Cicloesano (2) (approccio 4-caso 1).

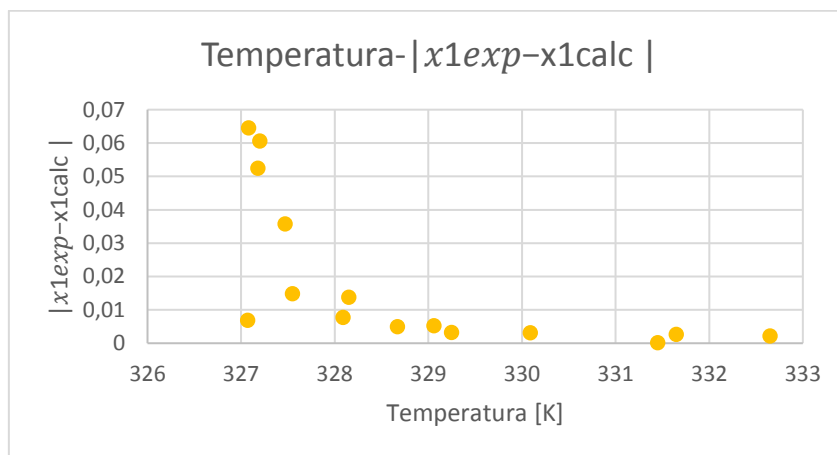


Figura 34. Andamento dell'errore medio delle frazioni molari con la temperatura della miscela metanolo (1) + cicloesano (2) (approccio 4-caso 1).

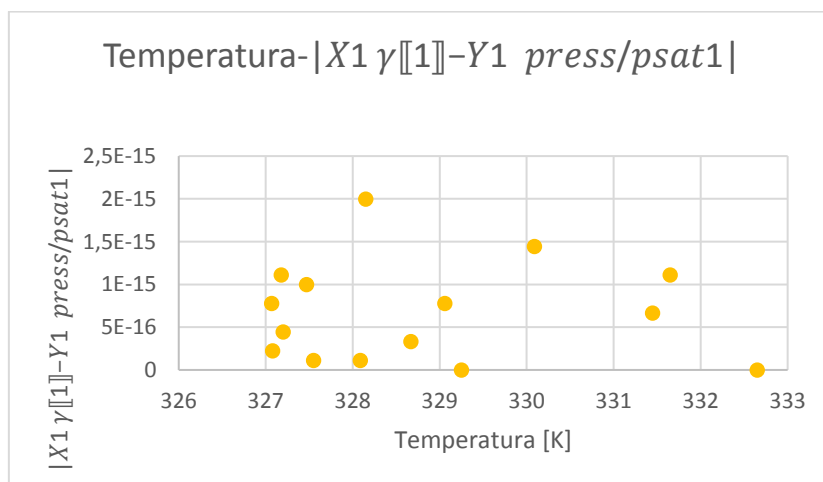


Figura 35. Andamento dell'errore medio delle condizioni di isofugacità con la temperatura della miscela Metanolo (1) + Cicloesano (2) (approccio 4-caso 1).

Tabella 39. Errori medi nelle frazioni molari e errori medi nelle condizioni di isofugacità della miscela metanolo (1) + cicloesano (2) (approccio 4-caso 1).

T (K)	$ x_{1exp} - x_{1,calc} $	$ y_{1exp} - y_{1,calc} $	$\left x_{1,calc} \gamma_1 - y_{1,calc} \frac{press}{psat1} \right $	$\left x_{2,calc} \gamma_2 - y_{2,calc} \frac{press}{psat2} \right $
331,45	0,00018	0,00066	6,6613E-16	3,77476E-15
329,06	0,00524	0,0056	7,7716E-16	4,21885E-15
328,15	0,01373	0,01846	1,9984E-15	2,10942E-15
327,47	0,03573	0,01052	9,992E-16	5,10703E-15
327,2	0,06062	0,00943	4,4409E-16	3,10862E-15
327,08	0,0645	0,0046	2,2204E-16	1,77636E-15
327,03	-	-	-	-
327,02	-	-	-	-
327,07	0,00689	7,9E-05	7,7716E-16	3,44169E-15
327,18	0,05243	0,0056	1,1102E-15	6,77236E-15
327,55	0,01478	0,00705	1,1102E-16	5,55112E-16
328,09	0,00774	0,00551	1,1102E-16	2,22045E-16
328,67	0,00492	0,00343	3,3307E-16	9,99201E-16
329,25	0,0032	0,00206	0	2,10942E-15
330,09	0,00313	0,00458	1,4433E-15	3,44169E-15
331,65	0,00268	0,0101	1,1102E-15	2,33147E-15
332,65	0,00214	0,00559	0	3,88578E-16

3.2.1.1 Confronto approcci CASO 1

Andiamo a confrontare i diversi risultati ottenuti con i diversi approcci. I parametri di interazione binaria UNIQUAC calcolati per gli approcci alle temperature studiate, insieme ai valori delle funzioni obiettivo definite nei capitoli precedenti, sono confrontati nelle Tabelle 40 e 41. Come si può notare anche in Fig. 36, i parametri di interazione binaria calcolati con i diversi approcci sono diversi. Di conseguenza, diversi insiemi di parametri di interazione possono correlare lo stesso insieme di dati VLE binari sperimentali con errori ravvicinati. Per l'approccio con parametri dipendenti non linearmente dalla temperatura sono stati utilizzati i parametri τ_{12} e τ_{21} come precedentemente descritto. Come mostrato in Figura 37, l'approccio 2 fornisce errori mediamente inferiori, l'approccio con parametri dipendenti non linearmente dalla temperatura fornisce errori un po' più alti, mentre l'approccio 1 e 3 (parametri costanti e parametri linearmente dipendenti dalla temperatura) forniscono errori più elevati sulle composizioni rispetto al precedente con ordini di grandezza e valori paragonabili. Ad ogni modo, i risultati degli approcci 1 e 3 rimangono ancora precisi.

Per quanto riguarda gli errori medi sulle condizioni di isofugacità, come si può notare in Figura 38, i valori assumono tutti valori confrontabili dell'ordine di $10^{-15}/10^{-16}$, per cui i risultati per i diversi approcci sono precisi. Infine, può essere interessante confrontare come i quattro approcci considerati del modello UNIQUAC rappresentano il comportamento della miscela metanolo (1) + cicloesano (2). Come si può osservare dalla Figura 39, le frazioni molari di equilibrio calcolate con i diversi approcci si discostano leggermente rispetto le frazioni molari sperimentali.

In conclusione, l'utilizzo di questo algoritmo per le miscele con comportamento azeotropico riscontra problematiche legate all'azeotropo stesso. Infatti, nella maggior parte dei casi il modello non riesce a descrivere per alcune temperature, di poco precedenti alla temperatura dell'azeotropo, le due fasi. Risultano essere troppo elevate tutte le funzioni obiettivo, comprese quelle dove si è utilizzato l'algoritmo completo con l'ottimizzazione di ModeFrontier. Il risultato complessivo risulta essere buono per tutti gli approcci utilizzati.

Tabella 40. Confronto parametri di interazione binaria per la miscela metanolo (1) + cicloesano (2) ottenuti con l'approccio 1, 2 e 3 (caso1).

APPROCCIO 1		APPROCCIO 2		APPROCCIO 3	
δ_{12}	δ_{21}	δ_{12}	δ_{21}	δ_{12}	δ_{21}
34,1635713	1588,031	42,0963015	1454,72408	1069,97938	899,908306
34,1635713	1588,031	41,8316488	1444,24673	543,070248	920,997099
34,1635713	1588,031	41,7308815	1440,25744	253,018222	1011,89688
34,1635713	1588,031	41,6555828	1437,27644	46,3214598	1380,32351
34,1635713	1588,031	41,6256848	1436,0928	38,1130371	1443,49463
34,1635713	1588,031	41,6123968	1435,56674	34,9814784	1535,25633
34,1635713	1588,031	41,6068601	1435,34755	31,2141077	1674,44244
34,1635713	1588,031	41,6057528	1435,30371	31,1907184	1681,78408
34,1635713	1588,031	41,6112895	1435,52291	30,3755653	1658,37433
34,1635713	1588,031	41,6234701	1436,00513	25,1692537	1794,08872
34,1635713	1588,031	41,6644415	1437,62714	20,9739214	5354,42491
34,1635713	1588,031	41,7242375	1439,99441	19,964365	5070,15423
34,1635713	1588,031	41,7884628	1442,53703	18,1042223	4018,93468
34,1635713	1588,031	41,8526881	1445,07965	17,4183481	2184,33517
34,1635713	1588,031	41,9457041	1448,76207	15,3254907	2169,41274
34,1635713	1588,031	42,1184481	1455,60085	15,8297072	1558,1312
34,1635713	1588,031	42,2291815	1459,98468	125,641099	450,478263

Tabella 41. Confronto tra le funzioni obiettivo per la miscela metanolo (1) + cicloesano (2) ottenute con l'approccio 1,2 e 3 (caso 1).

APPROCCIO 1			APPROCCIO 2			APPROCCIO 3		
OF1	OF2	OF	OF1	OF2	OF	OF1	OF2	OF
4,3874	0,44	4,4094	0,0138	0,0314	0,21291	5,0365	0,3702	5,0501
4,3874	0,283	4,3965	0,0184	0,0410	0,24403	5,0365	0,4482	5,0564
4,3874	0,35624	4,4018	2,5E-11	6,1E-11	9,3E-06	5,0365	0,3814	5,0509
4,3874	0,73523	4,4486	5,1E-10	4,3E-09	6,9E-05	5,0365	0,6914	5,0838
4,3874	0,99646	4,4991	7,6E-10	1,8E-08	0,0001	5,0365	0,5017	5,061
4,3874	0,74601	4,4504	6,4E-10	7,5E-08	0,0002	5,0365	0,5080	5,0621
4,3874	0,75414	4,4517	8,8E-10	1,9E-07	0,0004	5,0365	0,9858	5,1321
4,3874	0,4838	4,4140	1,4E-09	3,1E-06	0,0017	5,0365	1,0287	5,1405
4,3874	0,74634	4,4504	9,2E-10	5,9E-07	0,0007	5,0365	1,0606	5,1470
4,3874	0,91308	4,4814	7,3E-10	5,2E-08	0,0002	5,0365	0,5949	5,0715
4,3874	0,44679	4,4101	0,0031	0,0369	0,200	5,0365	0,5801	5,0698
4,3874	0,3613	4,4022	0,0029	0,0213	0,1560	5,0365	0,2097	5,0409
4,3874	0,4872	4,4144	0,0009	0,0051	0,0777	5,0365	0,3318	5,0474
4,3874	0,4728	4,4128	2,7E-13	2,7E-13	7,4E-07	5,0365	0,6611	5,0797
4,3874	0,4593	4,4114	0,0036	0,0172	0,1441	5,0365	0,4536	5,0569
4,3874	0,5434	4,4209	0,0111	0,0501	0,2474	5,0365	0,4124	5,0534
4,3874	0,2004	4,3920	1,8E-10	4,9E-10	2,6E-05	5,0365	0,6667	5,080

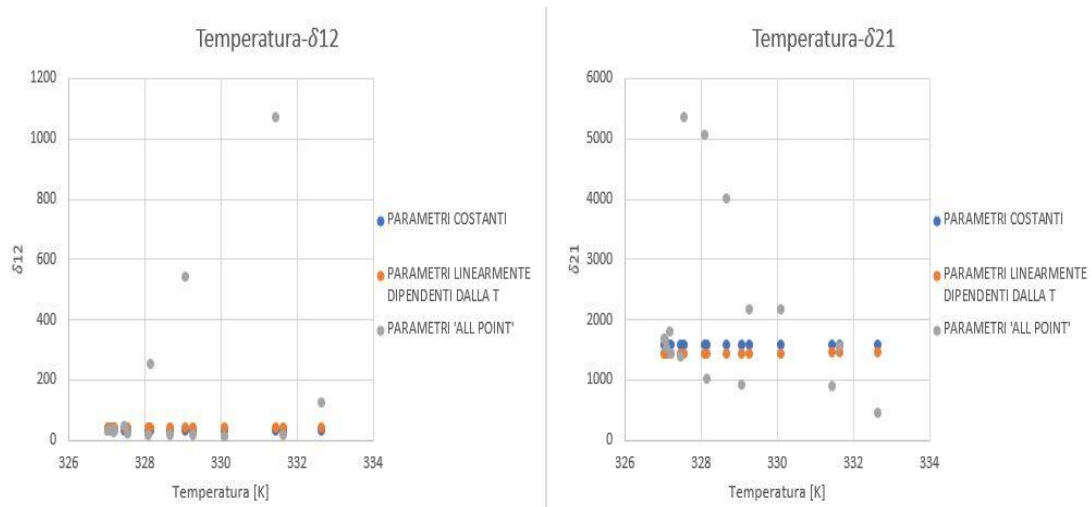


Figura 36. Parametri di interazione binaria in funzione della temperatura della miscela metanolo (1) + cicloesano (2) per i diversi approcci utilizzati (caso1).

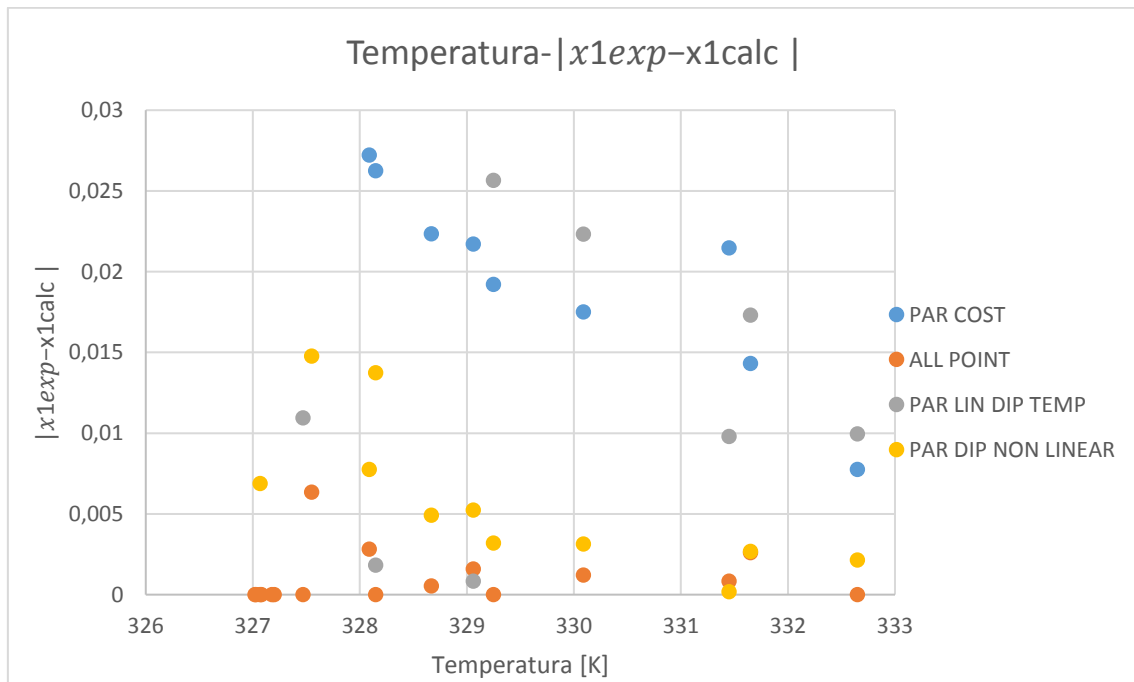


Figura 37. Confronto degli errori sulle composizioni della miscela metanolo (1) + cicloesano (2) utilizzando i quattro diversi approcci (caso1).

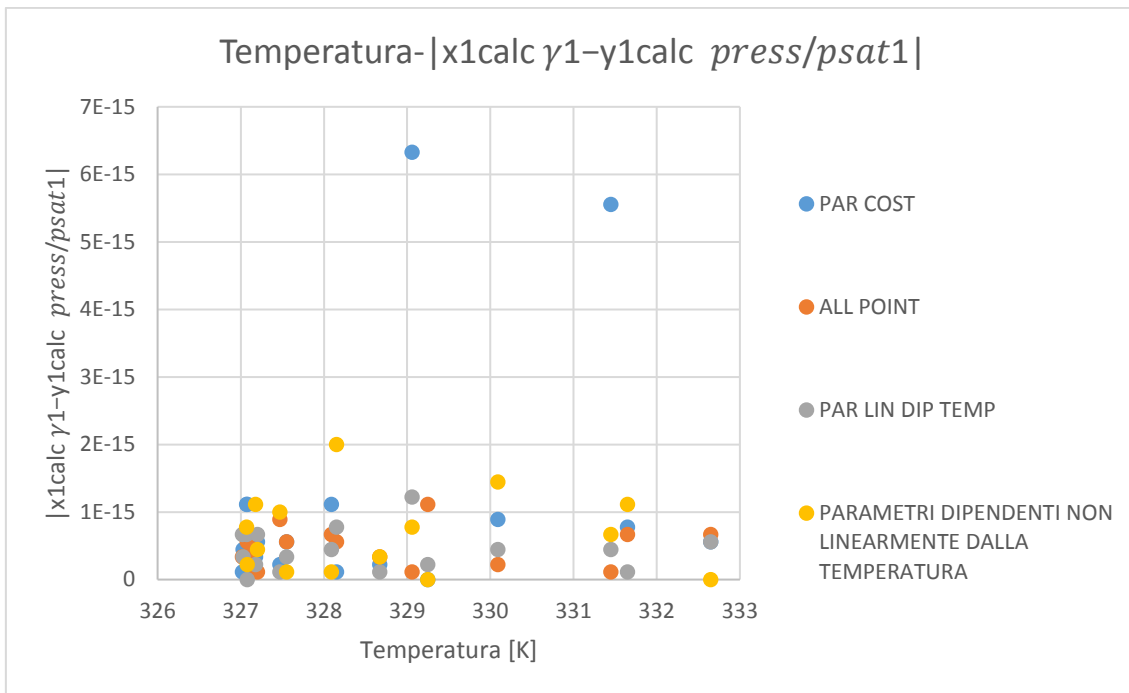


Figura 38. Confronto degli errori sulle condizioni di isofugacità della miscela metanolo (1) + cicloesano (2) utilizzando i quattro diversi approcci (caso 1).

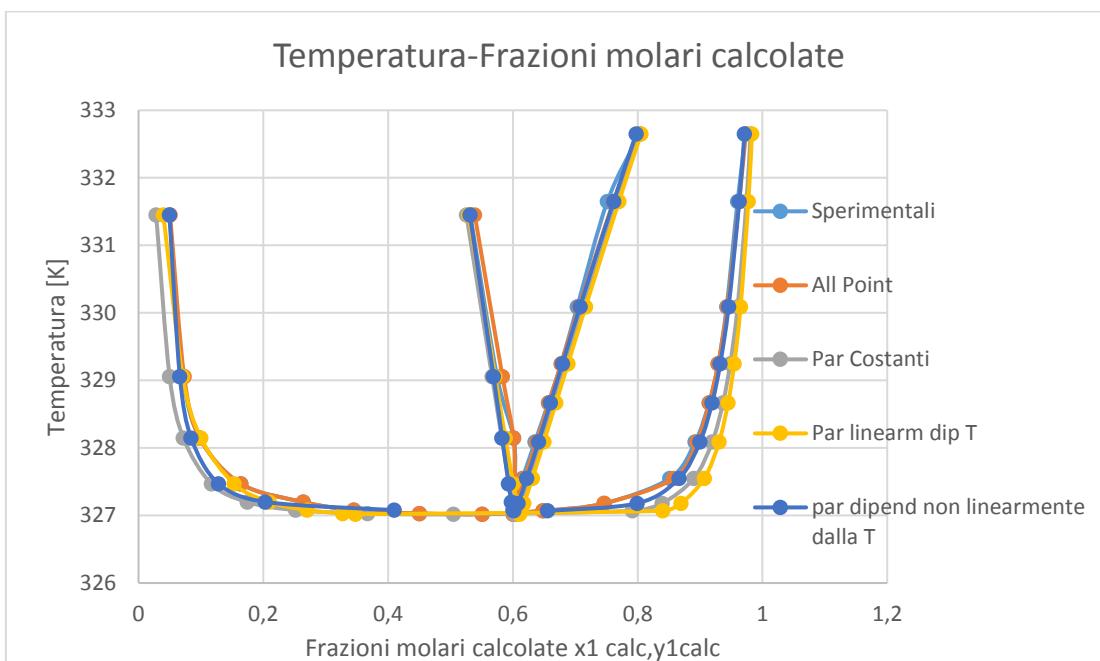


Figura 39. Confronto delle frazioni molari calcolate della miscela metanolo (1) + cicloesano (2) tra i diversi approcci e con le frazioni molari sperimentali (caso 1).

3.2.2 CASO 2: equazione del viriale.

Gli approcci utilizzati nello studio dell'equilibrio vapore-liquido, nel seguente caso, per la determinazione di parametri termodinamicamente consistenti, sono:

- ❖ Parametri costanti;
- ❖ Approccio per singoli punti e singole temperature;

In entrambi gli approcci non è stato utilizzato l'algoritmo di ottimizzazione di ModeFrontier.

I Coefficienti del viriale utilizzati sono stati ottenuti da relazioni empiriche (60) raccolte dal libro J.D.Dymond et al. [8]; i valori calcolati per le temperature prese in considerazione sono riportati nella Tabella 42.

$$\left\{ \begin{array}{l} B1 = (2,1043 * 10^3) - (3,2372 * 10^6)/T + (1,6677 * 10^9)/(T^2) - (3,1011 * 10^{11})/(T^3) \\ B2 = (7,3023 * 10) - (1,2813 * 10^5)/T - (1,3635 * 10^7)/(T^2) - (2,8581 * 10^{10})/(T^3) \\ B12 = 9,6586 * 10 - (4,5832 * 10^4)/T - (3,4819 * 10^7)/(T^2) \end{array} \right. \quad (60)$$

Tabella 42. Coefficienti del viriale B1 (metanolo), B2 (cicloesano), B12.

Temperatura [K]	B1	B2	B12
331,45	-998,64	-1222,58	-358,6335973
329,06	-1035,18	-1244,43	-364,2586163
328,15	-1049,53	-1252,90	-366,4308011
327,47	-1060,42	-1259,28	-368,0651044
327,20	-1064,78	-1261,83	-368,7166793
327,08	-1066,72	-1262,97	-369,0067556
327,03	-1067,53	-1263,44	-369,1277095
327,02	-1067,70	-1263,54	-369,1519065
327,07	-1066,88	-1263,06	-369,0309422
327,18	-1065,10	-1262,02	-368,7650045
327,55	-1059,13	-1258,53	-367,8723363
328,09	-1050,49	-1253,46	-366,5746198
328,67	-1041,30	-1248,05	-365,1874744
329,25	-1032,22	-1242,67	-363,8072201
330,09	-1019,23	-1234,94	-361,8203529
331,65	-995,66	-1220,78	-358,1680639
332,65	-980,90	-1211,83	-355,8522286

1- Parametri costanti

Tramite la minimizzazione della funzione obiettivo OF1 con l'algoritmo di ottimizzazione NelderMead [10], sono stati determinati i parametri di interazione binaria. Essendo a parametri costanti, la funzione OF1 assume un unico valore a seconda della temperatura, mentre la funzione OF2, dipende dalle frazioni molari sperimentali, calcolate, e iterative e quindi assumerà valori differenti a seconda di quest'ultime.

In questo approccio non è stato utilizzato l'algoritmo di ottimizzazione di ModeFrontier.

I parametri di interazione binaria ottenuti sono $\{\delta_{12}, \delta_{21}\} = \{24.94753, 1539.914\}$.

Il valore della funzione obiettivo OF1 è pari a 0.567827 mentre i valori delle funzioni obiettivo OF2 e OF sono riportati in Tabella 43.

I valori delle frazioni molari calcolate di equilibrio ottenute sono riportate nella Tabella 44 e sono confrontate con le frazioni molari sperimentali nella Figura 40.

Come si può osservare dai dati in Tabella 43 e Tabella 44, i risultati ottenuti con Mathematica non restituiscono sei valori di poco precedenti all'azeotropo per problematiche legate, probabilmente, al modello che in corrispondenza di quelle temperature non riesce a descrivere le due fasi; in particolare il problema si concentra in sei punti con temperatura da 327,02 K a 327,2 K (in modo del tutto analogo a quanto succedeva nel caso 1 senza l'algoritmo di ottimizzazione ModeFrontier).

La Tabella 45 riporta gli errori medi nelle frazioni molari e gli errori medi delle condizioni di isofugacità. Gli errori medi nelle frazioni molari e gli errori medi delle condizioni di isofugacità risultano essere leggermente alti (ordine di $10^{-2}/10^{-3}$).

In Figura 41 e 42 troviamo l'andamento degli errori delle frazioni molari in funzione della temperatura e l'andamento degli errori relativi alle condizioni di isofugacità in funzione della temperatura.

Tabella 43. Funzioni obiettivo OF2 e OF della miscela metanolo (1) + cicloesano (2) (approccio 1-caso 2).

T (K)	OF2	OF
331,45	0,0887	0,8102
329,06	0,0481	0,7848
328,15	0,1135	0,8254
327,47	0,7978	1,1686
327,2	Nan	Nan
327,08	Nan	Nan
327,03	Nan	Nan
327,02	Nan	Nan
327,07	Nan	Nan
327,18	Nan	Nan
327,55	0,2418	0,8998
328,09	0,0381	0,7784
328,67	0,0027	0,7553
329,25	0,0146	0,7631
330,09	0,0454	0,7831
331,65	0,0818	0,8060
332,65	0,0236	0,7690

Tabella 44. Frazioni molari sperimentali e frazioni molari calcolate all'equilibrio della miscela metanolo (1) + cicloesano (2) (approccio 1-caso 2).

T(K)	$x_{1,exp}$	$x_{2,exp}$	$y_{1,exp}$	$y_{2,exp}$	$x_{1,calc}$	$x_{2,calc}$	$y_{1,calc}$	$y_{2,calc}$
331,45	0,0497	0,9503	0,5318	0,4682	0,0354	0,9645	0,5238	0,4761
329,06	0,0715	0,9285	0,5746	0,4254	0,0672	0,9328	0,5668	0,4331
328,15	0,098	0,902	0,6012	0,3988	0,1086	0,8913	0,5834	0,4165
327,47	0,1641	0,8359	0,6036	0,3964	0,3584	0,6415	0,5984	0,4015
327,2	0,2639	0,7361	0,607	0,393	Nan	0,3983	Nan	0,3972
327,08	0,3451	0,6549	0,6049	0,3951	Nan	0,3984	Nan	0,3966
327,03	0,4503	0,5497	0,6005	0,3995	Nan	0,4419	Nan	0,3439
327,02	0,5509	0,4491	0,6007	0,3993	Nan	0,3986	Nan	0,3990
327,07	0,6486	0,3514	0,6018	0,3982	Nan	0,3989	Nan	0,4122
327,18	0,7465	0,2535	0,6026	0,3974	Nan	0,3812	Nan	0,3869
327,55	0,8515	0,1485	0,6154	0,3846	0,7944	0,2055	0,6120	0,3879
328,09	0,8922	0,1078	0,6355	0,3645	0,8827	0,1172	0,6354	0,3645
328,67	0,9144	0,0856	0,6569	0,3431	0,9140	0,0859	0,6572	0,3427
329,25	0,9291	0,0709	0,6775	0,3225	0,9321	0,0678	0,6781	0,3218
330,09	0,9426	0,0574	0,7031	0,2969	0,9490	0,0509	0,7080	0,2919
331,65	0,9601	0,0399	0,7514	0,2486	0,9681	0,0318	0,7638	0,2361
332,65	0,9731	0,0269	0,803	0,197	0,9763	0,0236	0,8003	0,1996

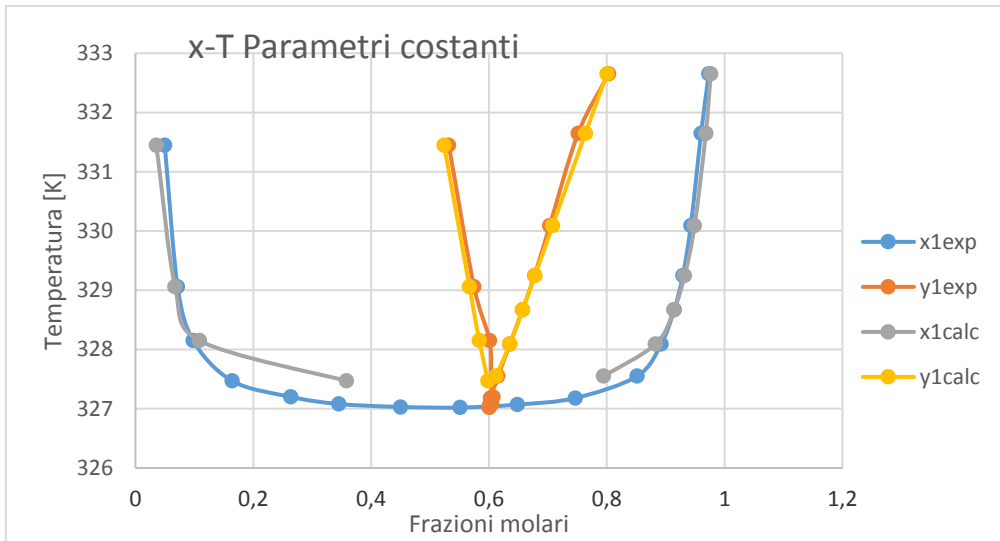


Figura 40. Frazioni molari sperimentali e frazioni molari calcolate all'equilibrio della miscela metanolo (1) + cicloesano (2) (approccio 1-caso 2).

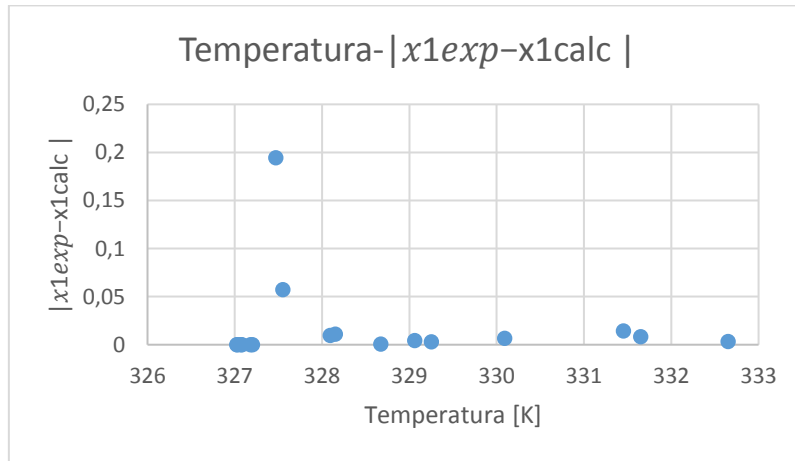


Figura 41. Andamento dell'errore medio delle frazioni molari con la temperatura della miscela metanolo (1) + cicloesano (2) (approccio 1-caso 2).

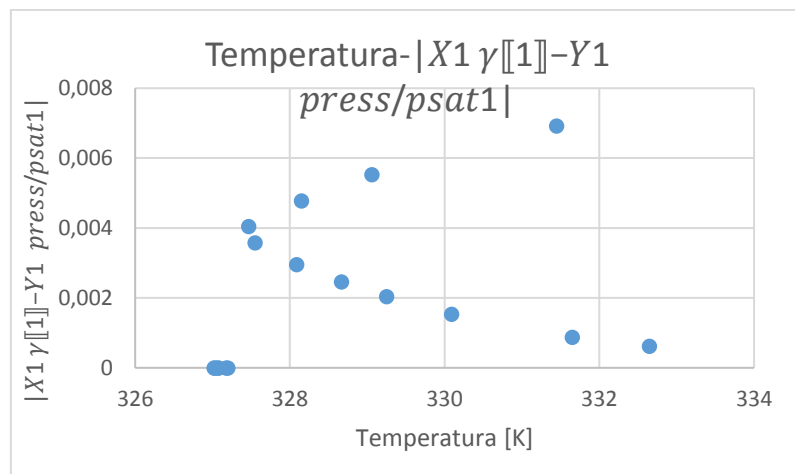


Figura 42 Andamento dell'errore medio delle condizioni di isofugacità con la temperatura della miscela metanolo (1) + cicloesano (2) (approccio 1-caso 2).

Tabella 45. Errori medi nelle frazioni molari e errori medi nelle condizioni di isofugacità della miscela metanolo (1) + cicloesano (2) (approccio 1-caso 2).

T (K)	$ x_{1exp} - x_{1,calc} $	$ y_{1exp} - y_{1,calc} $	$ x_{1,calc} \gamma_1 - y_{1,calc} \frac{press}{psat1} $	$ x_{2,calc} \gamma_2 - y_{2,calc} \frac{press}{psat2} $
331,45	0,0142	0,0079	0,006919	0,0071
329,06	0,0043	0,0077	0,005524	0,0049
328,15	0,0106	0,0177	0,004778	0,004
327,47	0,19432	0,0051	0,004043	0,003
327,2	-	-	-	-
327,08	-	-	-	-
327,03	-	-	-	-
327,02	-	-	-	-
327,07	-	-	-	-
327,18	-	-	-	-
327,55	0,0571	0,0033	0,003577	0,002
328,09	0,0095	6,35E-05	0,002953	0,0004
328,67	0,0003	0,0003	0,002455	0,00097
329,25	0,003	0,0006	0,002037	0,0021
330,09	0,0064	0,0049	0,001534	0,0033
331,65	0,008	0,0124	0,000871	0,0048
332,65	0,0032	0,0026	0,00062	0,0051

2- Per singoli punti

Come già descritto, i parametri di interazione binaria sono calcolati per ogni singola temperatura, di conseguenza avremo valori diversi dei parametri e anche delle funzioni obiettivo, come mostrato in Tabella 46. In questo approccio non è stato utilizzato l'algoritmo di ottimizzazione di ModeFrontier.

I valori dei parametri di interazione binaria sono piuttosto variabili e le funzioni obiettivo sono di molti ordini di grandezza inferiori rispetto ai risultati ottenuti con l'approccio 1; questo implica una maggior precisione rispetto al caso precedente. Inoltre, il calcolo avviene per ogni punto senza problematiche sulle condizioni di isofugacità o sul rispetto dei controlli imposti.

I valori delle frazioni molari di equilibrio ottenute sono riportate nella Tabella 47 e sono confrontate con le frazioni molari sperimentali nella Figura 43.

La Tabella 48 riporta gli errori medi nelle frazioni molari e gli errori medi delle condizioni di isofugacità che risultano essere bassi. Gli errori medi nelle frazioni molari sono molto variabili con ordini di grandezza che variano da 10^{-4} a 10^{-12} ; in particolare gli errori più bassi si trovano in corrispondenza dell'azeotropo. Gli errori medi delle condizioni di isofugacità assumono dei valori leggermente alti rispetto quelli riscontrati precedentemente con ordini di grandezza di $10^{-3}/10^{-4}$. I risultati ottenuti con questo approccio sono buoni.

In Figura 44 e 45 troviamo l'andamento degli errori delle frazioni molari in funzione della temperatura e l'andamento degli errori relativi alle condizioni di isofugacità in funzione della temperatura.

Tabella 46. Parametri di interazione binaria calcolati del sistema metanolo (1) + cicloesano (2) e valori della funzione obiettivo per l'approccio 2-caso 2.

T (K)	δ_{12}	δ_{21}	τ_{12}	τ_{21}	OF1	OF2	OF
331,45	1016,042	906,962	0,046633	0,064807	0,0065	0,0154	0,1482
329,06	576,6042	913,6538	0,173379	0,062252	0,0124	0,0285	0,2025
328,15	360,9113	930,6626	0,332926	0,058655	3,34E-09	7,3E-09	0,0001
327,47	51,59134	1334,248	0,854238	0,017002	1,14E-11	8,1E-11	9,62E-06
327,2	39,4013	1404,547	0,886548	0,013669	6,02E-11	1,67E-09	4,16E-05
327,08	35,49433	1489,934	0,897162	0,010512	7E-10	4,68E-09	7,34E-05
327,03	31,48061	1609,93	0,908226	0,007278	9,13E-11	2,4E-08	0,00015
327,02	31,38161	1617,464	0,908498	0,007111	1,22E-11	2,85E-08	0,00017
327,07	30,55952	1599,238	0,910798	0,007525	4,22E-10	2,97E-07	0,0005
327,18	25,45107	1707,392	0,925159	0,005415	4,37E-10	3,99E-09	6,66E-05
327,55	19,81381	5469,984	0,941302	5,59E-08	0,0022	0,0261	0,1684
328,09	19,45069	4677,354	0,942438	6,44E-07	0,0027	0,0201	0,1510
328,67	17,96559	3966,149	0,946806	5,74E-06	0,001	0,0059	0,0832
329,25	16,79115	2842,976	0,95028	0,000178	6,22E-05	0,0003	0,0197
330,09	15,69993	2177,443	0,953551	0,001365	0,0037	0,018	0,1473
331,65	16,93271	1536,429	0,950225	0,009729	0,0106	0,0492	0,2448
332,65	136,6229	423,9358	0,663179	0,279593	2,55E-10	5,07E-10	2,76E-05

Tabella 47. Frazioni molari sperimentali e Frazioni molari all'equilibrio della miscela metanolo (1) + cicloesano (2) (approccio 2-caso 2).

T (K)	$x_{1,exp}$	$x_{2,exp}$	$y_{1,exp}$	$y_{2,exp}$	$x_{1,calc}$	$x_{2,calc}$	$y_{1,calc}$	$y_{2,calc}$
331,45	0,0497	0,9503	0,5318	0,4682	0,050102	0,949898	0,535249	0,464751
329,06	0,0715	0,9285	0,5746	0,4254	0,072566	0,927434	0,580675	0,419325
328,15	0,098	0,902	0,6012	0,3988	0,098	0,902	0,6012	0,3988
327,47	0,1641	0,8359	0,6036	0,3964	0,1641	0,8359	0,6036	0,3964
327,2	0,2639	0,7361	0,607	0,393	0,2639	0,7361	0,607	0,393
327,08	0,3451	0,6549	0,6049	0,3951	0,3451	0,6549	0,6049	0,3951
327,03	0,4503	0,5497	0,6005	0,3995	0,4503	0,5497	0,6005	0,3995
327,02	0,5509	0,4491	0,6007	0,3993	0,5509	0,4491	0,6007	0,3993
327,07	0,6486	0,3514	0,6018	0,3982	0,6486	0,3514	0,6018	0,3982
327,18	0,7465	0,2535	0,6026	0,3974	0,7465	0,2535	0,6026	0,3974
327,55	0,8515	0,1485	0,6154	0,3846	0,855924	0,144076	0,617506	0,382494
328,09	0,8922	0,1078	0,6355	0,3645	0,894792	0,105208	0,637925	0,362075
328,67	0,9144	0,0856	0,6569	0,3431	0,915013	0,084987	0,65777	0,34223
329,25	0,9291	0,0709	0,6775	0,3225	0,929128	0,070872	0,677554	0,322446
330,09	0,9426	0,0574	0,7031	0,2969	0,943852	0,056148	0,706351	0,293649
331,65	0,9601	0,0399	0,7514	0,2486	0,962632	0,037368	0,761181	0,238819
332,65	0,9731	0,0269	0,803	0,197	0,9731	0,0269	0,803	0,197

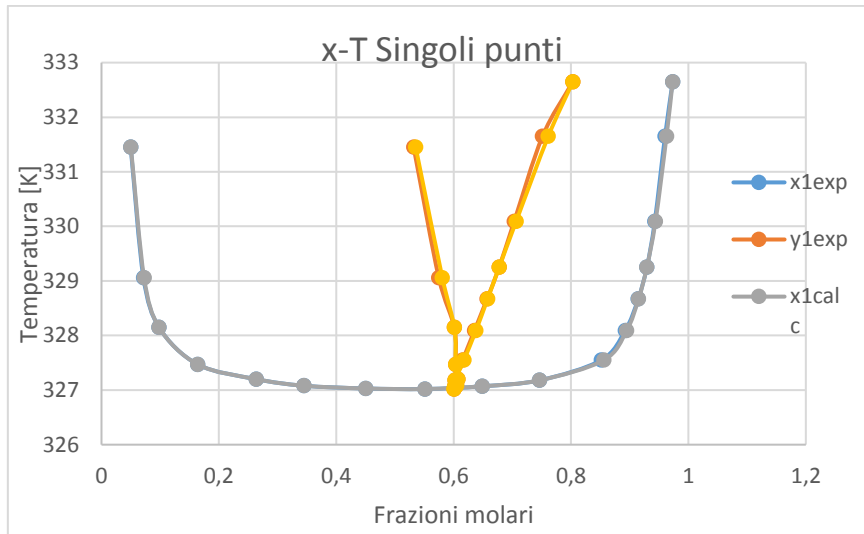


Figura 43. Frazioni molari sperimentali e frazioni molari calcolate all'equilibrio della miscela metanolo (1) + cicloesano (2) (approccio 2-caso 2).

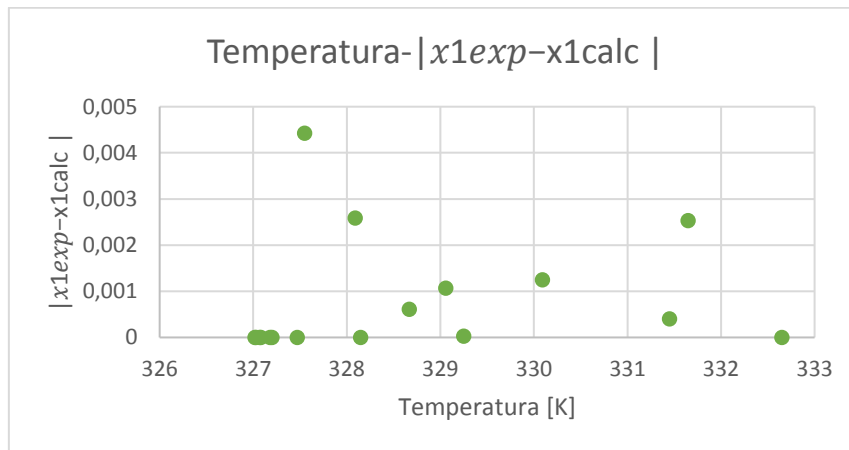


Figura 44. Andamento dell'errore medio delle frazioni molari con la temperatura della miscela metanolo (1) + cicloesano (2) (approccio 2-caso 2).

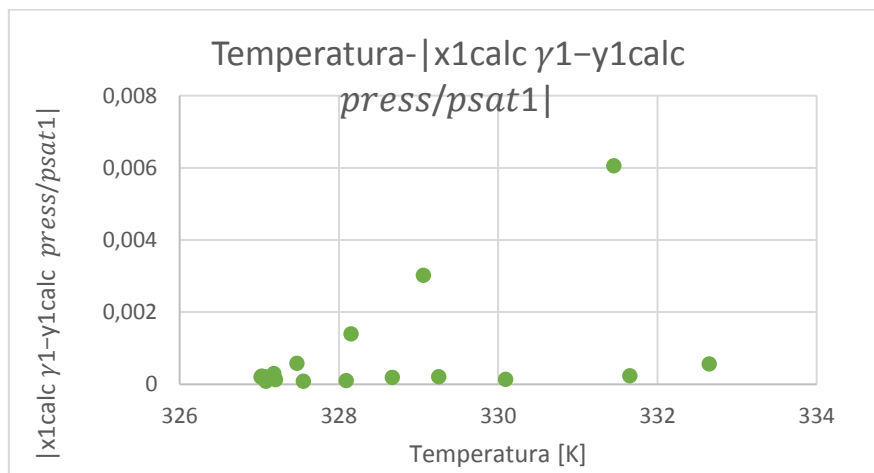


Figura 45. Andamento dell'errore medio delle condizioni di isofugacità con la temperatura della miscela metanolo (1) + cicloesano (2) (approccio 2-caso 2).

Tabella 48. Errori medi nelle frazioni molari e errori medi nelle condizioni di isofugacità della miscela metanolo (1) + cicloesano (2) (approccio 2-caso 2).

T (K)	$ x_{1exp} - x_{1,calc} $	$ y_{1exp} - y_{1,calc} $	$\left x_{1,calc} \gamma_1 - y_{1,calc} \frac{press}{psat1} \right $	$\left x_{2,calc} \gamma_2 - y_{2,calc} \frac{press}{psat2} \right $
331,45	0,0004	0,0034	0,006	0,0069
329,06	0,0011	0,0061	0,003	0,0057
328,15	$4,71E - 10$	$1,35E - 09$	0,0014	0,0049
327,47	$1,93E - 11$	$9,42E - 13$	0,0006	0,0053
327,2	$4,13E - 10$	$3,68E - 12$	0,00013	0,0052
327,08	$9,74E - 10$	$1,97E - 10$	$8,94E - 05$	0,0055
327,03	$5,98E - 09$	$6,08E - 12$	0,00022	0,0059
327,02	$7,09E - 09$	$3,2E - 11$	0,0002	0,0059
327,07	$7,35E - 08$	$8,55E - 10$	0,00021	0,0057
327,18	$8,29E - 10$	$1,7E - 10$	0,0003	0,0056
327,55	0,0044	0,0021	$9,13E - 05$	0,0041
328,09	0,0026	0,0024	0,0001	0,0023
328,67	0,0006	0,0008	0,0002	0,0007
329,25	$2,82E - 05$	$5,4E - 05$	0,0002	0,0007
330,09	0,0012	0,0032	0,0001	0,0023
331,65	0,0025	0,0097	0,0002	0,0044
332,65	$1,78E - 11$	$1,09E - 10$	0,0005	0,0051

3.2.2.1 Confronto approcci CASO 2

Andiamo a confrontare i risultati ottenuti con i due approcci. I parametri di interazione binaria UNIQUAC calcolati per gli approcci alle temperature studiate, insieme ai valori delle funzioni obiettivo definite nei capitoli precedenti, sono confrontati nelle Tabelle 49 e 50. Osservando la Tabella 49, si può notare come diversi insiemi di parametri di interazione possono correlare lo stesso insieme di dati VLE binari sperimentali.

Come mostrato in Figura 37, l'approccio 2 fornisce errori inferiori rispetto l'approccio 1. Ad ogni modo, i risultati di entrambi rimangono ancora sufficientemente precisi.

Per quanto riguarda gli errori medi sulle composizioni della miscela, come si può notare in Figura 46, i valori dell'approccio 2 sono molto inferiori rispetto all'approccio 1, quindi risulta essere più preciso. Invece, gli errori medi sulle condizioni di isofugacità assumono ordini di grandezza comparabili, come si può osservare in Figura 47.

Infine, può essere interessante confrontare come i due approcci considerati del modello UNIQUAC rappresentano il comportamento della miscela metanolo (1) + cicloesano (2). Come si può osservare dalla Figura 48, le frazioni molari di equilibrio calcolate con i diversi approcci si discostano leggermente rispetto le frazioni molari sperimentali.

In conclusione, l'utilizzo di questo algoritmo per le miscele con comportamento azeotropico può riscontrare problematiche legate all'azeotropo stesso, come accade per l'approccio 1. Infatti, utilizzando l'approccio 1 il modello non riesce a descrivere per alcune temperature, di poco precedenti alla temperatura dell'azeotropo, le due fasi.

Il generale, il risultato complessivo è buono per entrambi gli approcci utilizzati.

Tabella 49. Confronto parametri di interazione binaria per la miscela metanolo (1) + cicloesano (2) ottenuti con l'approccio 1 e 2 (caso2).

APPROCCIO 1		APPROCCIO 2	
δ_{12}	δ_{21}	δ_{12}	δ_{21}
24,94752901	1539,914397	1016,042278	906,9620294
24,94752901	1539,914397	576,6041947	913,6537762
24,94752901	1539,914397	360,9112966	930,6625915
24,94752901	1539,914397	51,591337	1334,248444
24,94752901	1539,914397	39,40130415	1404,546768
24,94752901	1539,914397	35,49432515	1489,933961
24,94752901	1539,914397	31,48061039	1609,930317
24,94752901	1539,914397	31,38161289	1617,464036
24,94752901	1539,914397	30,55952022	1599,238412
24,94752901	1539,914397	25,45107302	1707,392272
24,94752901	1539,914397	19,8138106	5469,983917
24,94752901	1539,914397	19,45069334	4677,354137
24,94752901	1539,914397	17,96558961	3966,149047
24,94752901	1539,914397	16,79114754	2842,976414
24,94752901	1539,914397	15,69992597	2177,443181
24,94752901	1539,914397	16,93271357	1536,42897
24,94752901	1539,914397	136,6229238	423,9357689

Tabella 50. Confronto tra le funzioni obiettivo per la miscela metanolo (1) + cicloesano (2) ottenute con l'approccio 1 e 2 (caso 2).

APPROCCIO 1			APPROCCIO 2		
OF1	OF2	OF	OF1	OF2	OF
0,5678	0,0887	0,8103	0,0065	0,0154	0,14826
0,5678	0,04815	0,7848	0,0124	0,0285	0,2025
0,5678	0,1135	0,8254	3,33E-09	7,29E-09	0,0001
0,5678	0,7978	1,1686	1,14E-11	8,10E-11	9,61E-06
0,5678	Nan	Nan	6,019E-11	1,66E-09	4,15E-05
0,5678	Nan	Nan	7,003E-10	4,68E-09	7,33E-05
0,5678	Nan	Nan	9,13E-11	2,39E-08	0,0001
0,5678	Nan	Nan	1,22E-11	2,85E-08	0,000168
0,5678	Nan	Nan	4,22E-10	2,97E-07	0,00054
0,5678	Nan	Nan	4,36E-10	3,99E-09	6,65E-05
0,5678	0,2418	0,8998	0,0022	0,0261	0,1684
0,5678	0,0381	0,7784	0,0027	0,0201	0,1510
0,5678	0,0027	0,7553	0,001	0,0059	0,0832
0,5678	0,0146	0,7632	6,22E-05	0,0003	0,0197
0,5678	0,0454	0,7831	0,00369	0,0180	0,1473
0,5678	0,0818	0,8060	0,0107	0,0492	0,2448
0,5678	0,0236	0,7690	2,54E-10	5,07E-10	2,76E-05

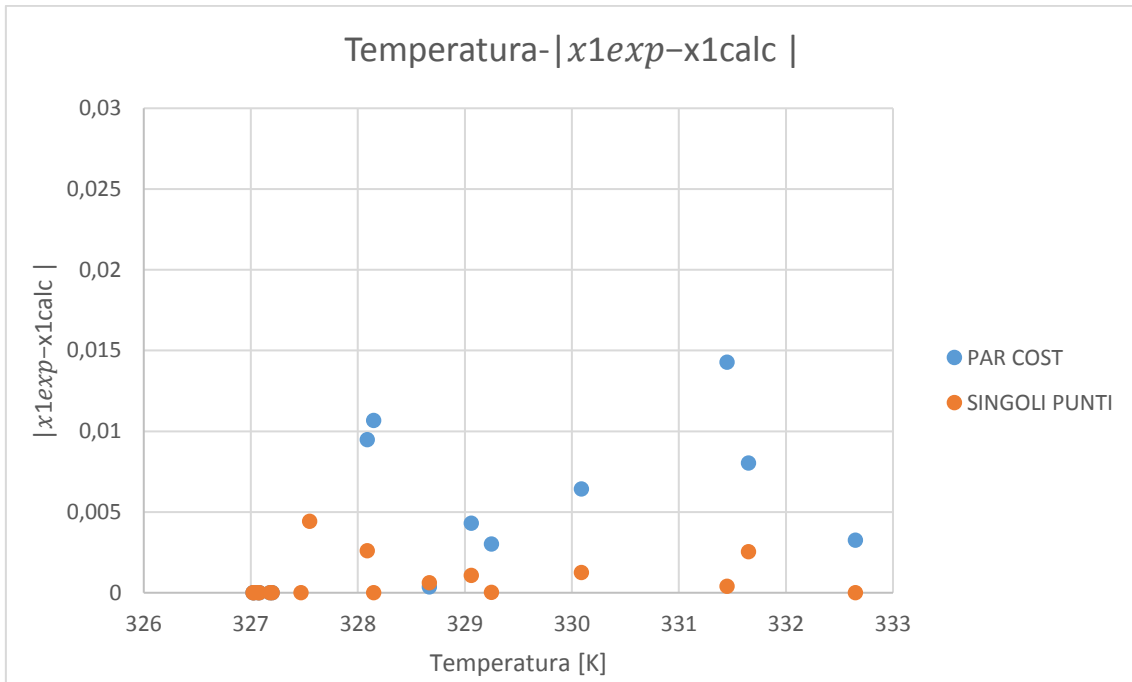


Figura 46. Confronto degli errori sulle composizioni della miscela metanolo (1) + cicloesano (2) utilizzando i due diversi approcci (caso2).

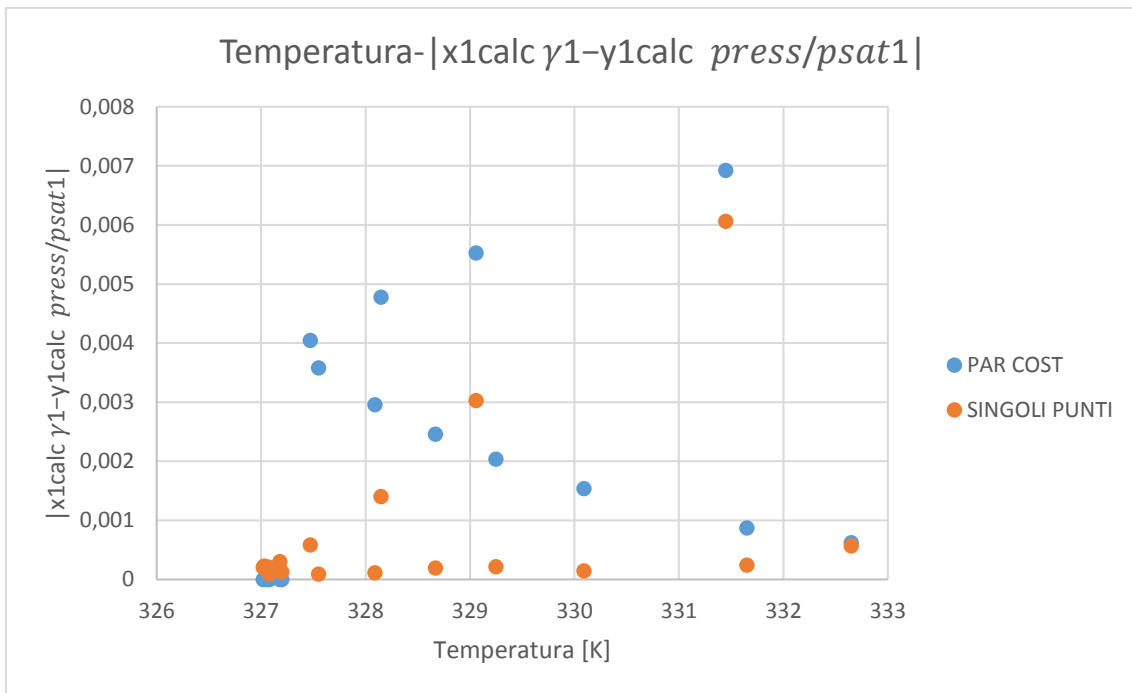


Figura 47. Confronto degli errori sulle condizioni di isofugacità della miscela metanolo (1) + cicloesano (2) utilizzando i due diversi approcci (caso 2).

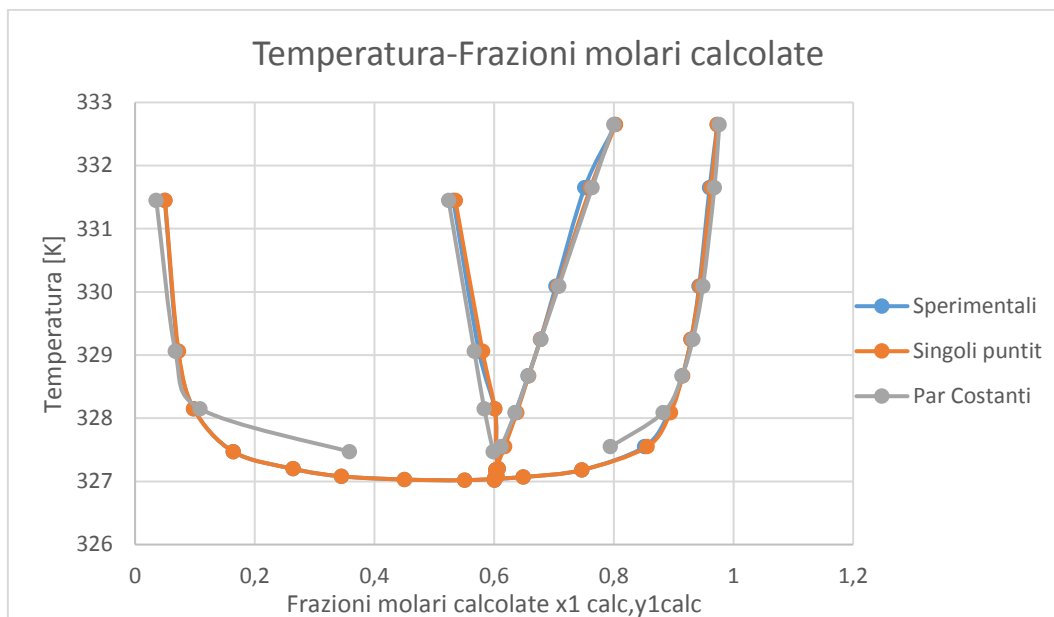


Figura 48. Confronto delle frazioni molari calcolate della miscela metanolo (1) + cicloesano (2) tra i diversi approcci e con le frazioni molari sperimentali (caso 2).

3.2.3 Confronto tra CASO 1 e CASO 2

Andiamo a confrontare i risultati ottenuti con il caso 1 e con il caso 2. Gli approcci che possiamo confrontare sono:

- ❖ Parametri costanti;
- ❖ Approccio per singoli punti e singole temperature;

1- Parametri costanti

Andiamo a confrontare i risultati ottenuti con l'approccio a parametri costanti per il caso 1 e per il caso 2. I parametri di interazione binaria UNIQUAC calcolati per entrambi i casi alle temperature studiate sono riportati nella Tabella 51; come si può notare i valori sono molto simili. I valori delle funzioni obiettivo, già riportate precedentemente, sono confrontati nella Tabelle 52. Osservando i valori ottenuti per entrambi i casi, si può notare, nuovamente, come i risultati siano simili. In particolare, entrambi i casi, in prossimità dell'azeotropo, presentano sei punti in cui il modello non riesce a descrivere le due fasi. Per quanto riguarda gli errori medi sulle composizioni della miscela, come si può notare in Figura 49, i valori ottenuti con il caso 2 sono dello stesso ordine di grandezza del caso 1. Invece, gli errori medi sulle condizioni di isofugacità assumono ordini di grandezza diversa, come si può osservare in Figura 50. Gli errori medi sulle condizioni di isofugacità

del caso 1 risultano essere di molto inferiori rispetto al caso 2, quindi il caso 1 ha una precisione maggiore. Infine, può essere interessante confrontare come i due casi considerati rappresentano il comportamento della miscela metanolo (1) + cicloesano (2). Come si può osservare dalla Figura 51, le frazioni molari di equilibrio calcolate con i diversi approcci si discostano leggermente rispetto le frazioni molari sperimentali (anche a causa dei sei punti che il codice di Mathematica non è riuscito a calcolare). In conclusione, confrontando i risultati, si può notare che l'utilizzo dell'equazione del viriale per la fase vapore non consente una descrizione migliore del comportamento della miscela rispetto all'utilizzo dell'equazione del gas ideale. Al livello di implementazione e tempi, per i risultati ottenuti, conviene utilizzare, quindi, l'equazione del gas ideale per la fase vapore.

Tabella 51. Confronto parametri di interazione binaria per la miscela metanolo (1) + cicloesano (2) ottenuti con l'approccio 1.

CASI:	δ_{12}	δ_{21}
CASO 1-gas ideale	25.3243	1529.049
CASO 2-viriale	24.947529	1535.914397

Tabella 52. Confronto delle funzioni obiettivo per la miscela metanolo (1) + cicloesano (2) ottenute con l'approccio 1.

CASO 1			CASO 2		
OF1	OF2	OF	OF1	OF2	OF
0,5798	0,068	0,8048	0,5678	0,0887	0,8102
0,5798	0,0193	0,7740	0,5678	0,0481	0,7848
0,5798	0,1357	0,8459	0,5678	0,1135	0,8254
0,5798	1,006	1,2594	0,5678	0,7978	1,1686
0,5798	Nan	Nan	0,5678	Nan	Nan
0,5798	Nan	Nan	0,5678	Nan	Nan
0,5798	Nan	Nan	0,5678	Nan	Nan
0,5798	Nan	Nan	0,5678	Nan	Nan
0,5798	Nan	Nan	0,5678	Nan	Nan
0,5798	Nan	Nan	0,5678	Nan	Nan
0,5798	0,2558	0,9141	0,5678	0,2418	0,8998
0,5798	0,0445	0,7902	0,5678	0,0381	0,7784
0,5798	0,0107	0,7684	0,5678	0,0027	0,7553
0,5798	0,0251	0,7778	0,5678	0,0146	0,7631
0,5798	0,0549	0,7967	0,5678	0,0454	0,7831
0,5798	0,0892	0,8180	0,5678	0,0818	0,8060
0,5798	0,0227	0,7762	0,5678	0,0236	0,7690

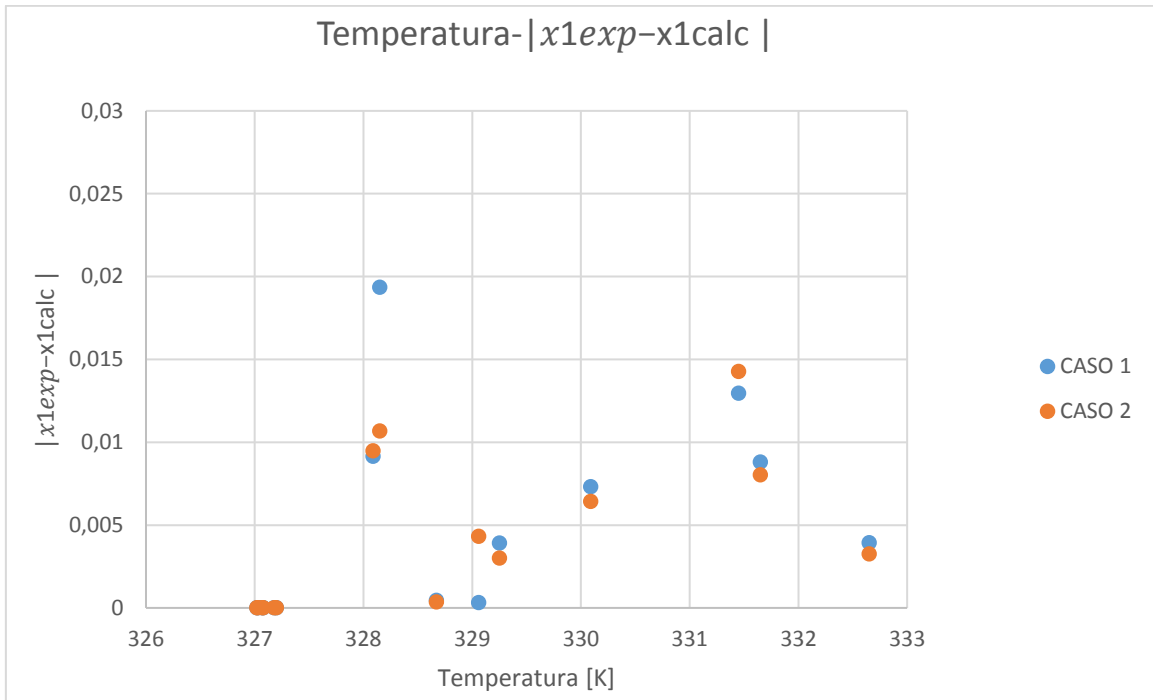


Figura 49. Confronto degli errori sulle composizioni della miscela metanolo (1) + cicloesano (2) utilizzando l'approccio 1.

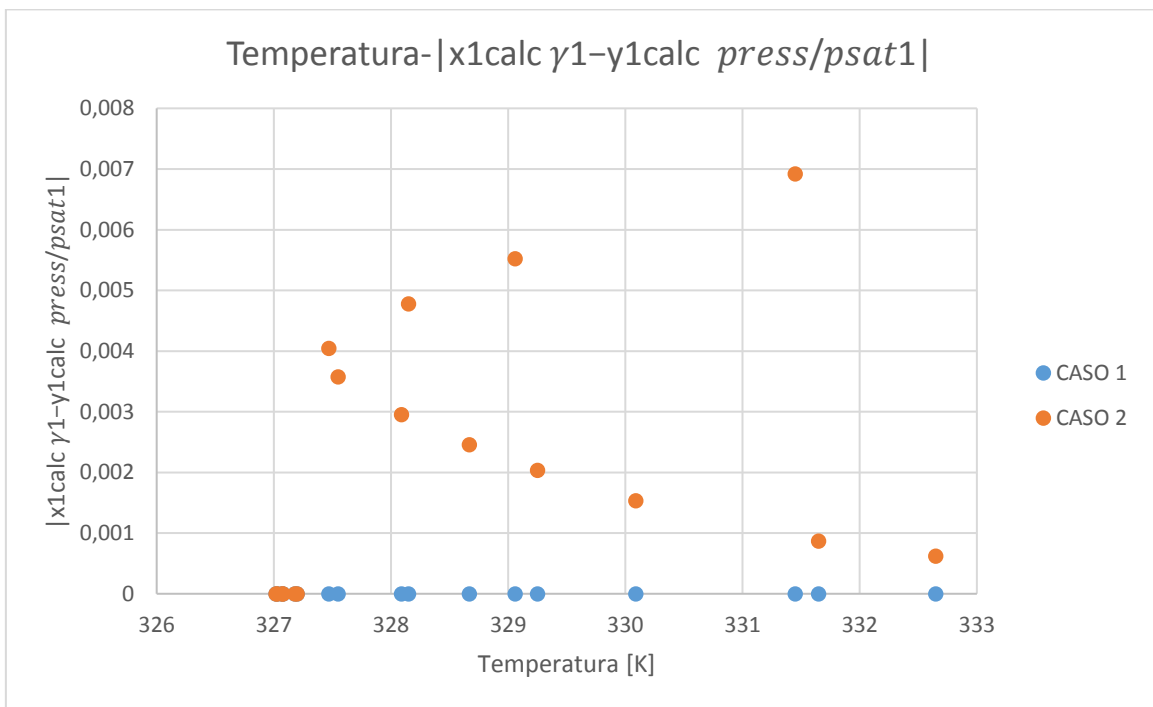


Figura 50. Confronto degli errori sulle condizioni di isofugacità della miscela metanolo (1) + cicloesano (2) utilizzando l'approccio 1.

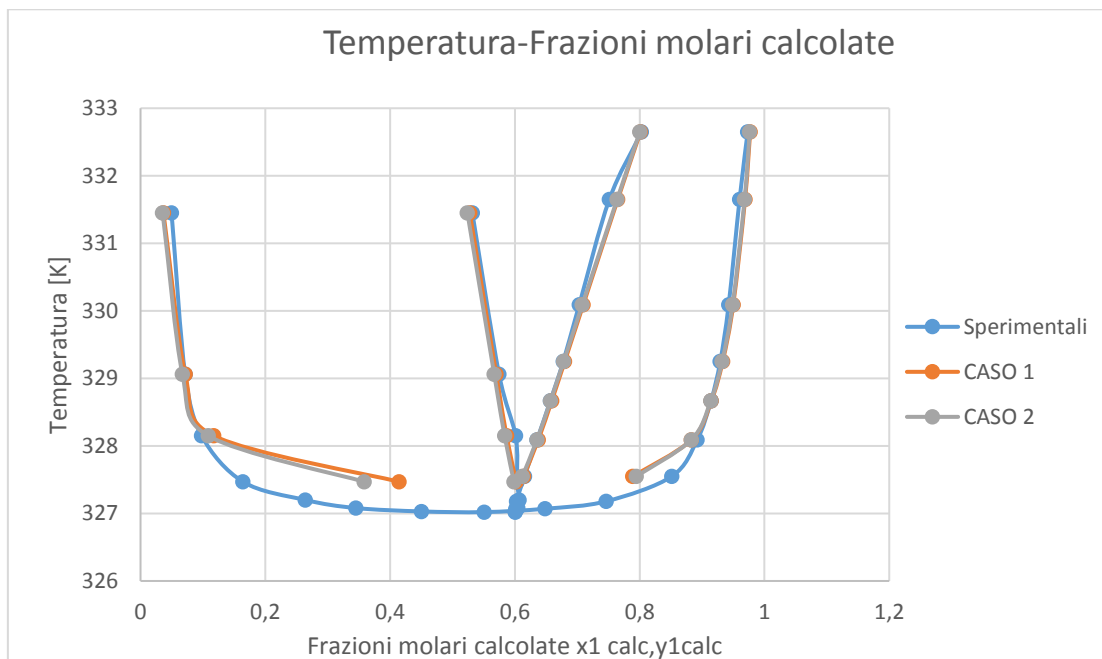


Figura 51. Confronto delle frazioni molari calcolate della miscela metanolo (1) + cicloesano (2) per l'approccio 1.

2-Per singoli punti

Andiamo a confrontare i risultati ottenuti con l'approccio per singoli punti per il caso 1 e per il caso 2.

I parametri di interazione binaria UNIQUAC calcolati per entrambi i casi alle temperature studiate sono riportati nella Tabella 53; come si può notare i valori sono molto simili.

I valori delle funzioni obiettivo, già riportate precedentemente, sono confrontati nella Tabelle 54. Osservando i valori ottenuti per entrambi i casi, si può notare, nuovamente, come i risultati siano confrontabili. In particolare, entrambi i casi, in prossimità dell'azeotropo, presentano una funzione obiettivo molto piccola.

Per quanto riguarda gli errori medi sulle composizioni della miscela, come si può notare in Figura 52, i valori ottenuti con il caso 2 sono dello stesso ordine di grandezza del caso 1. Gli errori medi sulle composizioni della miscela risultano essere molto bassi, quindi l'approccio 2 è preciso. Invece, gli errori medi sulle condizioni di isofugacità assumono

ordini di grandezza diversa, come si può osservare in Figura 53. Gli errori medi sulle condizioni di isofugacità del caso 1 risultano essere inferiori rispetto al caso 2, quindi il caso 1 è più preciso.

Infine, può essere interessante confrontare come i due casi rappresentano il comportamento della miscela metanolo (1) + cicloesano (2). Come si può osservare dalla Figura 54, le frazioni molari di equilibrio calcolate con i diversi approcci rappresentano molto bene il comportamento della miscela.

In conclusione, confrontando i risultati, si può notare che l'utilizzo dell'equazione del viriale per la fase vapore non consente una descrizione migliore del comportamento della miscela rispetto all'utilizzo dell'equazione del gas ideale. Al livello di implementazione e tempi, per i risultati ottenuti, conviene utilizzare, quindi, l'equazione del gas ideale per la fase vapore.

Tabella 53. Confronto parametri di interazione binaria per la miscela metanolo (1) + cicloesano (2) ottenuti con l'approccio 2.

CASO 1		CASO 2	
δ_{12}	δ_{21}	δ_{12}	δ_{21}
1069,98	899,908	1016,042	906,962
543,07	920,997	576,6042	913,6538
253,018	1011,9	360,9113	930,6626
46,3215	1380,32	51,59134	1334,248
38,113	1443,49	39,4013	1404,547
34,9815	1535,26	35,49433	1489,934
31,2141	1674,44	31,48061	1609,93
31,1907	1681,78	31,38161	1617,464
30,3756	1658,37	30,55952	1599,238
25,1693	1794,09	25,45107	1707,392
20,9739	5354,42	19,81381	5469,984
19,9644	5070,15	19,45069	4677,354
18,1042	4018,93	17,96559	3966,149
17,4183	2184,34	16,79115	2842,976
15,3255	2169,41	15,69993	2177,443
15,8297	1558,13	16,93271	1536,429
125,641	450,478	136,6229	423,9358

Tabella 54. Confronto delle funzioni obiettivo per la miscela metanolo (1) + cicloesano (2) ottenute con l'approccio 2.

CASO 1			CASO 2		
OF1	OF2	OF	OF1	OF2	OF
0,0138	0,0314	0,2129	0,0065	0,0154	0,1482
0,0184	0,0411	0,2440	0,0124	0,0285	0,2025
2,5E-11	6,1E-11	9,31E-06	3,34E-09	7,3E-09	0,0001
5,1E-10	4,3E-09	6,9E-05	1,14E-11	8,1E-11	9,62E-06
7,6E-10	1,8E-08	0,0001	6,02E-11	1,67E-09	4,16E-05
6,4E-10	7,5E-08	0,0003	7E-10	4,68E-09	7,34E-05
8,8E-10	1,9E-07	0,0004	9,13E-11	2,4E-08	0,00015
1,4E-09	3,1E-06	0,0017	1,22E-11	2,85E-08	0,00017
9,2E-10	5,9E-07	0,0007	4,22E-10	2,97E-07	0,0005
7,3E-10	5,2E-08	0,0002	4,37E-10	3,99E-09	6,66E-05
0,0031	0,0369	0,2002	0,0022	0,0261	0,1684
0,0029	0,0213	0,1560	0,0027	0,0201	0,1510
0,0009	0,0051	0,0777	0,001	0,0059	0,0832
2,7E-13	2,7E-13	7,4E-07	6,22E-05	0,0003	0,0197
0,0036	0,0171	0,1441	0,0036	0,018	0,1473
0,0111	0,0501	0,2474	0,0106	0,0492	0,2448
1,8E-10	4,9E-10	2,6E-05	2,55E-10	5,07E-10	2,76E-05

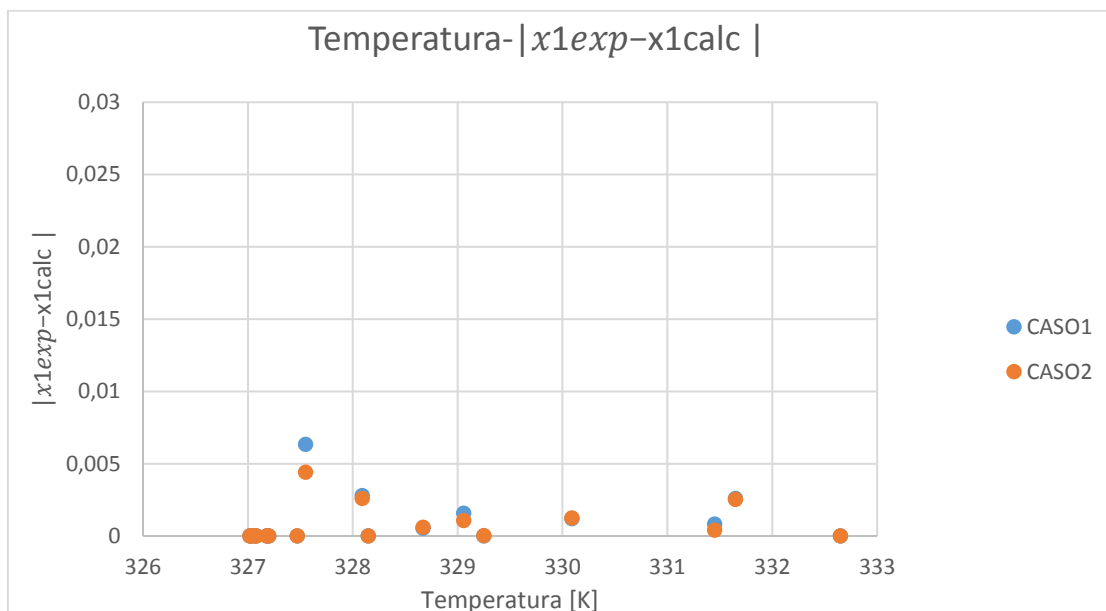


Figura 52. Confronto degli errori sulle composizioni della miscela metanolo (1) + cicloesano (2) utilizzando l'approccio 2.

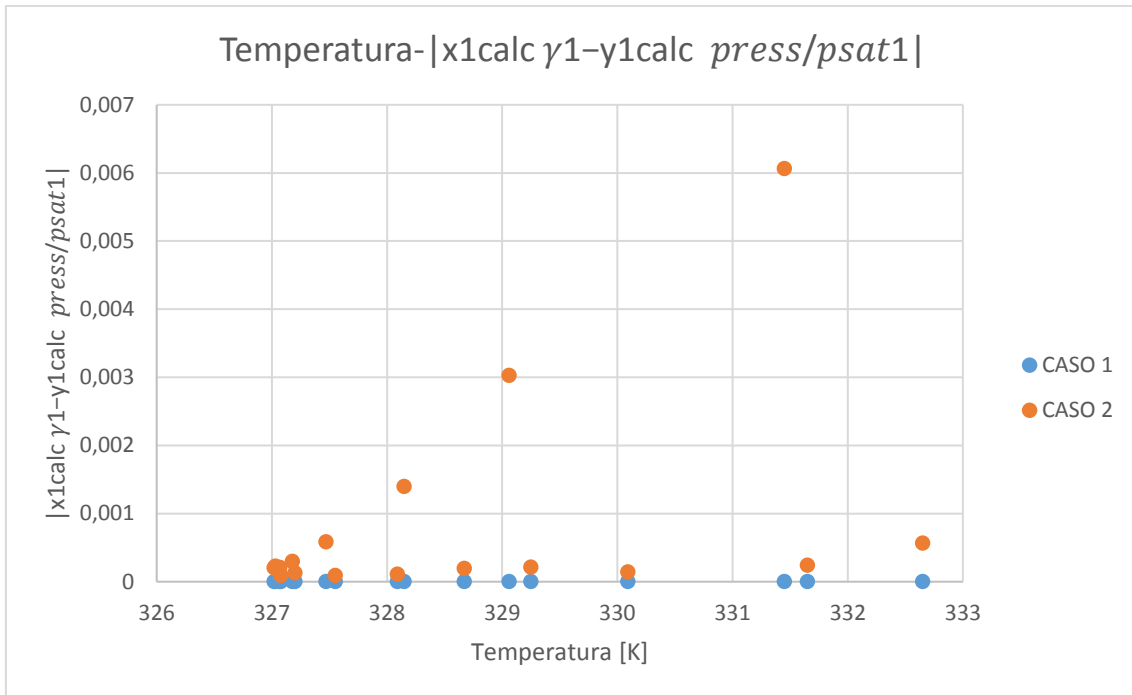


Figura 53. Confronto degli errori sulle condizioni di isofugacità della miscela metanolo (1) + cicloesano (2) utilizzando l'approccio 2.

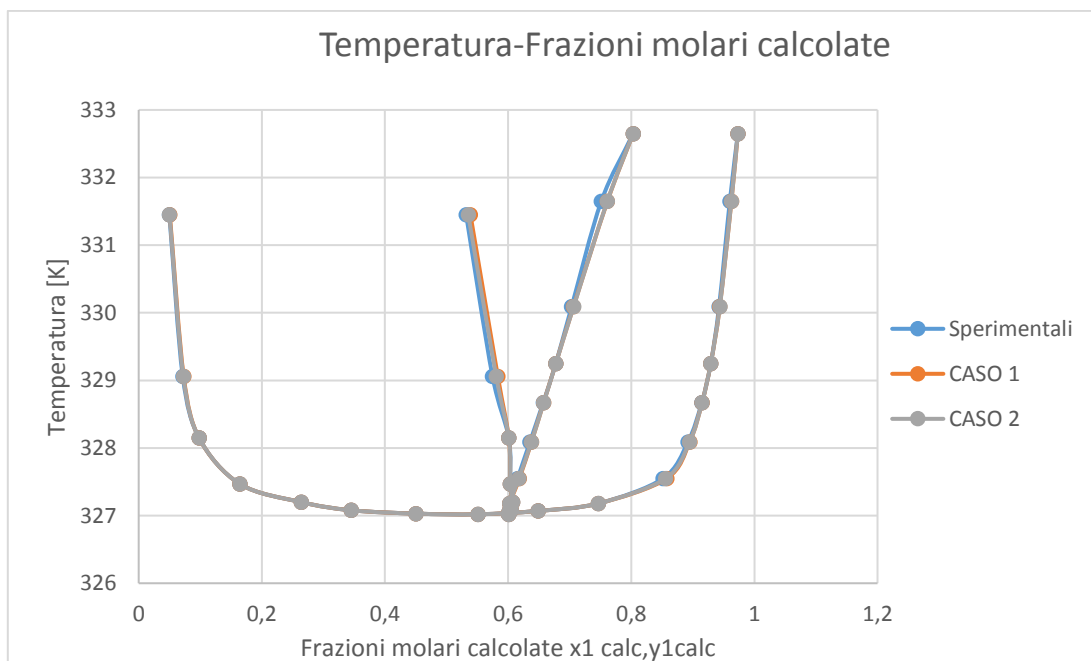


Figura 54. Confronto delle frazioni molari calcolate della miscela metanolo (1) + cicloesano (2) per l'approccio 2.

3.3 Conclusione

È stato presentato un algoritmo per calcolare parametri di interazione binaria termodinamicamente consistenti del modello UNIQUAC per descrivere l'equilibrio liquido-vapore (VLE) dei sistemi binari. L'algoritmo include condizioni e controlli specifici, come il controllo di stabilità con il CTP. In questo studio è stato considerato l'approccio asimmetrico per stimare l'equilibrio liquido-vapore, ovvero: per la fase liquida viene utilizzato un modello di energia libera di Gibbs di eccesso che consente di calcolare i coefficienti di fugacità γ del sistema e per la fase vapore un'equazione di stato con cui vengono calcolati i coefficienti di fugacità ϕ . Per la fase liquida, è stato considerato il modello UNIQUAC mentre, per la fase vapore, sono state considerate sia l'equazione dei gas ideali sia l'equazione del viriale. L'algoritmo è stato applicato a due miscele binarie con comportamento molto diverso: la prima è una miscela acqua-acetone che presenta un comportamento zeotropico e la seconda è una miscela metanolo-cicloesano che presenta un comportamento azeotropico. Per la stima dei parametri di interazione binaria del modello UNIQUAC sono stati utilizzati diversi approcci: per singoli punti, parametri costanti, parametri linearmente dipendenti dalla temperatura e parametri dipendenti non linearmente dalla temperatura. Per la miscela acqua(1)+acetone(2) si è utilizzata solo l'equazione dei gas ideali per la fase vapore e sono stati utilizzati 3 approcci diversi ottenendo, in generale, buoni risultati. Per due approcci è stato applicato anche l'algoritmo di ottimizzazione ModeFrontier (Parametri costanti e parametri linearmente dipendenti dalla temperatura). Per la miscela metanolo(1)+cicloesano(2) si sono utilizzati 4 approcci per il gas ideale e 2 approcci per il viriale, ottenendo risultati sufficientemente accurati. Per due approcci, nel caso con l'equazione del gas ideale (caso1), è stato applicato anche l'algoritmo di ottimizzazione ModeFrontier. Per questa miscela, però, si sono riscontrati dei problemi per alcuni punti, nel codice di Mathematica, in prossimità dell'azeotropo, dove è probabile che il modello non sia in grado di descrivere, per quelle temperature, le due fasi. La problematica viene poi risolta utilizzando l'algoritmo di ottimizzazione ModeFrontier, ottenendo risultati meno precisi. È difficile valutare se i risultati meno precisi siano dovuti all'algoritmo o al modello. Nel complesso i risultati ottenuti sono sufficientemente accurati.

I primi tentativi eseguiti utilizzando l'equazione del viriale per la fase vapore non hanno portato a miglioramenti rispetto al caso che utilizza l'equazione del gas ideale. Un possibile sviluppo futuro potrebbe essere quello di effettuare ulteriori test per verificare se in realtà è necessario modificare l'algoritmo, se è il caso di tentare con un'altra equazione di stato per ottenere una descrizione più precisa o se i limiti del modello potrebbero essere legati all'ottenimento dei coefficienti del viriale attraverso delle relazioni empiriche.

Sarebbe, inoltre, interessante procedere con l'utilizzo dell'algoritmo di ModeFrontier anche con l'approccio che utilizza l'equazione del viriale per la fase vapore.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Kontogeorgis and Folas, “*Thermodynamic models for industrial application*”, WILEY, 2010;
- [2] Poling, Prausnitz, O’Connen, “*The properties of gases and liquids*”, McGraw Hill, fifth edition;
- [3] Bollas et al., “*Bilevel optimization formulation for parameter estimation in vapor-liquid(-liquid) phase equilibrium problems*”, ELSEVIER ,2009;
- [4] Tomasetti, Di Nicola, Santori, “*Identification of UNIQUAC binary interaction parameters in liquid-liquid equilibrium*”, ELSEVIER ,2020;
- [5] Stanley I. Sandler, “*Chemical, Biochemical, and Engineering Thermodynamics*”, John Wiley and Sons, fourth edition, 2006;
- [6] Anderson, Prausnitz, “*Application of UNIQUAC equation to Calculation of Multicomponent Phase Equilibria*”, 1978;
- [7] Reinders and De Minjer, “*Vapour-liquid equilibria in ternary systems water-acetone-chloroform*”, 1947;
- [8] J.D.Dymond et al., “*Virial Coefficients of Pure Gases and Mixtures*”, Springer ,2003;
- [9] Baker et al., “*Gibbs energy analysis of Phase Equilibria*”,1982;
- [10] J.A. Nelder, R. Mead, “*A simplex method for function minimization*”, Comput. J. 7, 1965.
- [11] H.-P. Schwefel, “*Evolution and optimum seeking. Sixth-generation computer technology series*”, 1995.
- [12] H.-G. Beyer, H.-P. Schwefel, “*Evolution strategies--A comprehensive introduction*”, Nat. Comput. 1, 2002.