

POLITECNICO DI MILANO

Scuola di Ingegneria Industriale
Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria Energetica



Analisi sperimentale e valutazione numerica delle proprietà termodinamiche di miscele di CO₂ da processi ossi-combustivi

Relatore:

Prof. Paolo Chiesa

Co-relatore:

Ing. Silvia Lasala

Tesi di Laurea Magistrale di:

Giulia Galluccio

Matr. 771173

Anno Accademico 2013 - 2014

Ringraziamenti

Testo

Indice

INDICE	5
SOMMARIO / ABSTRACT	9
INTRODUZIONE.....	13
1. TECNOLOGIA CCS COME STRATEGIA DI MITIGAZIONE DELL'EFFETTO SERRA	15
1.1 INTRODUZIONE: POSSIBILI SOLUZIONI PER IL CONTENIMENTO DELL'EFFETTO SERRA	15
1.2 CATTURA, TRASPORTO E STOCCAGGIO DELL'ANIDRIDE CARBONICA: TECNOLOGIA CCS	16
1.2.1 <i>Stato dell'arte degli impianti CCS</i>	20
1.3 OSSI-COMBUSTIONE.....	21
1.4 PROCESSI DI SEPARAZIONE A VALLE DELL'OSSI-COMBUSTIONE	23
1.4.1 <i>Separazione tramite doppio flash</i>	26
1.4.2 <i>Separazione con colonna di distillazione</i>	27
2. STATO DELL'ARTE DEI MODELLI E DEI DATI SPERIMENTALI RIGUARDANTI MISCELE RICCHE DI CO₂	30
2.1 REVISIONE DEI DATI SPERIMENTALI.....	30
2.2 REVISIONE DEI MODELLI TERMODINAMICI PER SISTEMI MONOCOMPONENTI	34
2.2.1 <i>Equazioni di stato per fluidi puri: dal gas perfetto al gas reale</i>	34
2.2.2 <i>Equazione di stato del gas perfetto</i>	35
2.2.3 <i>Espansione del viriale</i>	36
2.2.4 <i>Equazione di stato di van der Waals</i>	37
2.2.5 <i>Equazione di stato di Clausius</i>	40

2.2.6	Equazione di stato di Redlich e Kwong.....	41
2.2.7	Equazione di stato di Soave-Redlich-Kwong	41
2.2.8	Equazioni di stato a tre parametri	47
2.3	EQUAZIONI DI STATO PER MISCELE.....	48
2.4	OBIETTIVI DELLA TESI	50
2.5	CRITERI DI EQUILIBRIO.....	52
2.6	L'EQUILIBRIO DI FASE.....	55
2.6.1	Fugacità per sistemi gassosi.....	56
2.6.2	Valutazione dell'equilibrio di fase tramite i coefficienti di fugacità	58
2.6.3	Fugacità per specie condensate	60
2.7	MISCELE IDEALI.....	61
2.8	PROPRIETÀ RESIDUE E IN ECCESSO	63
3.	ATTIVITÀ SPERIMENTALE.....	65
3.1	APPARATO SPERIMENTALE.....	65
3.2	MISURA DELLA PRESSIONE E TEMPERATURA DELLA MISCELA	67
3.3	MISURA DELLA COMPOSIZIONE: CALIBRAZIONE DEL GASCROMATOGRAFO.....	68
3.3.1	Definizione delle funzioni di calibrazione ni(Ai)	69
3.3.2	Valutazione dell'incertezza delle frazioni molari	72
3.4	PROCEDURA DI MISURA E DATI VLE.....	75
4.	CALIBRAZIONE DELLE EQUAZIONI DI STATO	78
4.1	MODELLI DI CALCOLO IMPLEMENTATI PER EOS CUBICHE.....	78
4.2	IL COEFFICIENTE DI INTERAZIONE BINARIA	83
4.3	ANALISI DATI SPERIMENTALI	83
4.4	FUNZIONI OBIETTIVO	84
4.5	PROCEDURA DI REGRESSIONE DEI kij	88
4.6	CALCOLO DELL'INCERTEZZA DEI kijopt	92
4.7	ANALISI DEI RISULTATI.....	95
4.7.1	Osservazioni risultati ottenuti	100

CONCLUSIONI..... 106

BIBLIOGRAFIA..... 119

Sommario / Abstract

La cattura e lo stoccaggio di anidride carbonica sono operazioni poste a valle dei cicli di potenza convenzionali, alimentati tramite combustibili fossili e rappresentano una possibile soluzione per il contenimento dell'effetto serra. Gli impianti che prevedono questa soluzione sono indicati con l'acronimo CCS (*"Carbon dioxide Capture and Storage"*) e tra essi compare l'ossicombustione. Per ottimizzare i processi di trattamento a valle del ciclo di potenza ossicombustivo, è necessario essere a conoscenza del comportamento termodinamico delle miscele di fumi ricchi di CO_2 . Allo stato attuale, i modelli termodinamici disponibili in letteratura non coprono tutte le condizioni operative dei processi di trattamento aggiuntivi. L'obiettivo di questa tesi è quello di colmare parzialmente tali lacune attraverso la determinazione di modelli termodinamici, calibrati a partire da una campagna sperimentale condotta su miscele ternarie ricche di CO_2 più tracce degli incondensabili N_2 , O_2 e Ar . Infatti, i fumi all'uscita della caldaia alimentata con ossigeno quasi puri vengono deumidificati e desolforati; ne risulta un flusso con un'elevata concentrazione di CO_2 in cui sono ancora presenti i tre componenti incondensabili, la cui concentrazione complessiva può superare il 10% in volume. La presenza di tali specie all'interno nel flusso di CO_2 è causa di gravi inefficienze all'interno dei processi CCS, come l'aumento lavoro di compressione per il trasporto con la possibilità che in esso si instauri un regime di flusso bifase. Per evitare simili conseguenze, è necessario separare la CO_2 dagli altri componenti prima delle operazioni di liquefazione e trasporto, attraverso ulteriori trattamenti di separazione per i quali risulta necessario conoscere le curve di equilibrio liquido-vapore di tali miscele. Senza modelli termodinamici per questi sistemi, non è possibile ottimizzare i processi aggiuntivi e valutare prestazioni, costi e consumi dell'impianto integrato. Alla luce di ciò, sono stati ricavati dati VLE per le due miscele ternarie $CO_2 - N_2 - Ar$ e $CO_2 - N_2 - O_2$ e, a partire da questi, sono state calibrate equazioni di stato cubiche che rappresentano i modelli termodinamici ricercati.

The processes of carbon dioxide (CO₂) capture and storage are placed at the end of conventional power plants powered by fossil fuels and represent a possible solution for limiting the greenhouse effect. The systems that provide for this solution are indicated by the acronym CCS (Carbon dioxide Capture and Storage), one of which is oxy-fuel combustion. In order to optimize the treatment processes at the end of the oxy-fuel combustion power plant, it is necessary to be aware of the thermodynamic behaviour of CO₂-based mixtures. Currently, the thermodynamic models available in the literature do not cover all the operating conditions of the additional treatment processes. The aim of this thesis is to partially fulfill these gaps through the determination of thermodynamic models, calibrated from an experimental campaign carried out on CO₂-rich ternary mixtures, mixed with traces of the non-condensable gases N₂, O₂ e Ar. In fact, the nearly pure flue gas emitted from the boiler fueled with oxygen, is dehumidified and desulfurized; it results from this a stream with a high concentration of CO₂, in which the three non-condensable components are still present, whose overall concentration may exceed 10% by volume. The presence of these species within the CO₂-rich stream causes serious inefficiencies in the CCS processes, such as the increased compression work for transport with the possibility of establishing in it a two-phase flow system. In order to avoid such consequences, it is required to separate CO₂ from the other components before the liquefaction and transportation operations, through further separation treatments, for which it is necessary to know the vapor-liquid equilibrium (VLE) curves of these mixtures. Without any thermodynamic model for these systems, it is not possible to optimize the additional processes and to evaluate performances, costs and power consumptions of the system integrated. In light of this, VLE data were obtained for the two CO₂-based ternary mixtures (CO₂ – N₂ – Ar e CO₂ – N₂ – O₂) and, from these, it was implemented the calibration of cubic equations of state, which represent the thermodynamic models searched for in this thesis.

PAROLE CHIAVE: Cattura e stoccaggio CO₂, ossicombustione, dati VLE ternarie di CO₂, EoS cubiche, coefficiente d'interazione binaria.

KEYWORDS: Carbon Capture and Storage, oxy combustion, ternary mixture of CO₂ VLE data, binary interaction coefficient.

INTRODUZIONE

A causa della crescente rilevanza assunta dall'effetto serra, sono state proposte soluzioni impiantistiche che prevedono l'integrazione di componenti aggiuntivi alle convenzionali centrali termoelettriche. In alcuni impianti termodinamici, come cicli combinati a gas naturale o fuel cells, il fluido termovettore si trova ad operare in condizioni di alta temperatura e bassa pressione, in stato monofase, lontano dalla curva di saturazione. In questi casi è possibile modellare il comportamento del fluido mediante lo schema del gas perfetto, ottenendo stime sufficientemente accurate. In altre soluzioni convenzionali come i cicli a vapore viene adoperata l'acqua come fluido di lavoro, la quale evolve per ampi intervalli di temperatura e pressione, dallo stato di vapore surriscaldato o supercritico a quello di liquido sottoraffreddato. Il fluido processato non può essere assimilato al gas perfetto, in quanto le condizioni operative del ciclo termodinamico sono prossime alla curva di saturazione; pertanto, esistono in letteratura numerosi e accurati modelli che descrivono il comportamento reale dell'acqua nelle condizioni operative d'interesse industriale. In generale, per fluidi largamente usati nell'industria, sono disponibili modelli molto accurati per la descrizione del comportamento volumetrico. Nonostante molti dei processi più recenti, come lo steam reforming e la gassificazione, siano processi non convenzionali, essi possono essere simulati con buona accuratezza attraverso l'impiego del modello del gas perfetto. Altri processi non convenzionali, come la compressione e liquefazione di fumi ricchi di anidride carbonica, non possono essere simulati utilizzando tale modello e, pertanto, risulta necessario lo sviluppo di relazioni più appropriate. D'altra parte, riprodurre attraverso software il comportamento di impianti di potenza complessi come quelli CCS risulta problematico, in quanto ciò implica la risoluzione di un grande numero di equazioni non lineari che richiede l'adozione di una procedura iterativa. E' necessario raggiungere un compromesso tra l'accuratezza del modello introdotto per le miscele ricche di CO₂ e il tempo di calcolo necessario per la simulazione dell'intero impianto. Esiste, infatti, la possibilità di ottenere modelli molto accurati, specifici per le miscele considerate. Questi modelli empirici sono

definiti da un ampio numero di parametri e richiedono un elevato numero di punti sperimentali per la loro calibrazione; ne derivano tempi di calcolo per la simulazione dell'intero impianto non sostenibili. Al contrario, in letteratura sono disponibili modelli più semplici e generali ma meno accurati dei precedenti, come quelli rappresentati dalle equazioni di stato (EoS) cubiche; esse richiedono tempi minimi in quanto essi dispongono di una soluzione analitica. Anche le EoS cubiche necessitano di essere calibrate a partire da dati sperimentali perché non derivano sono modelli semi-empirici. Purtroppo, allo stato attuale, esistono pochi dati per miscele a base di anidride carbonica, che risultano avere un ruolo cruciale per lo sviluppo dei processi CCS. Infatti, prima della rapida ascesa dell'interesse verso queste miscele, ben pochi erano i campi applicativi ad esse destinate. Lo scopo del presente lavoro è quello di colmare parzialmente la mancanza di dati relativi per questi sistemi. In particolare, il comportamento VLE è modellato a partire dai dati ricavati da una campagna sperimentale dedicata a due miscele ternarie e utilizzando, per i motivi sopra esposti, equazioni di stato cubiche. I modelli sono calibrati attraverso la regressione di opportuni coefficienti volti a minimizzare lo scarto tra i valori (di una determinata proprietà) calcolati e quelli sperimentali.

1. TECNOLOGIA CCS COME STRATEGIA DI MITIGAZIONE DELL'EFFETTO SERRA

In questo capitolo sono presentate le possibili strategie di mitigazione dell'effetto serra, focalizzando l'attenzione sulle tecnologie CCS e in particolare sulla soluzione impiantistica che prevede l'utilizzo di ossi-combustione e di sistemi separazione da integrare rispetto ad una centrale termoelettrica convenzionale.

1.1 INTRODUZIONE: POSSIBILI SOLUZIONI PER IL CONTENIMENTO DELL'EFFETTO SERRA

La temperatura media della Terra ha mostrato un aumento di $0,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante il 1900 e potrebbe subire un ulteriore incremento di $1,4 \div 5,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ nel corso di questo secolo. Stando a quanto afferma l'IPCC (*Intergovernmental Panel on Climate Change*), esistono nuove prove sempre più evidenti che la causa del surriscaldamento globale osservata negli ultimi 50 anni sia imputabile ad attività umane. Le emissioni di anidride carbonica di origine antropogenica sono dovute principalmente alla trasformazione dell'energia di combustione di combustibili fossili in energia necessaria per il trasporto, per la generazione di potenza e di calore e per la maggior parte dei processi industriali che sono alla base di tutte le attività umane. Esistono numerose strategie di mitigazione delle emissioni di CO_2 ; le principali riguardano:

- efficienza energetica;
- fonti rinnovabili;
- fonte nucleare;
- cattura e stoccaggio di anidride carbonica in centrali alimentate a combustibili fossili.

Per efficienza energetica s'intende l'insieme di tutte le azioni volte a ridurre gli sprechi energetici, sia da parte della produzione che del consumo.

Negli ultimi quindici anni, soprattutto in Europa e in particolar modo in Italia, si è assistito ad un aumento esponenziale della potenza installata da fonti di energia rinnovabili quali quella solare, eolica, geotermica, da biomasse e dalle onde. Tale

crescita è dovuta agli incentivi promossi da politiche energetiche che hanno puntato principalmente sullo sviluppo delle rinnovabili per la riduzione delle emissioni di CO_2 . Tuttavia, almeno per il momento, non risultano sufficientemente sviluppate da garantire piena autonomia nella produzione e distribuzione di quantità di energia costanti e sufficienti a soddisfare il fabbisogno energetico mondiale.

Lo sfruttamento della fonte nucleare permetterebbe la risoluzione della spinosa questione dei gas serra, non essendo questi ultimi prodotti del processo di fissione. Purtroppo, la questione ancora irrisolta del confinamento delle scorie radioattive e l'avvenimento di alcuni incidenti drammatici ne hanno compromesso irreversibilmente lo sviluppo nel breve periodo in molti Paesi del mondo, tra cui l'Italia.

Economie emergenti come quella cinese hanno puntato fortemente sulla produzione di potenza da fonte fossile, in particolare sull'installazione di grosse centrali termoelettriche alimentate a carbone.

Alla luce di queste considerazioni, risulta realistico supporre che i combustibili fossili avranno ancora per molte decadi un ruolo principale e predominante nel soddisfacimento del fabbisogno energetico mondiale.

Tra le possibili azioni di mitigazione dell'effetto serra compare, in ultima analisi, la cattura e lo stoccaggio dell'anidride carbonica (CCS, "*Carbon Capture and Storage*"), che si propone come strategia in grado di coniugare la produzione di potenza da fonte fossile alla riduzione di emissioni di CO_2 . L'idea è quella di stoccare definitivamente grandi quantitativi di CO_2 , resa disponibile allo stato liquido ai confini dalle grandi centrali termoelettriche, in siti geologici quali giacimenti di petrolio o di gas naturale esauriti, formazioni carboniose non sfruttabili, acquiferi salini o nell'oceano. Questa tecnologia consentirebbe quindi di continuare a sfruttare l'enorme disponibilità di carbone (e in generale di tutti i combustibili fossili attualmente in uso), riducendo drasticamente le emissioni di anidride carbonica.

1.2 CATTURA, TRASPORTO E STOCCAGGIO DELL'ANIDRIDE CARBONICA: TECNOLOGIA CCS

Le centrali con cattura e stoccaggio della CO_2 presentano tre operazioni aggiuntive rispetto alle centrali termoelettriche tradizionali, come riportato dallo schema che segue.

1. **Cattura della CO_2 .** L'obiettivo di questa fase è quello di rendere disponibile l'anidride carbonica come bene separato. Esistono tre principali tecnologie preposte a questo scopo:
 - **pre-combustione:** decarbonizzazione del combustibile, si ottiene un gas di sintesi ("*syngas*") costituito principalmente da idrogeno. I gas combusti risultano privi di anidride carbonica;
 - **post-combustione:** rimozione dell'anidride carbonica dai gas di scarico prodotti da un processo di combustione tradizionale prima del loro rilascio in atmosfera;
 - **ossi-combustione:** utilizzando come comburente l'ossigeno fornito da un impianto di separazione dell'aria (ASU, "*Air Separation Unit*"), i fumi di combustione presentano un'elevata concentrazione di anidride carbonica.

2. **Trasporto**, che può avvenire in:
 - tubazioni;
 - navi;
 - autobotti.

3. **Stoccaggio.** Esistono numerose possibilità riassumibili in tre principali categorie:
 - confinamento geologico;
 - stoccaggio oceanico;
 - sequestro minerale.

La **cattura** è l'operazione più energivora. Essa pesa infatti per circa l'80-90% sull'intero processo CCS. Per questo motivo influisce notevolmente sulle prestazioni del ciclo termodinamico. Infatti, è richiesta ulteriore energia per separare l'anidride carbonica e per portarla allo stato liquido. L'assorbimento di questa potenza dal ciclo di potenza comporta una sua perdita di lavoro utile e, proporzionalmente ad essa, di rendimento. Conseguentemente all'aggiunta di componenti impiantistici necessari alla rimozione, risultano aumenti significativi dei costi d'investimento. E' possibile esprimere i costi aggiuntivi rispetto ad una centrale convenzionale attraverso i seguenti indici specifici.

Si definisce costo della CO_2 evitata [$\text{€}/\text{ton}_{CO_2}$] il seguente rapporto:

$$C_{CO_2, evitata} = \frac{\Delta C_{CO_2} \left[\frac{\text{€}}{\text{kWh}_{el}} \right]}{\Delta e_{CO_2} \left[\frac{\text{kg}_{CO_2}}{\text{kWh}_{el}} \right]} = \frac{C_{CCS} - C_{conv} \left[\frac{\text{€}}{\text{ton}_{CO_2}} \right]}{e_{conv} - e_{CCS}}$$

che esprime quanto costano le operazioni CCS per una tonnellata di anidride carbonica rispetto ad una soluzione convenzionale.

Valori del costo della CO_2 evitata sono compresi in un range di $10 \div 100 \text{ €} / \text{ton}_{CO_2}$. Questo costo risulta maggiore rispetto al guadagno che si potrebbe avere se si vendesse la CO_2 al prezzo di mercato¹ oggi che si aggira intorno ai $5 \text{ €} / \text{ton}_{CO_2}$. Tuttavia, se lo si confronta con i costi di altre tecnologie alternative concorrenti (ad esempio con i $1000 \text{ €} / \text{ton}_{CO_2}$ del fotovoltaico), allora la soluzione CCS potrebbe risultare conveniente. Occorre sottolineare, però, che senza incentivi non esiste alcuna spinta per investire in questa tecnologia ancora in fase di sviluppo.

Risulta comodo a volte riferirsi direttamente al potere calorifico del combustibile, ossia all'energia primaria entrante nel ciclo termodinamico. Se si definisce HR (*Heat Rate*) l'inverso del rendimento riferito al potere calorifico inferiore (PCI), è possibile introdurre l'indice SPECCA, di solito misurato in $\text{kJ}_{PCI} / \text{kg}_{CO_2}$ (*Specific Primary Energy Consumption for CO₂ Avoided*):

$$SPECCA = \frac{\Delta HR \left[\frac{\text{kWh}_{PCI}}{\text{kWh}_{el}} \right]}{\Delta e_{CO_2} \left[\frac{\text{kg}_{CO_2}}{\text{kWh}_{el}} \right]} = \frac{HR_{CCS} - HR_{conv}}{e_{conv} - e_{CCS}}$$

Questo indice misura la quantità di energia primaria necessaria alle operazioni CCS per ogni chilogrammo di anidride carbonica evitata.

Per le operazioni di **trasporto**, si ha il vantaggio di conoscere già la tecnologia, grazie all'esperienza pluridecennale maturata in campo petrolifero riguardante l'uso di anidride carbonica per incrementare la resa di pozzi petroliferi in esaurimento (*Enhanced Oil Recovery*). Per minimizzare i costi di trasporto, è necessario comprimere la CO_2 in modo da portarla in fase liquida o in fase

¹ Il protocollo di Kyoto sancisce l'impegno da parte dei Paesi firmatari a ridurre le emissioni di gas serra del 20% rispetto al 1990 per il periodo 2013-2020. Questo attraverso politiche nazionali volte alla riduzione delle emissioni di gas serra. Sono stati messi in atto infatti meccanismi flessibili che, partendo dai limiti di emissione imposti agli Stati e alle grandi aziende del settore energetico e industriale, prevedono sistemi di compensazione dell'anidride carbonica prodotta in eccesso o viceversa di vendita dei permessi di emissione risparmiati. Questo nuovo mercato (www.sendeco2.com) ha visto scendere tra il 2008 e il 2014 il prezzo medio dei crediti da 30€ per tonnellata di anidride carbonica a meno di 5€. Le cause, secondo l'[International Center for Climate Governance](http://www.international-center-for-climate-governance.org), sono da imputare essenzialmente al calo della produzione durante la crisi economica che ha determinato un'eccessiva offerta di crediti e alla contemporanea diminuzione della domanda dovuta alle politiche ambientali (calo del consumo energetico e utilizzo delle rinnovabili).

supercritica² densa, per incrementarne la densità e quindi ridurre l'ingombro, evitando l'instaurarsi di un regime di flusso bifase che causerebbe gravi inefficienze. Questa necessità comporta una maggiore spesa energetica per garantire il mantenimento di un flusso monofase, spesa che aumenta significativamente al crescere della quantità di incondensabili nel flusso stesso. Per lunghissime distanze potrebbe risultare conveniente il trasporto su navi e, anche in questo caso, tornerebbe utilissima l'esperienza maturata nel settore del trasporto del GPL. In ultima analisi, il trasporto della CO_2 compressa potrebbe avvenire su autobotti, alternativa da prendere in considerazione solo per distanze molto brevi. Il costo di trasporto in tubazioni è determinato dalla qualità dell'acciaio utilizzato. Si hanno significative variazioni di costo in funzione delle impurità presenti nella miscela, in quanto esse riducono la solubilità dell'acqua nella CO_2 . Diventa quindi necessario l'utilizzo di acciai inossidabili che siano resistenti alla corrosione. Si vuole sottolineare la necessità di conoscere il comportamento volumetrico delle miscele ricche di CO_2 per ottimizzare le operazioni di trasporto, ossia per minimizzare il lavoro di compressione e l'impiego di materiali costosi.

Come accennato, esistono numerose possibilità proposte per lo **stoccaggio** definitivo di miscele ricche di anidride carbonica. La categoria del **confinamento geologico** sembra la più accreditata e fattibile nel breve periodo. Essa prevede lo stoccaggio definitivo in acquiferi salini profondi o in giacimenti di idrocarburi esauriti o in via di esaurimento. Gli acquiferi salini sono corpi idrici profondi di enorme capacità di assorbimento per la CO_2 , situati a più di 1000 metri di profondità e costituiti da formazioni di roccia satura e di acqua, in cui l'anidride carbonica stoccata mineralizza formando carbonati, composti ad elevata stabilità. La conformazione degli **acquiferi** deve essere tale da garantire la stabilità del sistema ed evitare la risalita della miscela; ciononostante, i siti che rispettano i requisiti di sicurezza sono numerosissimi e distribuiti in maniera omogenea nel mondo³. Il punto forte di questa soluzione è infatti l'elevatissima capacità di stoccaggio che, stando ad alcune stime fornite dall'IPCC, potrebbe fornire una soluzione definitiva al problema del confinamento. Esistono norme che definiscono il valore soglia per le impurità presenti nel flusso da stoccare, la cui presenza potrebbe alterare l'equilibrio dell'ecosistema. La concentrazione di gas incondensabili come O_2 , N_2 e Ar non deve superare il valore limite del 4% per garantire la stabilità dell'acquifero⁴.

² Per stato supercritico s'intende uno stato assimilabile al gas per la capacità di diffondersi rapidamente negli spazi porosi (ad esempio in una formazione geologica) e simile al liquido in termini di densità e quindi di quantità immagazzinabili.

³ Si veda ad esempio: www.enel.com/it-it/media/media_library/gallery/acquiferi-salini-profondi/m/2437

⁴ [1] Gabriele Pipitone, "Power generation with CO_2 capture: Technology for CO_2 purification", in International Journal of Greenhouse Gas Control, 2009

Lo stoccaggio in **giacimenti di idrocarburi** sembra la strada più concreta e attuabile nel brevissimo periodo. Infatti, nel caso di giacimenti esauriti, il sito è già stato studiato ai fini estrattivi e questo riduce significativamente i costi di ricerca ed esplorazione. Nel caso di sfruttamento di giacimenti in via di esaurimento, la somministrazione di CO_2 ripressurizza il pozzo e abbassa la viscosità del petrolio, aumentando così la resa del processo. Ciò conferisce alla CO_2 un valore economico. Per l'EOR è necessaria e cruciale la riduzione dell'ossigeno presente in miscela. In particolare, la presenza di O_2 in piccole quantità è dannosa in quanto può interagire esotermicamente con gli idrocarburi presenti nel pozzo. Il valore soglia per questo componente è fissato a 100 ppm. Concentrazioni più alte possono causare surriscaldamenti in corrispondenza del punto d'iniezione, ossidazione nel pozzo con aumento della viscosità del petrolio, e alterazione dell'ecosistema con crescita di organismi aventi ricadute incognite sulla resa del pozzo [1].

Lo **stoccaggio oceanico** è un'alternativa dalle enormi potenzialità, ma per il momento non sembra una strada percorribile perché vi sono troppe incertezze sulle conseguenze che potrebbe comportare l'iniezione d'importanti quantitativi di CO_2 sull'ecosistema marino.

Il **sequestro minerale** è un'altra possibilità ancora in fase di sviluppo. L'idea è quella di far reagire la CO_2 con un ossido minerale a formare il corrispondente carbonato. È un'ipotesi interessante per lo sfruttamento di riserve carbonifere non utilizzabili, il che consentirebbe il recupero di gas naturale mediante desorbimento dal carbone. La CO_2 iniettata verrebbe assorbita nei pori della struttura del carbone, liberando così i gas presenti come il metano che sono meno affini al carbone rispetto all'anidride carbonica. Questa tecnica è nota come ECBM (*Enhanced Coal Bed Methane*) ed ha delle grosse potenzialità perché da essa si potrebbe generare valore economico come nel caso dell'EOR, ma è ancora in fase di messa a punto⁵.

1.2.1 Stato dell'arte degli impianti CCS

Esistono al momento tre tecnologie principali per la cattura della CO_2 per cicli di potenza alimentati mediante combustibili fossili. Come già accennato in precedenza, queste tecnologie differiscono in base alla posizione del processo di

⁵ Si guardi ad esempio lo studio condotto da ENEA per l'applicazione di tecniche ECBM nel bacino carbonifero del Sulcis in Sardegna: www.enea.it/it/Ricerca_sviluppo/documenti/ricerca-di-sistema-elettrico/centrali-carbone-costi/rse151.pdf

separazione rispetto a quello di combustione. Se la separazione avviene a monte della combustione si parla di pre-combustione, se avviene a valle di post-combustione. La terza alternativa è rappresentata dall'ossi-combustione, che differisce completamente dalle altre due in quanto rivoluziona la modalità di combustione che avviene ora in ossigeno quasi puro e non più in aria. L'attività di laboratorio svolta ai fini del presente lavoro ha riguardato lo studio di miscele di esausti che derivano da ossi-combustione e pertanto l'analisi si focalizzerà d'ora in avanti su questa tecnologia, essendo per il momento più pronta rispetto alle altre due configurazioni concorrenti ad essere commercializzata per soluzioni impiantistiche di grande taglia⁶.

Il suo principale vantaggio consiste nella possibilità di raggiungere efficienze di rimozione della CO_2 maggiori rispetto alle altre due tecnologie, a limite anche unitarie. Ancora, la combustione in ossigeno quasi puro riduce drasticamente la produzione di NO_x , i cui sistemi di abbattimento potrebbero essere eliminati o nettamente ridimensionati. La portata massica dei fumi è ridotta a circa un terzo di quella uscente da una caldaia convenzionale alimentata ad aria; ciò rappresenta un ulteriore punto di forza perché consentirebbe di avere sistemi di trattamento degli inquinanti più compatti e con minori consumi energetici. Infine, questa tecnologia potrebbe essere a zero emissioni, sia in termini di inquinanti locali che globali, consentendo la rimozione del camino e riducendo quindi l'impatto visivo della centrale. Gli inquinanti locali, ossia quelli che derivano dalle impurezze presenti nel carbone, se presenti in quantità molto piccole nei residui, restano in soluzione con la CO_2 e quindi catturati. Si parlerebbe infatti di co-cattura.

1.3 OSSI-COMBUSTIONE

L'ossi-combustione è potenzialmente applicabile a tutti i tipi di cicli termodinamici convenzionali⁷; per ora la configurazione che pare avere più

⁶ Tra le aziende produttrici di energia elettrica che hanno puntato sull'ossi-combustione testandone alcuni impianti pilota compare la svedese Vattenfall. Si veda ad esempio: www.vattenfall.com/en/ccs/oxyfuel-combustion.htm

⁷ Per cicli combinati convenzionali si intendono le seguenti tre tecnologie:

- Cicli combinati alimentati con gas naturale (NGCC, *Natural Gas Combined Cycle*)
- Cicli combinati alimentati con gas di sintesi (IGCC, *Integrated Gasification Combined Cycle*)

vantaggi dall'introduzione di una caldaia ad ossigeno è la configurazione USC, vale a dire ciclo chiuso a vapore supercritico alimentato a carbone. Il combustibile viene bruciato in ossigeno ad elevata purezza, in modo da avere in uscita un flusso di fumi costituito principalmente da CO_2 e H_2O . Se l'acqua viene separata per condensazione, si ottiene un flusso costituito da CO_2 per il 75-90% molare, valore tuttavia troppo basso per i requisiti di trasporto e stoccaggio. Le miscele concentrate di CO_2 devono rispettare degli standard ben precisi, che rendono necessaria l'aggiunta di un componente posto a valle del ciclo per separare la CO_2 dalle altre specie contenute nei residui [1]. Le maggiori impurità sono costituite da gas incondensabili presenti nell'ossidante non assolutamente puro. Nel dettaglio, l'ossigeno è reso disponibile da un'unità di separazione dell'aria (ASU) con una purezza del 95%, valore stabilito in seguito a valutazioni tecnico-economiche. Il rimanente 5% è composto da gas incondensabili presenti nell'aria Ar, N_2 che, essendo inerti, compaiono inalterati nei fumi. All'interno dei fumi appare, inoltre, una percentuale non trascurabile di O_2 dovuta all'eccesso di comburente, aggiunto per garantire una combustione completa ed evitare la formazione di incombusti.

L'oggetto di questa tesi è lo studio delle proprietà termodinamiche delle possibili miscele di esausti derivanti da impianti ad ossi-combustione. Mancano, infatti, dati sperimentali in letteratura che, accoppiati a modelli opportuni, permetterebbero di eseguire una stima sui costi e sulle prestazioni dei vari componenti aggiuntivi. Queste stime sono per l'appunto soggette a significativa incertezza dovuta all'assenza di dati che riguardano principalmente:

1. la solubilità delle tre specie incondensabili presenti nel flusso liquido di CO_2
2. l'equilibrio liquido-vapore delle miscele binarie e ternarie di CO_2 con i tre componenti N_2, Ar e O_2 (dati VLE, *Vapor-Liquid Equilibrium*)
3. il comportamento monofase di tali miscele (dati PVT, *Pressure Volume Temperature*)

Questi punti saranno trattati ampiamente nei prossimi capitoli, focalizzando l'attenzione sullo studio dell'equilibrio liquido-vapore in quanto la campagna sperimentale svolta al fine del presente elaborato, ha riguardato l'equilibrio di fase di due miscele ternarie a base di anidride carbonica ossia $CO_2 - N_2 - O_2$ e $CO_2 - N_2 - Ar$.

Rispetto alla configurazione standard, in un impianto ad ossi-combustione le principali modifiche riguardano l'introduzione dell'ASU, la modifica della caldaia, l'aggiunta del sistema di rimozione del condensato e l'inserimento dell'isola di

• Cicli a vapore ultra-super critici alimentati a carbone (USC, *Ultra-Super Critic Cycle*)

separazione, compressione e liquefazione dell'anidride carbonica ai confini della centrale. L'ASU è un impianto tecnologicamente maturo, che realizza la separazione dell'aria nei suoi componenti attraverso il processo Claude-Linde, basato sulla distillazione frazionata a doppia colonna. Si potrebbe arrivare a valori di purezza del 99%, ma questo comporterebbe costi e consumi non sostenibili. La larghissima presenza di dati in letteratura sul comportamento volumetrico dell'aria ha permesso l'ottimizzazione dell'ASU, che in definitiva fornisce ossigeno puro al 95%. L'idea è di ottimizzare, in analogia a quanto fatto per l'unità di separazione dell'aria, la configurazione del processo di separazione della CO_2 a valle del ciclo, grazie all'introduzione di modelli matematici che rappresentino in maniera efficiente i nuovi dati a disposizione. Non esiste infatti un problema tecnico per l'ottenimento di flussi puri di anidride carbonica; il problema è di tipo economico in quanto il processo di purificazione è energivoro e riduce quindi la potenza netta dell'impianto, causando una penalizzazione proporzionale al suo rendimento.

1.4 PROCESSI DI SEPARAZIONE A VALLE DELL'OSSI-COMBUSTIONE

Si vogliono ora analizzare alcune possibili modalità di separazione dell'anidride carbonica dagli altri componenti presenti nei fumi di combustione, al fine di fornire una stima sui consumi aggiuntivi introdotti⁸. Lo schema generale a cui si fa riferimento è il seguente:

⁸ Tratto da [1]

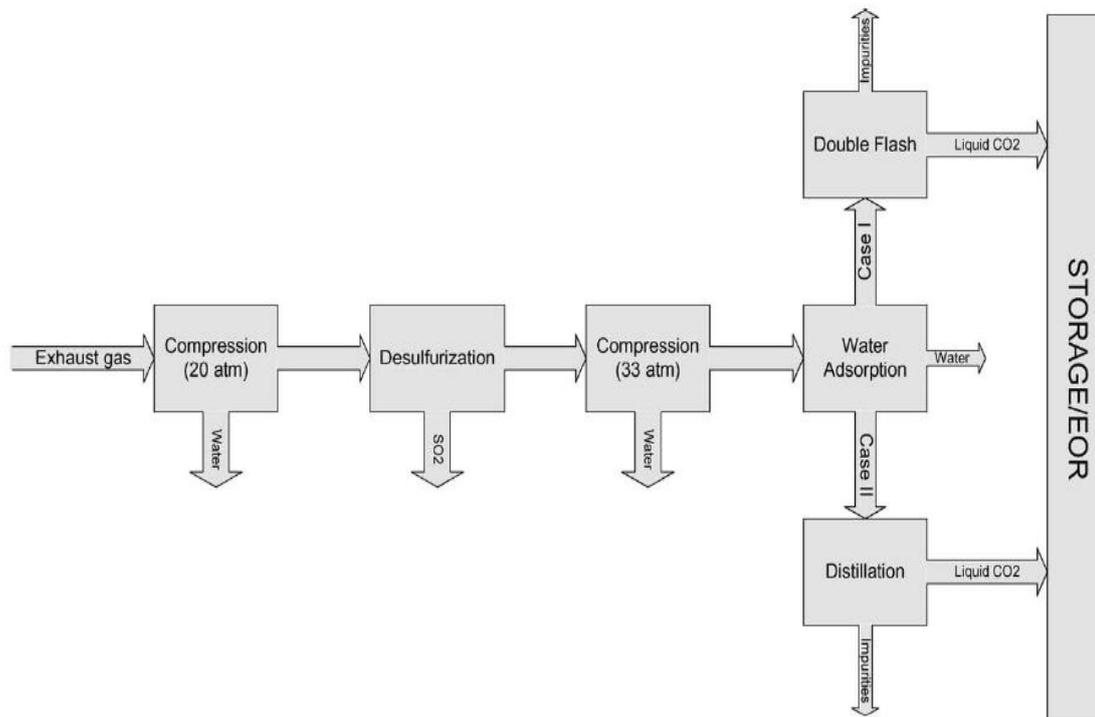


Figura 1.1: schema dei processi di trattamento dei fumi ricchi di CO₂ a valle di un impianto ossicombustivo

Nella *Tabella 1.1* sono indicate la temperatura, la pressione e la composizione dei fumi di combustione per due possibili configurazioni d'impianto.

Tabella 1.1: caratteristiche dei fumi. NG, impianto alimentato a gas naturale ; PF, impianto alimentato a carbone

Flusso	NG	PF
Portata [kg/s]	61,1	180,2
P [atm]	1,5	1,5
T [°C]	120	120
CO ₂	75,10%	62,60%
H ₂ O	15%	16,90%
Ar	4,80%	1,90%
N ₂	3,20%	13,50%
O ₂	1,90%	4,90%
SO ₂	163 ppm	896 ppm
NO	125 ppm	ppm
NO ₂	1 ppm	1 ppm

Il flusso viene compresso fino a 20 atm e raffreddato fino a una temperatura di 25 °C, operazione che porta alla condensazione del vapor d'acqua presente nei fumi. Si sceglie di comprimere il flusso per ridurre gli ingombri del desolfatore. Risulta infatti necessaria la rimozione dell'anidride solforosa dai fumi, essendo essa una sostanza pericolosa per l'uomo e per l'ambiente. L'obiettivo è quello di portare la concentrazione di SO₂ a 30 ppm tramite un processo di desolforazione con acqua marina (SFGD, *Seawater Flue Gas Desulphurization*). Seguendo lo schema di *Figura 1.1*, si procede alla rimozione totale dell'H₂O mediante un'ulteriore compressione del flusso fino a 33 atm e mediante l'utilizzo di filtri molecolari per evitare la formazione di ghiaccio che potrebbe bloccare il funzionamento degli scambiatori di calore e dell'eventuale colonna di distillazione. Si procede, quindi, alla rimozione degli incondensabili.

Esistono due alternative basate entrambe sull'elevata differenza di volatilità tra la CO₂ e gli altri composti presenti nei fumi:

- separazione tramite flash
- separazione tramite colonna di distillazione

Per avere un valore di riferimento in termini di energia minima da fornire per il processo di separazione e compressione, si analizzerà innanzitutto un caso base, costituito da un treno di compressori interrefrigerati posto a valle della caldaia. Il flusso viene compresso fino a un valore di 110 atm senza la rimozione di impurità, fatta eccezione per l'acqua che viene rimossa per condensazione, come illustrato nello schema seguente:

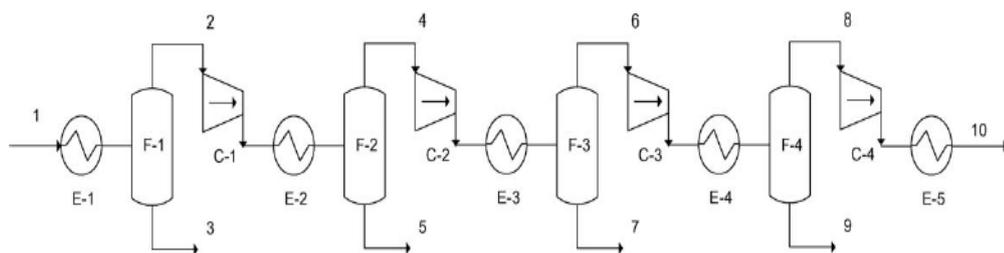


Figura 1.2: schema della sezione per compressioni successive

La corrente di gas è raffreddata fino a 25 °C prima di entrare nel compressore C-1. Si assume che tutti i compressori abbiano un rendimento adiabatico pari a $\eta_{ad}^{cmp} = 85\%$. L'acqua contenuta nei fumi è raccolta a valle dei quattro flash che separano gli scambiatori dai compressori. Come fluido refrigerante viene utilizzata acqua marina, che entra in ciascuno scambiatore con una temperatura di 10 °C e ne

esce con una temperatura di 20 °C. La miscela viene compressa fino a 110 atm e si trova allo stato liquido per l'impianto alimentato a gas naturale, mentre è allo stato gassoso nel caso di alimentazione con polverino di carbone. La riduzione di potenza risulta maggiore nel caso di impianto alimentato a polverino di carbone rispetto a quello alimentato a gas naturale.

1.4.1 Separazione tramite doppio flash

Facendo riferimento allo schema riportato in *Figura 1.3*, i fumi, in seguito alla rimozione dell'acqua, subiscono un processo schematizzabile nel seguente modo:

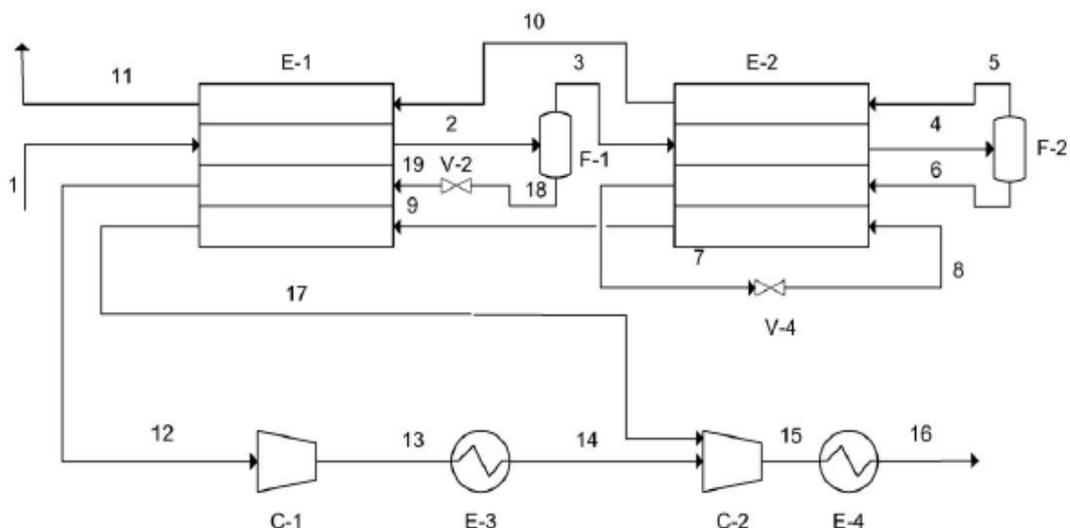


Figura 1.3: schema della sezione di separazione tramite doppio flash

Il *flusso 1* è la corrente principale che entra nello scambiatore *E-1* per essere raffreddato fino a -27°C (*flusso 2*). Esso subirà una separazione nella prima camera di flash che si trova ad una temperatura di -27°C . Ne risulta una corrente liquida ricca di CO_2 (*flusso 18*) e una gassosa (*flusso 3*) ricca dei componenti più volatili, in cui è presente ancora anidride in quantità non trascurabili. Il *flusso 3* entra in un altro scambiatore (*E-2*), dove la temperatura raggiunge -54°C (*flusso 4*) e, analogamente a prima, esso viene separato nelle due fasi fluide in una camera di flash. La potenza frigorifera necessaria agli scambiatori viene fornita facendo evaporare la corrente liquida uscente dalle due camere di flash (*flusso 18 e flusso 7*). L'anidride carbonica purificata (*flusso 12 e 17*), ora in fase

Tecnologia CCS come strategia di mitigazione dell'effetto serra

vapore, viene compressa e liquefatta utilizzando una compressione interrefrigerata a due stadi fino a 110 atm; come fluido refrigerante si impiega acqua marina. Si ha una riduzione significativa delle impurezze presenti nella miscela da stoccare rispetto al caso base. Si definisce "Recovery Factor" il seguente rapporto:

$$RF = \frac{m_{CO_2}^{stoccata}}{m_{CO_2}^{combustibile}}$$

Con la separazione a doppio flash si arriva a valori di $RF \cong 96\%$. Il flusso 11, ricco di impurità, può essere ulteriormente trattato tramite una membrana polimerica selettiva all'anidride carbonica e all'ossigeno, al fine di incrementare il RF . L'ossigeno uscente dalla membrana selettiva potrebbe essere utilizzato per la combustione, riducendo l'onere energetico dell'ASU, la sua taglia e perciò i suoi costi. La riduzione di potenza ha un comportamento analogo al caso base: l'impianto alimentato a carbone risulta maggiormente penalizzato a causa della maggior quantità di impurezze contenute nel combustibile di partenza (il carbone è più "sporco" del gas naturale) e anche i consumi di acqua sono di conseguenza maggiori.

1.4.2 Separazione con colonna di distillazione

Si analizza ora il caso di separazione tramite colonna di distillazione. Una possibile configurazione d'impianto è riportata di seguito.

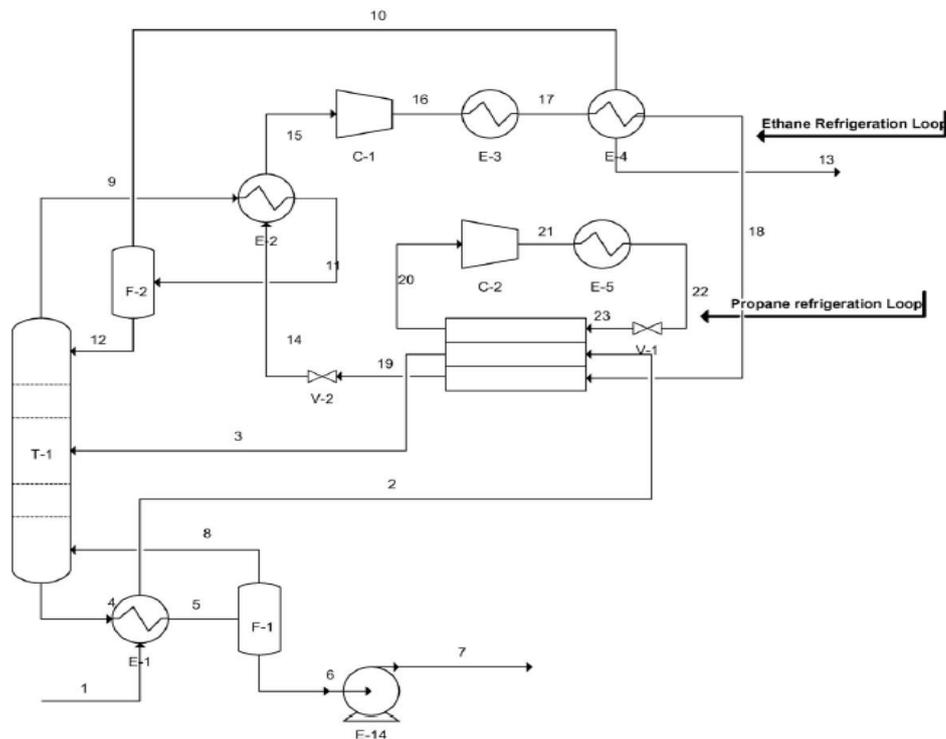


Figura 1.4: schema della sezione di separazione con colonna di distillazione

Come prima, ci troviamo nell'ultima parte dello schema di *Figura 1.3*, in cui la corrente di fumi, depurata dall'anidride solforosa e dall'acqua, entra nella sezione dedicata alla rimozione degli incondensabili. La colonna di distillazione simulata è composta da dieci piatti. Il calore è fornito al boiler dalla corrente di gas uscenti dall'unità di assorbimento dell'acqua (*flusso 1*). La corrente da purificare è ulteriormente raffreddata fino a -27°C ed è pronta ad entrare in colonna (*flusso 3*). La potenza frigorifera necessaria allo scambiatore di calore è fornita da un ciclo frigorifero alimentato a propano, che opera tra le pressioni di 20 atm e $1,5\text{ atm}$. Il *flusso 3* entra nella colonna in cui le impurità sono separate dalla CO_2 . Il vapore ricco degli elementi più volatili risale alla sommità della colonna dove si trova il condensatore, che ne mantiene la parte alta ad una temperatura di -54°C . La potenza frigorifera è fornita al condensatore da un ciclo frigorifero alimentato ad etano, operante tra le pressioni di 20 atm e $3,7\text{ atm}$. La corrente purificata ricca di CO_2 lascia il fondo della colonna con una temperatura di -10°C e una pressione di 29 atm . Prima di essere stoccata, il *flusso 6* viene compresso fino a 110 atm .

Rispetto al caso di separazione tramite flash, si ha una riduzione del *RF* e un aumento della purezza del flusso di CO_2 che raggiunge valori molari superiori al

Tecnologia CCS come strategia di mitigazione dell'effetto serra

99%, valore ottenuto con spesa energetica maggiore rispetto alla soluzione tramite flash.

Da ultimo, vengono riportati i valori dei parametri principali per le tre opzioni di separazione analizzate, allo scopo di avere una stima qualitativa sui consumi aggiuntivi per un impianto a ossi-combustione alimentato a polverino di carbone.

Tabella 1.2: proprietà dei flussi depurati per le tre soluzioni di separazione poste per l'impianto alimentato a carbone

PROPRIETA' DEI FLUSSI DEPURATI	Treno compressori	Doppio flash		Distillazione	
	Fase	Vapore	Liquido	Vapore	Liquido
Portata (kg/s)	162	121,7	41,2	117,8	45,1
P (atm)	110,0	110,0	27,5	110,0	27,0
T (°C)	25,0	25,0	13,7	-2,7	20,0
CO ₂	74,8%	96,7%	0,26	99,3%	26,7%
H ₂ O	0,1%	-	-	-	-
Ar	2,3%	0,4%	6,6%	0,1%	6,7%
N ₂	16,6%	1,6%	50,4%	0,2%	49,3%
O ₂	6,0%	1,2%	16,8%	0,4%	17,2%
SO ₂ ppm	702	36	-	37	-
NO ppm	708	150	1968	32	2055
NO ₂ ppm	1	1	-	1%	-
Recovery Factor	-	88,1%		86,9%	

Tabella 1.3: consumi per un impianto con ossi-combustione alimentato mediante polverino di carbone

CONSUMI PER UN IMPIANTO CON OSSI-COMBUSTIONE ALIMENTATO A CARBONE	Treno compressori	Doppio flash	Distillazione
Potenza lorda impianto (MW)	596	596	596
Lavoro di compressione (MW)	55	-	-
Compressione fino a 20 atm e desolfurazione (MW)	-	42,2	42,2
Ulteriore compressione fino a 33 atm, rimozione impurità, liquefazione a 110 atm (MW)	-	27,3	28,5
Lavoro complessivo per kg di CO ₂ stoccata (kJ/kg)	408,2	585,6	602,9
Potenza netta (MW)	541	526,5	525,3
Portata di acqua refrigerante (kg/s)	2829,9	3276	3482
Massa d'acqua per massa CO ₂ stoccata (kg/kg)	21	27,6	29,7

2. STATO DELL'ARTE DEI MODELLI E DEI DATI SPERIMENTALI RIGUARDANTI MISCELE RICCHE DI CO₂

Nel capitolo precedente si è sottolineata l'importanza di conoscere il comportamento volumetrico delle miscele di fumi derivanti da impianti ad ossicombustione, con lo scopo calcolare i consumi e i costi dovuti all'aggiunta dei processi di trattamento descritti. In questo capitolo è presentato lo stato dell'arte dei modelli termodinamici e dei dati riguardanti le miscele di CO₂ d'interesse, al fine di contestualizzare gli obiettivi principali della tesi ossia ricavare dati VLE da miscele ternarie e calibrare equazioni di stato cubiche a partire da essi. L'ultima parte del capitolo è dedicata alla definizione dell'equilibrio di fase, in quanto le miscele analizzate si trovano in queste condizioni. L'equilibrio fisico sarà definito rigorosamente a partire dallo studio dell'equilibrio chimico, al fine di ricavare una grandezza che permetta il confronto tra i valori calcolati dal modello e quelli ottenuti sperimentalmente.

2.1 REVISIONE DEI DATI SPERIMENTALI

Nei processi di compressione e trasporto vengono trattate miscele che si trovano in uno stato monofase (liquido, vapore o supercritico). Diversamente, il fluido elaborato nella sezione di separazione subisce trasformazioni che comportano la coesistenza di due fasi, liquida e vapore. Sperimentalmente è possibile studiare le proprietà termodinamiche delle miscele considerate, nello stato mono- oppure bi-fase, utilizzando, rispettivamente, i seguenti apparati di misura:

- P_QT (*pressione-densità-temperatura*), che permette la misura di pressione e densità di una singola fase fluida della miscela analizzata, lungo trasformazioni isoterme in cui la pressione subisce variazioni quasi statiche;
- VLE (*Vapor-Liquid Equilibrium*), che permette di misurare pressione, temperatura e composizione delle due fasi, liquida e vapore, coesistenti in condizioni di equilibrio.

Entrambi i dispositivi di misura sono installati presso il laboratorio "CO₂-box" presente presso il consorzio L.E.A.P. "Laboratorio Energia & Ambiente Piacenza". Tre lavori di tesi, [2 - 4], sono stati sviluppati presso la stessa struttura. In particolare, nel 2008 Gatti [2] ha segnalato come la scarsità e la disomogeneità dei dati

Stato dell'arte dei modelli e dei dati sperimentali riguardanti miscele ricche di CO₂

sperimentali disponibili in letteratura per le miscele considerate comportino insufficienti accuratezze dei risultati ottenuti dai modelli di calcolo calibrati a partire dagli stessi. In seguito a questa considerazione, nel 2010 Mantovani [3, 8] ha condotto una campagna sperimentale P_QT sulle miscele binarie CO₂ – N₂, CO₂ – O₂, CO₂ – Ar, volta all'ottimizzazione delle operazioni di compressione, purificazione e trasporto attraverso l'utilizzo del software Aspen-Plus®. Nel corso dell'anno 2011, Mazzoccoli [4] ha effettuato misure P_QT per le stesse miscele, analizzandole con lo stesso software al fine di ottimizzare il processo di trasporto. Infine, la revisione dei dati sperimentali presenti in letteratura, riportata in *Tabella 2.1*, è in linea con le conclusioni di [2 - 4] riguardo a questo tema: ad oggi, le sezioni più carenti di informazioni riguardano l'equilibrio liquido-vapore per le miscele binarie e tutto il campo applicativo per sistemi ternari e quaternari, in cui la mancanza di dati è quasi assoluta⁹ o totalmente inesistente.

Tabella 2.1: panoramica dei dati sperimentali presenti in letteratura per le miscele binarie d'interesse

Riferimento	Autore	Anno	Tipo	Miscela	T [K]	P[MPa]	Inc T	Inc P
[46] [47]	Booth and Carter	1930	VLE	CO ₂ /O ₂	213-260	3,7-14,5	T: 0,03 K	P: 0,1 atm
[28]	Kritschewsky et.al	1940	PpT	CO ₂ /N ₂	273-473	10-50		
[36]	Haney and Bliss	1944	VLE	CO ₂ /N ₂	298-398	3-50	T: ±0.05 K	
[22]	Abraham et al.	1960	PpT	CO ₂ /Ar	332,98	8-101		
[5]	Muirbrook et al.	1965	VLE	CO ₂ /O ₂ , CO ₂ /N ₂ CO ₂ /N ₂ /O ₂	273,15	5,5-12		P: ±0.1%
[11]	Zenner and Dana	1965	VLE	CO ₂ /O ₂ , CO ₂ /N ₂ CO ₂ /N ₂ /O ₂	218-273	1,3-15		
[48]	Kestin et al.	1966	PpT	CO ₂ /Ar	293-303	0,1-3		P: ±0.5%
[9]	Kaminishi et al.	1968	VLE	CO ₂ /Ar	223-283	2,4-20		
[12] [21]	Fredenslund et al.	1970	VLE	CO ₂ /O ₂	223-283	1-13	T: ±0.02 K	P: ±0.5%
[15]	Arai et al.	1971	PpT	CO ₂ /N ₂	253-288	5-15	T: ±0.01 K	P: ±0.01 atm
[23]	Sarashina et al.	1971	PpT	CO ₂ /Ar	288,15	7-10	T: ±0.01 K	P: ±0.01 atm
[13] [31]	Fredenslund et al.	1972	VLE	CO ₂ /O ₂	223-283	0,9-14,1	T: ±0.01 K	P: ±0.015 atm
[29]	Altunin	1972	PpT	CO ₂ /N ₂	243-273	10-50		

⁹ Esistono in letteratura due pubblicazioni sulla miscela CO₂ – N₂ – O₂ [5, 11].

Capitolo 2

[30]	Rivkin	1975	PpT	CO ₂ /N ₂	273-473	4,5-9,7		
[24]	Altunin et al.	1976	PpT	CO ₂ /Ar	313,14	55-209		
[25]	Altunin et al.	1977	VLE	CO ₂ /Ar	303,15	0,29-10,75		
[17]	Somait et al.	1978	VLE	CO ₂ /N ₂	270	3-12	T: ±0.02 K	P: ±0.015 atm
[32]	Semenova	1981	PpT	CO ₂ /N ₂	323-473	200-800		
[14]	Al-Sahhaf	1983	VLE	CO ₂ /N ₂	219-270	0,58-16,15	T: ±0.02 K	P: ±0.1%
[49]	Dorau	1983	VLE	CO ₂ /N ₂	223-273	3-20		
[18]	Weber et al.	1984	VLE	CO ₂ /N ₂	273	7,5-12,5		P: ± 0,45%
[19]	Yorizane et al.	1985	VLE	CO ₂ /N ₂	273-298	4,5-8,14		P: ±0.5%
[33]	Hacura et al.	1988	PpT	CO ₂ /N ₂	323-348	500-2500	T: ±0.5 K	P: ±2.5 bar
[43]	Brugge et al.	1989	VLE	CO ₂ /N ₂	300 - 320	0,1-10,6	T: ±0.002 K	P: ±0.015%
[35]	Ely et al.	1989	PpT	CO ₂ /N ₂	250-330	2,3-32	T: ±0.001 K	P: ±0.01%
[37]	Esper et al.	1989	PpT	CO ₂ /N ₂	205-320	0,1-48	T: ±0.01 K	P: ±0.015%
[16]	Brown et al.	1989	VLE	CO ₂ /N ₂	220-270	13-0,5		P: ± 9,5%
[34]	Bailey et al.	1989	PpT	CO ₂ /N ₂	224-400	6,7-48,4		
[38]	Gas de France GERG	1990	PpT	CO ₂ /N ₂	278-298	7		
[52]	Xu et al.	1992	VLE	CO ₂ /N ₂	288 - 293	5-9	T: ±0,01 K	P: ±0,02 Mpa
[39]	Seitz and Blencoe	1996	PpT	CO ₂ /N ₂	323-673	10-100		
[20]	Yucelen and Kidnay	1999	VLE	CO ₂ /N ₂	240-270	1,3-13		P: ± 6,2%
[10]	Coquelet et al.	2008	VLE	CO ₂ /Ar	233-299	1,5-14	T: ±0.02K	P: ±0,3 kPa
[40]	Mondejar et al.	2011	PpT	CO ₂ /N ₂	250-400	8-20		
[26]	Mazzocoli et al.	2012	PpT	CO ₂ /Ar, CO ₂ /N ₂ , CO ₂ /O ₂	273-293	4-20	T: ±0.05 K	P: ± 0,03%
[8]	Mantovani et al.	2012	PpT	CO ₂ /Ar, CO ₂ /N ₂ , CO ₂ /O ₂	303-383	1-20	T: ±0.05 K	P: ± 0,03%
[41]	Mondejar et al.	2012	PpT	CO ₂ /N ₂	250-400	60-200		

Tale ricerca è stata effettuata integrando i dati presenti nel database NIST® con quelli disponibili in letteratura; dall'analisi complessiva di questi sono emerse due problematiche:

1. Quasi la metà degli articoli sono stati pubblicati prima del 1980. Confronti effettuati in [45] hanno evidenziato incongruenze nei dati VLE per le binarie $\text{CO}_2 - \text{N}_2$ e $\text{CO}_2 - \text{O}_2$, come mostrato dalla figura che segue.

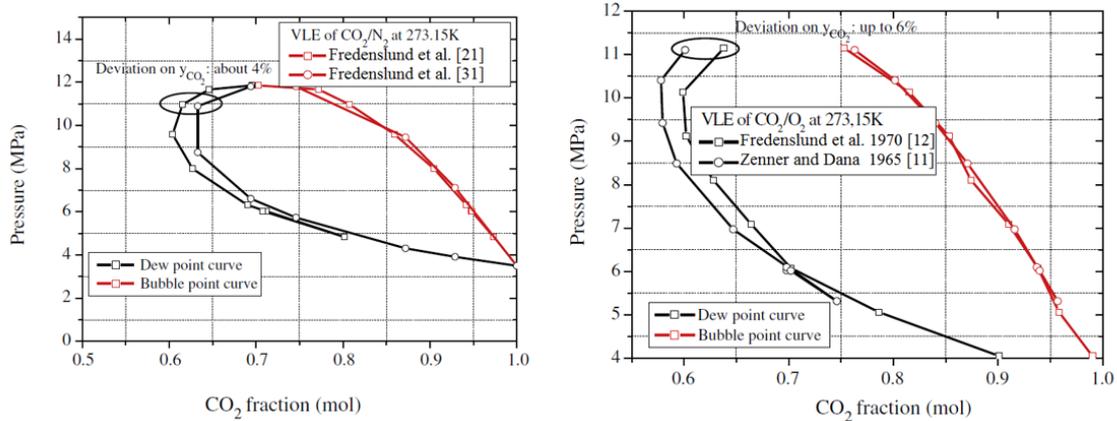


Figura 2.1: confronto tra diversi set di dati per due miscele binarie $\text{CO}_2 - \text{N}_2/\text{O}_2$ [45]

2. Nei dati contenuti in NIST® non sempre è riportato il valore delle incertezze di misura relative ad essi; si veda, per esempio, l'ultima colonna della *Tabella 4*. Conoscere il valore dell'incertezza per una data misura, insieme alla sua modalità di valutazione, è fondamentale non solo per valutare l'accuratezza dei dati, ma risulta necessario anche per la regressione di coefficienti empirici presenti nei modelli termodinamici [2].

La quantificazione delle deviazioni delle proprietà termodinamiche dell'anidride carbonica causate dalla presenza di impurità ha attirato l'interesse dei ricercatori per oltre un secolo; le prime misure risalgono infatti al 1930. Tuttavia, nelle campagne sperimentali condotte nel passato è stato valutato principalmente l'effetto della presenza di H_2O , idrocarburi, N_2 e H_2S per via della loro importanza nei processi EOR e nella produzione e nel trattamento del gas naturale. Di conseguenza, i dati maggiormente disponibili riguardano la miscela $\text{CO}_2 - \text{N}_2$. A causa della loro scarsità, le misure per gli altri sistemi binari, $\text{CO}_2 - \text{O}_2$ e $\text{CO}_2 - \text{Ar}$, sono state oggetto di campagne sperimentali più recenti; pertanto, per queste miscele, i dati disponibili risultano più accurati.

2.2 REVISIONE DEI MODELLI TERMODINAMICI PER SISTEMI MONOCOMPONENTI

La conoscenza delle proprietà P₀T e VLE delle miscele ricche di anidride carbonica rappresenta il punto di svolta per lo sviluppo e l'affermazione della tecnologia CCS [45]. Tuttavia, i soli dati sperimentali risultano insufficienti per simulare le prestazioni e i consumi di impianti di potenza così complessi, le cui condizioni operative spaziano su ampi intervalli di temperatura e pressione: dalle condizioni atmosferiche fino a stati supercritici [45]. Per superare tale limite sono stati sviluppati opportuni modelli matematici calibrati sui dati sperimentali, che consentono il calcolo di tutte le grandezze d'interesse in ogni condizione operativa. Si passa ora alla descrizione dei modelli termodinamici più diffusi per lo studio delle miscele d'interesse.

2.2.1 Equazioni di stato per fluidi puri: dal gas perfetto al gas reale

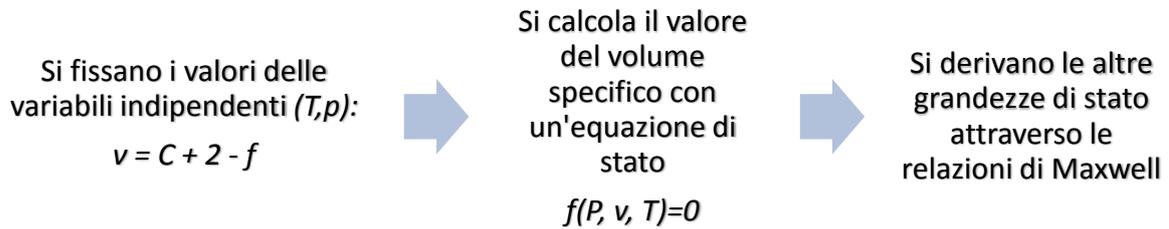
L'applicazione della "regola delle fasi di Gibbs" [42] permette di determinare il numero di variabili intensive indipendenti (varianza) sufficienti per descrivere completamente un sistema termodinamico all'equilibrio che, nel caso in cui siano assenti reazioni chimiche che coinvolgano i componenti chimici presenti nel sistema, risulta essere pari a:

$$\nu = NC + 2 - f$$

dove:

- ν è la varianza del sistema;
- NC è il numero di componenti;
- f è il numero delle fasi.

Nel caso di sistema monocomponente ($NC = 1$) monofase ($f = 1$), la varianza è pari a due. Solitamente si scelgono come variabili intensive indipendenti la temperatura e la pressione, essendo queste grandezze direttamente misurabili. Una volta fissato il valore delle due variabili, è possibile ricavare il valore del volume specifico, massico o molare, attraverso un'espressione matematica specifica per il sistema, detta equazione di stato. Fatto ciò, è possibile derivare tutte le altre grandezze attraverso le relazioni di Maxwell. I passaggi concettuali per descrivere completamente un sistema termodinamico monocomponente all'equilibrio sono i seguenti:



I sistemi termodinamici monocomponenti sono schematizzabili nelle seguenti tre categorie o modelli:

1. **gas ideale**, fluido costituito da particelle:
 - a. puntiformi (aventi volume proprio trascurabile rispetto al volume totale)
 - b. dotate di moto casuale perenne
 - c. non interagenti tra loro, caratterizzate da urti elastici
2. **gas perfetto**, gas ideale che inoltre presenta:
 - a. c_p e c_v costanti con la temperatura
3. **gas reale**, fluido in cui sono presenti gli "effetti di gas reale", ossia costituito da particelle:
 - a. non puntiformi
 - b. interagenti tra loro

2.2.2 Equazione di stato del gas perfetto

La struttura matematica dell'equazione di stato dipende dal tipo di sistema analizzato; per un gas perfetto, il comportamento volumetrico è stabilito dalla legge [42]:

$$Pv = RT$$
$$v = \frac{V}{n} \quad R = 8,314 \frac{J}{molK}$$

dove:

- V è il volume del sistema;
- n è il numero di moli del sistema;
- v è il volume molare del sistema;
- R è la costante universale dei gas.

Sperimentalmente è stato evidenziato che, in condizioni di estrema rarefazione ($P \rightarrow 0$), l'equazione del gas perfetto è soddisfatta anche per un gas reale, in quanto in tali circostanze gli "effetti di gas reale" sono trascurabili: le molecole non interagiscono tra di loro e il loro volume molare è trascurabile rispetto al volume totale del sistema. Alla luce di ciò, per descrivere in maniera completa il comportamento volumetrico di un gas reale, si procede partendo dal modello del gas perfetto, considerato come uno schema semplificato a cui aggiungere termini di approssimazione successiva. La grandezza che meglio si presta a misurare il discostamento di un gas reale dal comportamento ideale è il fattore di compressibilità Z . Quest'ultimo è definito come il rapporto tra il volume molare del gas reale analizzato e il volume molare che avrebbe un gas perfetto nelle stesse condizioni di temperatura e pressione:

$$Z = \frac{v}{v_{\text{perfetto}}} = \frac{Pv}{RT}$$

Quindi, per un gas perfetto, il fattore di compressibilità è costante e pari a uno in ogni condizione di temperatura e pressione, mentre per qualsiasi gas reale ciò è verificato solo nella seguente condizione limite:

$$\lim_{P \rightarrow 0} Z = 1$$

2.2.3 Espansione del viriale

Per rappresentare il comportamento del gas reale, si può procedere definendo un'equazione di stato scritta in termini di espansione in serie di Taylor rispetto alla pressione oppure all'inverso del volume specifico molare, nell'intorno della condizione di gas perfetto, da cui seguono le due forme alternative dell'equazione di stato del viriale [7]:

$$\begin{cases} Z = 1 + \frac{B(T)}{v} + \frac{C(T)}{v^2} + \frac{D(T)}{v^3} + \dots \\ Z = 1 + B'(T)P + C'(T)P^2 + D'(T)P^3 + \dots \end{cases}$$

dove i coefficienti dell'inverso del volume specifico e della pressione sono parametri caratteristici del tipo di composto considerato. È stato dimostrato¹⁰ che tali parametri sono dipendenti solo dalla temperatura. Inoltre, essi rappresentano le interazioni tra due molecole (il parametro B), tra tre molecole (il parametro C) e così

¹⁰ L'equazione di stato del viriale, come quella del gas perfetto, è stata dedotta applicando la meccanica statistica [7].

via per gli altri coefficienti. Poiché le interazioni a molti corpi sono improbabili e poco rilevanti, l'espansione del viriale può essere opportunamente troncata. I termini B e C sono chiamati, rispettivamente, secondo e terzo coefficiente del viriale e i loro valori sono stati stimati per un gran numero di composti. L'equazione del viriale ha il pregio di fornire una rappresentazione del gas reale migliore rispetto all'equazione del gas perfetto, in quanto in essa è rimossa l'ipotesi di molecole non interagenti tra di loro pur considerandole ancora come oggetti puntiformi.

2.2.4 Equazione di stato di van der Waals

L'idea di includere il volume delle molecole all'interno di un termine repulsivo risale a Bernuolli alla fine del diciottesimo secolo, ma fu a lungo ignorata fino al 1864, quando i due scienziati Hirn e Dupre ripresero in considerazione la cosa [44]. Il volume molare v fu sostituito dall'espressione $(v - b)$, dove b rappresenta il volume occupato dalle molecole che Dupre definì *covolume*. In ogni caso, nessuno di tali contributi trovò un'applicazione diffusa. Fu van der Waals nel 1873, con la sua tesi di dottorato [59] e altri lavori da essa derivati, che tentò di descrivere con una semplice e generale equazione sia il comportamento dei liquidi che dei gas. Egli propose nella sua tesi la seguente equazione:

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right) (v - b) = R (1 + \alpha t)$$

dove:

- P è la pressione esterna;
- v è il volume molare del fluido;
- b il covolume; esso tiene conto dell'ingombro delle molecole ed è un multiplo del volume delle stesse;
- a è il termine di attrazione specifica, detto anche *parametro energetico* [42]; esso è analogo al secondo coefficiente del viriale, in quanto rappresenta le interazioni a due corpi;
- α è una costante legata all'energia cinetica delle molecole.

Tale equazione in seguito è diventata quella che oggi è conosciuta come l'equazione di stato di van der Waals:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}$$

I parametri, o le cosiddette “costanti dell’equazione di stato”, a e b erano dapprima calcolati usando dati PVT, ma successivamente vennero calcolati considerando che l’isoterma critica di ogni fluido presenta un flesso a tangente orizzontale in corrispondenza del punto critico nel piano $P - v$:

$$\left. \frac{\partial P}{\partial v} \right|_c = \left. \frac{\partial^2 P}{\partial v^2} \right|_c = 0$$

da cui si ottiene:

$$v_c = \frac{3 RT_c}{8 P_c} \quad Z_c = \frac{3}{8} \quad b = \frac{1 RT_c}{8 P_c} \quad a = \frac{27 (RT_c)^2}{64 P_c}$$

Il requisito di continuità dell’isoterma critica fa sì, quindi, che le due costanti a e b siano connesse alla pressione e alla temperatura critica del fluido e fornisce anche un valore costante per il fattore di comprimibilità critica ($Z_c = 0,375$) indipendente dalla sostanza analizzata. L’equazione di stato di vdW e le sue idee sulle forze intermolecolari sono state oggetto di svariati studi nel corso degli anni. La scoperta da parte di Andrews nel 1869 dell’esistenza del punto critico aiutò van der Waals nella formulazione di una teoria che considerasse il comportamento dei fluidi sia al di sopra che al di sotto del punto critico. Van der Waals mise insieme la maggior parte delle conoscenze sperimentali sulle proprietà dei fluidi accumulate fino agli anni settanta del diciannovesimo secolo in una singola equazione, la quale non soltanto rendeva conto delle deviazioni rispetto al gas ideale, ma prediceva anche l’esistenza di un punto critico. Inoltre, tale equazione considerava simultaneamente la fase liquida e la fase vapore e l’equilibrio di fase sotto il punto critico. I concetti sviluppati da van der Waals sulla separazione tra le forze repulsive (causate dall’ingombro delle molecole) dalle forze coesive (causate dall’attrazione molecolare) costituiscono tuttora la base di numerose teorie riguardanti la predizione delle proprietà dei fluidi e delle simulazioni computazionali basate sulla meccanica statistica. Oltre a ciò, le sue idee sull’esistenza di un’equazione continua che congiunge lo stato liquido e lo stato vapore, sul principio degli stati corrispondenti e sull’estensione dell’equazione di stato di un componente puro alle miscele attraverso l’uso di regole di miscelazione hanno offerto un notevole contributo agli attuali sviluppi in questo settore.

Dal punto di vista algebrico, l’equazione di van der Waals è un’equazione cubica in v e quindi in Z , essendo:

$$v^3 - \left(b + \frac{RT}{P} \right) v^2 + \frac{a}{P} v - \frac{ab}{P} = 0$$

In *Figura 2.2* è riportata una rappresentazione grafica dell'equazione di van der Waals per la CO₂ nel piano $P - v$:

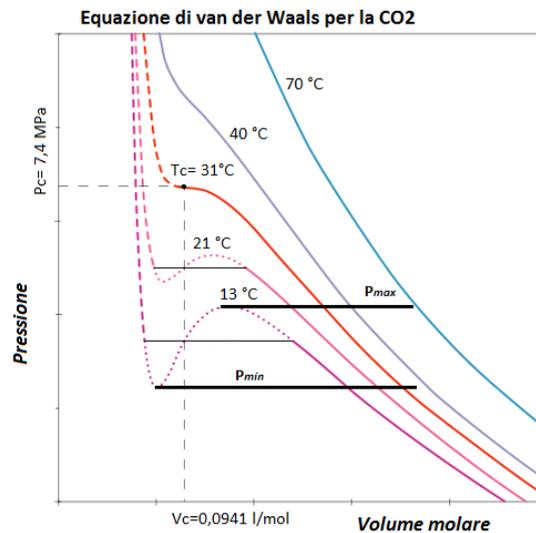


Figura 2.2: equazione di vdW per la CO₂ pura nel piano P-v

L'andamento delle isoterme nel piano $P - v$ non è univoco: per temperature superiori alla temperatura critica, esse sono monotone decrescenti e l'equazione cubica fornisce sempre una sola radice reale positiva di v per qualsiasi valore di pressione, che rappresenta quindi il volume molare del fluido nello stato supercritico. Quando $T = T_c$, si hanno tre soluzioni reali coincidenti per $P = P_c$ (punto di flesso orizzontale) e una soluzione reale per $P \neq P_c$. Per $T < T_c$ si ha una sola soluzione reale quando P è esterna all'intervallo $P_{min} - P_{max}$ (liquido saturo o vapore surriscaldato) e tre soluzioni reali se P è interna tale intervallo. In questo caso, se $P = P_{sat}(T)$, la soluzione minima corrisponderà al volume molare di liquido saturo, quella massima al volume molare di vapore saturo e quella intermedia al volume molare di uno stato metastabile. Infine, se $P > P_{sat}$, solo la soluzione con valore minimo ha significato fisico e corrisponde al liquido sottoraffreddato e, viceversa, se $P < P_{sat}$, solo la soluzione con valore massimo ha significato fisico e corrisponde allo stato di vapore surriscaldato. Infine, si riportano in *Tabella 2.2* i valori del volume molare critico predetto dall'equazione di van der Waals e quello misurato sperimentalmente per le quattro sostanze CO₂ - N₂ - Ar - O₂.

Tabella 2.2: confronto tra i valori del volume molare predetto dalla vdW e quelli sperimentali per le quattro sostanze d'interesse

Capitolo 2

<i>Componente</i>	T_c [K]	P_c [MPa]	$v_c \left[\frac{m^3}{kmol} \right]$	$v_{c,vdW} \left[\frac{m^3}{kmol} \right]$	$\left \frac{v_c - v_{c,vdW}}{v_c} \right $
CO₂	304,13	7,38	0,094	0,129	37%
N₂	126,19	3,40	0,089	0,116	30%
Ar	150,69	4,86	0,075	0,097	30%
O₂	154,58	5,04	0,073	0,096	30%

L'errore percentuale commesso nella predizione del volume critico è pari al 40% nel caso dell'anidride carbonica e al 30% per le altre sostanze in esame. Errori simili sono riscontrati anche in condizioni diverse da quelle critiche. È possibile quindi affermare che l'equazione di van der Waals non è in grado di rappresentare il comportamento volumetrico di una sostanza con un'accuratezza sufficiente per valutazioni di tipo ingegneristico, in quanto la sua validità è limitata per condizioni lontane dal punto critico. Da essa, tuttavia, sono state sviluppate delle varianti in grado di prevedere in maniera più accurata il comportamento volumetrico di un gas reale: si tratta della classe di equazioni di stato cubiche, di cui l'equazione di van der Waals è considerata capostipite.

2.2.5 Equazione di stato di Clausius

La prima evoluzione della vdW fu l'equazione introdotta nel 1880 da Clausius [44], il quale, contrariamente a quanto sostenuto da van der Waals nella sua tesi, riconobbe la dipendenza del termine attrattivo dalla temperatura e ne modificò inoltre la dipendenza dal volume. La sua proposta fu:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a/T}{(v + c)^2}$$

Clausius arrivò alla sua equazione considerando che le molecole, in condizioni di bassa temperatura, non si muovono liberamente ma formano gruppi di molecole in cui si verificano attrazioni più forti. Si può osservare che l'equazione di Clausius tiene conto dell'uso di un parametro empirico addizionale c , introdotto per poter prevedere correttamente il fattore di compressibilità critico delle diverse sostanze, che nell'equazione di vdW è considerato costante per tutti i composti. I tre coefficienti si ricavano imponendo, come prima, la continuità dell'isoterma critica nel punto critico (punto di flesso a tangente orizzontale), oltre alla condizione aggiuntiva:

$$\frac{P_c v_c}{RT_c} = Z_c$$

L'equazione di Clausius ha dato origine a un gruppo di importanti note come "equazioni a tre parametri".

2.2.6 Equazione di stato di Redlich e Kwong

Nel 1949 Redlich e Kwong (RK) proposero un'equazione di stato a due parametri [47], con l'obiettivo di migliorare la rappresentazione della fase gassosa delle sostanze in condizioni di bassa ed elevata densità; le modifiche apportate non ebbero origine teorica. L'equazione RK presenta la forma seguente:

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

con:

- $a(T) = 0,42747 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha(T);$
- $\alpha(T) = \frac{1}{\sqrt{T}};$
- $b = 0,08664 \frac{RT_c}{P_c}.$

2.2.7 Equazione di stato di Soave-Redlich-Kwong

Un contributo significativo per la generalizzazione dell'equazione di Redlich e Kwong fu fornito da Wilson [49], che tenne conto della variazione del comportamento di sostanze diverse alla stessa pressione e temperatura ridotta introducendo il *fattore acentrico di Pitzer* ω all'interno del termine attrattivo. Il termine ω indica l'entità della deviazione del potenziale intermolecolare di una molecola da quello di una molecola sferica [42] ed è definito in termini di variabili ridotte, secondo:

$$\omega = -\log_{10}(P_r^{sat}(T_r = 0,7)) - 1 \quad (2.1)$$

dove:

- $T_r = \frac{T}{T_c};$
- $P_r = \frac{P}{P_c}.$

L'idea di Wilson, che risale al 1964, fu ignorata fino al 1972 quando Soave la riprese in considerazione per la sua equazione [52]:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)} \quad (2.2)$$

dove:

- $a(T) = 0,42747 \frac{(RT_c)^2}{P_c} \alpha(T_r, \omega);$
- $\alpha(T_r, m) = [1 + m(1 - \sqrt{T_r})]^2;$
- $m(\omega) = 0,480 + 1,574\omega - 0,176\omega^2;$
- $b = 0,08664 \frac{RT_c}{P_c}.$

Soave ricavò i valori di a e di b imponendo l'annullamento della derivata prima e seconda della pressione rispetto al volume specifico in corrispondenza del punto critico; egli modificò la dipendenza del parametro energetico a [45] dalla temperatura, considerando che al punto critico esso è uguale a:

$$a(T_c) = a_c = 0,42747 \frac{(RT_c)^2}{P_c}$$

mentre a temperature diverse da quella critica, è pari a:

$$a(T) \stackrel{\text{def}}{=} a_c \alpha(T) \quad (2.3)$$

dove $\alpha(T)$ è un fattore adimensionale che deve essere imposto pari a uno in corrispondenza della temperatura critica per ogni sostanza. Per determinare la forma funzionale di $a(T)$, Soave partì da considerazioni riguardanti le condizioni di equilibrio liquido-vapore per un sistema monocomponente. In questo caso, il valore del coefficiente di fugacità¹¹ può essere calcolato utilizzando l'equazione [45]:

$$\ln \varphi = \ln \frac{f}{P} = Z - 1 - \ln(Z - B) - \frac{A}{B} \ln \left(\frac{Z - B}{Z} \right) \quad (2.4)$$

dove:

- $A \stackrel{\text{def}}{=} \frac{aP}{R^2 T^2} = 0,42747 \frac{P_r}{T_r^2} \alpha(T_r, \omega);$
- $B \stackrel{\text{def}}{=} \frac{bP}{RT} = 0,08664 \frac{P_r}{T_r}.$

Il fattore di comprimibilità Z , da inserire nell'equazione (2.4), è ottenuto esplicitando e risolvendo l'equazione (1) in Z , ossia:

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - AB = 0 \quad (2.5)$$

¹¹ Le condizioni di equilibrio liquido-vapore sono trattate nel paragrafo 2.6, dove sono definite tutte le grandezze chiave per la sua determinazione, tra cui il coefficiente di fugacità φ .

In condizioni di equilibrio liquido-vapore, la (2.5) fornisce tre radici reali: la più piccola rappresenta lo Z del liquido saturo, mentre alla più grande corrisponde il valore di Z del vapore saturo. Per la regola delle fasi di Gibbs, ad una data temperatura ($T < T_c$) e per un dato valore di $a(T)$, esiste un solo valore di pressione ($P < P_c$) che soddisfi la condizione di equilibrio:

$$f_{liq} = f_{vap} \quad (2.6)$$

Viceversa, per un dato valore sperimentale di $P_{sat}(T)$ disponibile ad una data temperatura T , esisterà un solo valore di $a(T)$, e quindi di $\alpha(T)$, che soddisfi l'equazione (2.6): è questo il passaggio chiave operato da Soave per la determinazione della funzione $a(T)$, i cui valori sono stati ottenuti applicando la seguente procedura iterativa:

1. si fissa un valore di $T_r < 1$ e si ricava il valore della rispettiva pressione di saturazione da dati sperimentali o formule empiriche;
2. si ipotizza un valore di $\alpha(T_r)$;
3. si calcolano Z_{liq} e Z_{vap} da (5);
4. si calcolano $\ln \phi_{liq}$ e $\ln \phi_{vap}$ da (4);
5. se $\ln \phi_{liq} = \ln \phi_{vap}$ allora il valore di $\alpha(T_r)$ ipotizzato è corretto; in caso contrario si ipotizza un nuovo valore di $\alpha(T_r)$, ritornando al punto 2 e ripetendo il calcolo fino a che l'uguaglianza dei due logaritmi non è soddisfatta.

Soave ricavò i valori di $\alpha(T_r)$ per diversi idrocarburi a partire dai valori della pressione di saturazione calcolati con la formula di Antoine, che risulta essere molto accurata per tali sostanze [55]; egli osservò inoltre che, per tutte le sostanze analizzate, l'andamento di $\sqrt{\alpha}$ in funzione di $\sqrt{T_r}$ è rettilineo, come mostrato in *Figura 2.3*.

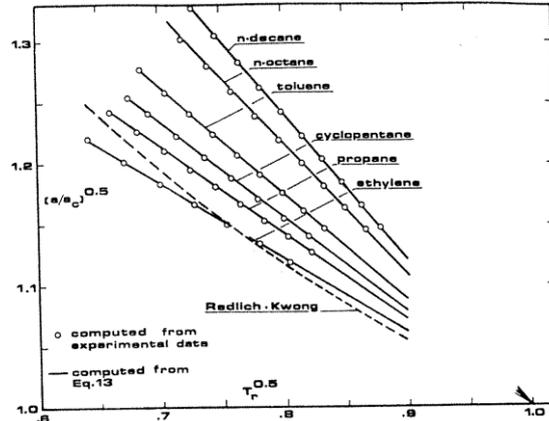


Figura 2.3: andamento di $\sqrt{\alpha}$ in funzione di $\sqrt{T_r}$ per diversi idrocarburi [52]

Dalla definizione di a (2.3) segue che per ogni sostanza in corrispondenza del punto critico deve valere:

$$T_r = \alpha = 1$$

Pertanto, il fascio di rette passante per il punto $\sqrt{T_r} = \sqrt{\alpha} = 1$ è univocamente determinato dalla:

$$\sqrt{\alpha} = 1 - m(\sqrt{T_r} - 1) \quad (2.6)$$

L'intuizione di Soave fu quella di esprimere la dipendenza di m dal tipo di sostanza tramite il *fattore acentrico di Pitzer* ω . Ciascun valore di ω definisce un valore della pressione di vapore ridotta ad una temperatura ridotta pari a 0,7. Dalla (2.1) si ricava:

$$P_r^{sat}(T_r = 0,7) = 10^{-1-\omega}$$

Dai valori di $T_r = 0,7$ e $P_r^{sat} = 10^{-1-\omega}$ si ottiene, tramite la procedura iterativa descritta, un unico valore di $\alpha(0,7)$ che dipende solo dal valore di ω (si veda la *Tabella 2.3*). Imponendo che tutte le rette definite dalla (2.6) di passare per i rispettivi punti ($\alpha = \alpha(0,7); T_r = 0,7$), si ha:

$$m = \frac{\sqrt{\alpha(0,7)} - 1}{1 - \sqrt{0,7}} \quad (2.7)$$

I valori di m sono ottenuti sostituendo nell'equazione (2.7) i valori di $\alpha(0,7)$ ricavati in funzione di ω .

Tabella 2.3: calcolo di $\alpha(0,7)$ e di m in funzione di ω [52]

ω	$\alpha(0,7)$	m
0,00	1,162881	0,47979
0,05	1,190635	0,55811
0,10	1,218377	0,63549
0,15	1,246101	0,71194
0,20	1,273802	0,78749
0,25	1,301478	0,86215
0,30	1,329124	0,93594
0,35	1,356737	1,00888
0,40	1,384314	1,08099
0,45	1,411854	1,15229
0,50	1,439354	1,22279

Soave utilizzò un polinomio di secondo grado per descrivere la funzione $m = m(\omega)$:

$$m(\omega) = 0,480 + 1,574\omega - 0,176\omega^2$$

L'equazione SRK comportò un notevole miglioramento nella stima delle tensioni di vapore dei composti puri, essendo essa basata su considerazioni teoriche e non sui soli dati sperimentali.

2.3.8 Forma generalizzata e possibili miglioramenti delle EoS cubiche a due parametri

Dalla SRK discende la classe di *equazioni a due parametri*¹² generalizzate dalla seguente formula:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{(v + c_1 b)(v + c_2 b)} \quad (2.8)$$

dove:

- $a(T) = \Omega_a \frac{(RT_c)^2}{P_c} \alpha(T_r, \omega)$;
- $\alpha(T_r, m) = [1 + m(1 - \sqrt{T_r})]^2$;
- $m(\omega) = m_0 + m_1\omega + m_2\omega^2$;
- $b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c}$.

¹² In molti testi, equazioni del tipo SRK sono dette equazioni a tre parametri, essendo totalmente definite a partire dai valori di T_c, P_c, ω . In questa tesi, si fa riferimento al numero di parametri semi-empirici introdotti nell'equazione di stato, ossia a, b ed eventualmente c .

Capitolo 2

I coefficienti che dipendono dalla particolare equazione cubica adottata sono riportati in *Tabella 2.4* per le cubiche a due parametri utilizzate nei codici di calcolo in questa tesi, ossia la Soave-Redlich-Kwong (SRK) e la Peng-Robinson (PR) [56].

Tabella 2.4: valori dei coefficienti dipendenti dalla forma della EoS

	c_1	c_2	Ω_a	Ω_b	m_0	m_1	m_2
RKS	1	0	0,42748	0,08664	0,480	1,574	-0,176
PR	$1 + \sqrt{2}$	$1 - \sqrt{2}$	0,45724	0,07780	0,37464	1,54226	-0,2699

Dopo i contributi di Soave e di Peng e Robinson, lo sviluppo delle EoS cubiche ha seguito tre vie principali:

1. modifiche alla forma funzionale di $\alpha(T_r)$ nelle equazioni SRK e PR;
2. modifiche della dipendenza della pressione dal volume;
3. introduzione di un terzo parametro dipendente dalla sostanza.

Il primo approccio consiste nella ricerca di funzioni $\alpha(T_r)$ in grado di predire in maniera più accurata la pressione di vapore anche per sostanze diverse dagli idrocarburi. Queste modifiche sono volte a migliorare le correlazioni e le predizioni della pressione di vapore principalmente per fluidi polari. Alcuni esempi sono riportati in *Tabella 2.5*.

Tabella 2.5: selezione delle espressioni proposte in letteratura per $\alpha(T_r)$ [59]

EoS	$\alpha(T_r)^*$	# Parameters*
van der Waals (1890)	1	0
Redlich Kwong (1949)	$1/T_r^{1/2}$	0
Wilson (1964)	$[1 + (1.57 + 1.62\omega)(1/T_r - 1)]T_r$	1(ω)
Soave (1972); Fuller (1976)	$[1 + (0.48 + 1.574\omega - 0.176\omega^2)(1 - T_r^{1/2})]^2$	1(ω)
Peng and Robinson (1976)	$[1 + (0.37464 + 1.54226\omega - 0.2699\omega^2)(1 - T_r^{1/2})]^2$	1(ω)
Martin (1979)	$1/T_r^n$	1(n)
Soave (1979)	$[1 + (1 - T_r)(m + n/T_r)]$	2(m, n)
Patel and Teja (1982)	$[1 + F[1 - (T_r)^{1/2}]]^2$	1(F)
Patel and Teja (1982)	$[1 + (0.452413 + 1.38092\omega - 0.295937\omega^2)(1 - T_r^{1/2})]^2$	1(ω)
Peneloux, et al. (1982)	$[1 + (0.48 + 1.574\omega - 0.176\omega^2)(1 - T_r^{1/2})]^2$	1(ω)
Adachie, et al. (1983)	$[1 + (0.407 + 1.3787\omega - 0.2933\omega^2)(1 - T_r^{1/2})]^2$	1(ω)
Mathias (1983)	$[1 + (0.48508 + 1.55191\omega - 0.15613\omega^2)(1 - T_r^{1/2}) - p(1 - T_r)(0.7 - T_r)]^2$	2(ω, p)
Mathias and Copeman (1983); Mathias, et al. (1989)	$[1 + c_1(1 - T_r^{1/2}) + c_2(1 - T_r^{1/2})^2 + c_3(1 - T_r^{1/2})^3]^2$	3(c_1, c_2, c_3)
Soave (1984)	$[1 + (1 - T_r)(m + n/T_r)]$	2(m, n)
Soave (1984)	$[1 + (0.4998 + 1.5928\omega - 0.19563\omega^2 + 0.025\omega^3)(1 - T_r^{1/2})]^2$	1(ω)
Adachie et al. (1985)	$[1 + (0.26332 + 1.7379\omega - 1.2990\omega^2 + 1.5199\omega^3)(1 - T_r^{1/2})]^2$	1(ω)
Stryjek and Vera (1986)	$[1 + (0.378893 + 1.4897153\omega - 0.17131848\omega^2 + 0.0196554\omega^3)(1 - T_r^{1/2}) + \kappa_1(1 - T_r)(0.7 - T_r)]^2$	2(ω, κ_1)
Treble and Bishnoi (1987)	$\exp[q_1(1 - T_r)]$	1(q_1)
Rogalski, et al. (1990)	$a(T_r, T_c, m)^+$	2(T_c, m)
Twu, et al. (1992)	$T_r^{NM-1} \exp[L(1 - T_r^{NM})]$	3 (L, M, N)
Soave (1993)	$1 + n(1 - T_r^{1/2})^2 + m(1 - T_r)$	2(m, n)
Soave (1993)	$1 + (2.756m - 0.7)(1 - T_r^{1/2})^2 + m(1 - T_r); m = 0.484 + 1.515\omega - 0.44\omega^2$	1(ω)
Twu, et al. (1995)	$T_r^{-0.171813} \exp[0.125283(1 - T_r^{1.77634})] + \omega\{T_r^{-0.607352} \exp[0.511614(1 - T_r^{2.20517})] - T_r^{-0.171813} \exp[0.125283(1 - T_r^{1.77634})]\}$	1(ω)
Stamateria Olivera-Fuentes (1995)	$1 + \frac{m}{n-1}(1 - T_r^{1-n})$	2(m, n)
Patel (1996)	$1 + c_1(T_r - 1) + c_2(T_r^{1/2} - 1) + c_3(T_r^n - 1)$	4(c_1, c_2, c_3, N)
Zabaloy and Vera (1998)	$1 + C_1 T_r \ln T_r + C_2 (T_r - 1) + C_3 (T_r^2 - 1)$	3 (C_1, C_2, C_3)

Il secondo approccio ha dato origine alla tecnica di traslazione del volume per perfezionare la predizione della fase liquida [2]. Il metodo consiste nell'introduzione di un volume corretto:

$$v^* = v + t$$

dove t è un fattore di correzione del volume specifico molare dipendente dal componente; esso si ricava attraverso correlazioni empiriche.

La terza corrente di ricerca riguarda il cosiddetto gruppo di "equazioni di stato a tre parametri" descritta in dettaglio nel paragrafo che segue.

2.2.8 Equazioni di stato a tre parametri

Una delle approssimazioni presenti nelle equazioni a due parametri è quella di considerare il valore del fattore di comprimibilità critico Z_c fisso indipendentemente dalla sostanza analizzata ($Z_c^{vdW} = 0,375$, $Z_c^{SRK} = 1/3$, $Z_c^{PR} = 0,307$). Per eliminare tale approssimazione, si può procedere imponendo che il valore di Z_c dipenda da un parametro modificabile, funzione del tipo di sostanza. Questo approccio è stato applicato principalmente attraverso l'introduzione di un terzo parametro c all'interno dell'equazione di stato. Sono state proposte molte equazioni a tre parametri nel corso degli ultimi trent'anni [44], anche se l'idea non è nuova in quanto risale alla fine del diciannovesimo secolo. Come mostrato in 2.3.5, Clausius propose un'equazione a tre parametri che ammetteva variazioni del fattore di comprimibilità critico al variare della sostanza, per quanto il concetto di Z_c non fosse ancora ben consolidato a quell'epoca. Himpan [57] offrì un notevole contributo in questa direzione, ma l'idea non ottenne un largo consenso, specialmente a causa del successo di altre equazioni più semplici. Patel e Teja [52] proposero la seguente equazione:

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

dove:

- $a(T) = \Omega_a \frac{(RT_c)^2}{P_c} \alpha(T_r)$;
- $\alpha(T_r, F) = [1 + F(1 - \sqrt{T_r})]^2$;
- $b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c}$;
- $c = \Omega_c \frac{RT_c}{P_c}$.

I tre coefficienti Ω_a , Ω_b e Ω_c sono determinati come funzioni di due parametri dipendenti dalla sostanza, ζ_c e F , secondo:

$$\begin{aligned}\Omega_c &= 1 - 3\zeta_c \\ \Omega_a &= 3\zeta_c^2 + 3(1 - 2\zeta_c)\Omega_b + \Omega_b^2 + 1 - 3\zeta_c\end{aligned}$$

dove Ω_b è la minore delle radici della seguente equazione cubica:

$$\Omega_b^3 + (2 - 3\zeta_c)\Omega_b^2 + 3\zeta_c^2\Omega_b - \zeta_c^3 = 0$$

Per $\alpha(T_r, F)$ è stata scelta una forma funzionale analoga a quella delle equazioni di stato a due parametri:

$$\begin{aligned}\alpha(T_r, F) &= [1 + F(1 - \sqrt{T_r})]^2 \\ F &= F_0 + F_1\omega + F_2\omega^2 = 0,452416 + 1,30982\omega - 0,295937\omega^2 \\ \zeta_c &= \zeta_{c0} + \zeta_{c1}\omega + \zeta_{c2}\omega^2 = 0,329032 - 0,076799\omega + 0,0211947\omega^2\end{aligned}$$

Valderrama [53] generalizzò tale equazione usando il fattore acentrico ω e il fattore di comprimibilità critico Z_c come parametri generalizzanti; tale equazione generalizzata è nota come equazione PTV.

2.3 EQUAZIONI DI STATO PER MISCELE

Tutte le EoS cubiche descritte finora per sistemi monocomponente possono essere estese anche al caso di sistemi multicomponente, a patto di calcolare i coefficienti semi-empirici coinvolti (a, b ed eventualmente c) attraverso l'introduzione di funzioni opportune dette *regole di miscelazione*. Nel caso di EoS cubiche a due parametri, il comportamento volumetrico di una miscela è descritto dalla seguente equazione:

$$P = \frac{RT}{v - b(\mathbf{x})} - \frac{a(T, \mathbf{x})}{(v + c_1b(\mathbf{x}))(v + c_2b(\mathbf{x}))} \quad (2.9)$$

dove:

- \mathbf{x} è il vettore contenente le frazioni molari degli NC componenti presenti nella fase liquida o vapore.

Le regole di miscelazione esprimono la dipendenza dei coefficienti a e b (e c nel caso) dalla composizione del sistema \mathbf{x} . Le prime regole di miscelazione furono proposte da van der Waals [59], note anche come "regole di miscelazione classiche":

$$a = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NC} x_i x_j a_{ij} \quad (2.10)$$

$$b = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NC} x_i x_j b_{ij} \quad (2.11)$$

dove:

- a_{ij} e b_{ij} sono detti "coefficienti binari combinati" con $i \neq j$;
- x_i è la frazione molare del componente i –esimo nella fase considerata;
- x_j è la frazione molare del componente j –esimo nella fase considerata.

I termini a_{ij} e b_{ij} [2] sono definiti a partire dai coefficienti a_i e b_i dei singoli componenti. Van der Waals propose nella sua tesi [59] una media geometrica per il calcolo del parametro energetico a_{ij} e una media aritmetica per il parametro volumetrico b_{ij} , secondo:

$$\begin{aligned} a_{ij} &= \sqrt{a_i a_j} \\ b_{ij} &= \frac{b_i + b_j}{2} \end{aligned} \quad (2.12)$$

Non esiste una teoria consolidata a riguardo; nella pratica, si ricorre a correlazioni empiriche ottenute dalla regressione dei "coefficienti di interazione binaria" k_{ij} e δ_{ij} a partire da dati sperimentali. Il parametro δ_{ij} è stato introdotto per tenere conto dell'eventuale asimmetria delle molecole e, visto che tutte le molecole delle sostanze in esame ($CO_2 - N_2 - Ar - O_2$) sono simmetriche, lo si considererà nullo nei calcoli a seguire. Il termine k_{ij} è stato introdotto per migliorare principalmente la descrizione dell'equilibrio di fase [44]; la correlazione utilizzata in questa tesi è:

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (2.13)$$

dove:

- $k_{ij} = k_{ji}$;
- $k_{ii} = 0$.

Il coefficiente k_{ij} è solitamente ricavato attraverso la regressione di dati VLE. L'idea su cui si fonda l'analisi di regressione è di utilizzare una EoS per il calcolo di una particolare proprietà e quindi minimizzare le differenze tra i valori previsti dal modello e quelli sperimentali. Il valore del k_{ij} che minimizza questa differenza rappresenta il *coefficiente d'interazione binario ottimizzato* k_{ij}^{opt} . Le differenze tra i

valori calcolati e i valori sperimentali sono espresse tramite una funzione obiettivo, che può assumere forme diverse.

Diversamente, alcuni autori [60 - 63] hanno cercato di ricavare i coefficienti di interazione binaria da dati riguardanti proprietà dei rispettivi componenti puri, come il volume molare critico $v_{c,i}$, il fattore acentrico di Pitzer ω_i o la temperatura critica $T_{c,i}$. Nessuna di queste proposte, tuttavia, ha dimostrato una applicabilità generale e, allo stato attuale, non esiste un metodo predittivo accurato per valutare il coefficiente di interazione binaria [44]. I metodi di predizione disponibili non sono sempre adatti all'estrapolazione e, in molti casi, sono applicabili soltanto a particolari miscele. Di conseguenza, l'analisi di regressione dei dati sperimentali VLE è preferibile rispetto a metodi predittivi per la stima dei k_{ij} .

Nella maggior parte dei testi, il termine b_{ij} è calcolato tramite media aritmetica (2.12). Sostituendo l'espressione (2.12) in (2.11) si ottiene:

$$b = \sum_{i=1}^{NC} x_i b_i$$

Stando a ciò, il covolume della miscela è pari alla media dei covolumi b_i dei singoli componenti, pesata sulle concentrazioni degli stessi. Questa formulazione è di natura totalmente empirica; a tal proposito, alcuni autori [64] suggeriscono di utilizzare modelli molecolari dedotti rigorosamente dalla meccanica statistica, come la regola di Lorentz:

$$b_{ij} = \frac{1}{8} (b_i^{1/3} + b_j^{1/3})^3 \quad (2.14)$$

e la regola di Sandler:

$$b_{ij} = \left(\frac{b_i^{2/3} + b_j^{2/3}}{2} \right)^{3/2} \quad (2.15)$$

essendo:

- $b_{ii} = b_i$
- $\delta_{ij} = 0$.

2.4 OBIETTIVI DELLA TESI

Alla luce delle conclusioni sopra riportate, si è ritenuto necessario intraprendere una campagna sperimentale volta alla misura di proprietà VLE per le miscele ternarie $CO_2 - N_2 - O_2$ e $CO_2 - N_2 - Ar$, nonché *primo obiettivo* del lavoro di tesi qui presentato.

L'analisi dei dati sperimentali ottenuti, diversamente da quanto svolto nei lavori [2 – 4], è stata effettuata sviluppando codici di calcolo in linguaggio Matlab, in grado di:

1. descrivere il comportamento termodinamico delle miscele attraverso l'utilizzo di equazioni di stato cubiche;
2. regredire i parametri empirici presenti nei modelli termodinamici trattati;
3. calcolare proprietà termodinamiche chiave per la descrizione dell'equilibrio chimico-fisico di miscela.

Tale scelta è giustificata dal fatto che i coefficienti di interazione binaria k_{ij} , regrediti dai dati VLE presenti in letteratura per le tre miscele binarie d'interesse, variano in maniera significativa a seconda che si utilizzi la funzione dedicata di Aspen-Properties, come fatto in [2], piuttosto che codici di calcolo specifici per le miscele trattate, come fatto in [6]. Confrontando i valori dei coefficienti k_{ij} ottimizzati nei due casi, per la Peng-Robinson (PR) e la Soave-Redlich-Kwong (SRK), utilizzando regole di miscelazione di van der Waals, si osservano variazioni percentuali che superano il 100%, come riassunto dalla *Tabella 2.6*.

Tabella 2.6: confronto tra i coefficienti d'interazione binaria k_{ij} regrediti in [2] e in [6]

	SKR		PR		Scostamento $k_{ij,[2],[6]}^{reg}$	
	$k_{ij,[2]}^{reg}$	$k_{ij,[6]}^{reg}$	$k_{ij,[2]}^{reg}$	$k_{ij,[6]}^{reg}$	SKR	PR
CO₂ – N₂	-0,030	-0,014	-0,014	-0,007	114%	100%
CO₂ – Ar	0,103	0,18	0,18	0,163	43%	10%
CO₂ – O₂	0,116	0,116	0,116	0,114	0	2%

Un'altra motivazione è l'impossibilità, da parte dell'utente di Aspen-Properties®, di accedere ai codici di calcolo e di impostare arbitrariamente i gradi di libertà modellistici; ad esempio, per alcune funzioni $\alpha(T_r)$ non è possibile scegliere quali regole di miscelazione adottare, perché già preimpostate. Inoltre, nel software Aspen-Properties® non sono incluse le regole di Lorentz o di Sandler per il calcolo dei b_{ij} .

Si passa ora alla descrizione degli equilibri di fase al fine di comprendere al meglio le proprietà termodinamiche delle miscele all'equilibrio sperimentate.

2.5 CRITERI DI EQUILIBRIO

Si vuole stabilire un criterio di equilibrio per un sistema termodinamico interagente con l'ambiente circostante, sede di possibili trasformazioni fisiche e chimiche. Il secondo principio della termodinamica afferma che la somma della variazione di entropia del sistema e dell'ambiente circostante è sempre positiva o nulla: positiva se è in atto una trasformazione, nulla se il sistema è all'equilibrio. E' possibile scrivere il secondo principio in termini differenziali secondo¹³:

$$dS + dS_a \geq 0 \quad (2.16)$$

Se il sistema è in equilibrio termico e meccanico con l'ambiente, gli scambi di calore e di lavoro avvengono in maniera reversibile. Da ciò ne segue:

$$\begin{cases} T = T_a \rightarrow \text{Equilibrio termico} \\ P = P_a \rightarrow \text{Equilibrio meccanico} \end{cases} \Rightarrow dS_a = \frac{\delta Q_a}{T_a} = -\frac{\delta Q}{T} \quad (2.17)$$

Il primo principio della termodinamica afferma che la variazione dell'energia interna di un sistema chiuso è pari alla somma del calore e del lavoro netti entranti nel sistema:

$$dU = \delta Q - PdV \quad (2.18)$$

sostituendo la (2.17) nella (2.16) si ottiene:

$$\delta Q \leq TdS \quad (2.19)$$

combinando la (2.18) e la (2.19):

$$dU + PdV - TdS \leq 0 \xrightarrow{\substack{T=T_a \\ P=P_a}} d(U + PV - TS) \leq 0 \quad (2.20)$$

Si può esprimere il secondo principio della termodinamica in maniera più agevole attraverso l'utilizzo dei potenziali termodinamici. La funzione entalpia e il potenziale libero di Gibbs sono definiti rispettivamente dalle:

$$H \stackrel{\text{def}}{=} U + PV \quad (2.21)$$

$$G \stackrel{\text{def}}{=} H - TS \quad (2.22)$$

La sostituzione di (2.22) nella disuguaglianza (2.20) fornisce una modalità alternativa per la scrittura del secondo principio della termodinamica in condizioni di equilibrio termico e meccanico:

$$\begin{cases} T = T_a \\ P = P_a \end{cases} \Rightarrow dG \leq 0 \quad (2.23)$$

La grandezza G risulta utile per valutare se il sistema si trova anche in equilibrio chimico: ciò è verificato quando vale il segno di uguaglianza nella (2.23); la condizione di equilibrio chimico sarà pertanto:

¹³ Il pedice a sta per ambiente

$$dG = 0 \quad (2.24)$$

Si vuole esprimere l'energia libera di Gibbs attraverso grandezze misurabili che consentano di stimare praticamente l'equilibrio di un sistema. Si scelgono come variabili indipendenti la temperatura, la pressione e il numero di moli della specie generica i –esima:

$$\begin{aligned} G &= G(T, P, n_i) \\ n_i &= n_i^0 + \nu_i \varepsilon \end{aligned} \quad (2.25)$$

dove:

- n_i è il numero di moli della specie i –esima;
- n_i^0 è il numero di moli iniziali della specie i –esima;
- ν_i è il coefficiente stechiometrico della specie i –esima, definito positivo per i prodotti e negativo per i reagenti;
- ε è il grado di avanzamento della reazione j –esima.

Il differenziale totale della funzione $G = G(T, P, \varepsilon)$ è pari a:

$$dG = \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{P, \varepsilon} dT + \left. \frac{\partial G}{\partial P} \right|_{T, \varepsilon} dP + \left. \frac{\partial G}{\partial \varepsilon} \right|_{P, T} d\varepsilon \quad (2.26)$$

Si definisce "Delta G" il seguente differenziale:

$$\text{Delta } G \xrightarrow[\substack{T=T_a \\ P=P_a}]{} dG = \left. \frac{\partial G}{\partial \varepsilon} \right|_{P, T} = \Delta G \quad (2.27)$$

E' possibile quindi affermare che in un sistema isobaro e isoterma, la variazione del dG è funzione della sola coordinata di avanzamento ε , come mostrato dalla *Figura 2.1*.

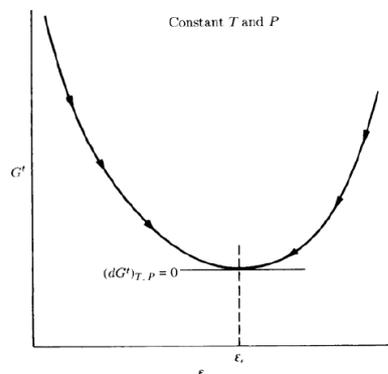


Figura 2.1: andamento dell'energia libera di Gibbs in funzione della coordinata di avanzamento ε in un sistema isobaro e isoterma

Sviluppando invece il differenziale di G in funzione della temperatura, pressione e numero di moli n_i della specie i –esima, si ha:

$$dG = \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{P, n_i} dT + \left. \frac{\partial G}{\partial P} \right|_{T, n_i} dp + \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i \quad (2.28)$$

Si definisce “energia libera parziale molare” l’espressione:

$$\left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{T, P, n_{j \neq i}} \stackrel{\text{def}}{=} \bar{G}_i = \mu_i \quad (2.29)$$

La grandezza μ_i è chiamata *potenziale chimico*. Tramite le relazioni di Maxwell si può esprimere la (2.28) secondo la formulazione equivalente:

$$dG = -SdT + VdP + \mu_i dn_i \quad (2.30)$$

dove:

- $\left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{P, n_i} \stackrel{\text{def}}{=} -S$
- $\left. \frac{\partial G}{\partial P} \right|_{T, n_i} \stackrel{\text{def}}{=} V$

Per un sistema omogeneo, isobaro e isoterma composto da NC elementi il dG del sistema sarà pari alla somma delle variazioni di energia libera di Gibbs calcolata per ogni singola specie, secondo:

$$dG|_{T, P} = \sum_{i=1}^{NC} \mu_i dn_i \quad (2.31)$$

differenziando la (2.25) si ottiene:

$$dn_i = \nu_i d\varepsilon \quad (2.32)$$

Sostituendo la (2.31) nella (2.30) e tenendo conto della definizione (2.27), si arriva alla formulazione della condizione di equilibrio chimico per un sistema omogeneo, multicomponente, isoterma e isobaro:

$$\Delta G = \sum_{i=1}^{NC} \mu_i \nu_i = 0 \quad (2.33)$$

Per un sistema eterogeneo, costituito da NC componenti distribuiti in NF fasi, l’energia libera di Gibbs totale sarà data dalla somma dell’energia libera delle singole fasi G^α :

$$G = \sum_{\alpha=1}^{NF} G^\alpha$$

Differenziando l'ultima relazione a temperatura e pressione costanti, si ha:

$$dG|_{T,P} = \sum_{\alpha=1}^{NF} dG^{\alpha}|_{T,P} = \sum_{\alpha=1}^{NF} \sum_{i=1}^{NC} \left. \frac{\partial G^{\alpha}}{\partial n_i} \right|_{T,P,n_{j \neq i}^{\alpha}} dn_i^{\alpha} \quad (2.34)$$

dove:

- n_i^{α} numero del componente i –esimo nella fase α .

essendo:

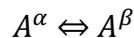
$$\left. \frac{\partial G^{\alpha}}{\partial n_i} \right|_{T,P,n_{j \neq i}^{\alpha}} \stackrel{\text{def}}{=} \mu_i^{\alpha}$$

che sostituita nella (2.33) fornisce la condizione di equilibrio chimico per un sistema eterogeneo, multicomponente, isoterma e isobaro:

$$\Delta G = \sum_{\alpha=1}^{NF} \sum_{i=1}^{NC} \mu_i^{\alpha} \nu_i^{\alpha} = 0 \quad (2.35)$$

2.6 L'EQUILIBRIO DI FASE

In generale, in un sistema all'equilibrio chimico, esistono delle moli di componenti che si formano e altre che si distruggono per ogni componente coinvolto nella reazione. Nel caso di equilibrio fisico invece, il numero delle moli dei singoli componenti si conservano, quello che cambia è la ripartizione del componente nelle diverse fasi: non varia la composizione delle specie chimiche coinvolte. Pertanto, per la generica specie A in equilibrio tra le fasi α e β è possibile scrivere la seguente reazione:



Un sistema all'equilibrio fisico presuppone che siano verificate le condizioni di equilibrio chimico. Dal momento che i coefficienti stechiometrici nella trasformazione considerata risultano unitari e di segno opposto, ne deriva per la (2.35) e per la (2.27):

$$\Delta G = \sum_{\alpha=1}^{NF} \nu_i^{\alpha} \mu_i^{\alpha} = 0$$

da cui:

$$-\mu_A^\alpha + \mu_A^\beta = 0$$

che rappresenta la condizione di uguaglianza dei potenziali chimici della specie i –esima ripartita nelle due diverse fasi, nonché condizione di equilibrio di fase per sistemi mono- e multi- componente:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \mu_i \quad \forall \text{ componente } i. \quad (2.36)$$

Il potenziale chimico è la variabile termodinamica che fornisce il criterio per l'equilibrio al trasferimento di materia. Si vuole ora esplicitare μ_i in funzione di grandezze misurabili introducendo prima un legame valido per i gas ideali puri e poi estendendo il discorso anche a sistemi reali mono- e multi-componente.

2.6.1 Fugacità per sistemi gassosi

Partendo dalla definizione dell'energia libera di Gibbs G (2.29):

$$dG = -SdT + VdP + \mu_i dn_i \quad (2.37)$$

Le relazioni di Maxwell consentono di scrivere:

$$\left. \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right|_{T, n_i} = \left. \frac{\partial V}{\partial n_i} \right|_{T, P, n_{j \neq i}} \stackrel{\text{def}}{=} \bar{V}_i \quad (2.38)$$

Per un gas perfetto, il volume parziale molare si ricava applicando la definizione (2.38) alla EOS del gas perfetto, esplicita nel volume. Ne segue che:

$$\bar{V}_i = \left. \frac{\partial V}{\partial n_i} \right|_{T, P, n_{j \neq i}} = \frac{RT}{P}$$

quindi:

$$\left. \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right|_{T, n_i} = \frac{RT}{P}$$

Separando le variabili e integrando a partire da uno stato di riferimento scelto arbitrariamente:

$$\int_{\mu_i(P_0)}^{\mu_i(P)} d\mu_i = \int_{P_0}^P \frac{RT}{P} dP$$

si ottiene la relazione che consente di esprimere il potenziale chimico per un gas ideale puro:

$$\mu_i(T, P) = \mu_i(T, P_0) + RT \ln \frac{P}{P_0} \quad (2.39)$$

dove:

- P_0 è una pressione arbitraria di riferimento.

Per un gas ideale in miscela, le grandezze parziali molari sono uguali a quelle molari calcolate alla pressione parziale [42]; quindi, dalla (2.39) per tale sistema si ottiene:

$$\hat{\mu}_i(T, P) = \bar{G}_i(T, P) = \tilde{G}_i(T, P_i) = \mu_i(T, P_0) + RT \ln \frac{P_i}{P_0} \quad (2.40)$$

dove:

- $\tilde{G}_i(T, P_i)$ è l'energia libera di Gibbs molare;
- $\bar{G}_i(T, P)$ è l'energia libera di Gibbs parziale molare.

Le relazioni (2.39) e (2.40) consentono di calcolare la differenza di potenziale chimico tra due sistemi costituiti da un gas perfetto in funzione di due variabile misurabili: temperatura e pressione. Tali risultati non possono essere generalizzati a sistemi reali in cui si ha trasferimento di materia tra due fasi di cui una si trova allo stato liquido e quindi non assimilabile a un gas perfetto. Una soluzione a questo problema fu fornita da Lewis [42], il quale introdusse una nuova variabile termodinamica chiamata *fugacità*, f_i , definita, per qualsiasi sistema gassoso, liquido o solido, in termini differenziali a partire dalla relazione (2.40):

$$\partial \mu_i|_{T, n_i} = RT \partial \ln f_i|_{T, n_i} \quad (2.41)$$

da cui:

$$\hat{\mu}_i(T, P) = \mu_i(T, P_0) + RT \ln \frac{f_i}{f_i^0}$$

dove:

- $\mu_i(T, P_0)$ è il potenziale chimico della specie i –esima nello stato di riferimento;
- f_i^0 è la fugacità della specie i –esima nello stato di riferimento.

Confrontando le relazioni (2.39) e (2.41) risulta che la fugacità di un gas ideale coincide con la pressione mentre per un gas ideale in miscela essa risulta pari alla sua pressione parziale. Al fine di agevolare la procedura di calcolo, si sceglie come stato di riferimento per un componente gassoso sia puro che in miscela, quello di gas puro ideale alla temperatura del sistema e ad una pressione di riferimento P_0 scelta opportunamente:

$$f_i^0 = \hat{f}_i^0 = P_0$$

Per un composto puro, sia esso allo stato liquido o gassoso, il rapporto tra la fugacità e la pressione viene solitamente chiamato *coefficiente di fugacità*, ϕ_i , che può anche essere interpretato come il rapporto tra la fugacità del sistema in esame e la fugacità del sistema ideale nelle stesse condizioni:

$$\phi_i = \frac{f_i}{P} \quad (2.42)$$

estendendo la definizione anche per un composto reale in miscela risulta:

$$\hat{\phi}_i = \frac{\hat{f}_i}{P_i} \quad (2.43)$$

dove:

- P_i è la pressione parziale del composto in miscela

Il coefficiente di fugacità è un indice che permette di valutare quanto il sistema in esame si discosti dalla relativa situazione ideale.

2.6.2 Valutazione dell'equilibrio di fase tramite i coefficienti di fugacità

La condizione di equilibrio liquido-vapore, comporta l'uguaglianza dei potenziali chimici (2.36) in ogni fase per ogni specie i -esima coinvolta nell'equilibrio:

$$\mu_i^l = \mu_i^v \quad \forall \text{ componente } i \quad (2.44)$$

Se si integra l'equazione (41) tra lo stato liquido e lo stato vapore e considerando la (44), si ottiene:

$$\mu_i^l - \mu_i^v = RT \ln \frac{f_i^l}{f_i^v} = 0$$

da cui segue una modalità alternativa per esprimere l'equilibrio di fase in funzione delle fugacità:

$$f_i^l = f_i^v \quad (2.45)$$

Sfruttando la definizione di coefficiente di fugacità come rapporto tra fugacità e pressione, si sviluppa la (2.45) per un composto puro all'equilibrio tra la fase liquida e vapore:

$$\phi_i^v(T, P_{sat}(T))P_{sat}(T) = \phi_i^l(T, P_{sat}(T))P_{sat}(T)$$

ossia:

$$\phi_i^v(T, P_{sat}(T)) = \phi_i^l(T, P_{sat}(T))$$

mentre per un componente in miscela, dalla (43) e (44) deriva:

$$\hat{\phi}_i^v(T, P_{sat}(T), y_i)y_i = \hat{\phi}_i^l(T, P_{sat}(T), x_i)x_i \quad (2.46)$$

Si definisce *coefficiente di ripartizione all'equilibrio* K_i il rapporto tra la frazione molare in fase vapore e la frazione molare in fase liquida del componente i –esimo in equilibrio di fase:

$$K_i \stackrel{\text{def}}{=} \frac{y_i}{x_i} \quad (2.47)$$

Il coefficiente di ripartizione è un indice della tendenza di evaporazione della generica specie i . E' un coefficiente di comodo che risulta particolarmente utile in presenza di miscele non binarie ma con una molteplicità di componenti. Ad esempio, combinando la (2.46) con la (2.47), si ha:

$$K_i = \frac{\hat{\phi}_i^l(T, P_{sat}(T), x_i)}{\hat{\phi}_i^v(T, P_{sat}(T), y_i)} \quad (2.48)$$

che rappresenta una relazione fondamentale per il confronto tra i valori predetti dai modelli EoS e i valori sperimentali misurati, come si vedrà nel capitolo 4.

2.6.3 Fugacità per specie condensate

Alla luce delle considerazioni svolte sull'equilibrio di fase, si procede al calcolo della fugacità dei composti allo stato liquido puro, operando i due passaggi consecutivi che seguono:

1. si calcola la fugacità del vapore in equilibrio con il liquido alla temperatura del sistema e alla pressione di saturazione ad essa corrispondente;
2. si calcola la correzione della fugacità dovuta alla variazione della pressione da P_{sat} a $P_{sistema}$.

Combinando la (2.42) e la (2.45) si ha:

$$f_i^v(T, P_{sat}(T)) = \phi_i^v P_{sat}(T) = f_i^l(T, P_{sat}(T)) \quad (2.49)$$

E' possibile determinare la variazione della fugacità in funzione della pressione a partire dalla (2.38) che per un liquido puro diventa:

$$\left. \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right|_{T, n_i} = \left. \frac{\partial V}{\partial n_i} \right|_{T, p, n_{j \neq i}} \stackrel{\text{def}}{=} \bar{V}_i^l$$

dalla relazione di Lewis (2.41) si ha che:

$$\partial \mu_i |_{T, n_i} = RT \partial \ln f_i |_{T, n_i}$$

quindi:

$$RT \left. \frac{\partial \ln f_i}{\partial P} \right|_{T, n_i} = \bar{V}_i^l$$

separando le variabili e integrando l'ultima relazione tenendo costanti la temperatura e numero di moli, e nell'ipotesi che il volume del liquido si mantenga costante al variare della pressione, si ottiene:

$$\int_{f_i(P_{sat})}^{f_i(P)} d \ln f_i = \frac{\bar{V}_i^l}{RT} \int_{P_{sat}}^P dP$$

da cui:

$$f_i^l(T, P) = f_i^l(T, P_{sat}) \exp \left\{ \frac{\bar{V}_i^l}{RT} (P(T) - P_{sat}(T)) \right\}$$

Sostituendo l'espressione della fugacità calcolata alla pressione di saturazione (2.46) nella relazione sopra ricavata si ottiene:

$$f_i^l(T, P) = \phi_i^v P_{sat}(T) \exp \left\{ \frac{\bar{V}_i^l}{RT} (P(T) - P_{sat}(T)) \right\} \quad (2.50)$$

Il termine esponenziale è detto "fattore di Poynting" e di solito lo si trascura per $\Delta p < 10^3 \text{ atm}$ perché in tali circostanze esso è prossimo all'unità. Nel caso di miscele liquide si introduce una grandezza detta *coefficiente di attività* γ_i che fornisce una misura dello scostamento tra il comportamento del componente in miscela liquida reale e il comportamento che esso avrebbe in una miscela ideale, quest'ultima definita nel paragrafo seguente. Il coefficiente di attività per un componente liquido in miscela è:

$$\gamma_i = \gamma_i(T, P, x_i) = \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i^l} \quad (2.51)$$

combinando la (2.51) con la (2.50), si ottiene la definizione di fugacità per un componente liquido in miscela:

$$\hat{f}_i = \gamma_i x_i \phi_i^v P_{sat}(T) \exp \left\{ \frac{\bar{V}_i^l}{RT} (P(T) - P_{sat}(T)) \right\}$$

2.7 MISCELE IDEALI

Per ricavare in maniera rigorosa le curve di equilibrio delle miscele di CO₂ esaminate si parte dall'equazione generale dell'equilibrio liquido-vapore (2.45):

$$\hat{f}_i^l = \hat{f}_i^v \quad \forall \text{ componente } i$$

L'obiettivo è trovare delle relazioni che consentano di calcolare le fugacità del liquido e del vapore attraverso grandezze misurabili. A tale fine si definiscono sistemi di ideali di miscele gassose e liquide per poi generalizzare i risultati ottenuti al caso reale. Per un gas ideale si ha il vantaggio di conoscere completamente le sue proprietà a partire dalla sua semplice equazione di stato, da cui è possibile dedurre la fugacità del componente puro e dello stesso componente in miscela. Dalla relazione di Lewis (2.41) è possibile calcolare la differenza tra il potenziale chimico per questi due sistemi:

$$\hat{\mu}_i^{id}(T, P, y_i) - \mu_i^{id}(T, P) = RT \ln \frac{\hat{f}_i^{id}(T, P, y_i)}{f_i^{id}(T, P)} = RT \ln \frac{y_i P}{P} = RT \ln y_i \quad (2.52)$$

Considerando la (2.52) e la definizione di potenziale chimico (2.29), si ottiene:

$$\begin{cases} \hat{\mu}_i^{id}(T, P, y_i) = \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{T, p, n_{j \neq i}} = \bar{G}_i^{id}(T, P, y_i) \\ \mu_i^{id}(T, P) = \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{T, p, n_{j \neq i}} = \tilde{G}_i^{id}(T, P) \end{cases}$$

Si definisce *miscela gassosa ideale* un sistema i cui componenti rispettano la seguente relazione:

$$\bar{G}_i^{id}(T, P, y_i) = \tilde{G}_i^{id}(T, P) + RT \ln y_i \quad (2.53)$$

In analogia, si definisce *miscela liquida ideale* un sistema i cui componenti rispettano la:

$$\bar{G}_i^{id}(T, P, x_i) = \tilde{G}_i^{id}(T, P) + RT \ln x_i \quad (2.54)$$

Mettendo insieme le relazioni ottenute finora, è possibile definire i coefficienti di fugacità e attività per i componenti di una miscela ideale rispettivamente gassosa e liquida. Dalla (2.52) si ha che:

$$\hat{f}_i^{id}(T, P, y_i) = f_i^{id}(T, P) y_i \quad (2.55)$$

sviluppando la (2.51), si arriva ad un'espressione analoga alla (2.52) per il caso di miscela liquida ideale:

$$\hat{f}_i^{id}(T, P, x_i) = f_i^{id}(T, P) x_i \quad (2.56)$$

confrontando (2.52) e (2.53) con le definizioni (2.42) e (2.51) si ottengono le seguenti relazioni per miscele ideali rispettivamente gassose e liquide

$$\hat{\phi}_i^{id}(T, P, y_i) = \varphi_i(T, P) \quad (2.57)$$

$$\gamma_i^{id} = 1 \quad (2.58)$$

2.8 PROPRIETÀ RESIDUE E IN ECCESSO

Le definizioni di sistemi ideali di riferimento consente di introdurre per differenza due classi di proprietà:

- Proprietà residue, discostamento dal comportamento di gas ideale

$$M^R(T, P, y_i) = M(T, P, y_i) - M^{i.g.}(T, P, y_i) \quad (2.59)$$

- Proprietà in eccesso, discostamento dal comportamento di miscela ideale:

$$M^E(T, P, x_i) = M(T, P, x_i) - M^{id}(T, P, x_i) \quad (2.60)$$

Si applica la definizione di proprietà residua all'energia libera di Gibbs (2.59):

$$G^R(T, P, y_i) = G(T, P, y_i) - G^{i.g.}(T, P, y_i)$$

Derivando rispetto a n_i , si ha:

$$\bar{G}_i^R(T, P, y_i) = \bar{G}_i(T, P, y_i) - \bar{G}_i^{i.g.}(T, P, y_i) \quad (2.61)$$

Applicando la definizione di potenziale chimico (2.29), di fugacità (2.43) e tenendo conto della (2.41), l'ultima relazione diventa:

$$\bar{G}_i^R(T, P, y_i) = \hat{\mu}_i(T, P, y_i) - \mu_i^{i.g.}(T, P, y_i) = RT \ln \frac{\hat{f}_i(T, P, y_i)}{y_i P} = RT \ln \hat{\phi}_i(T, P, y_i)$$

ossia:

$$\bar{G}_i^R(T, P, y_i) = RT \ln \hat{\phi}_i(T, P, y_i) \quad (2.62)$$

Analogamente, applicando la definizione di proprietà in eccesso all'energia libera di Gibbs (2.60) e derivando rispetto a n_i , si ottiene:

$$\bar{G}_i^E(T, p, x_i) = RT \ln \gamma_i(T, p, x_i) \quad (2.63)$$

La (2.61) e (2.63) sono relazioni estremamente utili per il calcolo dei coefficienti di fugacità e attività. Derivando (2.61) rispetto a P :

$$\left. \frac{\partial \bar{G}_i^R}{\partial P} \right|_{T, n_i} = \left. \frac{\partial \bar{G}_i}{\partial P} \right|_{T, n_i} - \left. \frac{\partial \bar{G}_i^{i.g.}}{\partial P} \right|_{T, n_i} = \bar{V}_i(T, P, y_i) - \bar{V}_i^{i.g.}(T, P, y_i) = \bar{V}_i(T, P, y_i) - \tilde{V}_i^{i.g.}(T, P)$$

Per un generico sistema termodinamico, è possibili introdurre l'equazione di stato nella forma:

$$PV = nZRT$$

Dove Z è il fattore di compressibilità che, per i gas ideali, è pari a uno. Moltiplicando ambo i membri della penultima espressione per P/RT , si ottiene:

$$\left. \frac{1}{RT} \frac{\partial \bar{G}_i^R(T, p, y_i)}{\partial \ln P} \right|_{T, n_i} = \bar{Z}_i(T, P, y_i) - 1 \quad (2.64)$$

dove:

$$- \bar{Z}_i(T, P, y_i) = \left. \frac{\partial nZ}{\partial n_i} \right|_{T, P, n_{j \neq i}}$$

Separando le variabili della (2.64) e confrontandola con la (2.62), si ha:

$$\frac{1}{RT} \int_0^P d\bar{G}_i^R = \int_0^P d \ln \hat{\phi}_i(T, p, y_i) = \ln \hat{\phi}_i(T, p, y_i) = \int_0^P (\bar{Z}_i(T, p, y_i) - 1) d \ln p$$

ossia:

$$\ln \hat{\phi}_i(T, P, y_i) = \int_0^P (\bar{Z}_i(T, P, y_i) - 1) d \ln P \quad (2.65)$$

Si è ricavata l'equazione chiave nell'analisi degli equilibri di fase in quanto consente di calcolare i coefficienti di fugacità, e quindi le fugacità, una volta noto il comportamento volumetrico del sistema in funzione di T e P , ovvero le equazioni di stato.

3. ATTIVITÀ SPERIMENTALE

In questo capitolo è descritto il funzionamento del banco prova VLE, dopodiché sono presentate le procedure applicate per effettuare tali misure e per calcolare le relative incertezze.

3.1 APPARATO SPERIMENTALE

Il banco prova VLE, rappresentato in *Figura 3.1*, permette la misura delle proprietà termodinamiche P, T, x e y per sistemi mono- o multicomponente, all'interno dei seguenti intervalli di temperatura e pressione:

$$\begin{cases} T \in [213, 473] K \\ P \in [10, 199] bar \end{cases}$$

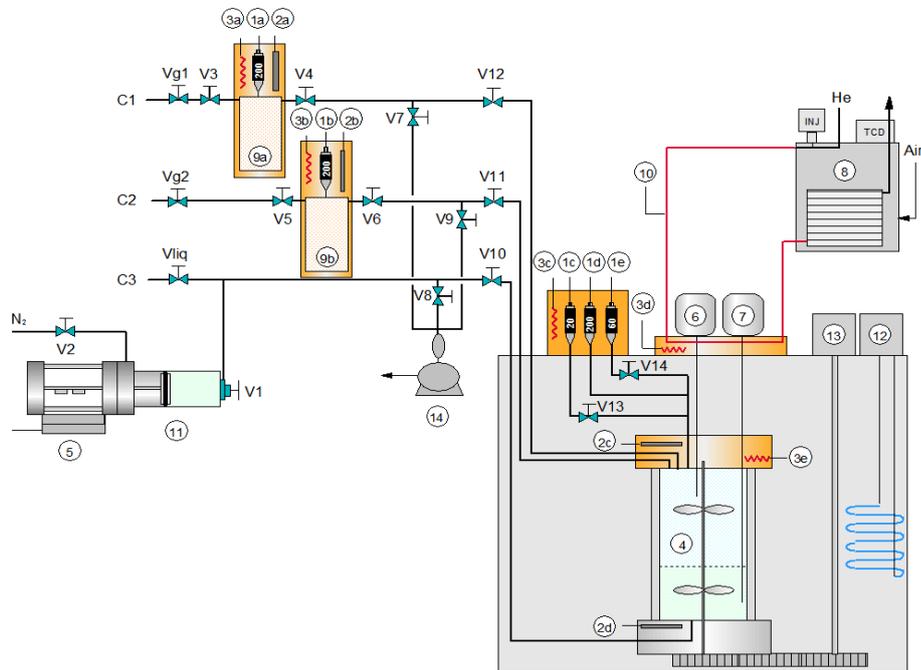


Figura 3.1: schema dell'apparato VLE

Con riferimento alla *Figura 3.1* e alla *Tabella 3.1*, l'apparato è formato da un circuito di misura e da due circuiti per il caricamento dei componenti, rispettivamente, in fase liquida e in fase vapore, all'interno della cella di equilibrio. In particolare, il circuito di misura è composto da:

- strumenti di misura della pressione e della temperatura (*1a-1e, 2a-2e*);
- una cella in cui le fasi liquida e vapore della miscela coesistono all'equilibrio (*4*);
- due dispositivi di prelievo per estrarre campioni liquidi e vapore dalla cella (*6, 7*);
- un gascromatografo che misura la composizione dei campioni (*8*);
- un bagno termostatico che controlla la temperatura della cella (*12*).

Tabella 3.1: notazione dei componenti dell'apparato mostrato nella *Figura 3.1*

Notazione	Componente	Notazione	Componente
<i>1a-1e</i>	Trasduttori di pressione	<i>12</i>	Sistema di controllo del bagno termostatico
<i>2a-2d</i>	Termoresistenza al platino 100 ohm	<i>13</i>	Motore elettrico dell'agitatore
<i>3a-3e</i>	Regolatori di temperatura	<i>14</i>	Pompa a vuoto
<i>4</i>	Cella di misura	<i>TCD</i>	Rilevatore di conduttività del GC
<i>5</i>	Misuratore dello scostamento del pistone	<i>INJ</i>	Iniettore
<i>6</i>	ROLSI fase liquida	<i>C1</i>	Componente n. 1 (gas)
<i>7</i>	ROLSI fase vapore	<i>C2</i>	Componente n. 2 (gas)
<i>8</i>	Gascromatografo (GC)	<i>C3</i>	Componente n. 3 (liquido o gas)
<i>9</i>	Serbatoio del gas	<i>V1-V14</i>	Valvole
<i>10</i>	Linea di trasferimento del campione termoregolata	<i>Vg</i>	Valvola per il caricamento del gas
<i>11</i>	Volume di carica del liquido	<i>Vliq</i>	Valvola per il caricamento del liquido

La cella di equilibrio consiste in un tubo monocristallino di zaffiro avente volume interno pari a 34 cm^3 progettato per effettuare misurazioni di elevata accuratezza. Al fine di evitare significative riduzioni di pressione durante la campionatura, sono installati appositi strumenti che garantiscono il prelievo di un volume minimo ($50 - 500 \mu\text{l}$) rispetto al volume interno della cella; queste apparecchiature sono i due campionatori elettromagnetici Rapid – Online – Sampler – Injector (ROLSI™) [72]. Una volta estratti, i campioni vengono prima riscaldati nella camera di espansione del ROLSI, in modo da vaporizzare completamente i campioni liquidi, e poi trasferiti in cima alla colonna cromatografica tramite una linea di trasmissione termicamente regolata. Le temperature della linea sono stabilite in base alla specifica miscela analizzata, per evitare qualsiasi condensazione del campione durante il suo trasferimento. La temperatura della cella di misura è determinata usando un bagno termostatico LAUDA Kyromat RP 3090 CW. Due termoresistenze Pt-100, inserite nella flangia superiore e inferiore, eseguono misure della temperatura della cella; tre trasduttori ne misurano invece la pressione; l'azione di un agitatore nella stessa assicura l'omogeneità della composizione della miscela. La cella viene caricata e scaricata attraverso l'uso di tre valvole a spillo non rotanti ($V10, V11, V12$), specificamente progettate per evitare volumi morti. Due di esse sono connesse alla cella tramite la flangia superiore e permettono l'entrata di fluidi in fase gas. La terza valvola, connessa alla flangia inferiore, serve per introdurre componenti in fase liquida. Ciascuna di queste tre valvole è collegata a monte a una valvola a tre vie ($V7, V8, V9$), che serve per fare il vuoto all'interno del circuito. Le valvole a tre vie collegano, a loro volta, il circuito di misurazione con quello di carico. Quest'ultimo è composto da due serbatoi e da una pompa a mano usati, rispettivamente, per caricare i componenti gassosi e liquidi.

3.2 MISURA DELLA PRESSIONE E TEMPERATURA DELLA MISCELA

La pressione di saturazione all'interno della cella (4) è misurata da tre trasduttori di pressione assoluta *GE Sensing UNIK 5000*, aventi tre diversi fondo scala: 20 bar , 60 bar e 200 bar . Le sonde di pressione sono state calibrate nel laboratorio CO_2 -box mediante una bilancia di taratura

a peso morto (*Scandura, Series MPA-R*) seguendo quanto suggerito da ENV 13005 [72]. Si riportano le incertezze di misura dichiarate dai costruttori:

$$\begin{cases} u(P) < 0,015 & P \in [10 ; 49,5] \text{ bar} \\ u(P) < 0,030 & P \in [50 ; 199] \text{ bar} \end{cases}$$

La temperatura all'interno della cella è misurata da due termoresistenze *Class A Pt-100*. Queste ultime sono calibrate dal laboratorio di calibrazione accreditato (LAT) del Politecnico di Milano. Il livello di massima incertezza dichiarato è $u_{max}(T) = 0,08 \text{ K}$.

3.3 MISURA DELLA COMPOSIZIONE: CALIBRAZIONE DEL GASCROMATOGRAFO

Una volta estratti dalla cella e trasferiti al gascromatografo (*GC Agilent 7820A*) attraverso una linea di trasmissione riscaldata, i due campioni sono processati in due colonne impaccate (*PoraPLOT Q and Molsieve 5A PLOT*) e analizzati mediante un sensore di conducibilità termica; l'elio è usato come gas di trasporto del campione [72].

In cromatografia, l'area i –esima sottesa da ogni picco cromatografico è proporzionale alla quantità di moli dello specifico componente i –esimo, n_i , che raggiunge il rilevatore del gas cromatografo.

La calibrazione del gas cromatografo è effettuata mediante due passaggi:

1. innanzitutto, viene definita una funzione di calibrazione per ogni componente i –esimo della miscela. Le funzioni $n_i = \tilde{n}_i(A_i)$, legano l'area A_i , sottesa dal picco cromatografico della specie i –esima, alla sua quantità di moli n_i . Tale procedura permette di calcolare la frazione molare x_i di ciascun componente, secondo:

$$x_i = \frac{\tilde{n}_i(A_i)}{\sum_{i=1}^{NC} \tilde{n}_i(A_i)}$$

una volta che:

- è stata misurata l'area sottesa da ciascun picco cromatografico¹⁴;
 - è definita una forma funzionale $\tilde{n}_i(A_i)$ per ogni componente i –esimo (si rimanda al paragrafo X).
2. Il secondo passaggio consiste nel calcolare l'incertezza di ciascuna funzione di calibrazione (si veda il paragrafo seguente). Ciò risulta necessario per valutare l'influenza del nel calcolo finale dell'incertezza di ogni frazione molare

Il gascromatografo è calibrato all'inizio di ogni campagna sperimentale.

3.3.1 Definizione delle funzioni di calibrazione $\tilde{n}_i(A_i)$

Si fa riferimento al caso specifico di calibrazione per misure VLE di miscele ternarie. Partendo dal primo passaggio menzionato nel paragrafo precedente, bisogna ottenere una funzione di calibrazione per ogni sostanza d'interesse: $\tilde{n}_{CO_2}(A_{CO_2})$, $\tilde{n}_{N_2}(A_{N_2})$, $\tilde{n}_{Ar}(A_{Ar})$ e $\tilde{n}_{O_2}(A_{O_2})$. Il campione componente i –esimo viene introdotto nell'iniettore del gas cromatografo, con siringhe tarate, aventi fondoscala che variano nell'intervallo di volume $[25 \div 500] \mu l$. Il numero delle moli iniettate è calcolato essendo noti il volume della siringa e la densità della sostanza; quest'ultima la si ricava utilizzando il software REFPROP®, a partire della pressione e della temperatura dell'ambiente. In pratica, se MM_i è la massa molare del componente i –esimo, il numero delle moli iniettate nel gascromatografo sarà dato da:

$$n_i(V_{syr}, T_a, P_a) = \frac{V_{syr} \cdot \rho_{REF,i}(T_a, P_a)}{MM_i}$$

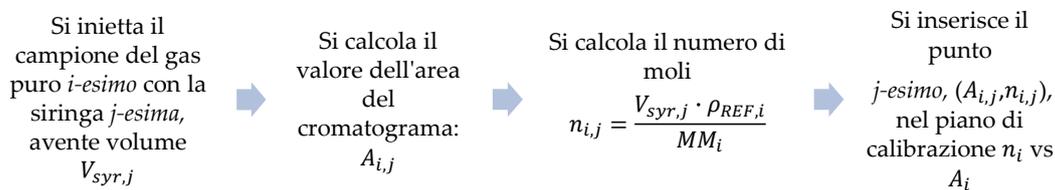
dove:

- V_{syr} è il volume della siringa;

¹⁴ Si veda www.chem.agilent.com.

- $\rho_{REF,i}$ è la densità del componente i –esimo, calcolata con inserendo il valore della temperatura e della pressione dell'ambiente (T_a, P_a) all'interno della funzione dedicata di REFPROP®

Iniettando differenti volumi con siringhe diverse e calcolando il relativo numero di moli per ogni componente, si ottiene una funzione di calibrazione lineare (Figura 10). Riassumendo, per ogni punto di calibrazione j –esimo, la procedura per la determinazione della funzione $n_i = \tilde{n}_i(A_i)$, è la seguente:



Modelli lineari sono accettati in quanto essi presentano una dispersione sufficientemente casuale dell'errore intorno allo zero e una buona correlazione, caratterizzata da un coefficiente di determinazione $R^2 > 0,99$.

Dall'analisi dei cromatogrammi è emersa una problematica: il contenuto di ogni siringa mostra una piccola frazione di aria. A seconda del volume della siringa, questo valore può raggiungere fino al 10% del volume stesso. Di conseguenza, l'effettivo volume occupato dal componente iniettato, sottoposto a calibrazione, non coincide con quello della siringa. Pertanto, durante la calibrazione del singolo componente, ad esempio l'anidride carbonica, il cromatogramma mostra i tre picchi di CO_2 , O_2 e N_2 . A causa della piccola quantità d'aria presente nella siringa, gli unici componenti dell'aria che il gascromatografo è in grado di rilevare sono l'azoto e l'ossigeno. Quindi, per definire la curva di calibrazione dell'anidride carbonica (e analogamente dell'argon), è necessario determinare il volume reale occupato dalla CO_2 pura, considerando la presenza di aria; esso è pari a:

$$V_{CO_2} = V_{syr} - V_{O_2} - V_{N_2}$$

che va inserito nel calcolo del corretto numero di moli di anidride carbonica iniettate dalla siringa:

$$n_{CO_2}(V_{CO_2}, T_a, P_a) = \frac{V_{CO_2} \rho_{REF,CO_2}(T_a, P_a)}{MM_{CO_2}}$$

e, infine, si mette in relazione la quantità di moli n_{CO_2} con l'area del picco della stessa:

$$n_{CO_2}(V_{CO_2}, T_a, P_a) = \tilde{n}_{CO_2}(A_{CO_2})$$

Per fare ciò, bisogna conoscere i volumi V_{O_2} e V_{N_2} corrispondenti rispettivamente alle moli di ossigeno e di azoto iniettate, cosa deducibile una volta note le funzioni di calibrazione $\tilde{n}_{N_2}(A_{N_2})$ e $\tilde{n}_{O_2}(A_{O_2})$. Questo spiega la necessità di estrarre prima funzioni di calibrazione per azoto, ossigeno e infine per l'anidride carbonica (e per l'argon). Al fine di tener conto di tutti questi aspetti, è stata stabilita la seguente procedura iterativa: dopo aver realizzato due serie di iniezioni¹⁵ contenenti, rispettivamente, azoto ed ossigeno, si misurano le aree di ciascun cromatogramma ottenuto.

I dati sono quindi analizzati come segue:

1. si stima una funzione di calibrazione iniziale per l'azoto $\tilde{n}_{N_2}^l(A_{N_2})$, con l'ipotesi di assenza d'aria all'interno della siringa ($H_p: V_{N_2} = V_{syr}$). In pratica, ciò non accade e ogni cromatogramma mostra un lieve picco di ossigeno viene trascurato in questa fase.
2. si ricava una funzione di calibrazione iniziale per l'ossigeno $\tilde{n}_{O_2}^l(A_{O_2})$. A differenza del primo punto, ora la presenza di aria nella siringa non è trascurata. Utilizzando la funzione $\tilde{n}_{N_2}^l(A_{N_2})$, si calcola il volume di azoto che occupa parte del volume della siringa a partire dell'area del picco di N_2 all'interno dei cromatogrammi dovuta alla presenza di aria.

¹⁵ Ogni funzione di calibrazione è ottenuta regredendo 7 punti di calibrazione, con 7 siringhe dal volume di (25, 50, 100, 200, 300, 400 e 500) μ l, effettuando 5 iniezioni per ogni punto di calibrazione.

3. si stima, quindi, una seconda funzione di calibrazione per l'azoto $\tilde{n}_{N_2}^{II}(A_{N_2})$, considerando la presenza di aria nella siringa: la quantità di ossigeno che occupa parte del volume della siringa è ricavata dalla funzione di calibrazione $\tilde{n}_{O_2}^I(A_{O_2})$ e dal calcolo delle aree di ossigeno mostrate nei cromatogrammi (ossia quelle che non venivano considerate al punto 1).
4. si ottiene la funzione di calibrazione finale per l'ossigeno $\tilde{n}_{O_2}^{II}(A_{O_2})$, considerando la presenza di aria nella siringa e $\tilde{n}_{N_2}^{II}(A_{N_2})$, come descritto al punto 2.
5. Infine, si regredisce la funzione di calibrazione finale per l'azoto $\tilde{n}_{N_2}^{III}(A_{N_2})$, considerando la presenza di aria nella siringa e $\tilde{n}_{O_2}^{II}(A_{O_2})$, come descritto al punto 3.

Una volta definite $\tilde{n}_{N_2}(A_{N_2})$ e $\tilde{n}_{O_2}(A_{O_2})$ è possibile procedere alla determinazione della curva di taratura dell'anidride carbonica $\tilde{n}_{CO_2}(A_{CO_2})$ e dell'argon $\tilde{n}_{Ar}(A_{Ar})$. Alla fine del capitolo presente è riportato uno schema dettagliato della procedura iterativa.

3.3.2 Valutazione dell'incertezza delle frazioni molari

In riferimento a [72], l'incertezza della frazione molare $u(x_i)$ misurata per ogni specie i – *esima*, dipende dallo specifico sistema analizzato. Infatti, siccome le singole frazioni molari dipendono dal numero di moli di tutti gli NC componenti presenti in miscela, l'incertezza della frazione molare $u(x_i)$ è calcolata:

$$u^2(x_i) = \sum_{j=1}^{NC} \left\{ \left(\frac{\partial x_i}{\partial n_j} \right)^2 u^2(n_j) \right\} \quad \text{con } i = [1, \dots, NC]. \quad (3.1)$$

esplicitando l'espressione (3.1) per una miscela ternaria ($NC = 3$), si ha:

$$\begin{aligned}
 u^2(x_1) &= \left\{ \frac{n_2 + n_3}{(n_1 + n_2 + n_3)^2} \right\}^2 u^2(n_1) + \left\{ -\frac{n_1}{(n_1 + n_2 + n_3)^2} \right\}^2 u^2(n_2) + \left\{ -\frac{n_1}{(n_1 + n_2 + n_3)^2} \right\}^2 u^2(n_3) \\
 u^2(x_2) &= \left\{ -\frac{n_2}{(n_1 + n_2 + n_3)^2} \right\}^2 u^2(n_1) + \left\{ \frac{n_1 + n_3}{(n_1 + n_2 + n_3)^2} \right\}^2 u^2(n_2) + \left\{ -\frac{n_2}{(n_1 + n_2 + n_3)^2} \right\}^2 u^2(n_3) \\
 u^2(x_3) &= \left\{ -\frac{n_3}{(n_1 + n_2 + n_3)^2} \right\}^2 u^2(n_1) + \left\{ -\frac{n_3}{(n_1 + n_2 + n_3)^2} \right\}^2 u^2(n_2) + \left\{ \frac{n_1 + n_2}{(n_1 + n_2 + n_3)^2} \right\}^2 u^2(n_3)
 \end{aligned}$$

L'incertezza $u^2(n_j)$ è valutata calcolando lo stimatore della deviazione standard della media delle aree, $A_{j,m}$, $u(A_{j,m})$, e le incertezze dei modelli di calibrazione. Il primo contributo è calcolato dalle cinque misure ($M = 5$) per ogni punto j –esimo di calibrazione:

$$u(A_{j,m}) = \sqrt{\frac{1}{M(M-1)} \left(\sum_{i=1}^M (A_{j,i} - A_{j,m})^2 \right)}$$

dove:

- $A_{j,i}$ è l'area della misura i –esima del punto di calibrazione j –esimo;
- $A_{j,m}$ è la media delle aree del punto di calibrazione j –esimo.

La seconda causa d'incertezza riguarda il numero di moli introdotte mediante le siringhe di taratura. Più precisamente, $u(n_{ref,j})$ è calcolato valutando:

- l'incertezza del volume della siringa $u(V_{syr})$, dichiarata dal produttore;
- l'incertezza del modello termodinamico usato per calcolare la densità $u(\rho_{mod})$, dichiarata da REFPROP®;
- l'incertezza della misura della pressione $u(P)$ e della temperatura $u(T)$ dell'ambiente, utilizzate per il calcolo della densità.

Tenendo conto di tutti i contributi si ricava il valore $u^2(n_j)$, da inserire nella (3.1):

$$u^2(n_j) = \left(\frac{\partial n_j}{\partial A}\right)^2 u^2(A_{j,m}) + \left(\frac{\partial n_{rif,j}}{\partial V}\right)^2 u^2(V_{syr}) + \left(\frac{\partial n_{rif,j}}{\partial \rho}\right)^2 u^2(\rho) + \left(\frac{\partial n_{rif,j}}{\partial P}\right)^2 u^2(P) + u^2(T)$$

dove:

- $\frac{\partial n_j}{\partial A}$ è calcolato derivando, una volta nota, la funzione di calibrazione del componente j –esimo;
- $\frac{\partial n_{rif,j}}{\partial V} = \frac{\rho_{REF,j}}{MM_j}$;
- $\frac{\partial n_{rif,j}}{\partial \rho} = \frac{V}{MM_j}$.

Per semplificare i calcoli, i termini $\frac{\partial n_{rif,j}}{\partial P}u(P)$ e $\frac{\partial n_{rif,j}}{\partial T}u(T)$ sono valutati calcolando la massima deviazione Δn_j che si verifica se, rispettivamente, pressione e temperatura variano intorno al loro valore medio, secondo lo schema seguente:

- **Incertezza di misura della pressione ambiente:**

$$P = P_{a,m} \mp u(P) \xrightarrow[\substack{x=cost \\ y=cost \\ T=cost}]{\Delta n_j \Delta P} \sim \frac{\partial n_{rif,j}}{\partial P} u(P)$$

- **Incertezza di misura della temperatura ambiente:**

$$T = T_{a,m} \mp u(T) \xrightarrow[\substack{x=cost \\ y=cost \\ P=cost}]{\Delta n_j \Delta T} \sim \frac{\partial n_{rif,j}}{\partial T} u(T)$$

dove:

- $P_{a,m}$ è la media delle misure della pressione ambiente;
- $T_{a,m}$ è la media delle misure della temperatura ambiente.

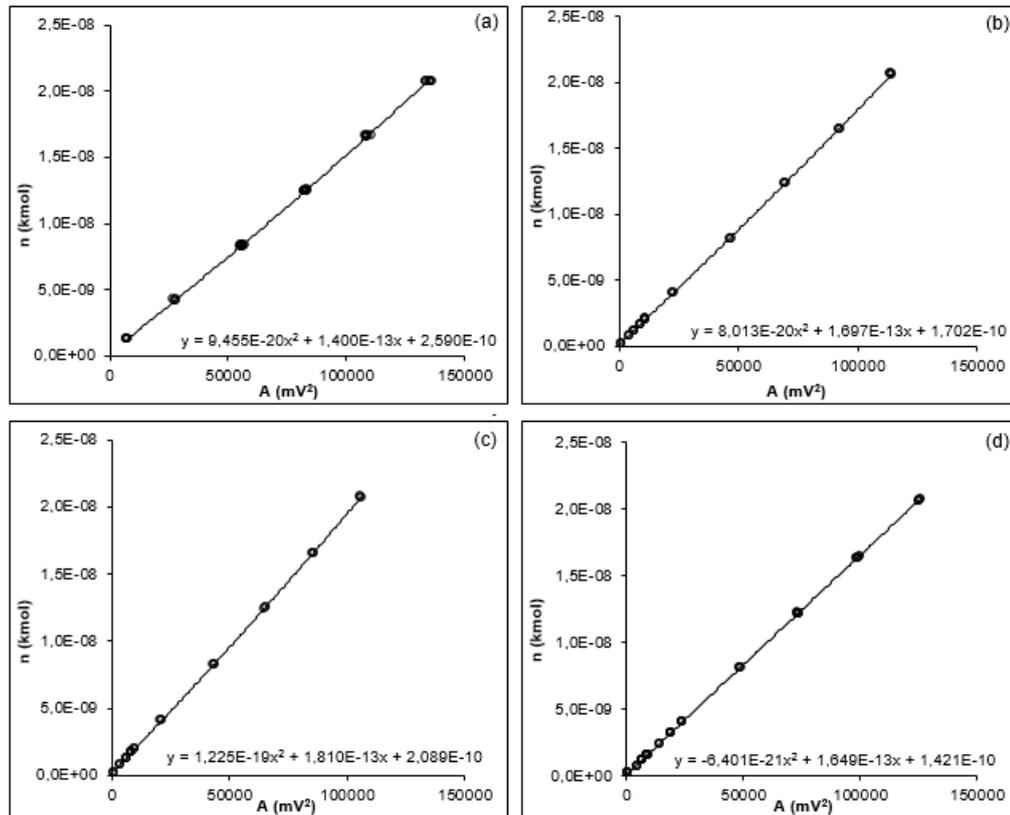


Figura 3.2: funzioni di calibrazione di: CO_2 (a), N_2 (b), O_2 (c), Ar (d)

3.4 PROCEDURA DI MISURA E DATI VLE

Per effettuare le misure si procede creando il vuoto all'interno della cella di equilibrio e fissando la temperatura del bagno termostatico al valore dell'isoterma analizzata.

I componenti vengono introdotti nella cella dal meno volatile al più volatile; il componente meno volatile è la CO_2 , che quindi è la prima ad essere immessa. Successivamente, si introducono il secondo e il terzo componente (N_2 e O_2 , per la prima miscela ternaria, N_2 e Ar , per la seconda). Per ogni livello di pressione, la composizione della fase liquida

Capitolo 3

e della fase vapore viene prima misurata e poi associata alle corrispondenti misure di pressione e temperatura. Come descritto nell'articolo [72] i campioni della fase liquida e di vapore non sono prelevati simultaneamente ma consecutivamente. Di conseguenza, la massima deviazione ammessa nella misura pressione di saturazione tra l'estrazione della fase liquida e di vapore è pari a 0,02 bar. In questo caso, le misure del liquido e del vapore sono trattate come isobare e la pressione considerata è il valore medio calcolato tra i due valori misurati.

Tabella 3.2. Miscela CO₂-O₂-N₂, 273 K

#	y CO ₂ (-)	y N ₂ (-)	y O ₂ (-)	x CO ₂ (-)	x N ₂ (-)	x O ₂ (-)	u(yCO ₂) (-)	u(yN ₂) (-)	u(yO ₂) (-)	u(xCO ₂) (-)	u(xN ₂) (-)	u(xO ₂) (-)	T (K)	P (bar)	u(T) (K)	u(P) (bar)
1	0,8431	0,0791	0,0778	0,9671	0,0149	0,0180	0,0018	0,0010	0,0013	0,0005	0,0002	0,0004	273,21	41,02	0,08	0,015
2	0,8334	0,0907	0,0759	0,9667	0,0159	0,0174	0,0019	0,0012	0,0013	0,0005	0,0002	0,0004	273,18	41,87	0,08	0,015
3	0,8022	0,0839	0,1139	0,9623	0,0164	0,0213	0,0021	0,0011	0,0016	0,0005	0,0002	0,0004	273,21	44,45	0,08	0,015
4	0,7802	0,0803	0,1395	0,9609	0,0158	0,0232	0,0023	0,0010	0,0019	0,0006	0,0002	0,0004	273,18	46,46	0,08	0,015
5	0,7228	0,1627	0,1145	0,9473	0,0272	0,0255	0,0026	0,0018	0,0015	0,0007	0,0004	0,0004	273,20	53,55	0,08	0,030
6	0,6787	0,1416	0,1797	0,9300	0,0293	0,0407	0,0028	0,0016	0,0021	0,0008	0,0004	0,0006	273,20	59,96	0,08	0,030
7	0,6454	0,1988	0,1558	0,9173	0,0438	0,0389	0,0029	0,0021	0,0018	0,0010	0,0006	0,0006	273,22	66,90	0,08	0,030
8	0,6028	0,2744	0,1229	0,8838	0,0772	0,0390	0,0030	0,0026	0,0015	0,0013	0,0010	0,0006	273,19	81,16	0,08	0,030
9	0,5830	0,2161	0,2008	0,8439	0,0776	0,0785	0,0030	0,0021	0,0021	0,0016	0,0009	0,0010	273,21	94,35	0,08	0,030
10	0,5843	0,1762	0,2395	0,7977	0,0822	0,1201	0,0030	0,0018	0,0024	0,0019	0,0010	0,0014	273,20	105,28	0,08	0,030
11	0,5927	0,1428	0,2644	0,7701	0,0778	0,1521	0,0030	0,0015	0,0025	0,0021	0,0009	0,0017	273,22	109,70	0,08	0,030
12	0,6907	0,0917	0,2176	0,7010	0,0858	0,2132	0,0027	0,0011	0,0023	0,0025	0,0010	0,0021	273,23	116,33	0,08	0,030
13	0,6100	0,1056	0,2845	0,7423	0,0666	0,1911	0,0030	0,0012	0,0027	0,0023	0,0008	0,0020	273,22	113,29	0,08	0,030

#	y CO ₂ (-)	y N ₂ (-)	y O ₂ (-)	x CO ₂ (-)	x N ₂ (-)	x O ₂ (-)	u(yCO ₂) (-)	u(yN ₂) (-)	u(yO ₂) (-)	u(xCO ₂) (-)	u(xN ₂) (-)	u(xO ₂) (-)	T (K)	P (bar)	u(T) (K)	u(P) (bar)
1	0,2497	0,0339	0,7164	0,9013	0,0084	0,0903	0,0025	0,0004	0,0027	0,0013	0,0001	0,0012	233,02	54,04	0,08	0,015
2	0,2274	0,1484	0,6242	0,8534	0,0245	0,1222	0,0022	0,0016	0,0028	0,0017	0,0003	0,0015	233,01	69,87	0,08	0,030
3	0,2180	0,1306	0,6514	0,8112	0,0278	0,1610	0,0022	0,0014	0,0027	0,0020	0,0004	0,0019	232,98	83,54	0,08	0,030
4	0,2234	0,2303	0,5463	0,7763	0,0586	0,1651	0,0022	0,0021	0,0029	0,0022	0,0007	0,0018	232,99	99,30	0,08	0,030
5	0,2354	0,1898	0,5749	0,7111	0,0644	0,2245	0,0023	0,0018	0,0029	0,0026	0,0007	0,0023	232,96	116,06	0,08	0,030
6	0,2536	0,2195	0,5269	0,6837	0,0840	0,2323	0,0024	0,0020	0,0029	0,0027	0,0009	0,0023	232,97	125,51	0,08	0,030
7	0,2725	0,2029	0,5247	0,6284	0,0938	0,2778	0,0025	0,0019	0,0029	0,0029	0,0010	0,0025	232,96	134,40	0,08	0,030
8	0,3046	0,2158	0,4796	0,5887	0,1172	0,2941	0,0026	0,0020	0,0029	0,0029	0,0012	0,0026	232,97	142,19	0,08	0,030
9	0,5634	0,1379	0,2986	0,5629	0,1330	0,3041	0,0031	0,0014	0,0027	0,0030	0,0014	0,0026	232,97	145,89	0,08	0,030

Tabella 3.3. Miscela CO₂-O₂-N₂, 233 K

#	y CO ₂ (-)	y N ₂ (-)	y Ar (-)	x CO ₂ (-)	x N ₂ (-)	x Ar (-)	u(yCO ₂) (-)	u(yN ₂) (-)	u(yAr) (-)	u(xCO ₂) (-)	u(xN ₂) (-)	u(xAr) (-)	T (K)	P (bar)	u(T) (K)	u(P) (bar)
1	0,7909	0,1066	0,1025	0,9648	0,0190	0,0162	0,0023	0,0017	0,0016	0,0005	0,0004	0,0004	273,17	45,480	0,08	0,015
2	0,7428	0,0938	0,1634	0,9538	0,0180	0,0282	0,0026	0,0021	0,0022	0,0007	0,0005	0,0005	273,15	50,226	0,08	0,015
3	0,6769	0,1781	0,1450	0,9335	0,0346	0,0319	0,0028	0,0020	0,0019	0,0008	0,0006	0,0005	273,17	60,04	0,08	0,030
4	0,6249	0,1474	0,2277	0,9120	0,0336	0,0544	0,0031	0,0025	0,0026	0,0011	0,0007	0,0008	273,15	69,98	0,08	0,030
5	0,6481	0,2195	0,1325	0,9211	0,0463	0,0325	0,0029	0,0020	0,0018	0,0009	0,0006	0,0005	273,14	65,96	0,08	0,030
6	0,6113	0,1916	0,1970	0,8959	0,0488	0,0553	0,0031	0,0023	0,0023	0,0012	0,0008	0,0008	273,14	74,86	0,08	0,030
7	0,5917	0,2367	0,1715	0,8768	0,0680	0,0552	0,0031	0,0022	0,0020	0,0013	0,0009	0,0008	273,18	82,89	0,08	0,030
8	0,5798	0,2085	0,2117	0,8563	0,0675	0,0762	0,0031	0,0023	0,0024	0,0015	0,0010	0,0010	273,16	89,80	0,08	0,030
9	0,5732	0,1728	0,2540	0,8174	0,0706	0,1119	0,0032	0,0026	0,0026	0,0019	0,0013	0,0014	273,16	100,05	0,08	0,030
10	0,5851	0,1459	0,2690	0,7817	0,0741	0,1442	0,0032	0,0027	0,0028	0,0021	0,0016	0,0017	273,16	108,10	0,08	0,030
11	0,6047	0,1275	0,2678	0,6292	0,1181	0,2526	0,0031	0,0027	0,0028	0,0029	0,0025	0,0026	273,16	113,11	0,08	0,030
12	0,5967	0,1300	0,2733	0,7495	0,0785	0,1720	0,0032	0,0028	0,0028	0,0024	0,0018	0,0020	273,17	111,75	0,08	0,030
13	0,6085	0,1224	0,2691	0,6260	0,1154	0,2585	0,0031	0,0027	0,0028	0,0030	0,0026	0,0026	273,17	112,77	0,08	0,030

#	y CO ₂ (-)	y N ₂ (-)	y Ar (-)	x CO ₂ (-)	x N ₂ (-)	x Ar (-)	u(yCO ₂) (-)	u(yN ₂) (-)	u(yAr) (-)	u(xCO ₂) (-)	u(xN ₂) (-)	u(xAr) (-)	T (K)	P (bar)	u(T) (K)	u(P) (bar)
1	0,2419	0,2661	0,4920	0,8795	0,0389	0,0816	0,0060	0,0058	0,0063	0,0034	0,0024	0,0023	233,09	64,86	0,08	0,03
2	0,2335	0,3769	0,3896	0,8492	0,0675	0,0832	0,0049	0,0047	0,0047	0,0025	0,0018	0,0018	233,09	79,89	0,08	0,03
3	0,2328	0,4417	0,3255	0,8205	0,0967	0,0828	0,0040	0,0040	0,0038	0,0020	0,0015	0,0015	233,09	94,79	0,08	0,03
4	0,2385	0,3868	0,3746	0,7743	0,1056	0,1201	0,0035	0,0034	0,0034	0,0017	0,0013	0,0012	233,08	109,62	0,08	0,03
5	0,2473	0,3409	0,4117	0,7417	0,1084	0,1500	0,0032	0,0031	0,0032	0,0015	0,0011	0,0011	233,07	119,50	0,08	0,03
6	0,2631	0,2955	0,4414	0,6987	0,1145	0,1868	0,0029	0,0028	0,0030	0,0013	0,0010	0,0010	233,08	129,46	0,08	0,03
7	0,2891	0,2569	0,4539	0,6513	0,1194	0,2293	0,0027	0,0026	0,0028	0,0012	0,0010	0,0009	233,07	138,87	0,08	0,03
8	0,2976	0,2475	0,4550	0,6358	0,1212	0,2430	0,0026	0,0026	0,0027	0,0011	0,0010	0,0009	233,07	141,26	0,08	0,03
9	0,3084	0,2373	0,4542	0,6216	0,1238	0,2546	0,0026	0,0025	0,0027	0,0011	0,0009	0,0009	233,06	143,32	0,08	0,03
10	0,3342	0,2187	0,4471	0,5800	0,1309	0,2891	0,0024	0,0024	0,0025	0,0010	0,0009	0,0009	233,06	148,80	0,08	0,03

Tabella 3.4. Miscela CO₂-Ar-N₂, 273 K

Tabella 3.5. Miscela CO₂-Ar-N₂, 233 K

4. CALIBRAZIONE DELLE EQUAZIONI DI STATO

In questo capitolo è illustrata la procedura di calibrazione dei due modelli di EoS cubiche a partire dai dati ricavati dalla campagna sperimentale sulle due miscele ternarie a base di CO_2 . La prima sezione del capitolo è dedicata alla descrizione dei modelli di codici di calcolo implementati per EoS cubiche. Nella seconda parte del capitolo viene analizzato il k_{ij} , oggetto della calibrazione, sottolineando l'importanza che esso assume nella stima degli equilibri di fase. Successivamente, viene esposta la procedura di regressione di tali coefficienti, calcolati per mezzo della minimizzazione di funzioni obiettivo qui descritte. Infine, sono presentati i risultati ottenuti e i criteri della scelta della funzione obiettivo migliore che definisce il k_{ij} ottimo e quindi il modello termodinamico per le miscele analizzate.

4.1 MODELLI DI CALCOLO IMPLEMENTATI PER EOS CUBICHE

Il modello di calcolo implementato per la valutazione di proprietà termodinamiche di miscele e di CO_2 , è basato su algoritmi forniti da Michelsen in [65] e da Rota in [42] per EoS cubiche a due parametri; il modello è scritto in linguaggio Matlab® come funzione che richiede in ingresso:

1. temperatura del sistema, $T_{sistema}$;
2. pressione del sistema, $P_{sistema}$;
3. specie chimiche presenti in miscela ($CO_2 - N_2 - Ar - O_2$);
4. tipo di fase della miscela (*liquida o vapore*);
5. tipo di EoS (*SRK o PR*);
6. tipo di regole per il calcolo di b_{ij} (*Classiche, Lorentz, Sandler*);
7. coefficienti d'interazione binaria k_{ij} , delle specie coinvolte;

e restituisce una matrice contenente i valori del logaritmo della fugacità $\ln \hat{\phi}_i^\alpha$ di ogni specie presente in miscela nella fase α specificata. Si parte dalla formula generale di EoS a due parametri per miscele:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2 + ubv + wb^2} = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{(v+c_1b)(v+c_2b)} \quad (4.1)$$

con:

- $u = c_1 + c_2$;
- $w = c_1c_2$.

Si procede calcolando i coefficienti a_i e b_i per ogni specie pura presente nel sistema. I coefficienti di interazione a due corpi a_i sono definiti dalla:

$$a_i(T_r, \omega_i) = \Omega_a \frac{R^2 T_{c,i}^2}{P_{c,i}} \alpha_i(T_r, \omega_i)$$

Ogni covolume b_i è funzione delle proprietà critiche della sostanza considerata, secondo la regola:

$$b_i = \Omega_b \frac{RT_{c,i}}{P_{c,i}}$$

I termini Ω_a , Ω_b sono parametri che dipendono dal tipo EoS utilizzata mentre $\alpha_i(T_r, \omega_i)$ è una funzione che dipende dalla sostanza (mediante il fattore acentrico di Pitzer ω_i) e dalla temperatura ridotta del sistema. La funzione implementata per α_i è quella di Soave:

$$\alpha_i(T_r, \omega_i) = [1 + m_i(1 - \sqrt{T_r})]^2$$

dove:

- $m_i = m_0 + m_1\omega_i + m_2\omega_i^2$.

I coefficienti dell'espressione polinomiale di m_i dipendono anch'essi dall'equazione di stato utilizzata. In *Tabella 4.1* sono riportati i valori delle proprietà critiche e dei ω_i per le quattro specie chimiche d'interesse, mentre nella *Tabella 4.2* sono mostrati i valori dei parametri dipendenti della EoS scelta.

Tabella 4.1: proprietà delle specie chimiche presenti nelle miscele ternarie

	CO_2	N_2	Ar	O_2
$P_{critica}$ [bar]	73,77	33,96	48,63	50,43
$T_{critica}$ [K]	304,13	126,19	150,69	154,58
ω	0,22394	0,0372	-0,00219	0,0222

Tabella 4.2: valori dei parametri dipendenti dalla EoS

EoS	u	w	Ω_a	Ω_b	m_0	m_1	m_2
RKS	1	0	0,42748	0,08664	0,480	1,574	-0,176
PR	2	-1	0,45724	0,07780	0,37464	1,54226	-0,26992

Dalla (2.13) si ottiene la matrice dei termini a_{ij} , funzione dei coefficienti d'interazione binaria, k_{ij} . Quest'ultimi parametri sono le variabili utilizzate per fittare il modello EoS sui dati sperimentali, attraverso la minimizzazione di una funzione obiettivo opportunamente scelta, come descritto in maniera approfondita nel capitolo successivo. All'interno di questa funzione, i k_{ij} sono valori di input. I b_{ij} sono calcolati tramite la (2.12), (2.14) o la (2.15) a seconda delle regole impostate in ingresso. A questo punto si possono calcolare, attraverso le regole di miscelazione (2.10) e (2.11), i coefficienti a e b totali che definiscono la (4.1) per la miscela analizzata; l'equazione (4.1) è risolta analiticamente, essendo una funzione cubica in Z . A tale scopo, si definiscono i coefficienti di comodo:

$$A = \frac{Pa}{R^2T^2} \quad B = \frac{Pb}{RT}$$

che permettono di esplicitare l'EOS in funzione del fattore di compressibilità Z :

$$Z^3 + (-1 - B + uB)Z^2 + (A - wB^2 - uB - uB^2)Z + (-AB - wB^2 - wB^3) = 0 \quad (4.2)$$

Come evidenziato nel paragrafo 2.2.4, in presenza di equilibrio liquido-vapore esistono tre radici reali della (4.2). Se si sta analizzando la fase liquida si prende la radice minore delle tre, mentre se si analizza la

fase vapore si prenderà la radice maggiore. In [65] sono forniti algoritmi specifici per i calcoli differenziali a che seguono. L'equazione (2.65) può essere riformulata in maniera del tutto equivalente, esprimendo il logaritmo del coefficiente di fugacità in funzione dell'energia residua di Helmholtz ${}^{16}A^{res}$, che meglio si presta all'implementazione. Si dimostra che [65]:

$$\ln \hat{\varphi}_i = \frac{1}{RT} \frac{\partial A^{res}}{\partial n_i} \Big|_{T,V,n_{j \neq i}} - \ln Z$$

dove:

$$- A^{res}(T, V, \mathbf{n}) = \int_V^{V \rightarrow \infty} \left(P(T, V, \mathbf{n}) - \frac{nRT}{V} \right) dV$$

introducendo la funzione F :

$$F = \frac{A^{res}}{RT} = \int_V^{V \rightarrow \infty} \left(\frac{P(T, V, \mathbf{n})}{RT} - \frac{n}{V} \right) dV \quad (4.3)$$

si ha:

$$\ln \hat{\varphi}_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} - \ln Z \quad (4.4)$$

Per risolvere l'integrale (4.3) si definiscono due nuovi parametri A e B a partire dalla (2.10) e (2.11):

$$a = \frac{1}{n^2} \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NC} n_i n_j a_{ij} = \frac{1}{n^2} A \quad (4.5)$$

e nel caso di b_{ij} calcolato mediante regole classiche:

¹⁶ L'energia libera di Helmholtz, al pari dell'entalpia e dell'energia libera di Gibbs, è un potenziale termodinamico definito dalla:

$$A \stackrel{\text{def}}{=} U - TS$$

$$b = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{NC} n_i b_i = \frac{1}{n} B \quad (4.6)$$

Combinando la (4.1) con le (4.5) e (4.6) ed esplicitando la (4.1) nelle variabili estensive n e V , si ottiene:

$$P = \frac{nRT}{V-B} - \frac{A}{(V+c_1B)(V+c_2B)} \quad (4.7)$$

che inserita in (4.3):

$$F = \int_V^{V \rightarrow \infty} \left(\frac{n}{V-B} - \frac{A}{(V+c_1B)(V+c_2B)} - \frac{n}{V} \right) dV = n \ln \frac{V}{V-B} - \frac{A}{B(c_2-c_1)} \ln \frac{V+c_1B}{V+c_2B}$$

fornisce il valore dell'integrale cercato. Il passaggio finale che permette il calcolo del logaritmo del coefficiente di fugacità tramite (4.4), è quello di derivare F rispetto a n_i . A tal fine si utilizza la regola della catena, essendo F funzione di n_i mediante n , A , e B :

$$F(n_i) = F(n(n_i), A(n_i), B(n_i))$$

quindi:

$$\frac{\partial F}{\partial n_i} = \frac{\partial F}{\partial n} \frac{\partial n}{\partial n_i} + \frac{\partial F}{\partial A} \frac{\partial A}{\partial n_i} + \frac{\partial F}{\partial B} \frac{\partial B}{\partial n_i}$$

dove:

- $\frac{\partial F}{\partial n} = \ln \frac{V}{V-B}$
- $\frac{\partial n}{\partial n_i} = 1$
- $\frac{\partial F}{\partial A} = -\frac{1}{RT(c_2-c_1)B} \ln \frac{V+c_2B}{V+c_1B}$
- $\frac{\partial A}{\partial n_i} = 2 \sum_{j=1}^{NC} a_{ij} n_j$
- $\frac{\partial F}{\partial B} = \frac{n}{V-B} - \frac{A}{T} \left(\frac{1}{R(c_1-c_2)B^2} \ln \frac{V+c_1B}{V+c_2B} + \frac{V}{RB} \frac{1}{(V+c_1B)(V+c_2B)} \right)$.

4.2 IL COEFFICIENTE DI INTERAZIONE BINARIA

Il coefficiente d'interazione binaria k_{ij} , introdotto nel Capitolo 2 con la definizione della regola di miscelazione per il calcolo del parametro d'interazione a (2.14) riferimento formula!!!), è un parametro semi-empirico introdotto per migliorare l'accordo tra risultati dei modelli termodinamici e dati sperimentali. Tuttavia, il suo fondamento empirico è solo parziale. Infatti, a partire dalla sua definizione, è possibile derivare una spiegazione fisica del suo significato: esso rappresenta la deviazione dell'effettiva attrazione intermolecolare rispetto al valore ottenuto dal calcolo della media geometrica $\sqrt{a_i a_j}$, che risulta essere tanto maggiore quanto più sono dissimili tra loro le molecole interagenti. Per il calcolo di tali valori si utilizzano principalmente dati VLE, in quanto il k_{ij} influenza maggiormente proprietà come il coefficiente di fugacità rispetto a proprietà come il volume specifico della miscela [44; 58; 6]. Il principio alla base della regressione è quello di applicare l'EoS da calibrare al calcolo della proprietà di interesse e di minimizzare successivamente gli scarti tra i valori stimati dal modello e quelli sperimentali. Le differenze tra i due valori sono calcolate a partire da un'opportuna funzione obiettivo (f_o). Il valore del coefficiente di interazione binaria che minimizza tale funzione corrisponde al k_{ij}^{opt} . E' quindi importante valutare se la scelta di funzioni obiettivo diverse porti ad errori di calcolo sostanzialmente diversi o a deviazioni consistenti dei risultati. Non esiste una teoria generale a riguardo; si procede valutando i risultati ottenuti utilizzando diverse funzioni obiettivo per ogni modello termodinamico e considerando diversi gruppi di dati.

4.3 ANALISI DATI SPERIMENTALI

Si procede con l'analisi dei dati ottenuti dalla campagna sperimentale riguardante le due miscele ternarie:

$$\begin{cases} CO_2 - N_2 - O_2 & 0^\circ C, -40^\circ C; \\ CO_2 - N_2 - Ar & 0^\circ C, -40^\circ C. \end{cases}$$

Per ogni miscela, sono state eseguite due prove VLE alle temperature di $0^\circ C$ e $-40^\circ C$ nella modalità descritta al capitolo precedente. Si definisce *punto di misura* la quaterna di misure:

$$T, P, \mathbf{x}, \mathbf{y} \quad (4.8)$$

dove:

- T è la temperatura misurata della miscela;
- P è la pressione misurata della miscela in equilibrio di fase;
- \mathbf{x} è il vettore delle frazioni molari misurate dei componenti allo stato liquido;
- \mathbf{y} è il vettore delle frazioni molari misurate dei componenti allo stato vapore.

Per le due ternarie sperimentate sono stati ottenuti 37 punti di misura. Una grandezza utile per visualizzare in maniera immediata i punti è il coefficiente di ripartizione all'equilibrio $K_{i,k}$, definito per il punto di misura k –esimo per la specie –esima come:

$$K_{i,k} := \frac{y_{i,k}}{x_{i,k}} \quad (4.9)$$

Il coefficiente di ripartizione all'equilibrio è la grandezza utilizzata per la regressione dei k_{ij} , in quanto per esso è possibile confrontare direttamente i valori predetti dal modello termodinamico con i valori misurati sperimentalmente; infatti per la (2.47) si ha:

$$K_{i,k}^{calc} = \frac{\hat{\phi}_{i,k}^l(T, P_{sat}(T), x_{i,k})}{\hat{\phi}_{i,k}^v(T, P_{sat}(T), y_{i,k})} \Big|_{EoS} \quad (4.10)$$

mentre per la (4.9):

$$K_{i,k}^{exp} \stackrel{def}{=} \frac{y_{i,k}}{x_{i,k}} \Big|_{misura} \quad (4.11)$$

Calcolando, quindi, i coefficienti di fugacità $\hat{\phi}_{i,k}^{calc}$ per la fase liquida e per quella vapore con i modelli di EoS, si ottengono i $K_{i,k}^{calc}$ che devono essere confrontati con i $K_{i,k}^{exp}$.

4.4 FUNZIONI OBIETTIVO

Al fine di effettuare la regressione dei coefficienti di interazione binaria, è necessario impostare il problema di ottimizzazione, ossia formulare la funzione obiettivo da minimizzare e definire l'algoritmo di ottimizzazione. Una delle funzioni obiettivo maggiormente utilizzate per

l'elaborazione di dati di equilibrio liquido vapore comporta la minimizzazione della differenza tra i due coefficienti di ripartizione calcolato, $K_{i,k}^{calc}$, e sperimentale, $K_{i,k}^{exp}$.

A tal proposito, è possibile formulare la f.o. secondo uno dei due metodi maggiormente utilizzati in letteratura [68] e proposti nel seguito:

- metodo degli scarti quadratici medi:

$$\min \left\{ \sum_{i=1}^{NC} \sum_{k=1}^{NP} (K_{i,k}^{exp} - K_{i,k}^{calc})^2 \right\}$$

- metodo della massima verosimiglianza:

$$\min \left\{ \sum_{i=1}^{NP} \sum_{j=1}^{NC} \left(\frac{K_{i,j}^{exp} - K_{i,j}^{calc}}{u(K_{i,j}^{exp})} \right)^2 \right\}$$

Nel metodo degli scarti quadratici medi l'errore è definito come la differenza tra il punto sperimentale e il valore calcolato del $K_{i,k}$. Questo metodo è il più immediato nell'interpretazione dei risultati numerici, ma è inadatto ad essere utilizzato con set di dati aventi incertezze percentuali fortemente dissimili per le variabili dipendenti misurate. L'applicazione del metodo della massima verosimiglianza, diversamente, pesa ogni dato sperimentale utilizzato per la minimizzazione sulla sua incertezza. Esso richiede, quindi, la conoscenza dell'incertezza di misura $u(K_{i,k}^{exp})$. Tale incertezza è calcolata indirettamente a partire dall'incertezza di misura di $y_{i,k}$ e $x_{i,k}$. Essendo queste ultime variabili non correlate, è possibile applicare il metodo della propagazione degli errori descritto in [68], ottenendo, quindi:

$$u_{i,k}(K_{i,k}^{exp}) = \sqrt{\left(\frac{\partial K_{i,k}^{exp}}{\partial x_{i,k}} \right)^2 u^2(x_{i,j}) + \left(\frac{\partial K_{i,k}^{exp}}{\partial y_{i,k}} \right)^2 u^2(y_{i,k})} \quad (4.12)$$

dove:

$$- \frac{\partial K_{i,j}^{exp}}{\partial x_{i,j}} = - \frac{y_{j,k}}{x_{j,k}^2}$$

$$- \frac{\partial K_{i,j}^{exp}}{\partial y_{i,j}} = \frac{1}{x_{j,k}}$$

mentre le incertezze di misura delle frazioni molari per le due fasi sono calcolate come descritto nel paragrafo 3.3.2.

Si precisa che esiste una seconda classificazione delle funzioni obiettivo, fondata sulla grandezza utilizzata per la comparazione dei valori sperimentali con quelli calcolate dai modelli termodinamici. Se si utilizzano, per tale confronto, grandezze misurate direttamente ($T, P, \mathbf{x}, \mathbf{y}$) allora si parla di funzioni dirette, mentre nel caso di grandezze derivate da esse ($K_{i,j}$, ad esempio) si parla di funzioni indirette. Tuttavia, le prime richiedono tempi di calcolo maggiori rispetto ai metodi indiretti poiché coinvolgono procedure iterative per la risoluzione di problemi impliciti [66] che portino al calcolo della pressione di bolla o di rugiada e della composizione delle due fasi.

Nel lavoro presentato si è scelto di effettuare un confronto tra funzioni obiettivo indirette, in grado di permettere una elaborazione esplicita dei dati. In particolare, l'obiettivo principale consiste nel confrontare i risultati ottenuti tramite i due metodi citati (metodo degli scarti quadratici medi e metodo della massima verosimiglianza), utilizzando le seguenti funzioni obiettivo:

- $f_{o_1} = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{k=1}^{NP} (K_{i,k}^{exp} - K_{i,k}^{calc})^2$
- $f_{o_2} = \sum_{i=1}^{NP} \sum_{j=1}^{NC} \left(\frac{K_{i,j}^{exp} - K_{i,j}^{calc}}{u(K_{i,j}^{exp})} \right)^2$

Inoltre, l'ottimizzazione è stata effettuata impostando altre funzioni obiettivo proposte da diversi autori nel passato, entrambe basate sul metodo degli scarti quadratici medi [68]:

- $f_{o_3} = \sum_{i=1}^{NP} \sum_{j=1}^{NC} (\ln K_{i,k}^{exp} - \ln K_{i,j}^{calc})^2$
- $f_{o_4} = \sum_{i=1}^{NP} \sum_{j=1}^{NC} (y_{i,j}^{exp} - K_{i,j}^{calc} x_{i,j}^{exp})^2$

Da ultimo, viene proposta un'ultima funzione di minimizzazione, che preveda la minimizzazione degli scarti quadratici relativi.

- $f_{o_5} = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{k=1}^{NP} \left(\frac{K_{i,k}^{exp} - K_{i,k}^{calc}}{K_{i,k}^{exp}} \right)^2$

Poiché tutte le funzioni coinvolgono sommatorie di quadrati di deviazioni, l'algoritmo più indicato per la loro minimizzazione è quello di Levenberg-Marquardt [71].

Il principale difetto del metodo della massima verosimiglianza è lo scarso significato numerico assunto dal valore minimo della funzione obiettivo. Per questo motivo si è scelto di definire una funzione di errore unica che permetta un confronto omogeneo degli scarti ottenuti in seguito ai calcoli effettuati con ogni funzione obiettivo. Si è preferito, quindi, tralasciare il valore assunto dalle funzioni obiettivo (pur sapendo che esse sono le funzioni ottimizzate), confrontando invece i risultati ottenuti tramite l'errore relativo percentuale ($RD(\%)$), commesso nel calcolo del coefficiente di ripartizione all'equilibrio e calcolato come segue:

$$RD_{\%} = \frac{1}{NC \cdot NP} \sum_{i=1}^{NC} \sum_{k=1}^{NP} \frac{|K_{i,k}^{exp} - K_{i,k}^{calc}|}{K_{i,k}^{exp}} \cdot 100 \quad (4.13)$$

dove:

- NP è il numero dei punti di misura del set di dati analizzato;
- NC è il numero dei componenti del set di dati analizzato;
- $u(K_{i,j}^{exp})$ è l'incertezza di misura del $K_{i,j}^{exp}$.

Si veda ad esempio [69 ; 70] che usano MSE come funzione obiettivo e confrontano i risultati sulla base degli $RD_{\%}$. Verrà indicato inoltre con $RD_{\%,0}$ l'errore commesso nella stima dei $K_{i,k}^{exp}$ senza effettuare alcuna regressione di coefficienti di interazione binaria, bensì considerandoli nulli. Si precisa che, essendo il valore $RD_{\%}$ coincidente con la forma funzionale di f_{05} , ci si aspetterà che il valore minimo di $RD_{\%}$ corrisponda alle ottimizzazioni effettuate con tale funzione obiettivo.

Infine, preliminarmente alla regressione dei coefficienti di interazione binaria è stato effettuato una analisi di sensitività che visualizzi l'andamento delle cinque funzioni obiettivo al variare dei parametri di interazione binaria da, successivamente, ottimizzare. La seguente Figura 4.1 mostra, per la f.o.2, un aspetto comune a tutte le funzioni analizzate: la funzione obiettivo presenta un minimo locale solo in corrispondenza della variazione di k_{12} e k_{13} (ossia $k_{CO_2-N_2}$ e $k_{CO_2-O_2}$ per la ternaria $CO_2-N_2-O_2$, $k_{CO_2-N_2}$ e k_{CO_2-Ar} per la ternaria CO_2-N_2-Ar), mentre risulta possedere un andamento piatto al variare del parametro

k_{23} (ossia $k_{N_2-O_2}$ per la ternaria $CO_2-N_2-O_2$, k_{N_2-Ar} per la ternaria CO_2-N_2-Ar). Pertanto, ci si aspetterà che i valori ottimizzati di k_{23} , qualora ricavati, saranno caratterizzati da un'incertezza avente un ordine di grandezza uguale o superiore al valore dei coefficienti stessi e, quindi, privi di significato fisico.

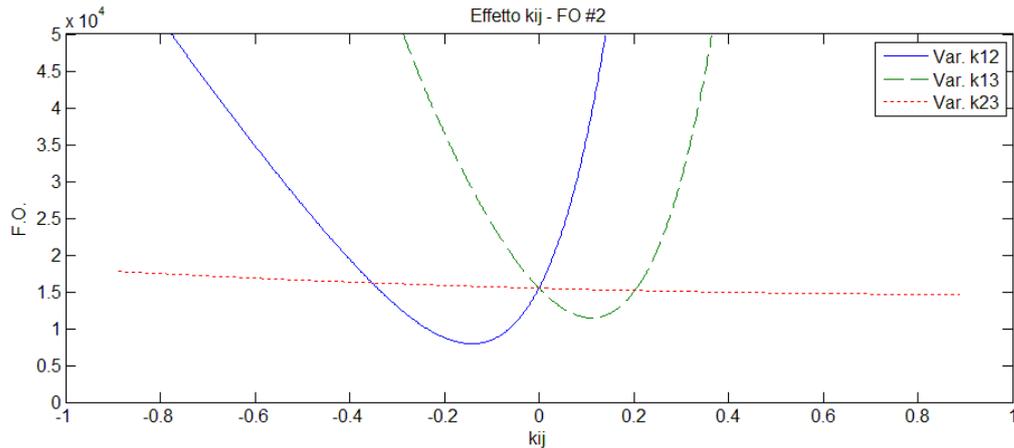


Figura 4.1: andamento delle cinque funzioni obiettivo al variare dei parametri di interazione binaria

4.5 PROCEDURA DI REGRESSIONE DEI k_{ij}

Per la regressione dei coefficienti d'interazione binaria sono stati considerati tre gruppi di dati:

1. il primo gruppo di dati, denominato "Ternaria 1", contiene i $K_{i,k}^{exp}$ calcolati per ognuno dei 21 punti di misura effettuati per la miscela $CO_2 - N_2 - Ar$ per le due prove isoterme a $0^\circ C$ e $-40^\circ C$, a partire dai dati presentati nella fine del Capitolo 3 tramite la Figura 4.2 mostra l'andamento dei $K_{i,k}^{exp}$ in funzione della pressione misurata in ogni punto sperimentale.
2. Il secondo gruppo di dati, denominato "Ternaria 2", contiene i $K_{i,k}^{exp}$ calcolati per ognuno dei 16 punti di misura effettuati per la miscela $CO_2 - N_2 - O_2$ per le due prove isoterme a $0^\circ C$ e $-40^\circ C$, a partire dai dati presentati alla fine del Capitolo 3, la Figura 4.3

mostra l'andamento dei $K_{i,k}^{\text{exp}}$ in funzione della pressione misurata in ogni punto sperimentale.

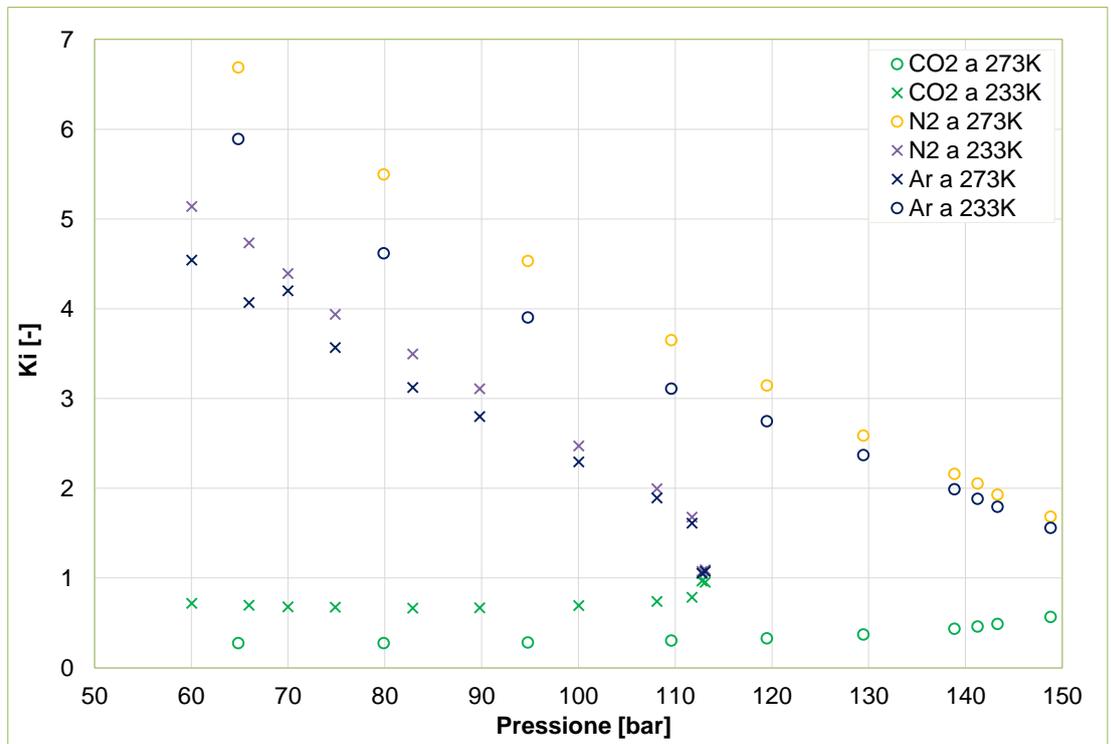


Figura 4.2: punti di misura effettuati per la miscela CO₂-N₂-Ar

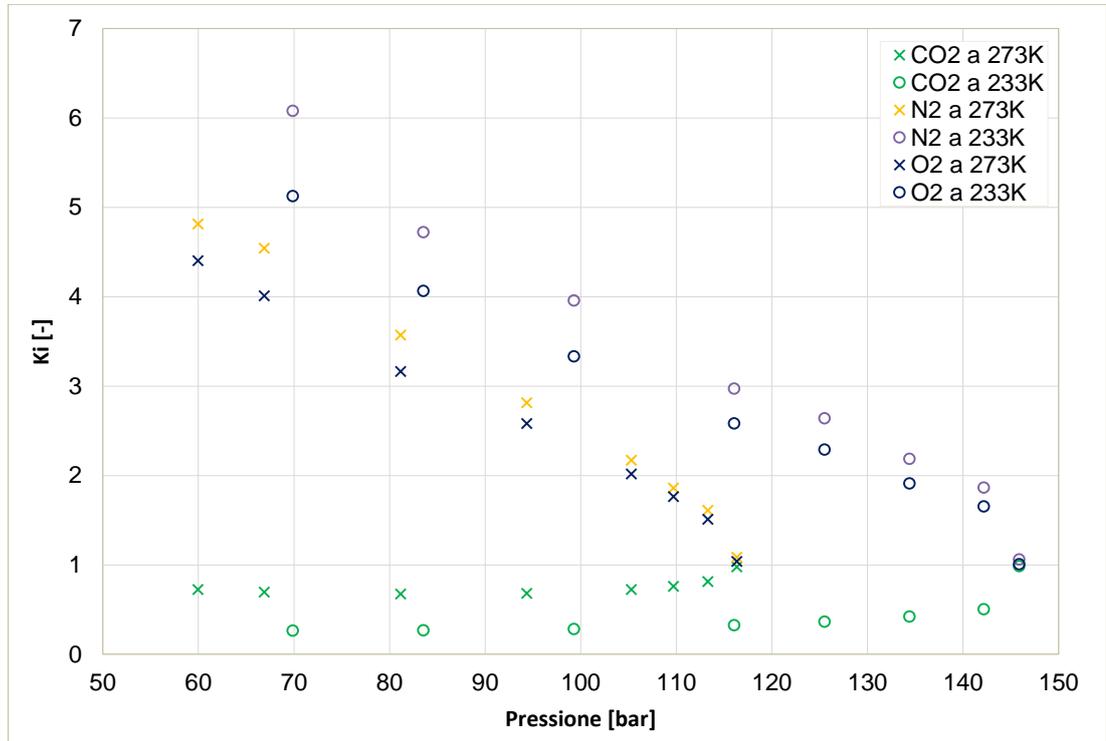


Figura 4.3: punti di misura effettuati per la miscela CO₂-N₂- O₂

3. Il terzo gruppo di dati, denominato "Ternarie 1&2", contiene tutte le misure delle due ternarie analizzate per un totale di 37 punti di misura.

Si procede considerando i tre gruppi di dati separatamente, rimandando al paragrafo successivo la modalità del calcolo dell'incertezza dei k_{ij} . Lo schema di calcolo è il seguente:

1. Ternaria 1: miscela CO₂ – N₂ – Ar.

- i. Regressione di $k_{CO_2-N_2}$ e k_{CO_2-Ar} , considerando $k_{Ar-N_2} = 0$ per ogni equazione di stato (SRK o PR), per ogni regola di miscelazione per il covolume b (classiche, Lorentz, Sandler) e per ogni funzione obiettivo. Calcolo dell'errore e dell'incertezza di $k_{CO_2-N_2}$ e k_{CO_2-Ar} .

- ii. Regressione di $k_{CO_2-N_2}$ e k_{CO_2-Ar} , considerando k_{Ar-N_2} pari ai valori di letteratura, per ogni equazione di stato (SKR o PR), per ogni regola di miscelazione per il covolume b (classiche, Lorentz, Sandler) e per ogni funzione obiettivo. Calcolo dell'errore e dell'incertezza di $k_{CO_2-N_2}$ e k_{CO_2-Ar} .
- iii. Regressione di $k_{CO_2-N_2}$, k_{CO_2-Ar} e k_{Ar-N_2} , per ogni equazione di stato (SKR o PR), per ogni regola di miscelazione per il covolume b (classiche, Lorentz, Sandler) e per ogni funzione obiettivo. Calcolo dell'errore e dell'incertezza di $k_{CO_2-N_2}$, k_{CO_2-Ar} e k_{Ar-N_2} .

2. Ternaria 2: miscela $CO_2 - N_2 - O_2$.

- i. Regressione di $k_{CO_2-N_2}$ e $k_{CO_2-O_2}$, considerando $k_{O_2-N_2} = 0$ per ogni equazione di stato (SRK o PR), per ogni regola di miscelazione per il covolume b (classiche, Lorentz, Sandler) e per ogni funzione obiettivo. Calcolo dell'errore e dell'incertezza di $k_{CO_2-N_2}$ e $k_{CO_2-O_2}$.
- ii. Regressione di $k_{CO_2-N_2}$ e $k_{CO_2-O_2}$, considerando $k_{O_2-N_2}$ pari ai valori di letteratura, per ogni equazione di stato (SRK o PR), per ogni regola di miscelazione per il covolume b (classiche, Lorentz, Sandler) e per ogni funzione obiettivo. Calcolo dell'errore e dell'incertezza di $k_{CO_2-N_2}$ e $k_{CO_2-O_2}$.
- iii. Regressione di $k_{CO_2-N_2}$, $k_{CO_2-O_2}$ e $k_{O_2-N_2}$, per la coppia di equazione di stato e regola di miscelazione che presenta l'errore minore e per ogni funzione obiettivo. Calcolo dell'errore e dell'incertezza di $k_{CO_2-N_2}$, $k_{CO_2-O_2}$ e k_{Ar-O_2} .

3. Ternarie 1&2: entrambe le miscele.

- i. Regressione dei $k_{CO_2-N_2}$, k_{CO_2-Ar} e $k_{CO_2-O_2}$ considerando nulli i k_{Ar-N_2} e $k_{O_2-N_2}$ per ogni equazione di stato (SRK o PR), per ogni regola di miscelazione per il covolume b (classiche, Lorentz, Sandler) e per ogni funzione obiettivo. Calcolo dell'errore e dell'incertezza dei k_{CO_2-Ar} , $k_{CO_2-O_2}$ e k_{CO_2-Ar} .

Applicando tale procedura sono stati regrediti 306 valori di k_{ij}^{opt} .

4.6 CALCOLO DELL'INCERTEZZA DEI k_{ij}^{opt}

Per il calcolo dell'incertezza di ogni coefficiente d'interazione binario ottimo regredito k_{ij}^{opt} si parte dalla definizione di incertezza combinata:

$$u^2(k_{ij}^{opt}) = \sum_{k=1}^{NV} \left\{ \left(\frac{\partial k_{ij}^{opt}}{\partial \alpha_k} \right)^2 u^2(\alpha_k) \right\} \quad \forall k_{ij}^{opt} \quad (4.14)$$

dove:

- NV è il numero di variabili da cui dipende k_{ij}^{opt} ;
- α_k è la variabile k - esima da cui dipende k_{ij}^{opt}

Le variabili da cui dipende k_{ij}^{opt} sono la temperatura T , la pressione P e le composizioni \mathbf{x} e \mathbf{y} della miscela per il gruppo di dati analizzato. Sviluppando quindi la (4.14) si ha:

$$u^2(k_{ij}^{opt}) = \sum_{k=1}^{NP} \left\{ \left(\frac{\partial k_{ij}^{opt}}{\partial T_k} \right)^2 u^2(T_k) + \left(\frac{\partial k_{ij}^{opt}}{\partial P_k} \right)^2 u^2(P_k) + \sum_{w=1}^{NC} \left[\left(\frac{\partial k_{ij}^{opt}}{\partial y_{k,w}} \right)^2 u^2(y_{k,w}) + \left(\frac{\partial k_{ij}^{opt}}{\partial x_{k,w}} \right)^2 u^2(x_{k,w}) \right] \right\} \quad (4.15)$$

Per semplificare la (4.15) si procede come fatto nel capitolo precedente, calcolando la massima deviazione k_{ij}^{opt} che si verifica se, rispettivamente, pressione, temperatura e composizione variano intorno al loro valore medio, tenendo costanti le altre variabili. Si procede calcolando:

- incertezza di misura della temperatura della miscela:

$$T_k = T_{k,m} \mp u(T) \xrightarrow[\substack{y=cost \\ P=cost}]{x=cost} \Delta k_{ij}^{opt,\Delta T} \sim \frac{\partial k_{ij}^{opt}}{\partial T} u(T)$$

dove:

- $T_{k,m}$ è la temperatura media misurata della miscela nel punto di misura k –esimo.

- Incertezza di misura della pressione della miscela

$$P_k = P_{k,m} \mp u(P) \xrightarrow[\substack{y=cost \\ T=cost}]{x=cost} \Delta k_{ij}^{opt,\Delta P} \sim \frac{\partial k_{ij}^{opt}}{\partial P} u(P)$$

dove:

- $P_{k,m}$ è la pressione media misurata della miscela nel punto di misura k –esimo.

- Incertezza di misura delle frazioni molari della fase vapore:

$$y_{k,w} = y_{k,w,m} \mp u(y) \xrightarrow[\substack{P=cost \\ T=cost}]{x=cost} \Delta k_{ij}^{opt,\Delta y_w} \sim \frac{\partial k_{ij}^{opt}}{\partial y} u(y)$$

dove:

- $y_{k,w,m}$ è la frazione molare media misurata del componente w –esimo nel punto di misura k –esimo.

- Incertezza di misura delle frazioni molari della fase liquida:

$$\bullet \quad x_{k,w} = x_{k,w,m} \mp u(x) \xrightarrow[\substack{P=cost \\ T=cost}]{y=cost} \Delta k_{ij}^{opt, \Delta x_w} \sim \frac{\partial k_{ij}^{opt}}{\partial x} u(x)$$

dove:

- $x_{k,w,m}$ è la frazione molare media misurata del componente w –esimo nel punto di misura k –esimo.

Mettendo insieme tutti i contributi, si ottiene l'espressione dell'incertezza di misura per ogni k_{ij}^{opt} calcolato:

$$u(k_{ij}^{opt}) = \sqrt{(\Delta k_{ij}^{opt, \Delta T})^2 + (\Delta k_{ij}^{opt, \Delta T})^2 + \left(\sum_{w=1}^{NC=3} \Delta k_{ij}^{opt, \Delta y_w} \right)^2 + \left(\sum_{w=1}^{NC=3} \Delta k_{ij}^{opt, \Delta x_w} \right)^2}$$

4.7 ANALISI DEI RISULTATI

Vengono ora riportati tutti i risultati dell'analisi di regressione per ogni funzione obiettivo.

- $f_{o_1} = \sum_{i=1}^{NP} \sum_{j=1}^{NC} (K_{i,j}^{exp} - K_{i,j}^{calc})^2$

Tabella 4.3: risultati della regressione per la f_{o_1}

$CO_2 - N_2 - Ar$ con $k_{Ar-N_2} = 0$									
EoS	MR	$k_{CO_2-N_2}$	k_{CO_2-Ar}	k_{Ar-N_2}	$u(k_{CO_2-N_2})$	$u(k_{CO_2-Ar})$	$u(k_{Ar-N_2})$	ERR %	ERR0 %
1	0	-0,0502	0,1058	0	0,0244	0,0159	0	2,1645	9,3267
1	1	-0,0504	0,1127	0	0,0243	0,0159	0	2,2197	9,7061
1	2	-0,0503	0,1093	0	0,0244	0,0159	0	2,1920	9,5161
2	0	-0,0330	0,1053	0	0,0220	0,0147	0	2,2304	9,3805
2	1	-0,0331	0,1122	0	0,0220	0,0147	0	2,2809	9,7758
2	2	-0,0331	0,1087	0	0,0220	0,0147	0	2,2531	9,5781
$CO_2 - N_2 - Ar$ con $k_{Ar-N_2} = k_{letteratura}$									
EoS	MR	$k_{CO_2-N_2}$	k_{CO_2-Ar}	k_{Ar-N_2}	$u(k_{CO_2-N_2})$	$u(k_{CO_2-Ar})$	$u(k_{Ar-N_2})$	ERR %	ERR0 %
1	0	-0,0501	0,1058	-0,0109	0,0244	0,0160	-	2,1536	9,3258
1	1	-0,0503	0,1128	-0,0109	0,0244	0,0160	-	2,2087	9,7052
1	2	-0,0502	0,1093	-0,0109	0,0244	0,0160	-	2,1811	9,5152
2	0	-0,0330	0,1053	-0,0026	0,0220	0,0147	-	2,2279	9,3802
2	1	-0,0331	0,1122	-0,0026	0,0220	0,0147	-	2,2780	9,7755
2	2	-0,0330	0,1087	-0,0026	0,0220	0,0147	-	2,2502	9,5778
$CO_2 - N_2 - Ar$ con k_{Ar-N_2} regrediti insieme al resto									
EoS	MR	$k_{CO_2-N_2}$	k_{CO_2-Ar}	k_{Ar-N_2}	$u(k_{CO_2-N_2})$	$u(k_{CO_2-Ar})$	$u(k_{Ar-N_2})$	ERR %	ERR0 %
1	0	-0,0498	0,1059	-0,043	0,0284	0,0156	0,4737	2,1221	9,3267
$CO_2 - N_2 - O_2$ con $k_{O_2-N_2} = 0$									
EoS	MR	$k_{CO_2-N_2}$	$k_{CO_2-O_2}$	$k_{O_2-N_2}$	$u(k_{CO_2-N_2})$	$u(k_{CO_2-O_2})$	$u(k_{O_2-N_2})$	ERR %	ERR0 %
1	0	-0,0592	0,1026	0	0,0149	0,0097	0	1,9655	9,6978
1	1	-0,0601	0,1093	0	0,0148	0,0097	0	1,9936	10,1038
1	2	-0,0597	0,1059	0	0,0148	0,0097	0	1,9736	9,9004
2	0	-0,0413	0,1016	0	0,0134	0,009	0	2,0307	9,6866
2	1	-0,0419	0,1083	0	0,0134	0,009	0	2,0517	10,1131
2	2	-0,0416	0,1050	0	0,0134	0,009	0	2,0407	9,8994
$CO_2 - N_2 - O_2$ con $k_{O_2-N_2} = k_{letteratura}$									
EoS	MR	$k_{CO_2-N_2}$	$k_{CO_2-O_2}$	$k_{O_2-N_2}$	$u(k_{CO_2-N_2})$	$u(k_{CO_2-O_2})$	$u(k_{O_2-N_2})$	ERR %	ERR0 %
1	0	-0,0592	0,1027	0,1023	0,0149	0,0097	-	1,9647	9,7054
1	1	-0,0601	0,1094	0,1081	0,0148	0,0097	-	1,9888	10,1114
1	2	-0,0596	0,1061	0,1052	0,0149	0,0097	-	1,9688	9,9080
2	0	-0,0412	0,1017	0,1022	0,0134	0,0090	-	2,0295	9,6925
2	1	-0,0419	0,1084	0,1080	0,0134	0,0090	-	2,0490	10,1191
2	2	-0,0416	0,1051	0,1051	0,0134	0,0090	-	2,0384	9,9054
$CO_2 - N_2 - O_2$ con $k_{O_2-N_2}$ regrediti insieme al resto									
EoS	MR	$k_{CO_2-N_2}$	$k_{CO_2-O_2}$	$k_{O_2-N_2}$	$u(k_{CO_2-N_2})$	$u(k_{CO_2-O_2})$	$u(k_{O_2-N_2})$	ERR %	ERR0 %
1	0	-0,0593	0,1024	0,0188	0,0146	0,0103	0,1593	1,9666	9,6978
$CO_2 - N_2 - Ar$ e $CO_2 - N_2 - O_2$ con $k_{Ar-N_2} = k_{O_2-N_2} = 0$									
EoS	MR	$k_{CO_2-N_2}$	$k_{CO_2-O_2}$	k_{CO_2-Ar}	$u(k_{CO_2-N_2})$	$u(k_{CO_2-O_2})$	$u(k_{CO_2-Ar})$	ERR %	ERR0 %
1	0	-0,0539	0,1052	0,1039	0,0201	0,0164	0,0099	1,5716	7,1154
1	1	-0,0544	0,1121	0,1107	0,02	0,0164	0,0099	1,6172	7,4085
1	2	-0,0541	0,1086	0,1073	0,0201	0,0164	0,0099	1,5935	7,2617
2	0	-0,0364	0,1047	0,1029	0,0181	0,0151	0,0092	1,6286	7,1347
2	1	-0,0367	0,1115	0,1097	0,0181	0,0151	0,0092	1,6637	7,4413
2	2	-0,0366	0,1081	0,1063	0,0181	0,0151	0,0092	1,6444	7,2878

$$f_{O_2} = \sum_{i=1}^{NP} \sum_{j=1}^{NC} \left(\frac{K_{i,j}^{exp} - K_{i,j}^{calc}}{u(K_{i,j}^{exp})} \right)^2$$

Tabella 4.4: risultati della regressione per la f_{O_2}

$CO_2 - N_2 - Ar$ con $k_{Ar-N_2} = 0$									
EoS	MR	$k_{CO_2-N_2}$	k_{CO_2-Ar}	k_{Ar-N_2}	$u(k_{CO_2-N_2})$	$u(k_{CO_2-Ar})$	$u(k_{Ar-N_2})$	ERR %	ERR0 %
1	0	-0,0485	0,0941	0	0,0159	0,0112	0	2,2150	9,3267
1	1	-0,0503	0,0989	0	0,0158	0,0111	0	2,3275	9,7061
1	2	-0,0494	0,0965	0	0,0158	0,0111	0	2,2704	9,5161
2	0	-0,0311	0,0950	0	0,0144	0,0104	0	2,2670	9,3805
2	1	-0,0326	0,0998	0	0,0143	0,0103	0	2,3753	9,7758
2	2	-0,0319	0,0974	0	0,0143	0,0104	0	2,3197	9,5781
$CO_2 - N_2 - Ar$ con $k_{Ar-N_2} = k_{letteratura}$									
EoS	MR	$k_{CO_2-N_2}$	k_{CO_2-Ar}	k_{Ar-N_2}	$u(k_{CO_2-N_2})$	$u(k_{CO_2-Ar})$	$u(k_{Ar-N_2})$	ERR %	ERR0 %
1	0	-0,0482	-0,0500	-0,0109	0,0159	0,0112	-	2,1974	9,3258
1	1	-0,0500	0,0991	-0,0109	0,0158	0,0111	-	2,3090	9,7052
1	2	-0,0491	0,0967	-0,0109	0,0159	0,0111	-	2,2520	9,5152
2	0	-0,0310	0,0951	-0,0026	0,0144	0,0104	-	2,2626	9,3802
2	1	-0,0326	0,0999	-0,0026	0,0143	0,0103	-	2,3704	9,7755
2	2	-0,0318	0,0975	-0,0026	0,0144	0,0104	-	2,3149	9,5778
$CO_2 - N_2 - Ar$ con k_{Ar-N_2} regrediti insieme al resto									
EoS	MR	$k_{CO_2-N_2}$	k_{CO_2-Ar}	k_{Ar-N_2}	$u(k_{CO_2-N_2})$	$u(k_{CO_2-Ar})$	$u(k_{Ar-N_2})$	ERR %	ERR0 %
1	0	-0,0315	0,1104	-0,9076	0,0178	0,0130	0,1513	1,7992	9,3267
$CO_2 - N_2 - O_2$ con $k_{O_2-N_2} = 0$									
EoS	MR	$k_{CO_2-N_2}$	$k_{CO_2-O_2}$	$k_{O_2-N_2}$	$u(k_{CO_2-N_2})$	$u(k_{CO_2-O_2})$	$u(k_{O_2-N_2})$	ERR %	ERR0 %
1	0	-0,0529	0,1018	0	0,0169	0,0090	0	1,9436	9,6978
1	1	-0,0549	0,1069	0	0,0168	0,0090	0	1,9823	10,1038
1	2	-0,0539	0,1044	0	0,0168	0,0090	0	1,9582	9,9004
2	0	-0,0344	0,1029	0	0,0152	0,0084	0	2,0474	9,6866
2	1	-0,0362	0,1081	0	0,0152	0,0084	0	2,0700	10,1131
2	2	-0,0353	0,1055	0	0,0152	0,0084	0	2,0580	9,8994
$CO_2 - N_2 - O_2$ con $k_{O_2-N_2} = k_{letteratura}$									
EoS	MR	$k_{CO_2-N_2}$	$k_{CO_2-O_2}$	$k_{O_2-N_2}$	$u(k_{CO_2-N_2})$	$u(k_{CO_2-O_2})$	$u(k_{O_2-N_2})$	ERR %	ERR0 %
1	0	-0,0527	0,1021	-0,0160	0,0169	0,0090	-	1,9392	9,7054
1	1	-0,0547	0,1072	-0,0160	0,0168	0,0090	-	1,9692	10,1114
1	2	-0,0537	0,1046	-0,0160	0,0168	0,0090	-	1,9484	9,9080
2	0	-0,0343	0,1031	-0,0119	0,0152	0,0084	-	2,0398	9,6925
2	1	-0,0360	0,1082	-0,0119	0,0152	0,0084	-	2,0618	10,1191
2	2	-0,0351	0,1057	-0,0119	0,0152	0,0084	-	2,0500	9,9054
$CO_2 - N_2 - O_2$ con $k_{O_2-N_2}$ regrediti insieme al resto									
EoS	MR	$k_{CO_2-N_2}$	$k_{CO_2-O_2}$	$k_{O_2-N_2}$	$u(k_{CO_2-N_2})$	$u(k_{CO_2-O_2})$	$u(k_{O_2-N_2})$	ERR %	ERR0 %
1	0	-0,0505	0,1168	-0,8882	0,0194	0,0131	0,2624	2,0324	9,6978
$CO_2 - N_2 - Ar$ e $CO_2 - N_2 - O_2$ con $k_{Ar-N_2} = k_{O_2-N_2} = 0$									
EoS	MR	$k_{CO_2-N_2}$	$k_{CO_2-O_2}$	k_{CO_2-Ar}	$u(k_{CO_2-N_2})$	$u(k_{CO_2-O_2})$	$u(k_{CO_2-Ar})$	ERR %	ERR0 %
1	0	-0,0507	0,0938	0,1021	0,0157	0,0112	0,0091	1,6016	7,1154
1	1	-0,0526	0,0986	0,1073	0,0156	0,0111	0,0091	1,6628	7,4085
1	2	-0,0516	0,0962	0,1047	0,0156	0,0111	0,0091	1,6311	7,2617
2	0	-0,0327	0,0948	0,1032	0,0142	0,0104	0,0085	1,6508	7,1347
2	1	-0,0344	0,0996	0,1083	0,0141	0,0103	0,0085	1,7075	7,4413
2	2	-0,0335	0,0972	0,1057	0,0142	0,0104	0,0085	1,6791	7,2878

• $f_{o_3} = \sum_{i=1}^{NP} \sum_{j=1}^{NC} (\ln K_{i,j}^{exp} - \ln K_{i,j}^{calc})^2$

Tabella 4.5: risultati della regressione per la f_{o_3}

$CO_2 - N_2 - Ar$ con $k_{Ar-N_2} = 0$									
EoS	MR	$k_{CO_2-N_2}$	k_{CO_2-Ar}	k_{Ar-N_2}	$u(k_{CO_2-N_2})$	$u(k_{CO_2-Ar})$	$u(k_{Ar-N_2})$	ERR %	ERRO %
1	0	-0,0484	0,1039	0	0,0209	0,0147	0	2,1179	9,3267
1	1	-0,0494	0,1101	0	0,0209	0,0147	0	2,1839	9,7061
1	2	-0,0489	0,1070	0	0,0209	0,0147	0	2,1508	9,5161
2	0	-0,0312	0,1040	0	0,0189	0,0136	0	2,1871	9,3805
2	1	-0,0319	0,1101	0	0,0189	0,0136	0	2,2391	9,7758
2	2	-0,0316	0,1070	0	0,0189	0,0136	0	2,2104	9,5781
$CO_2 - N_2 - Ar$ con $k_{Ar-N_2} = k_{letteratura}$									
EoS	MR	$k_{CO_2-N_2}$	k_{CO_2-Ar}	k_{Ar-N_2}	$u(k_{CO_2-N_2})$	$u(k_{CO_2-Ar})$	$u(k_{Ar-N_2})$	ERR %	ERRO %
1	0	-0,0482	0,1040	-0,0109	0,0209	0,0148	-	2,1062	9,3258
1	1	-0,0492	0,1102	-0,0109	0,0209	0,0147	-	2,1721	9,7052
1	2	-0,0487	0,1071	-0,0109	0,0209	0,0147	-	2,1391	9,5152
2	0	-0,0311	0,1040	-0,0026	0,0189	0,0136	-	2,1843	9,3802
2	1	-0,0319	0,1101	-0,0026	0,0189	0,0136	-	2,2360	9,7755
2	2	-0,0315	0,1070	-0,0026	0,0189	0,0136	-	2,2074	9,5778
$CO_2 - N_2 - Ar$ con k_{Ar-N_2} regrediti insieme al resto									
EoS	MR	$k_{CO_2-N_2}$	k_{CO_2-Ar}	k_{Ar-N_2}	$u(k_{CO_2-N_2})$	$u(k_{CO_2-Ar})$	$u(k_{Ar-N_2})$	ERR %	ERRO %
1	0	-0,0403	0,1081	-0,5602	0,0232	0,0155	0,1998	1,7575	9,3267
$CO_2 - N_2 - O_2$ con $k_{O_2-N_2} = 0$									
EoS	MR	$k_{CO_2-N_2}$	$k_{CO_2-O_2}$	$k_{O_2-N_2}$	$u(k_{CO_2-N_2})$	$u(k_{CO_2-O_2})$	$u(k_{O_2-N_2})$	ERR %	ERRO %
1	0	-0,0559	0,1021	0	0,0168	0,0105	0	1,9444	9,6978
1	1	-0,0575	0,1079	0	0,0168	0,0105	0	1,9628	10,1038
1	2	-0,0567	0,1050	0	0,0168	0,0105	0	1,9510	9,9004
2	0	-0,0379	0,1021	0	0,0151	0,0097	0	2,0180	9,6866
2	1	-0,0393	0,1078	0	0,0151	0,0097	0	2,0279	10,1131
2	2	-0,0386	0,1049	0	0,0151	0,0097	0	2,0229	9,8994
$CO_2 - N_2 - O_2$ con $k_{O_2-N_2} = k_{letteratura}$									
EoS	MR	$k_{CO_2-N_2}$	$k_{CO_2-O_2}$	$k_{O_2-N_2}$	$u(k_{CO_2-N_2})$	$u(k_{CO_2-O_2})$	$u(k_{O_2-N_2})$	ERR %	ERRO %
1	0	-0,0558	0,1023	-0,0160	0,0168	0,0105	-	1,9425	9,7054
1	1	-0,0573	0,1081	-0,0160	0,0168	0,0105	-	1,9588	10,1114
1	2	-0,0566	0,1052	-0,0160	0,0168	0,0105	-	1,9470	9,9080
2	0	-0,0378	0,1022	-0,0119	0,0152	0,0097	-	2,0165	9,6925
2	1	-0,0391	0,1080	-0,0119	0,0151	0,0097	-	2,0263	10,1191
2	2	-0,0385	0,1051	-0,0119	0,0151	0,0097	-	2,0213	9,9054
$CO_2 - N_2 - O_2$ con $k_{O_2-N_2}$ regrediti insieme al resto									
EoS	MR	$k_{CO_2-N_2}$	$k_{CO_2-O_2}$	$k_{O_2-N_2}$	$u(k_{CO_2-N_2})$	$u(k_{CO_2-O_2})$	$u(k_{O_2-N_2})$	ERR %	ERRO %
1	0	-0,0534	0,1071	-0,3829	0,0165	0,0142	0,3496	1,896	9,6978
$CO_2 - N_2 - Ar$ e $CO_2 - N_2 - O_2$ con $k_{Ar-N_2} = k_{O_2-N_2} = 0$									
EoS	MR	$k_{CO_2-N_2}$	$k_{CO_2-O_2}$	k_{CO_2-Ar}	$u(k_{CO_2-N_2})$	$u(k_{CO_2-O_2})$	$u(k_{CO_2-Ar})$	ERR %	ERRO %
1	0	-0,0516	0,1035	0,103	0,0187	0,0149	0,0106	1,5574	7,1154
1	1	-0,0528	0,1096	0,1088	0,0186	0,0149	0,0106	1,6056	7,4085
1	2	-0,0522	0,1065	0,1059	0,0186	0,0149	0,0106	1,5812	7,2617
2	0	-0,034	0,1035	0,1029	0,0168	0,0138	0,0098	1,6159	7,1347
2	1	-0,035	0,1096	0,1087	0,0168	0,0138	0,0098	1,6512	7,4413
2	2	-0,0345	0,1065	0,1058	0,0168	0,0138	0,0098	1,6333	7,2878

$$\bullet f_{o_4} = \sum_{i=1}^{NP} \sum_{j=1}^{NC} (y_{i,j}^{exp} - K_{i,j}^{calc} y_{i,j}^{exp})^2$$

Tabella 4.6: risultati della regressione per la f_{o_4}

$CO_2 - N_2 - Ar$ con $k_{Ar-N_2} = 0$									
EoS	MR	$k_{CO_2-N_2}$	k_{CO_2-Ar}	k_{Ar-N_2}	$u(k_{CO_2-N_2})$	$u(k_{CO_2-Ar})$	$u(k_{Ar-N_2})$	ERR %	ERR0 %
1	0	-0,0478	0,0998	0	0,0175	0,0131	0	2,1037	9,3267
1	1	-0,0486	0,1059	0	0,0174	0,0131	0	2,1856	9,7061
1	2	-0,0482	0,1028	0	0,0174	0,0131	0	2,1444	9,5161
2	0	-0,0304	0,1006	0	0,0158	0,0121	0	2,1567	9,3805
2	1	-0,0310	0,1066	0	0,0158	0,0121	0	2,2136	9,7758
2	2	-0,0307	0,1036	0	0,0158	0,0121	0	2,1842	9,5781
$CO_2 - N_2 - Ar$ con $k_{Ar-N_2} = k_{letteratura}$									
EoS	MR	$k_{CO_2-N_2}$	k_{CO_2-Ar}	k_{Ar-N_2}	$u(k_{CO_2-N_2})$	$u(k_{CO_2-Ar})$	$u(k_{Ar-N_2})$	ERR %	ERR0 %
1	0	-0,0476	0,0999	-0,0109	0,0175	0,0131	-	2,0910	9,3258
1	1	-0,0484	0,1060	-0,0109	0,0174	0,0131	-	2,1714	9,7052
1	2	-0,0480	0,1030	-0,0109	0,0175	0,0131	-	2,1303	9,5152
2	0	-0,0303	0,1007	-0,0026	0,0158	0,0121	-	2,1538	9,3802
2	1	-0,0310	0,1066	-0,0026	0,0158	0,0121	-	2,2101	9,7755
2	2	-0,0307	0,1036	-0,0026	0,0158	0,0121	-	2,1810	9,5778
$CO_2 - N_2 - Ar$ con k_{Ar-N_2} regrediti insieme al resto									
EoS	MR	$k_{CO_2-N_2}$	k_{CO_2-Ar}	k_{Ar-N_2}	$u(k_{CO_2-N_2})$	$u(k_{CO_2-Ar})$	$u(k_{Ar-N_2})$	ERR %	ERR0 %
1	0	-0,0370	0,1064	-0,6973	0,0196	0,0142	0,1635	1,7265	9,3267
$CO_2 - N_2 - O_2$ con $k_{O_2-N_2} = 0$									
EoS	MR	$k_{CO_2-N_2}$	$k_{CO_2-O_2}$	$k_{O_2-N_2}$	$u(k_{CO_2-N_2})$	$u(k_{CO_2-O_2})$	$u(k_{O_2-N_2})$	ERR %	ERR0 %
1	0	-0,0494	0,0986	0	0,0168	0,0072	0	2,0673	9,6978
1	1	-0,0511	0,1045	0	0,0167	0,0073	0	2,1230	10,1038
1	2	-0,0502	0,1015	0	0,0167	0,0072	0	2,0912	9,9004
2	0	-0,0316	0,0991	0	0,0151	0,0067	0	2,1513	9,6866
2	1	-0,0330	0,1050	0	0,0151	0,0067	0	2,1865	10,1131
2	2	-0,0323	0,1020	0	0,0151	0,0067	0	2,1688	9,8994
$CO_2 - N_2 - O_2$ con $k_{O_2-N_2} = k_{letteratura}$									
EoS	MR	$k_{CO_2-N_2}$	$k_{CO_2-O_2}$	$k_{O_2-N_2}$	$u(k_{CO_2-N_2})$	$u(k_{CO_2-O_2})$	$u(k_{O_2-N_2})$	ERR %	ERR0 %
1	0	-0,0492	0,0988	-0,0160	0,0168	0,0072	-	2,0557	9,7054
1	1	-0,0509	0,1047	-0,0160	0,0167	0,0073	-	2,1091	10,1114
1	2	-0,0500	0,1018	-0,0160	0,0168	0,0072	-	2,0784	9,9080
2	0	-0,0314	0,0993	-0,0119	0,0151	0,0067	-	2,1426	9,6925
2	1	-0,0328	0,1051	-0,0119	0,0151	0,0067	-	2,1775	10,1191
2	2	-0,0321	0,1022	-0,0119	0,0151	0,0067	-	2,1600	9,9054
$CO_2 - N_2 - O_2$ con $k_{O_2-N_2}$ regrediti insieme al resto									
EoS	MR	$k_{CO_2-N_2}$	$k_{CO_2-O_2}$	$k_{O_2-N_2}$	$u(k_{CO_2-N_2})$	$u(k_{CO_2-O_2})$	$u(k_{O_2-N_2})$	ERR %	ERR0 %
1	0	-0,0464	0,1102	-0,8211	0,0182	0,0074	0,1586	1,9272	9,6978
$CO_2 - N_2 - Ar$ e $CO_2 - N_2 - O_2$ con $k_{Ar-N_2} = k_{O_2-N_2} = 0$									
EoS	MR	$k_{CO_2-N_2}$	$k_{CO_2-O_2}$	k_{CO_2-Ar}	$u(k_{CO_2-N_2})$	$u(k_{CO_2-O_2})$	$u(k_{CO_2-Ar})$	ERR %	ERR0 %
1	0	-0,0482	0,0998	0,0987	0,0168	0,0132	0,0073	1,5785	7,1154
1	1	-0,0492	0,1058	0,1046	0,0168	0,0132	0,0073	1,6386	7,4085
1	2	-0,0487	0,1028	0,1016	0,0168	0,0132	0,0073	1,6074	7,2617
2	0	-0,0307	0,1006	0,0992	0,0152	0,0122	0,0068	1,6248	7,1347
2	1	-0,0315	0,1065	0,1051	0,0152	0,0121	0,0068	1,6679	7,4413
2	2	-0,0311	0,1036	0,1021	0,0152	0,0122	0,0068	1,6455	7,2878

Calibrazione delle Equazioni di Stato

$$f_{O_5} = \sum_{i=1}^{NP} \sum_{j=1}^{NC} \left(\frac{K_{i,j}^{exp} - K_{i,j}^{calc}}{K_{i,j}^{exp}} \right)^2$$

CO₂ - N₂ - Ar con k_{Ar-N₂} = 0									
EoS	MR	k _{CO₂-N₂}	k _{CO₂-Ar}	k _{Ar-N₂}	u(k _{CO₂-N₂})	u(k _{CO₂-Ar})	u(k _{Ar-N₂})	ERR %	ERRO %
1	1	-0,0478	0,1044	0,000	0,0207	0,0149	0,000	2,103	9,3258
1	1	-0,0487	0,1106	0,000	0,0206	0,0149	0,000	2,1689	9,7052
1	2	-0,0483	0,1075	0,000	0,0207	0,0149	0,000	2,1359	9,5152
2	0	-0,0309	0,1043	0,000	0,0187	0,0137	0,000	2,186	9,3805
2	1	-0,0316	0,1104	0,000	0,0186	0,0137	0,000	2,2377	9,7758
2	2	-0,0312	0,1073	0,000	0,0187	0,0137	0,000	2,209	9,5781
CO₂ - N₂ - Ar con k_{Ar-N₂} = k_{letteratura}									
EoS	MRT	k _{CO₂-N₂}	k _{CO₂-Ar}	k _{Ar-N₂}	u(k _{CO₂-N₂})	u(k _{CO₂-Ar})	u(k _{Ar-N₂})	ERR %	ERRO %
1	0	-0,0478	0,1044	-0,011	0,0207	0,0149	0,000	2,103	9,3258
1	1	-0,0487	0,1106	-0,011	0,0206	0,0149	0,000	2,1689	9,7052
1	2	-0,0483	0,1075	-0,011	0,0207	0,0149	0,000	2,1359	9,5152
2	0	-0,0308	0,1043	-0,003	0,0187	0,0138	0,000	2,1834	9,3802
2	1	-0,0316	0,1104	-0,003	0,0186	0,0137	0,000	2,2346	9,7755
2	2	-0,0312	0,1073	-0,003	0,0187	0,0137	0,000	2,2059	9,5778
CO₂ - N₂ - Ar con k_{Ar-N₂} regrediti insieme al resto									
EoS	MRT	k _{CO₂-N₂}	k _{CO₂-Ar}	k _{Ar-N₂}	u(k _{CO₂-N₂})	u(k _{CO₂-Ar})	u(k _{Ar-N₂})	ERR %	ERRO %
1	0	-0,094	0,1087	-0,5904	0,0226	0,0156	0,1843	1,7992	1,7546
CO₂ - N₂ - O₂ con k_{O₂-N₂} = 0									
EoS	MRT	k _{CO₂-N₂}	k _{CO₂-O₂}	k _{O₂-N₂}	u(k _{CO₂-N₂})	u(k _{CO₂-O₂})	u(k _{O₂-N₂})	ERR %	ERRO %
1	0	-0,0556	0,1022	0,000	0,0169	0,0106	0,000	1,9439	9,6978
1	1	-0,0572	0,108	0,000	0,0168	0,0106	0,000	1,964	10,1038
1	2	-0,0564	0,1051	0,000	0,0168	0,0106	0,000	1,9514	9,9004
2	0	-0,0377	0,1021	0,000	0,0152	0,0098	0,000	2,0167	9,6866
2	1	-0,0384	0,105	0,000	0,0152	0,0098	0,000	2,0221	9,8994
2	2	-0,0391	0,1079	0,000	0,0151	0,0098	0,000	2,029	10,1131
CO₂ - N₂ - O₂ con k_{O₂-N₂} = k_{letteratura}									
EoS	MRT	k _{CO₂-N₂}	k _{CO₂-O₂}	k _{O₂-N₂}	u(k _{CO₂-N₂})	u(k _{CO₂-O₂})	u(k _{O₂-N₂})	ERR %	ERRO %
1	0	-0,0555	0,1024	-0,016	0,0169	0,0106	0,000	1,942	9,705
1	1	-0,0571	0,1082	-0,016	0,0168	0,0106	0,000	1,9596	10,1114
1	2	-0,0562	0,1053	-0,016	0,0169	0,0106	0,000	1,9474	9,908
2	0	-0,0391	0,1079	-0,012	0,0151	0,0098	0,000	2,029	10,1131
2	1	-0,0389	0,108	-0,012	0,0152	0,0098	0,000	2,0259	10,1191
2	2	-0,0383	0,1051	-0,012	0,0152	0,0098	0,000	2,0204	9,9054
CO₂ - N₂ - O₂ con k_{O₂-N₂} regrediti insieme al resto									
EoS	MRT	k _{CO₂-N₂}	k _{CO₂-O₂}	k _{O₂-N₂}	u(k _{CO₂-N₂})	u(k _{CO₂-O₂})	u(k _{O₂-N₂})	ERR %	ERRO %
1	0	-0,0531	0,1067	-0,3596	0,0164	0,0142	0,3831	1,8935	9,6978
CO₂ - N₂ - Ar e CO₂ - N₂ - O₂ con k_{Ar-N₂} = k_{O₂-N₂} = 0									
EoS	MRT	k _{CO₂-N₂}	k _{CO₂-O₂}	k _{CO₂-Ar}	u(k _{CO₂-N₂})	u(k _{CO₂-O₂})	u(k _{CO₂-Ar})	ERR %	ERRO %
1	0	-0,051	0,1039	0,103	0,0186	0,0815	0,0108	1,559	7,1154

4.7.1 Osservazioni risultati ottenuti

In prima analisi, sono stati osservati i risultati ottenuti per i due gruppi di dati separati; da ciò è emerso che, per ogni funzioni obiettivo e per entrambe le ternarie, l'errore minore è ottenuto utilizzando:

- l'equazione di stato RKS;
- la regola di miscelazione classica per il calcolo del covolume b .

L'impiego di valori nulli per i k_{Ar-N_2} e $k_{O_2-N_2}$ piuttosto che valori di letteratura non comporta significative differenze nella regressione degli altri parametri ($k_{CO_2-N_2}$ e $k_{CO_2-Ar}/k_{CO_2-O_2}$): lo scostamento massimo dei coefficienti regrediti nei due casi è pari a 0,0003 (valore registrato per la f_{O_2} e f_{O_4} . Nella Tabella 5.4 è mostrato tale confronto nel caso della f_{O_2} .

Tabella 4.7: scostamento dei k_{ij} regrediti con la f_{O_2} considerando k_{Ar-N_2} e $k_{O_2-N_2}$ nulli o pari a i valori di letteratura

EoS - MR	Ternaria 1		Ternaria 2	
	$\Delta k_{CO_2-N_2}$	Δk_{CO_2-Ar}	$\Delta k_{CO_2-N_2}$	$\Delta k_{CO_2-O_2}$
1 - 0	0,0002	0,0001	0,0002	0,0002
1 - 1	0,0002	0,0001	0,0002	0,0002
1 - 2	0,0002	0,0002	0,0002	0,0003
2 - 0	0,0001	0,0001	0,0002	0,0002
2 - 1	0,0000	0,0000	0,0002	0,0001
2 - 2	0,0000	0,0000	0,0002	0,0002

con:

- $\Delta k_{CO_2-N_2/Ar} = \left| (k_{CO_2-N_2/Ar})_{k_{Ar-N_2}=0} - (k_{CO_2-N_2/Ar})_{k_{Ar-N_2}=lett} \right|;$
- $\Delta k_{CO_2-N_2/O_2} = \left| (k_{CO_2-N_2/O_2})_{k_{O_2-N_2}=0} - (k_{CO_2-N_2/O_2})_{k_{O_2-N_2}=lett} \right|.$

Il fatto che i coefficienti regrediti non cambino significativamente al variare di k_{Ar-N_2} e $k_{O_2-N_2}$ porta alla conclusione che i primi siano ininfluenti nella determinazione dei secondi. A conferma di ciò, si procede regredendo tutti e tre i coefficienti $k_{CO_2-N_2}$, k_{CO_2-Ar} e k_{N_2-Ar} per la prima ternaria e $k_{CO_2-N_2}$, $k_{CO_2-O_2}$ e $k_{N_2-O_2}$ per la seconda. Queste regressioni comportano tempi di calcolo molto maggiori rispetto ai casi precedenti a causa dell'andamento della f.o. al variare di k_{N_2-Ar} e $k_{N_2-O_2}$. Pertanto, si è deciso di effettuare tali regressioni utilizzando unicamente l'equazione di

stato SRK che, accoppiata a regole di miscelazione classiche, ha garantito sempre l'errore minore per entrambe le ternarie. Dai risultati è emerso che le incertezze di misura, $u(k_{CO_2-N_2})$, $u(k_{N_2-Ar})$ e $u(k_{N_2-O_2})$, presentano valori dello stesso ordine di grandezza di quelli assunti dai $k_{CO_2-N_2}$, k_{N_2-Ar} e $k_{N_2-O_2}$ rispettivamente: tali valori risultano, pertanto, privi di significato.

Per il terzo gruppo di dati sono stati regrediti i tre coefficienti $k_{CO_2-N_2}$, k_{CO_2-Ar} e $k_{CO_2-O_2}$ ponendo pari a zero i valori dei k_{Ar-N_2} e $k_{O_2-N_2}$, dal momento che è stata provata l'ininfluenza dei primi sui secondi. Grazie al calcolo dell'incertezza di $k_{CO_2-N_2}$ si può affermare che i suoi due valori ottenuti a partire dai dati separati delle due ternarie sono compatibili¹⁷.

Si osserva che i valori dei $k_{CO_2-N_2}$ regrediti considerando tutti i punti di misura sono più vicini ai valori dei $k_{CO_2-N_2}$ ricavati dal primo gruppo di dati, per ogni funzione obiettivo.

Infine, è possibile affermare che per tutte le funzioni obiettivo il caso che presenta l'errore minore è quello che considera:

- il terzo gruppo di dati contenente tutti i punti di misura;
- l'equazione di stato SKR;
- la regola di miscelazione classica per il calcolo del covolume b . Un confronto tra gli errori calcolati non mostra una predominanza rilevante di una funzione obiettivo rispetto alle altre. Le figure 4.4 a, b e c mostrano un confronto degli intervalli di incertezza dei tre coefficienti di interazione binaria, rispettivamente, $k_{CO_2-N_2}$, k_{CO_2-Ar} e $k_{CO_2-O_2}$ ottenuti per ognuna delle cinque funzioni obiettivo, considerando il terzo gruppo di dati, l'equazione di stato SRK e la regola di miscelazione classica. Come si può notare, tali misure sono tutte, tra di loro, compatibili.

¹⁷ Due misure si dicono compatibili se l'intersezione dei rispettivi intervalli di misura, definiti dai relativi valori medi di misura più o meno la loro incertezza, non è nulla [68].

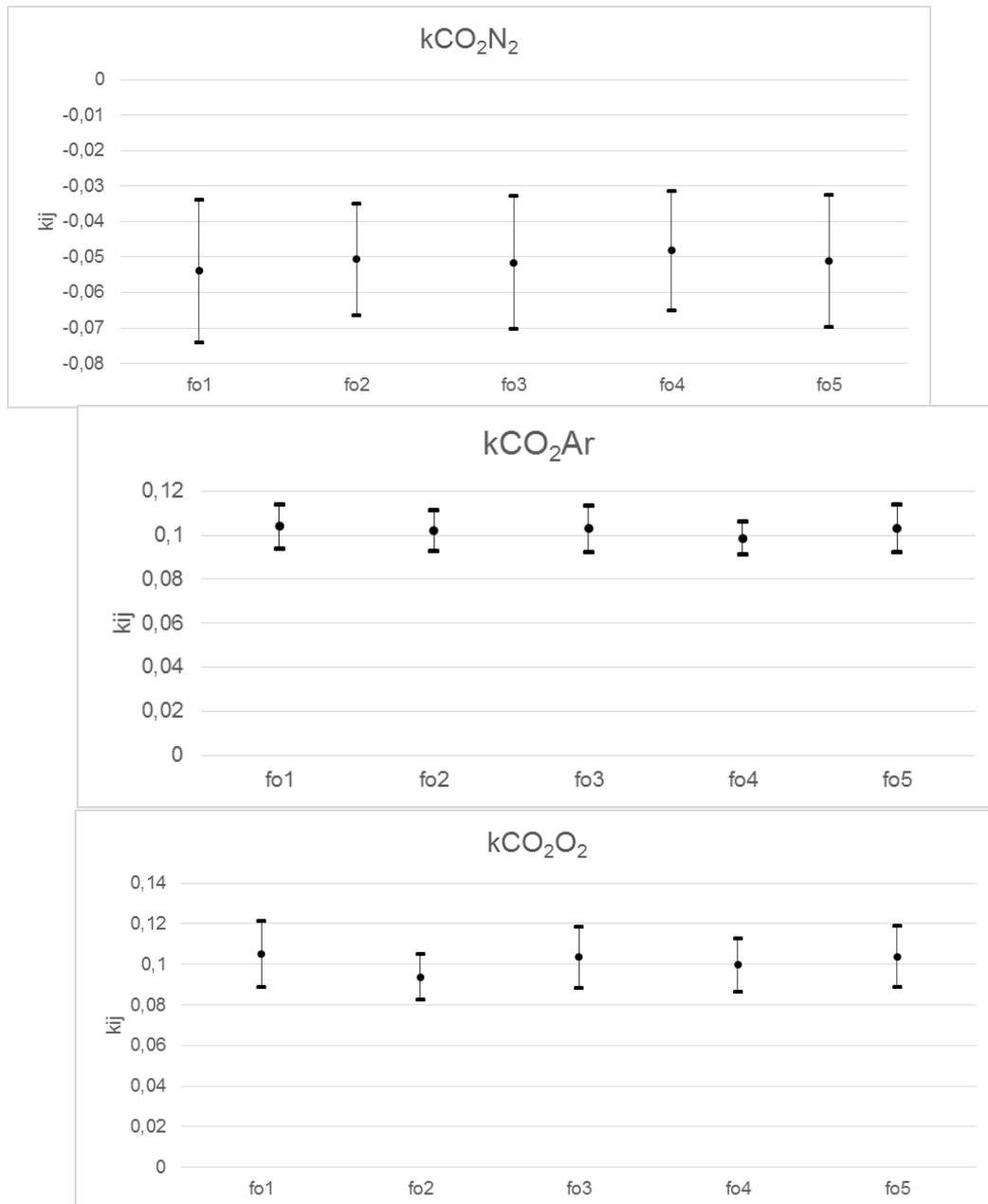


Figura 4.4 a,b,c: k_{ij} regrediti e relativi intervalli di incertezza

Infine, sono stati confrontati i valori dei k_{ij} regrediti per mezzo di f_{o2} , in quanto questa è basata sul metodo della massima verosimiglianza,

come le funzioni implementate in [2] e [6]. Da tale confronto si osserva che:

1. In [2; 6], così come in tutti i testi consultati per la ricerca bibliografica, non sono mai riportate esplicitamente le incertezze relative ai k_{ij} . Ciò rappresenta un limite in quanto, senza tali valori, non è possibile confrontare rigorosamente misure diverse della stessa grandezza e quindi verificarne la compatibilità;
2. In [2; 6] i k_{ij} sono stati regrediti a partire da dati di miscele binarie e non ternarie;
3. In [2; 6] si utilizzano f_0 basate su metodi diretti.

Per completezza, si riportano in tabella 4.8 i valori dei k_{ij} regrediti per mezzo di f_{O_2} e i valori presenti in letteratura.

Tabella 4.8: coefficienti d'interazione binari regrediti in questa tesi per la f_{O_2} , k_{ij}^{reg} , quelli regrediti in [2] e in [6].

	SRK			PR		
	k_{ij}^{reg}	$k_{ij,[2]}^{reg}$	$k_{ij,[6]}^{reg}$	k_{ij}^{reg}	$k_{ij,[2]}^{reg}$	$k_{ij,[6]}^{reg}$
$CO_2 - N_2$	-0,0507	-0,018	-0,014	-0,0327	-0,014	-0,007
$CO_2 - Ar$	0,1021	0,103	0,18	0,1032	0,18	0,163
$CO_2 - O_2$	0,0938	0,116	0,116	0,0948	0,116	0,114

Confrontando i valori riportati da [2] e [6] con gli intervalli rappresentati nelle Figure 4.4 si può notare che, per i coefficienti di interazione della equazione di stato SRK, il solo valore discordante da tutti quelli presenti in letteratura risulta $k_{CO_2-N_2}$.

In conclusione, occorre notare che i coefficienti ottenuti in questo lavoro, a partire da dati sperimentali di miscele ternarie, ha portato a valori simili, in misura a quanto riportato sopra, a quelli ottenuti utilizzando dati sperimentali delle relative miscele binarie. Questo risultato, ritenuto degno di nota dall'autore della tesi, è il successo di questa analisi poiché la possibilità di regredire i coefficienti di interazione binaria da dati di miscele multicomponente di interesse piuttosto che dalle

corrispondenti miscele binarie comporta una notevole riduzione dei tempi di misura sperimentale.

CONCLUSIONI

In questa tesi è stato presentato un nuovo lavoro modellistico – sperimentale volto alla caratterizzazione termodinamica di miscele ricche in CO₂ tipiche di processi ossi-combustivi.

In particolare, sono stati presentati nuovi dati sperimentali in equilibrio liquido-vapore (pressione P , temperatura T , frazioni molari della fase liquida x e di quella vapore y) per le due miscele ternarie CO₂-N₂-O₂ e CO₂-N₂-Ar. Ad ognuna delle misure estratte è stata associata una incertezza ed è stato mostrato il metodo di calcolo applicato per la loro determinazione. In particolare, è stato proposto un nuovo metodo di calcolo dell'incertezza delle frazioni molari rilevate per via gascromatografica.

Il lavoro modellistico è stato incentrato sulla calibrazione di due equazioni di stato cubiche (Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong) utilizzando tre diverse regole di miscelazione per il calcolo del covolume b proposte, rispettivamente, dagli studiosi Van der Waals, Sandler e Lorentz. Per l'impostazione del problema di ottimizzazione, sono state proposte e confrontate cinque funzioni obiettivo, basate su due metodi differenti: il metodo degli *scarti quadratici medi* e quello della *massima verosimiglianza*. Per l'implementazione di quest'ultimo è stato definito un metodo di calcolo dell'incertezza dei coefficienti di ripartizione di equilibrio di fase, a partire dai valori di incertezza determinati sperimentalmente per le frazioni molari misurate. La calibrazione delle equazioni di stato ha portato alla regressione di diversi coefficienti di interazione binaria e delle relative incertezze, calcolate grazie ad un'analisi di sensitività che tenesse in considerazione l'incertezza di ogni grandezza misurata (pressione, temperatura, frazioni molari della fase liquida e di quella vapore).

Alla luce dei risultati modellistici ottenuti, è stato possibile osservare che:

1. il modello che meglio approssima i dati sperimentali ricavati è l'equazione di stato SRK, accoppiata a regole di miscelazione classiche (Van der Waals) per il covolume b ;

2. tutte le funzioni obiettivo utilizzate hanno mostrato un errore simile, pertanto non è stata rilevata una funzione obiettivo più adatta rispetto alle altre;
3. l'applicazione del metodo della massima verosimiglianza ha portato alla regressione di coefficienti di interazioni binaria caratterizzati da un valore e da un'incertezza confrontabile con quelli ottenuti con le altre funzioni obiettivo;
4. ad eccezione del coefficiente di interazione binaria $k_{CO_2N_2}$, i coefficienti di interazione binaria ricavati a partire da dati di miscele ternarie, nei loro relativi intervalli di incertezza, sono compatibili con quelli ricavati dalla letteratura.

Per gli eventuali sviluppi futuri dell'attività svolta nel presente lavoro, si suggerisce quindi di:

1. ripetere l'analisi dei dati utilizzando modelli diretti all'interno delle quattro funzioni obiettivo, che incorporino quindi il confronto tra pressioni misurate e pressioni calcolate, tra temperature misurate e temperature calcolate;
2. calibrare gli stessi modelli termodinamici a partire da dati VLE di miscele binarie dei componenti analizzati estratti dallo stesso banco prova. Verificare che i k_{ij} ricavati siano compatibili con quelli ottenuti in questa tesi;
5. implementare modelli di calcolo termodinamico accoppiando alle equazioni SRK e PR regole di miscelazione basate sul calcolo dell'energia libera di Gibbs, come le regole di Wong-Sandler, dal momento che, da un lato, non sono stati registrati miglioramenti utilizzando regole di miscelazione diverse da quelle classiche e che, dall'altro, l'analisi di letteratura condotta in questa tesi ha portato a rilevare le ottime potenzialità predittive di queste rispetto a tutte le altre regole di miscelazione presenti in letteratura;
6. generalizzare i codici di calcolo anche al caso di equazioni di stato cubiche a tre parametri per miscele e valutarne gli eventuali miglioramenti.

Conclusioni

Conclusioni

In questa tesi è stato presentato un nuovo lavoro modellistico – sperimentale volto alla caratterizzazione termodinamica di miscele ricche in CO₂ tipiche di processi ossi-combustivi.

In particolare, sono stati presentati nuovi dati sperimentali in equilibrio liquido-vapore (pressione P , temperatura T , frazioni molari della fase liquida x e di quella vapore y) per le due miscele ternarie CO₂-N₂-O₂ e CO₂-N₂-Ar. Ad ognuna delle misure estratte è stata associata una incertezza ed è stato mostrato il metodo di calcolo applicato per la loro determinazione. In particolare, è stato proposto un nuovo metodo di calcolo dell'incertezza delle frazioni molari rilevate per via gascromatografica.

Il lavoro modellistico è stato incentrato sulla calibrazione di due equazioni di stato cubiche (Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong) utilizzando tre diverse regole di miscelazione per il calcolo del covolume b proposte, rispettivamente, dagli studiosi Van der Waals, Sandler e Lorentz. Per l'impostazione del problema di ottimizzazione, sono state proposte e confrontate cinque funzioni obiettivo, basate su due metodi differenti: il metodo degli *scarti quadratici medi* e quello della *massima verosimiglianza*. Per l'implementazione di quest'ultimo è stato definito un metodo di calcolo dell'incertezza dei coefficienti di ripartizione di equilibrio di fase, a partire dai valori di incertezza determinati sperimentalmente per le frazioni molari misurate. La calibrazione delle equazioni di stato ha portato alla regressione di diversi coefficienti di interazione binaria e delle relative incertezze, calcolate grazie ad un'analisi di sensitività che tenesse in considerazione l'incertezza di ogni grandezza misurata (pressione, temperatura, frazioni molari della fase liquida e di quella vapore).

Alla luce dei risultati modellistici ottenuti, è stato possibile osservare che:

7. il modello che meglio approssima i dati sperimentali ricavati è l'equazione di stato SRK, accoppiata a regole di miscelazione classiche (Van der Waals) per il covolume b ;
8. tutte le funzioni obiettivo utilizzate hanno mostrato un errore simile, pertanto non è stata rilevata una funzione obiettivo più adatta rispetto alle altre;
9. l'applicazione del metodo della massima verosimiglianza ha portato alla regressione di coefficienti di interazioni binaria caratterizzati da un valore e da un'incertezza confrontabile con quelli ottenuti con le altre funzioni obiettivo;
10. ad eccezione del coefficiente di interazione binaria $k_{CO_2N_2}$, i coefficienti di interazione binaria ricavati a partire da dati di miscele ternarie, nei loro relativi intervalli di incertezza, sono compatibili con quelli ricavati dalla letteratura.

Per gli eventuali sviluppi futuri dell'attività svolta nel presente lavoro, si suggerisce quindi di:

3. ripetere l'analisi dei dati utilizzando modelli diretti all'interno delle quattro funzioni obiettivo, che incorporino quindi il confronto tra pressioni misurate e pressioni calcolate, tra temperature misurate e temperature calcolate;
4. calibrare gli stessi modelli termodinamici a partire da dati VLE di miscele binarie dei componenti analizzati estratti dallo stesso banco prova. Verificare che i k_{ij} ricavati siano compatibili con quelli ottenuti in questa tesi;
11. implementare modelli di calcolo termodinamico accoppiando alle equazioni SRK e PR regole di miscelazione basate sul calcolo dell'energia libera di Gibbs, come le regole di Wong-Sandler, dal momento che, da un lato, non sono stati registrati miglioramenti utilizzando regole di miscelazione diverse da quelle classiche e che, dall'altro, l'analisi di letteratura condotta in questa tesi ha portato

Errore. Nel documento non esiste testo dello stile specificato.

a rilevare le ottime potenzialità predittive di queste rispetto a tutte le altre regole di miscelazione presenti in letteratura;

12. generalizzare i codici di calcolo anche al caso di equazioni di stato cubiche a tre parametri per miscele e valutarne gli eventuali miglioramenti.

Conclusioni

BIBLIOGRAFIA

- [1] G. Pipitone and O. Bolland, "Power generation with CO₂ capture: Technology for CO₂ purification", in *International Journal of Greenhouse Gas Control*, no. 3, pp. 528–534, 2009
- [2] M. Gatti, "Calcolo delle proprietà termodinamiche di miscele di CO₂ generate da impianti CCS a ossi-combustione", Tesi magistrale, Politecnico di Milano, aa 2007-2008
- [3] M. Mantovani, "Oxy-combustion flue gas purification systems: numerical and experimental analysis", Ph.D. Thesis, Politecnico di Milano, 2010
- [4] M. Mazzocchi, "Carbon capture, storage and transportation (CCS&T) process: general aspects and focus on CO₂ pipeline modelling", Ph.D. Thesis, Università degli studi di Genova, 2011
- [5] N. K. Muirbrook and J. M. Prausnitz, "Multicomponent vapor-liquid equilibria at high pressures: Part i. experimental study of the nitrogen-oxygen-carbon dioxide system at 0°C", in *A.I.Ch.E. Journal*, pp. 1092-1096, 1965.
- [6] H. Li and J. Yan, "Evaluating cubic equations of state for calculation of vapor-liquid equilibrium of CO₂ and CO₂-mixtures for CO₂ capture and storage processes", in *Applied Energy* no. 86, pp. 826–836, 2009
- [7] H. K. Onnes, "Expression of the equation of state of gases and liquids by means of series", in *KNAW Proceedings* no. 4, pp. 125-147, Amsterdam, 1901,
- [8] M. Mantovani, P. Chiesa, G. Valenti, M. Gatti and S. Consonni, "Supercritical pressure–density–temperature measurements on CO₂–N₂, CO₂–O₂ and CO₂–Ar binary mixtures", in *J. of Supercritical Fluids* no. 61, pp. 34– 43, 2012
- [9] G.I. Kaminishi, Y. Arai, S. Saito, S. J. Maeda, "Vapor-liquid equilibria for binary and ternary systems containing carbon dioxide", in *Chem. Eng. Jpn.* no. 1, pp. 109-16, 1968

- [10] C. Coquelet, A. Valtz, F. Dieu, D. Richon, P. Arpentinier, F. Lockwood, "Isothermal P, x, y data for the argon + carbon dioxide system at six temperatures from 233.32 to 299.21K and pressures up to 14MPa", in *Fluid Phase Equilib.*, no. 273 , pp. 38-43, 2008.
- [11] G. H. Zenner, L. I. Dana, "Liquid-vapor equilibrium compositions of carbon dioxide - oxygen - nitrogen mixtures", in *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser*, no. 59, pp. 36, 1963.
- [12] A. Fredenslund, G. A. Sather, "Gas-liquid equilibrium of the oxygen + carbon dioxide system ", in *J. Chem. Eng. Data*, 15, 17, 1970.
- [13] A. Fredenslund, J. M. Mollerup, O. J.Persson, "Gas-liquid equilibrium of oxygen + carbon dioxide system", in *Chem. Eng. Data*, no. 17, pp. 440, 1972 .
- [14] T. A. Al-Sahhaf, A. J. Kidnay, E. D. Sloan, "Liquid + Vapor Equilibria in the N₂ + CH₄ System", in *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, no. 22, pp. 372, 1983.
- [15] Y. Arai, G.I. Kaminishi, S. J. Saito, "The experimental determination of the p-v-t-x (pressure-volume-temperature- composition) relations for the carbon dioxide - nitrogen and the carbon dioxide - methane systems", in *Chem. Eng. Jpn.*, no. 4, pp. 113, 1971.
- [16] T. S. Brown, E. D. Sloan, A. J. Kidnay, "Vapor-liquid equilibria in the nitrogen + carbon dioxide + ethane system", in *Fluid Phase Equilib.*, no. 51, pp. 299, 1989.
- [17] F. A. Somait, A. J. Kidnay, "Liquid-Vapor Equilibria at 270.00 K for Systems Containing Nitrogen, Methane, and Carbon Dioxide", in *J. Chem. Eng. Data*, no. 23, pp. 301-5, 1978.
- [18] W. Weber, S. Zeck, H. Knapp, "Gas solubilities in liquid solvents at high pressures: apparatus and results for binary and ternary systems of nitrogen, carbon dioxide and methanol.", in *Fluid Phase Equilib.*, no. 18, pp. 253, 1984.
- [19] M. Yorizane, S. Yoshimura, H.Masuoka, Y. Miyano, Y. J.Kakimoto, "New procedure for vapor-liquid equilibria. Nitrogen + carbon dioxide, methane + Freon 22, and methane + Freon 12", in *Chem. Eng. Data*, no. 30, pp. 174, 1985.

-
- [20] B. Yucelen, A. J. Kidnay, "Vapor-Liquid Equilibria in the Nitrogen + Carbon Dioxide + Propane System from 240 to 330 K at Pressures to 15 MPa", in *J. Chem. Eng. Data*, no. 44, pp. 926-31, 1999.
- [21] A. Fredenslund, G.A.Sather "Gas-liquid equilibrium of the oxygen-carbon dioxide system", in *J Chem Eng Data*, no.15(1), pp.17-22, 1970.
- [22] W. H. Abraham, C. O. Bennett, "The compressibility of carbon dioxide + argon mixtures", in *AIChE J.*, no. 6, pp. 257, 1960.
- [23] E. Sarashina, Y.Arai, S. Saito, "The p-v-t-x relation for the carbon dioxide + argon system ", in *J. Chem. Eng. Jpn.*, no. 4, pp. 379-81, 1971.
- [24] V. V. Altunin, O. D. Koposhilov, "Thermal Properties of Gaseous Mixtures of Carbon Dioxide + Argon at Elevated Temperatures", in *Tr. Mosk. Energ. Inst.*, no. 313, pp. 20, 1976.
- [25] V. V. Altunin, O. D. Koposhilov, "Experimental study of the thermal properties of gaseous mixtures of carbon dioxide with argon", in *Teploenergetika*, no. 8, pp. 80-83, 1977.
- [26] M. Mazzocchi, B. Bosio, E. Arato, "Pressure-density-temperature measurements of binary mixtures rich in CO₂ for CCS applications", in *J. Chem. Eng. Data*, no. 57(10), pp. 2774-2783, 2012.
- [27] N. K. Muirbrook, "Experimental and thermodynamic study of the high-pressure vapor-liquid equilibria for the nitrogen-oxygen-carbon dioxide system", Ph.D. Dissertation, Univ. Calif., Berkeley, USA, pp. 115, 1964.
- [28] I. R. Kritschewsky, V. P. Markov, "The Compressibility of Gas Mixtures ternary mixtures of hydrogen, nitrogen and carbon dioxide", *Acta Physicochim, URSS*, 1940.
- [29] V. V. Altunin, D. H. Chin, "Thermal Properties of a Carbon Dioxide-Nitrogen Gas Mixture at Elevated Pressures", in *D.H. Tr. Mosk. Energ. Inst.*, no. 111, pp. 64-70, 1972.
- [30] S. L. Rivkin, "Experimental Investigation of the Compressibility of Gases. Nitrogen and Nitrogen-and-Carbon Dioxide Mixtures", in *Thermophysical Properties of Matter and Substances*, no. 8, pp. 190, 1975.

- [31] A. Fredenslund, J. Mollerup, O. Persson, "Gas-liquid equilibrium of oxygen-carbon dioxide system", in *J Chem Eng Data*, no. 17(4), pp. 440-3, 1972.
- [32] A. I. Semenova, S. S. Tsimmerman, D. S. Tsiklis, "Compressibility of the mixtures nitrogen-carbon dioxide at 200-800 Mpa and 50-200°C", in *Zh. Fiz. Khim.*, no. 55(7), pp. 1897-1899, 1981.
- [33] A. Hacura, J. H. Yoon, F. G. Baglin, "Density Values of Carbon Dioxide and Nitrogen Mixtures from 500 to 2500 bar at 323 and 348 K", in *J. Chem. Eng. Data*, no. 33, pp. 152-4, 1988.
- [34] D. M. Bailey, G. J. Esper, J. C. Holste, K. R. Hall, P. T. Eubank, K. M. Marsh, W. J. Rogers, "Gas Processors Association Properties of CO₂ Mixtures with N₂ and with CH₄", in *RR-122*, Tulsa, Oklahoma, 1989
- [35] J. F. Ely, W. M. Haynes, B. C. Bain, "Isochoric pressure-volume-temperature (p, V_m, T) measurements on carbon dioxide and on mixture with nitrogen (0.982 CO₂ + 0.018 N₂) from 250 to 330 K at pressures to 35 MPa", in *J. Chem. Thermodyn.*, no. 21, pp. 879-94, 1989.
- [36] R. E. D. Haney, H. Bliss, "Compressibilities of N₂-CO₂ Mixtures", in *Ind. Eng. Chem.*, no. 36, pp. 985-9, 1944.
- [37] G. J. Esper, D. M. Bailey, J. C. Holste, K. R. Hall, "Volumetric behavior of near-equimolar mixtures for carbon dioxide + methane and carbon dioxide + nitrogen", in *Fluid Phase Equilib.*, no. 49, pp. 35-47, 1989.
- [38] Gas de France GERG Gas, 1990,
- [39] J. C. Seitz, J. G. Blencoe, in *J. Chem. Thermodyn.*, no. 28(11), pp. 1207-1213, 1996.
- [40] M. E. Mondejar, M. C. Martin, R. Span, C. R. Chamorro, "New (p, rho, T) data for carbon dioxide - Nitrogen mixtures from (250 to 400) K at pressures up to 20 MPa", in *J. Chem. Thermodyn.*, no. 43(12), pp. 1950-1953, 2011.
- [41] M. E. Mondejar, R. M. Villamanan, R. Span, C. R. Chamorro, "Accurate (p,rho,T) data for two new (carbon dioxide + nitrogen) mixtures from (250 to 400) K at pressures up to 20 MPa", in *J. Chem. Thermodyn.*, no. 48, pp. 254-259, 2012.

-
- [42] R. Rota, "Fondamenti di Termodinamica dell'Ingegneria Chimica", Pitagora Editrice Bologna, 2004
- [43] H. B. Brugge, J. C. Holste, K. R. Hall, B. E. Gammon, K. N. Marsh, "Densities of Carbon Dioxide + Nitrogen from 225 K to 450 K at Pressures up to 70 MPa", in *J. Chem. Eng. Data*, no. 1997(42), pp. 903-7, 1997.
- [44] J. O. Valderrama, "The State of the Cubic Equations of State", in *Ind. Eng. Chem. Res.*, no. 42, pp. 1603-1618, 2003.
- [45] H. Li, J. P. Jakobsen, Ø. Wilhelmsen, J. Yan, "PVTxy properties of CO₂ mixtures relevant for CO₂ capture, transport and storage: Review of available experimental data and theoretical models", in *Applied Energy*, no. 88, pp. 3567–3579, 2011.
- [46] H. S. Booth, J.M. Carter, "The critical constants of carbon dioxide–oxygen mixtures", in *J Phys Chem*, no. 34, pp. 2801–25, 1930.
- [47] O. Redlich, J. N. S. Kwong, "On the Thermodynamics of Solutions. V. An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions", in *Chem. Rev.*, no. 44, pp. 233, 1949.
- [48] J. Kestin, Y. Kobayashi, R. T. Wood, "The viscosity of four binary gaseous mixtures at 20 °C and 30 °C", in *Phys Amsterda*, no. 32, pp. 1065–89, 1966.
- [49] G. M. Wilson, "A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing.", in *J. Am. Chem. Soc.*, pp. 86, 127, 1964.
- [50] W. I. Dorau, M. Al-Wakeel, H. Knapp, "VLE data for CO₂–CF₂Cl₂, N₂–CO₂, N₂–CF₂Cl₂ and N₂–CO₂–CF₂Cl", in *Cryogen*, pp. 29-35, 1983.
- [51] G. Soave, "Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State", in *Chem. Eng. Sci.*, 27, no.27, pp. 1197-2203, 1972.
- [52] N. Xu, J. Dong, Y. Wang, J. Shi, "High pressure vapor–liquid equilibrium at 293 k for system containing nitrogen, methane and carbon dioxide", in *Fluid Phase Equilib*, no. 81, pp. 175-86, 1992.

- [53] J. O. Valderrama, "A generalized Patel-Teja equation of state for polar and non polar fluids and their mixture ", in *Journal of Chemical Engineering of Japan*, no.1, pp. 87-91, 1990.
- [54] N. C. Patel, A. S. Teja, "A new equation of state for fluids and fluid mixtures", in *Chemical Engineering Science*, vol. 37, no. 33, pp. 463-473, 1982.
- [55] Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds, API Research Project 44, 1953.
- [56] D. Y. Peng, D. B. Robinson, "A New Two-Constant Equation of State", in *Ind. Eng. Chem. Fundam*, no. 15, pp. 59, 1979.
- [57] J. H. Himpan, "A New Thermodynamic Equation of State", in *Z. Phys.* no. 131, pp. 17, 1951.
- [58] B. E. Poling, J. M. Prausnitz, J. P. O'Connell, "The Properties of Gases and Liquids", Fifth Edition, McGRAW-HILL, 2001 .
- [59] J. D. van der Waals, "On the Continuity of the Gaseous and Liquid States", Ph.D. Dissertation, Universiteit Leiden, The Netherlands, 1873.
- [60] P. L. Chueh, J. M. Prausnitz, "Vapor-Liquid Equilibria at High Pressures, Vapor Phase Fugacity Coefficients in Nonpolar and Quantum-Gas Mixtures", in *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, no. 6, pp.492, 1967.
- [61] M. S. Graboski, T. E. Daubert, "A Modified Soave Equation of State for Phase Equilibrium Calculations. 1. Hydrocarbon Systems", in *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, no. 17, pp. 443, 1978.
- [62] T. Arai, H. Nishiumi, "Correlation of the Binary Interaction Parameter of the Peng-Robinson Equation of State", in *Bull. Coll. Eng. Hosei Univ.*, no. 20, pp. 1, 1987.
- [63] G. Gao, J. L. Dadiron, H. Saint-Guirons, P. Xans, F. Montel, "A Simple Correlation to Evaluate Binary Interaction Parameters of the Peng-Robinson Equation of State: Binary Light Hydrocarbon Systems", in *Fluid Phase Equilib.*, no. 74, pp. 85, 1992.

-
- [64] G. M. Kontogeorgis, G.K. Folas "Thermodynamic models for industrial application", in Wiley, 2010.
- [65] M. L. Michelsen, J. M. Mollerup, "Thermodynamic Models: fundamentals & computational aspects", Second Edition, Tie-Line Publications, 2007.
- [66] J. A. López, V. M. Trejos, C. A. Cardona, "Objective functions analysis in the minimization of binary VLE data for asymmetric mixtures at high pressures", in *Fluid Phase Equilibria*, no. 248, pp. 147-157, 2006.
- [67] T. L. Sutton, J. F. MacGregor, "The analysis and design of binary vapour-liquid equilibrium experiments. I. Parameter estimation and consistency test ", in *Can. J. Chem. Eng.*, no. 55, pp. 602-608, 1977.
- [68] D. C. Montgomery, G. C. Runger, N.F. Hubele, "Statistica per l'ingegneria", in *Egea*, Seconda Edizione, 2012.
- [69] C. Coquelet, A. Valtz, F. Dieu, D. Richon, P. Arpentinier, F. Lockwood, "Isothermal p, x, y data for the argon + carbon dioxide system at six temperatures from 233.32 to 299.21 K and pressures up to 14 MPa. *Fluid Phase Equilibria*", no.273, pp. 38-43, 2008.
- [70] A. Valtz, C. Coquelet, A. Baba-Ahmed, D. Richon, "Vapor liquid equilibrium data for the CO₂ + heptauoropropane (r227ea) system at temperatures from 276:01 to 367:30 K and pressures up to 7:4 MPa" in *Fluid Phase Equilibria*, no.207, pp. 53-67, 2003..
- [71] K. Levenberg, "A Method for the Solution of Certain Non-Linear Problems in Least Squares", in *Quarterly of Applied Mathematics* 2, pp. 164-168, 1944.
- [72] S. Lasala, P. Chiesa, D. Di bona, S. Consonni, "Vapour - Liquid Equilibrium Measurements of CO₂ based Mixtures: Experimental Apparatus and Testing Procedures" in *Energy Procedia*, n. 45, pp. 1215-1224.
- [73] , "" , in, no., pp. -, .
- [74] , "" , in, no., pp. -, .

Bibliografia

- [75] , "" , in, no., pp. -, .
[76] , "" , in, no., pp. -, .
[77] , "" , in, no., pp. -, .
[78] , "" , in, no., pp. -, .
[79] , "" , in, no., pp. -, .
[80] , "" , in, no., pp. -, .
[81] , "" , in, no., pp. -, .