

# Eksperimentalno određivanje i modeliranje ravnoteže para-kapljevina u sustavu cikloheksan(1) - izopropanol(2)

---

Perinić, Hana

Undergraduate thesis / Završni rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:038900>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom](#).

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-14**



FKITMCMXIX

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE**  
**SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ**

Hana Perinić

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
POVJERENSTVO ZA ZAVRŠNE ISPITE

Kandidatkinja Hana Perinić

Predala je izrađen završni rad dana: 15. rujna 2022.

Povjerenstvo u sastavu:

prof. dr. sc. Marko Rogošić, Fakultet kemijskog inženjerstva i  
tehnologije, Sveučilište u Zagrebu  
prof. dr. sc. Aleksandra Sander, Fakultet kemijskog inženjerstva i  
tehnologije, Sveučilište u Zagrebu  
dr. sc. Kristina Zagajski Kučan, poslijedoktorand, Fakultet  
kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

povoljno je ocijenilo završni rad i odobrilo obranu završnog rada pred  
povjerenstvom u istom sastavu.

Završni ispit održat će se dana: 20. rujna 2022.

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE**  
**SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ**  
**STUDIJ: KEMIJSKO INŽENJERSTVO**

Hana Perinić

EKSPERIMENTALNO ODREĐIVANJE I MODELIRANJE RAVNOTEŽE PARA –  
KAPLJEVINA U SUSTAVU CIKLOHEKSAN (1) – IZOPROPANOL (2)

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Marko Rogošić

Članovi povjerenstva: prof. dr. sc. Marko Rogošić

prof. dr. sc. Aleksandra Sander

dr. sc. Kristina Zagajski Kučan

Zagreb, rujan 2022.

## SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO	2
2.1. Ravnoteža para-kapljevina	2
2.1.1. Uvjeti fazne ravnoteže para-kapljevina	2
2.2. Jednadžbe ravnoteže para-kapljevina	4
2.2.1. Jednadžba ravnoteže para-kapljevina preko koeficijenta fugacitivnosti	4
2.2.2. Mješoviti oblik jednadžbe para-kapljevina	5
2.2.3. Jednadžba ravnoteže para-kapljevina pri niskim tlakovima	9
2.3. Fazni dijagrami	11
2.3.1. Zeotropne smjese	12
2.3.2. Azeotropne smjese	13
2.4. Modeli koeficijenta aktivnosti	15
2.4.1. Wilsonov model koeficijenta aktivnosti	16
2.4.2. Model koeficijenta aktivnosti NRTL	19
2.4.3. Model koeficijenta aktivnosti UNIQUAC	20
2.5. Test konzistentnosti	22
2.5.1. Van Nessov test konzistentnosti	23
2.5.2. Heringtonov test konzistentnosti	25
2.6. Proračuni ravnoteže para kapljevina	26
2.6.1. Proračun jednokratnoga isparavanja uz stalan tlak i temperaturu	26
3. EKSPERIMENTALNI DIO	29
3.1. Kemikalije	29
3.2. Određivanje ravnotežnih parametara	29
3.3. Refraktometrijsko određivanje sastava	31
4. REZULTATI	33
4.1. Priprema baždarnog dijagrama	33
4.2. Parametri fazne ravnoteže para-kapljevina	35
5. PRORAČUN I RASPRAVA	37
5.1. Prikaz literaturnih podataka	37

5.2. Heringtonov test konzistentnosti izobarnih literaturnih podataka	40
5.3. Van Nessonov test konzistentnosti izobarnih literaturnih podataka	40
5.4. Usporedba eksperimentalnih i literaturnih podataka	43
5.5. Izračunavanje parametara modela Wilson, NRTL i UNIQUAC za literaturne podatke	43
5.6. Usporedba eksperimentalnih podataka s modelima Wilson, NRTL i UNIQUAC	48
6. ZAKLJUČAK	57
7. POPIS OZNAKA I PRILOZI	59
8. LITERATURA	63
ŽIVOTOPIS	65

## SAŽETAK:

Fazna ravnoteža para–kapljevina u sustavu cikloheksan (1) – izopropanol (2) odredila se pri atmosferskom tlaku primjenom Hunsmannove aparature. Iz dobivenog dijagrama vrenja vidljivo je da je riječ o azeotropnom sustavu s minimumom vrelišta. Za usporedbu eksperimentalnih i literaturnih podataka izabran je skup literaturnih podataka koji pripada trećem razredu termodinamičke konzistentnosti prema Van Nessovu testu. Usporedbom se uočava odstupanje: udio cikloheksana u kapljevitoj fazi pri udjelima cikloheksana manjim od azeotropnog i udio cikloheksana u parnoj fazi pri udjelima cikloheksana većim od azeotropnog veći je kod eksperimentalnih podataka, a azeotropna točka postiže se pri nižim udjelima cikloheksana kod literaturnih podataka. Provedeno je određivanje temperaturno ovisnih parametara modela Wilson, NRTL i UNIQUAC za literaturne podatke, a vrijednost parametra neslučajnosti kod modela NRTL fiksirana je na  $\alpha_{12} = 0,3$ . Najprikladniji model za opis podataka određuje se na temelju funkcije cilja čija je vrijednost najniža za Wilsonov model. Proveden je proračun jednokratnog isparavanja pri konstantnom tlaku i temperaturi kako bi se usporedili eksperimentalni podaci s modelima Wilson, NRTL i UNIQUAC. Parametri modela UNIQUAC zbog osjetljivosti modela nisu primjenjivi za skup eksperimentalnih podataka predstavljen u ovom radu.

Ključne riječi: ravnoteža para-kapljevina, cikloheksan, izopropanol, Wilsonov model, NRTL, UNIQUAC, jednokratno isparavanje

## ABSTRACT:

### **Experimental determination and modeling of vapor-liquid equilibrium in the cyclohexane (1) – isopropanol (2) system**

The vapor-liquid equilibrium in the cyclohexane (1) – isopropanol (2) system was determined at atmospheric pressure using the Hunsmann's apparatus. According to the resulting boiling point diagram, the system is an azeotrope with a minimum boiling point. A set of literature data belonging to the third class of thermodynamic consistency according to the Van Ness test was chosen for a comparison with experimental data. The comparison shows a deviation: the molar fraction of cyclohexane in the liquid phase at cyclohexane contents lower

than the azeotropic one and the molar fraction of cyclohexane in the vapor phase cyclohexane contents higher than the azeotropic one are higher for experimental data, whereas the azeotropic point is reached at lower mole fraction of cyclohexane for literature data. The temperature-dependent parameters of the Wilson, NRTL and UNIQUAC models were determined for literature data, and the non-randomness parameter value of the NRTL model was fixed at  $\alpha_{12}=0,3$ . The most suitable model to describe data is determined based on the objective function whose value is the lowest for the Wilson model. An isothermal flash calculation was performed to compare the experimental data with the Wilson, NRTL, and UNIQUAC models. Due to model's sensitivity, the parameters of the UNIQUAC model are not applicable for the set of experimental data presented in this paper.

Key words: vapor-liquid equilibrium, cyclohexane, isopropanol, Wilson model, NRTL, UNIQUAC, isothermal flash



## 1. UVOD

Ravnoteža para-kapljevina prisutna je u mnogim tehnološkim procesima kao što su vlaženje, sušenje, isparavanje, ukapljivanje, apsorpcija plinova u kapljevinama, destilacija itd. Među njima najvažniji je proces destilacije, a temelji se na razdvajanju kapljeviti smjesa na čiste komponente ili smjese određenih sastava na osnovu razlike u njihovim vrelištima. Zbog velikog broja eksperimentalnih podataka i kvalitete inženjerskih modela za opis neidealnosti parne i kapljevite faze, ravnoteža para-kapljevina najbolje je istražena među svim faznim ravnotežama.

Cikloheksan je zasićeni ciklički ugljikovodik koji se sastoji od šest atoma ugljika i 12 atoma vodika molekulske formule  $C_6H_{12}$ . Pri sobnoj temperaturi i tlaku hlapiva je tekućina bez boje specifična mirisa, a koristi se kao nepolaro organsko otapalo. U industriji je sirovina za proizvodnju poliamida.

Izopropanol (propan-2-ol) sekundarni je alkohol koji se sastoji od tri atoma ugljika, sedam atoma vodika i jedne hidroksilne skupine vezane na drugi ugljikov atom. Molekulska formula glasi  $C_3H_8O$ . Važan je kao organsko otapalo, a koristi se kao medicinski alkohol ili u sklopu ostalih dezinfekcijskih proizvoda. Upotrebljava se i u kozmetičkoj industriji kao jeftino otapalo ili kao sastavni dio dezodoransa, krema poslije brijanja, krema za ruke itd.

Za potrebe ovog rada proveden je eksperiment u kojem su određeni sastavi parne i kapljevite faze u ravnotežnom stanju te temperatura pri stalnom, atmosferskom tlaku u sustavu cikloheksan (1) – izopropanol (2). Na temelju dobivenih rezultata, proveden je proračun parametara koeficijenta aktivnosti Wilsonova modela te modela NRTL i UNIQUAC i istraženo je može li koji od tih modela opisati dobivene eksperimentalne podatke. Provedena je i usporedba eksperimentalnih podataka s literaturnim podacima.

## 2. OPĆI DIO

### 2.1. Ravnoteža para-kapljevina

Ravnoteža para-kapljevina najbolje je istražena fazna ravnoteža, a svoju primjenu pronalazi u mnogim procesima kemijske industrije. U stanju ravnoteže potrebno je zadovoljiti uvjete osnovnih termodinamičkih zakona.

#### 2.1.1. Uvjeti fazne ravnoteže para-kapljevina

U stanju ravnoteže para-kapljevina potrebno je zadovoljiti nulti, prvi i drugi zakon termodinamike.

Nulti zakon termodinamike daje uvjet termičke ravnoteže; ona je postignuta ako u sustavu dolazi do izmjene toplinske energije, ali je količina energije koja prijeđe s jednog sustava na drugi u određenom vremenu jednaka i stoga energije sustava ostaju nepromijenjene. Za ravnotežu para-kapljevina to znači da su temperature parne i jedne ili više kapljevitihih faza u stanju termodinamičke ravnoteže jednake:

$$T^L = T^V \quad (1)$$

Kapljevita se faza označava slovom L (engl. *liquid*, lat. *liquidus*), a parna slovom V (eng. *vapor*, lat. *vaporus*).

Prvi zakon termodinamike vezan je uz bilančne jednadžbe tvari i energije promatranih sustava. Ukupna bilanca tvari za višekomponentni sustav s jednom parnom i kapljevitom fazom u stanju ravnoteže može se iskazati jednadžbom:

$$\sum_{i=1}^{nk} n_i^F = \sum_{i=1}^{nk} n_i^L + \sum_{i=1}^{nk} n_i^V \quad (2)$$

gdje je  $nk$  brojnost komponenti, a  $n_i$  množina komponente  $i$ . Sustav u cjelini označava se slovom F (engl. *feed*). Početno je stanje sustava parna ili kapljevita višekomponentna smjesa u neravnotežnom stanju ili pak više takvih smjesa pomiješanih u jedan sustav. Kad se uspostavi ravnoteža, izdvajaju se jedna parna i jedna ili više kapljevitihih faza.

Bilanca tvari mora vrijediti za svaku prisutnu komponentu u sustavu jer ne dolazi do kemijskih ili elektrokemijskih reakcija. Može se postaviti  $nk$  bilančnih jednadžbi oblika:

$$z_i n^F = x_i n^L + y_i n^V. \quad (3)$$

Oznakom  $z_i$  označavaju se molarni udjeli komponente  $i$  u sustavu kao cjelini, s  $x_i$  molarni udjeli u kapljevnini, a s  $y_i$  molarni udjeli u pari.

Prilikom proračuna fazne ravnoteže, zbroj molarnih udjela komponenata izjednači se s jedinicom:

$$\sum_{i=1}^{nk} y_i = 1, \quad \sum_{i=1}^{nk} x_i = 1. \quad (4)$$

Ako se ravnoteža uspostavlja pri stalnome tlaku, bilanca energije može se iskazati preko entalpije  $H$ . Za izolirane sustave piše se:

$$H^F = H^L + H^V, \quad (5)$$

a za zatvorene sustave pri stalnoj temperaturi i tlaku:

$$H^F = H^L + H^V + Q. \quad (6)$$

Slovom  $Q$  označava se toplina koja se izmjenjuje s okolinom.

Drugi zakon termodinamike kao termodinamičku veličinu uvodi entropiju  $S$ . U izoliranom će sustavu tijekom vremena doći do uspostave ravnotežnog stanja, a prirast entropije činit će mjeru te uspostave. U izoliranom sustavu entropija poprima maksimalnu vrijednost u stanju ravnoteže:

$$S = \max, \quad dS = 0. \quad (7)$$

Stanje ravnoteže izoliranog sustava podrazumijeva jednakost temperature, tlaka i molarne Gibbsove energije u svakom njegovu dijelu; postiže se termička, mehanička i fazna ravnoteža i za jednofazne se sustave može pisati:

$$T^L = T^V, \quad p^L = p^V, \quad g^L = g^V, \quad (8)$$

a za višekomponentne se sustave umjesto jednadžbe za molarnu Gibbsovu energiju piše skup od  $nk$  jednadžbi za kemijski potencijal komponenata:

$$\mu_i^L = \mu_i^V. \quad (9)$$

## 2.2. Jednadžbe ravnoteže para-kapljevina

Jednadžbe fazne ravnoteže para-kapljevina podrazumijevaju uvjet jednakosti kemijskih potencijala ili iz tog uvjeta izvedene izraze. U ovom će se odjeljku pobliže objasniti jednadžba ravnoteže para-kapljevina preko koeficijenta fugacitivnosti, mješoviti oblik jednadžbe i jednadžba pri niskim tlakovima.

### 2.2.1. Jednadžba ravnoteže para-kapljevina preko koeficijenta fugacitivnosti

Jednadžba fazne ravnoteže para-kapljevina može se iskazati izrazom za jednakost parcijalnih fugacitivnosti komponenata. Izraz koji povezuje kemijski potencijal i parcijalni koeficijent fugacitivnosti je sljedeći:

$$\mu_i = RT \ln \hat{f}_i, \quad (10)$$

a iz njega i uvjeta fazne ravnoteže slijedi:

$$(\mu_i^V - \mu_i^L)_T = RT \ln \frac{\hat{f}_i^V}{\hat{f}_i^L} = 0, \quad (11)$$

i:

$$\hat{f}_i^V = \hat{f}_i^L. \quad (12)$$

Ako se uvede izraz za parcijalni koeficijent fugacitivnosti:

$$\hat{\varphi}_i^V = \frac{\hat{f}_i^V}{p_i^V}, \quad \hat{\varphi}_i^L = \frac{\hat{f}_i^L}{p_i^L} \quad (13)$$

dođe se do:

$$\hat{\varphi}_i^V p_i^V = \hat{\varphi}_i^L p_i^L. \quad (14)$$

Parcijalni tlakovi komponenata jednaki su umnošku ravnotežnog tlaka  $p$  i molarnih udjela:

$$p_i^V = y_i p, \quad p_i^L = y_i p. \quad (15)$$

Piše se:

$$\hat{\varphi}_i^V y_i p = \hat{\varphi}_i^L x_i p, \quad (16)$$

odnosno:

$$\hat{\varphi}_i^V y_i = \hat{\varphi}_i^L x_i. \quad (17)$$

Može se uvesti koeficijent raspodjele (tzv.  $K$ -vrijednost) kojim se označava omjer molarnog udjela komponente u parnoj i kapljevitoj fazi:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i}, \quad (18)$$

pa se može pisati sljedeća jednadžba fazne ravnoteže:

$$K_i = \frac{\hat{\varphi}_i^L}{\hat{\varphi}_i^V}. \quad (19)$$

### 2.2.2. Mješoviti oblik jednadžbe ravnoteže para-kapljevina

Postoje sustavi koji su smjese i koji u sebi sadrže polarne komponente. Kod njih se neidealnost kapljevite faze, za razliku od parne faze, često ne može opisati jednadžbom stanja pa je za njezin opis potrebno koristiti model koeficijenta aktivnosti.

U stanju su ravnoteže parcijalne fugacitivnosti komponenata jednake (12). Za parnu se fazu piše:

$$\hat{f}_i^V = \hat{\varphi}_i^V y_i p. \quad (20)$$

Aktivnost kapljevite komponente je:

$$a_i = \frac{\hat{f}_i^L}{f_i^{L^o}}, \quad (21)$$

odnosno:

$$a_i = x_i \gamma_i, \quad (22)$$

gdje je  $\gamma_i$  koeficijent aktivnosti komponente; ako je on veći od jedan, odstupanje mjerenog svojstva od idealnosti bit će pozitivno, a ako je manji, bit će negativno. Aktivnost se uspoređuje s množinskim udjelom komponente  $x_i$ ; ako je aktivnost veća od udjela, komponenta pridonosi mjerenom svojstvu više od očekivanog s obzirom na idealnu otopinu, a ako je manja, pridonosi manje.

Dalje se dobiva:

$$\hat{f}_i^L = x_i \gamma_i^L f_i^{L^\circ} . \quad (23)$$

Jednadžba fazne ravnoteže glasi:

$$y_i p \hat{\phi}_i^V = x_i \gamma_i^L f_i^{L^\circ} . \quad (24)$$

Kao standardno stanje za kapljevitu komponentu uzimat će se čista kapljevitina pri temperaturi i tlaku sustava  $T$  i  $p$ , a standardna se fugacitivnost određuje iz fugacitivnosti pare i kapljevine za čistu komponentu u ravnotežnom stanju pri temperaturi sustava prema izrazu:

$$\ln \frac{f_i^{L^\circ}}{f_i^\bullet} = \frac{1}{RT} \int_{p_i^\bullet}^p v_i^L dp , \quad (25)$$

odnosno:

$$f_i^{L^\circ} = f_i^\bullet \exp \left[ \frac{1}{RT} \int_{p_i^\bullet}^p v_i^L dp \right] . \quad (26)$$

Eksponencijalni je član Poyntingov faktor koji opisuje promjenu fugacitivnosti čiste kapljevine  $i$  prilikom promjene tlaka od ravnotežnog tlaka čiste komponente  $p_i^\bullet$  do tlaka sustava  $p$ ;  $f_i^{L^\circ}$  je fugacitivnost kapljevite komponente  $i$  u standardnom stanju, a  $f_i^\bullet$  je ravnotežna fugacitivnost pri temperaturi sustava  $T$  i ravnotežnom tlaku  $p_i^\bullet$ ;  $v_i^L$  je molarni volumen čiste kapljevine.

Ravnotežne su fugacitivnosti pare i kapljevine jednake i mogu se izračunati prema:

$$f_i^\bullet = \varphi_i^\bullet p_i^\bullet . \quad (27)$$

Ako se uvrsti u jednadžbu fazne ravnoteže, slijedi:

$$y_i p \hat{\phi}_i^V = x_i \gamma_i^L \varphi_i^\bullet p_i^\bullet \exp \left[ \frac{1}{RT} \int_{p_i^\bullet}^p v_i^L dp \right] , \quad (28)$$

ili u obliku koeficijenta raspodjele:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i^L \varphi_i^\bullet p_i^\bullet}{p \hat{\phi}_i^V} \exp \left[ \frac{1}{RT} \int_{p_i^\bullet}^p v_i^L dp \right] . \quad (29)$$

Kako bi se riješile jednačbe (28) i (29), potrebno je poznavati ovisnost molarnog volumena čiste kapljevine o tlaku. S obzirom na to da se kapljevine mogu smatrati nestlačivima, piše se:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i^L \varphi_i^* p_i^*}{p \hat{\varphi}_i^V} \exp \left[ \frac{v_i^L (p - p_i^*)}{RT} \right]. \quad (30)$$

Kako bi se primijenio mješoviti oblik jednačbe fazne ravnoteže para-kapljevine, potrebno je:

1. poznavati molarni volumen,  $v_i^L$ , ili gustoću,  $\rho_i^L = M/v_i^L$ , komponenta pri temperaturi  $T$ ,
2. izabrati jednačbu stanja za izračun ravnotežnog koeficijenta fugacitivnosti,  $\varphi_i^*$ , čistih komponenta i parcijalnih koeficijenata fugacitivnosti u smjesi,  $\hat{\varphi}_i^V$ ,
3. izabrati model za izračun koeficijenta aktivnosti (NRTL, UNIQUAC, Wilsonov, UNIFAC itd.) i odrediti parametre modela,
4. poznavati ravnotežni tlak komponenta pri temperaturi u sustavu  $p_i^*(T)$ .

Ovisnost ravnotežnog tlaka o temperaturi može se opisati Clausius-Clapeyronovom jednačbom<sup>1</sup>:

$$d \ln p^* = - \frac{\Delta h^{LV}}{R} d \left( \frac{1}{T} \right), \quad (31)$$

gdje je  $\Delta h^{LV}$  molarna entalpija isparavanja. Ako se jednačba integrira, tada slijedi:

$$\ln p^* = \left( \ln p_0^* + \frac{\Delta h^{LV}}{RT_0} \right) - \frac{\Delta h^{LV}}{RT} \quad (32)$$

ili:

$$\ln p^* = A - \frac{B}{T}, \quad (33)$$

gdje su  $A$  i  $B$  konstante pojedinih fluida.

Često se primjenjuje i njoj slična Antoineova jednačba<sup>2</sup>:

$$\ln p^* = A - \frac{B}{c+T}, \quad (34)$$

ili Wagnerova jednačba<sup>3</sup> u jednom od sljedećih oblika:

$$\ln \frac{p^*}{p_K} = \left( \frac{T_K}{T} \right) \left[ a \left( 1 - \frac{T_K}{T} \right) + b \left( 1 - \frac{T_K}{T} \right)^{1,5} + c \left( 1 - \frac{T_K}{T} \right)^3 + d \left( 1 - \frac{T_K}{T} \right)^6 \right], \quad (35)$$

$$\ln \frac{p^\bullet}{p_K} = \left( \frac{T_K}{T} \right) \left[ a \left( 1 - \frac{T_K}{T} \right) + b \left( 1 - \frac{T_K}{T} \right)^{1,5} + c \left( 1 - \frac{T_K}{T} \right)^{2,5} + d \left( 1 - \frac{T_K}{T} \right)^5 \right]. \quad (36)$$

U slučaju da nema prevelike razlike između ravnotežnog tlaka sustava  $p$  i ravnotežnih tlakova komponentata  $p_i^\bullet$ , smjesa će vreti u uskom rasponu temperatura i vrijedit će:

$$v_i^L(p - p_i^\bullet) \ll RT, \quad (37)$$

a Poyntingov će se faktor približavati jedinici. Jednadžba fazne ravnoteže para-kapljevina tada će glasiti:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i^L \varphi_i^\bullet p_i^\bullet}{p \varphi_i^V}. \quad (38)$$

Ako se neidealne komponente idealno miješaju u parnoj fazi, vrijedit će Lewis-Randallovo pravilo koje kaže da je u idealnoj otopini, gdje je  $\gamma_i = 1$ , koeficijent aktivnosti također jednak jedinici, a aktivnost je tada jednaka molarnom udjelu:

$$\hat{f}_i = x_i f_i^\circ, \quad (39)$$

i:

$$\hat{\varphi}_i = \varphi_i^\circ. \quad (40)$$

Jednadžba fazne ravnoteže para-kapljevina tada je jednaka:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i^L \varphi_i^\bullet p_i^\bullet}{p \varphi_i^\circ}. \quad (41)$$

Prema jednadžbi, moguće je izračunati koeficijent aktivnosti komponentata u kapljevini iz eksperimentalnih podataka pri visokom tlaku:

$$\gamma_i^L = \frac{y_i p \varphi_i^\circ}{x_i \varphi_i^\bullet p_i^\bullet}. \quad (42)$$



### 2.2.3. Jednadžba ravnoteže para-kapljevina pri niskim tlakovima

Jednadžba se izvodi iz jednakosti kemijskih potencijala obje komponente u parnoj i kapljevitoj fazi (9). Neidealnost faza opisuje se modelom koeficijenta aktivnosti, a uvode se izrazi:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i, \quad (43)$$

i jednadžba (22) kojom se definira aktivnost komponente  $i$ .

Tada slijedi:

$$\mu_i^{\text{V}^\circ} + RT \ln(\gamma_i^{\text{V}} y_i) = \mu_i^{\text{L}^\circ} + RT \ln(\gamma_i^{\text{L}} x_i), \quad (44)$$

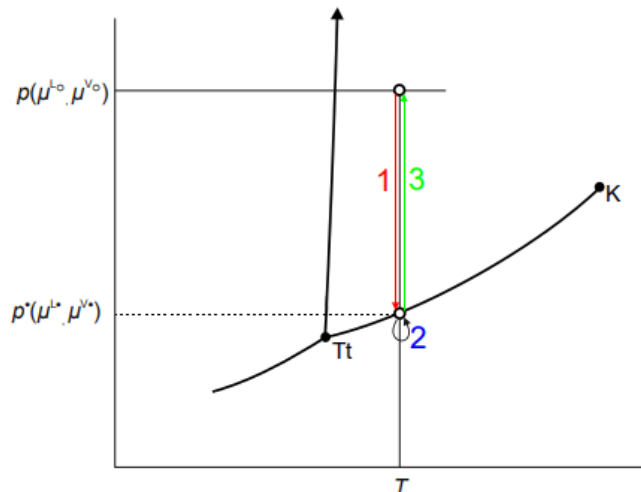
odnosno:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i^{\text{L}}}{\gamma_i^{\text{V}}} \exp\left(\frac{\mu_i^{\text{L}^\circ} - \mu_i^{\text{V}^\circ}}{RT}\right). \quad (45)$$

U prethodnoj se jednadžbi pojavljuje razlika standardnih kemijskih potencijala kapljevine i pare za čije je računanje potrebno promotriti trostupanjski imaginarni termodinamički proces prevođenja čiste kapljevine u čistu paru pri temperaturi i tlaku sustava. Proces se sastoji od sljedećih koraka:

1. prevođenja čiste kapljevine s tlaka sustava  $p$  na ravnotežni tlak pare  $p_i^\circ$  pri temperaturi sustava  $T$ ,
2. reverzibilnog isparavanja zasićene kapljevine u zasićenu paru pri tlaku  $p_i^\circ$  i temperaturi sustava  $T$ ,
3. promjene tlaka plina od  $p_i^\circ$  do  $p$  pri temperaturi  $T$ .

Shematski je proces prikazan na slici 2.1.:



Slika 2.1. Shematski prikaz procesa prevođenja čiste kapljevine u čistu paru pri temperaturi i tlaku sustava.

Na ukupan iznos kemijskog potencijala utjecat će zbroj sva tri doprinosa u pojedinim koracima:

$$\mu_i^{L^\circ} - \mu_i^{V^\circ} = (\Delta\mu_i)_I + (\Delta\mu_i)_{II} + (\Delta\mu_i)_{III}, \quad (46)$$

$$\mu_i^{L^\circ} - \mu_i^{V^\circ} = v_i^L(p_i^\bullet - p) + RT \ln \frac{p}{p_i^\bullet} - \int_{p_i^\bullet}^p \left( \frac{RT}{p} - v_i^V \right) dp. \quad (47)$$

Piše se:

$$\exp\left(\frac{\mu_i^{L^\circ} - \mu_i^{V^\circ}}{RT}\right) = \frac{p_i^\bullet}{p} \exp\left[\frac{v_i^L(p - p_i^\bullet)}{RT}\right] \exp\left[\frac{1}{RT} \int_{p_i^\bullet}^p \left(\frac{RT}{p} - v_i^V\right) dp\right]. \quad (48)$$

U obliku izraza za koeficijent raspodjele jednažba glasi:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i^L p_i^\bullet}{\gamma_i^V p} \exp\left[\frac{v_i^L(p - p_i^\bullet)}{RT}\right] \exp\left[\frac{1}{RT} \int_{p_i^\bullet}^p \left(\frac{RT}{p} - v_i^V\right) dp\right]. \quad (49)$$

Jednažbu je moguće praktično primijeniti u uvjetima niskih tlakova kada se vladanje plina smatra idealnim. U tom je slučaju koeficijent aktivnosti komponente  $i$  u parnoj fazi jednak jedan i vrijedi:

$$\gamma_i^V = 1, \quad v_i^V = \frac{RT}{p}. \quad (50)$$

Tada vrijedi:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i^L p_i^\bullet}{p} \exp \left[ \frac{v_i^L (p - p_i^\bullet)}{RT} \right], \quad (51)$$

odnosno:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i^L p_i^\bullet}{p} (PF)_i, \quad (52)$$

gdje je  $PF$  Poyntingov faktor koji je već prethodno definiran. Iz jednadžbe je moguće odrediti koeficijente aktivnosti komponenata pri niskim tlakovima:

$$\gamma_i^L = \frac{y_i p}{x_i p_i^\bullet} \frac{1}{(PF)_i}. \quad (53)$$

U slučaju da je ravnotežni tlak smjese približno jednak ravnotežnom tlaku komponenata, vrijedit će jednadžba (37), a Poyntingov faktor približavat će se jedinici. Tada se može pisati:

$$\gamma_i^L = \frac{y_i p}{x_i p_i^\bullet}. \quad (54)$$

Ako je riječ o idealnoj kapljevitoy otopini, koeficijent aktivnosti bit će jednak jedinici. Ako se uz to zanemari Poyntingov faktor, vrijedi:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{p_i^\bullet}{p}, \quad (55)$$

odnosno:

$$y_i p = x_i p_i^\bullet, \quad (56)$$

i:

$$p_i = x_i p_i^\bullet. \quad (57)$$

Prethodna jednadžba matematički je iskaz Raoultova zakona<sup>4</sup> koji kaže da je parcijalni tlak komponente iznad kapljevitoy otopine proporcionalan molarnom udjelu komponente u kapljevitini.

### 2.3. Fazni dijagrami

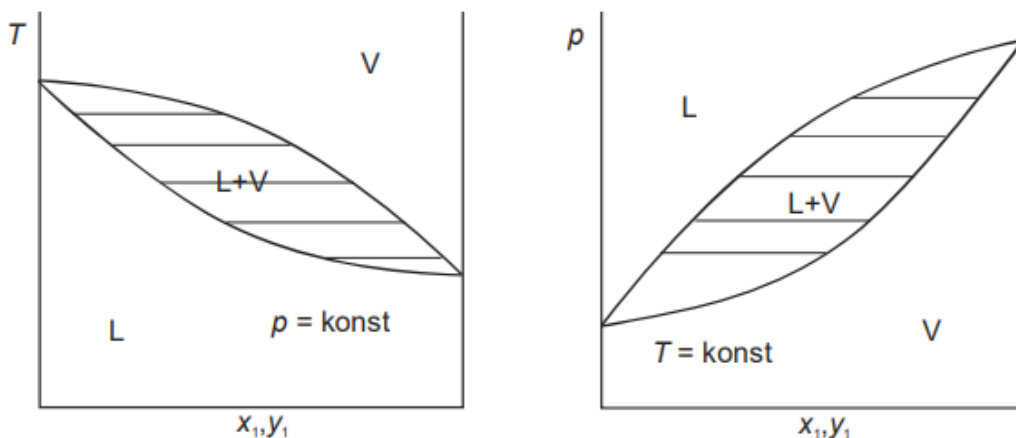
Fazni dijagrami grafički su prikazi preko kojih se može prikazati ravnoteža para-kapljevitina i koji se uglavnom izvode iz osnovnog, troodimenzijskog faznog dijagrama koji se

sastoji od područja stabilne parne i kapljevite faze te područja separacije faza u ovisnosti o temperaturi, tlaku i sastavu smjese.

Fazni se dijagrami mogu prikazati kao graf ovisnosti sastava komponenata o tlaku uz stalnu temperaturu ( $p$ - $x$ - $y$ ), graf ovisnosti sastava komponenata o temperaturi uz stalan tlak ( $T$ - $x$ - $y$ ) i graf ovisnosti sastava komponente u kapljevitoj fazi o sastavu komponente u parnoj fazi pri konstantnom tlaku ili temperaturi ( $x$ - $y$ ). Prikazivati se mogu zeotropne i azeotropne smjese.

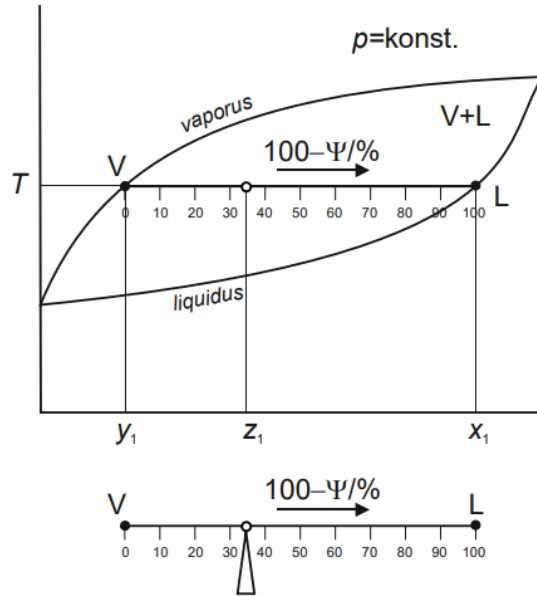
### 2.3.1. Zeotropne smjese

Zeotropna smjesa ili neidealna smjesa pravilna ponašanja kapljevita je smjesa čije se vrelište nalazi između vrelišta čistih komponenata. Takvu je smjesu moguće destilacijom razdvojiti na čiste komponente. Na slici 2.2. prikazani su fazni dijagrami  $T$ - $x$ - $y$  i  $p$ - $x$ - $y$  za zeotropnu smjesu:



Slika 2.2. Prikaz faznog dijagrama  $T$ - $x$ - $y$  i  $p$ - $x$ - $y$  za zeotropnu smjesu u ravnoteži para-kapljevina. Slova L i V označena su područja stabilne kapljevine i pare, a L+V predstavlja nestabilno područje koje je omeđeno ravnotežnim krivuljama *vaporusa* i *liquidusa* koje povezuju ravnotežne sastave pare i kapljevine pri stalnoj temperaturi ili tlaku putem veznih linija.

Kako bi se očitao ukupni molarni udio pare,  $\Psi$ , i kapljevine,  $1-\Psi$ , koristi se pravilo poluge ilustrirano na sljedećoj slici:



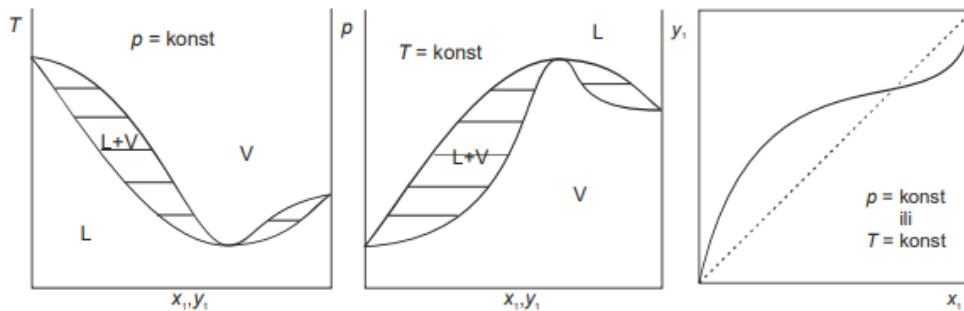
Slika 2.3. Ilustracija pravila poluge

### 2.3.2. Azeotropne smjese

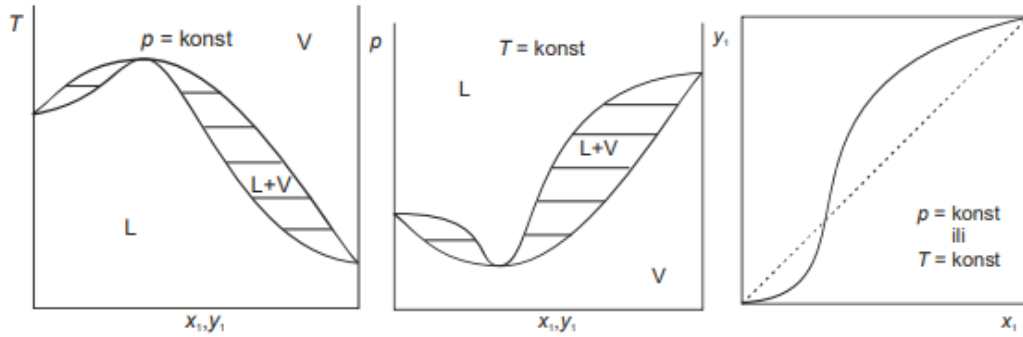
Azeotropna je smjesa ona kod koje se u faznom dijagramu dodiruju krivulje *vaporusa* i *liquidusa* pritom tvoreći azeotropnu točku u kojoj su ravnotežni sastavi parne i kapljevite faze jednaki. To su u pravilu neidealne kapljevite smjese čije komponente imaju bliska vrelišta.

Takve se smjese kontinuiranom kolonskom destilacijom ne mogu razdvojiti na čiste komponente, već se sastav produkta dna ili vrha kolone približava azeotropnom sastavu.

Dvokomponentni azeotropni sustavi dijele se na sustave s maksimumom tlaka para (minimumom vrelišta) i minimumom tlaka para (maksimumom vrelišta) kao što je prikazano na sljedećim slikama:



Slika 2.4. Shematski prikaz faznih dijagrama  $T$ - $x$ - $y$ ,  $p$ - $x$ - $y$  i  $x$ - $y$  za azeotropne sustave s maksimumom tlaka para (minimumom vrelišta).



Slika 2.5. Shematski prikaz faznih dijagrama  $T-x-y$ ,  $p-x-y$  i  $x-y$  za azeotropne sustave s minimumom tlaka para (maksimumom vrelišta).

Do pojave azeotropije dolazi zbog međudjelovanja čestica; ako je riječ o idealnoj kapljevitoj smjesi pri niskom tlaku, tlak komponenta iznad otopine može se izračunati preko Raoultova zakona (57), a ukupni ravnotežni tlak zbroj je parcijalnih tlakova dviju komponenta:

$$p = x_1 p_1^\bullet + x_2 p_2^\bullet . \quad (58)$$

Kod neidealnih kapljeviti smjesa pri niskom tlaku i uz zanemarivanje Poyntingova faktora, parcijalni tlak komponenta iznad otopine računa se kao:

$$p_i = x_i p_i^\bullet \gamma_i , \quad (59)$$

a ravnotežni tlak kao:

$$p = x_1 p_1^\bullet \gamma_1 + x_2 p_2^\bullet \gamma_2 . \quad (60)$$

Neidealnost kapljevite faze opisuje se koeficijentom aktivnosti: ako je on veći od jedan, tada će ravnotežni tlak sustava biti veći od idealnog i sustav će pokazivati pozitivno odstupanje od Raoultova zakona. Ekscesna entalpija i entalpija miješanja pozitivne su što je nepovoljno i odmaže miješanju. Zbog toga čestice teže odlasku iz nepovoljne kapljevite faze u parnu fazu što rezultira minimumom vrelišta.

Ako je koeficijent aktivnosti manji od jedan, ravnotežni tlak sustava bit će manji od idealnog i sustav će pokazivati negativno odstupanje od Raoultova zakona. Ekscesna entalpija tada je negativna što je energetski povoljno. Rezultat je toga slučaj s maksimumom vrelišta.

## 2.4. Modeli koeficijenta aktivnosti

Modeli koeficijenta aktivnosti matematičke su funkcije koje opisuju ovisnost termodinamičkih svojstava otopina o temperaturi, tlaku i sastavu. Oni se uvode kako bi se u proračunima eksperimentalni podaci u obliku tablica ili dijagrama zamijenili pogodnijim skupom funkcija. Modeli opisuju koeficijente aktivnosti i s njima izravno povezanu ekscesnu Gibbsovu energiju:

$$g^{\text{ex}} = RT \sum x_i \ln \gamma_i . \quad (61)$$

Ekscesne veličine jednake su razlici termodinamičke veličine idealne i realne otopine:

$$g^{\text{ex}} = g - g^{\text{id}} . \quad (62)$$

Iznos koeficijenta aktivnosti ovisit će o definiciji idealnog vladanja. Prema najčešćoj od definicija, idealna otopina imat će volumen:

$$v^{\text{id}} = \sum x_i v_i , \quad (63)$$

entalpiju:

$$h^{\text{id}} = \sum x_i h_i , \quad (64)$$

i entropiju:

$$s^{\text{id}} = \sum x_i s_i - R \sum x_i \ln x_i . \quad (65)$$

Gibbsova energija idealne otopine bit će:

$$g^{\text{id}} = \sum x_i g_i + RT \sum x_i \ln x_i . \quad (66)$$

a iznos Gibbsove energije realne otopine računat će se prema:

$$g = g^{\text{id}} + g^{\text{ex}} , \quad (67)$$

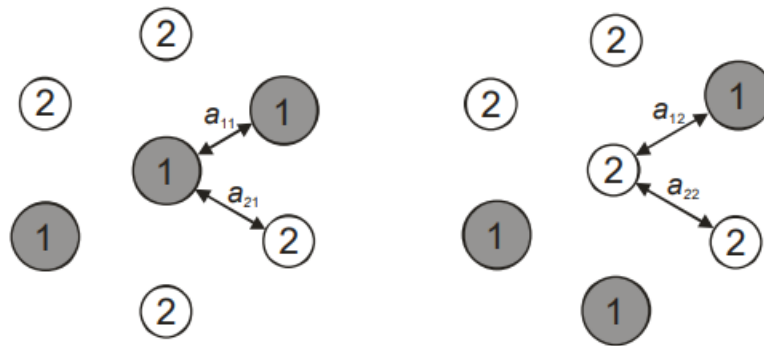
odnosno:

$$g = \sum x_i g_i + RT \sum x_i \ln x_i + RT \sum x_i \gamma_i . \quad (68)$$

Koeficijenti aktivnosti opisuju jedino neidealnost otopine, a za potpuno definiranje Gibbsove energije otopine potrebno je poznavati i iznose Gibbsove energije čistih komponenata koji se određuju eksperimentalno ili nekim drugim korelacijama.

#### 2.4.1. Wilsonov model koeficijenta aktivnosti

Wilsonov model koeficijenta aktivnosti<sup>5</sup> zasnovan je na Scottovoj teoriji dvokomponentnih kapljevitih smjesa<sup>6</sup> prema kojoj se dvokomponentna kapljevita smjesa može opisati staničnim modelom, a takav se model još naziva *two-liquid* ili *two-fluid* model. Na slici 2.6. prikazane su dvije vrste stanica ovisno o čestici koja zauzima njezino središte.



Slika 2.6. Stanični model kapljevine prema Wilsonovu modelu. Lijevo je stanica sa središnjom česticom komponente 1, a desno stanica sa središnjom česticom komponente 2.

Oko središnje čestice raspodjeljuju se čestice iste ili druge vrste. Lokalna koncentracija čestica ovisi o ukupnom sastavu otopine i potencijalnim energijama međudjelovanja čestica iste,  $a_{ii}$ , i druge,  $a_{ij}$ , vrste:

$$\frac{x_{21}}{x_{11}} = \frac{x_2 \exp(-a_{21}/RT)}{x_1 \exp(-a_{11}/RT)}, \quad (69)$$

i:

$$\frac{x_{12}}{x_{22}} = \frac{x_1 \exp(-a_{12}/RT)}{x_2 \exp(-a_{22}/RT)}. \quad (70)$$

Prethodnim se izrazima omogućuje definiranje lokalnih volumnih udjela:

$$\xi_1 = \frac{v_1 x_{11}}{v_1 x_{11} + v_2 x_{21}}, \quad (71)$$



$$\xi_2 = \frac{v_2 x_{22}}{v_1 x_{12} + v_2 x_{22}}, \quad (72)$$

gdje su  $v_i$  molarni volumeni čistih komponenata. Nakon sređivanja, dobije se:

$$\xi_1 = \frac{x_1}{x_1 + \Lambda_{12} x_2}, \quad (73)$$

$$\xi_2 = \frac{x_2}{\Lambda_{21} x_1 + x_2}. \quad (74)$$

$\Lambda_{12}$  i  $\Lambda_{21}$  parametri su Wilsonova modela u koje su ukomponirana geometrijska (molarni volumeni komponenata) i interakcijska (potencijalne energije međudjelovanja) svojstva dvokomponentnog sustava:

$$\Lambda_{12} = \frac{v_2}{v_1} \exp\left(-\frac{a_{21} - a_{11}}{RT}\right), \quad (75)$$

$$\Lambda_{21} = \frac{v_1}{v_2} \exp\left(-\frac{a_{12} - a_{22}}{RT}\right). \quad (76)$$

U parametre Wilsonova modela ulaze entropijske i entalpijske karakteristike miješanja. Razlike interakcijskih energija,  $a_{ij} - a_{jj}$ , označuju se s:

$$\lambda_{12} = a_{21} - a_{11}, \quad (77)$$

$$\lambda_{21} = a_{12} - a_{22}. \quad (78)$$

Može se pisati:

$$\Lambda_{12} = \frac{v_2}{v_1} \exp\left(-\frac{\lambda_{12}}{RT}\right), \quad (79)$$

$$\Lambda_{21} = \frac{v_1}{v_2} \exp\left(-\frac{\lambda_{21}}{RT}\right). \quad (80)$$

Za Wilsonov model vrijedi:

$$a_{12} - a_{21}, \quad (81)$$

što podrazumijeva simetričnost međudjelovanja.

Kako bi se izračunale Gibbsove energije miješanja, Flory-Hugginsov izraz za kombinatornu entropiju:

$$s^C = -R(x_1 \ln \varphi_1 + x_2 \ln \varphi_2), \quad (82)$$

tj. izraz za entropiju miješanja čestica nejednake veličine, prilagođava se u:

$$g^M = -R(x_1 \ln \xi_1 + x_2 \ln \xi_2). \quad (83)$$

Za idealne otopine vrijedi:

$$g^{M,id} = -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2). \quad (84)$$

Kao izraz za ekscesnu Gibbsovu energiju nakon sređivanja i uvrštavanja  $\xi_1$  i  $\xi_2$  dobiva se:

$$\frac{g^{ex}}{RT} = -x \ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) - x_2 \ln(\Lambda_{21}x_1 + x_2). \quad (85)$$

Iz izraza:

$$\ln \gamma_1 = \frac{g^{ex}}{RT} + x_2 \frac{\partial (g^{ex}/RT)_{p,T}}{\partial x_1}, \quad (86)$$

i:

$$\ln \gamma_2 = \frac{g^{ex}}{RT} + x_1 \frac{\partial (g^{ex}/RT)_{p,T}}{\partial x_2}, \quad (87)$$

dobivaju se izrazi za koeficijente aktivnosti u dvokomponentnoj kapljevitaj otopini:

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left( \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right), \quad (88)$$

i:

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) - x_1 \left( \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right). \quad (89)$$

Wilsonov model koristi se pri opisu neidealnosti kapljevitih otopina s različitim svojstvima u ravnoteži para-kapjevina. Model nije upotrebljiv pri predviđanju djelomične mješljivosti komponenata.

#### 2.4.2. Model koeficijenta aktivnosti NRTL

Da bi opisali djelomičnu mješljivost komponenata, Prausnitz i Renon<sup>7</sup> predstavljaju novi model koji će također biti stanični, ali će se intenzitet međudjelovanja čestica opisati Gibbsovom umjesto potencijalnom energijom. Simbol  $a_{ij}$  zamjenjuje se simbolom  $g_{ij}$ .

Ukupna Gibbsova energija jednaka je sumi homogenih i heterogenih međudjelovanja uzimajući u obzir lokalne molarne udjele komponenata. Ekscesna Gibbsova energija razlika je Gibbsove energije realnog i idealnog miješanja. Nakon uvrštavanja i pojednostavljenja, dobije se jednadžba:

$$g^{ex} = x_1 x_{21} (g_{21} - g_{11}) + x_2 x_{12} (g_{12} - g_{22}). \quad (90)$$

Izrazi za omjere lokalnih molarnih udjela glase:

$$\frac{x_{21}}{x_{11}} = \frac{x_2 \exp(-\alpha_{12} g_{21}/RT)}{x_1 \exp(-\alpha_{12} g_{11}/RT)}, \quad (91)$$

$$\frac{x_{12}}{x_{22}} = \frac{x_1 \exp(-\alpha_{12} g_{12}/RT)}{x_2 \exp(-\alpha_{12} g_{22}/RT)}. \quad (92)$$

Simbol  $\alpha_{12}$  označava empirijski entropijski parametar neslučajnosti kapljevine smjese.

Uvrštavanjem u izraz za ekscesnu Gibbsovu energiju dobiva se jednadžba:

$$g^{ex} = x_1 x_2 \left[ \frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_1 G_{12} + x_2} \right], \quad (93)$$

gdje su:

$$\tau_{12} = \frac{g_{12} - g_{22}}{RT}, \quad (94)$$

$$\tau_{21} = \frac{g_{21} - g_{11}}{RT}, \quad (95)$$

$$G_{12} = \exp(-\alpha_{12} \tau_{12}), \quad (96)$$

$$G_{21} = \exp(-\alpha_{12} \tau_{21}). \quad (97)$$

Model NRTL ima tri neovisna parametra, a parametri  $\tau_{12}$  i  $\tau_{21}$  interakcijske su prirode koja se opisuje Gibbsovom energijom. Parametri se sastoje od entalpijske i entropijske komponente i mogu se pisati u  $A_{ij}$ -obliku:

$$A_{12} = \frac{g_{12} - g_{22}}{R}, \quad (98)$$

$$A_{21} = \frac{g_{21} - g_{11}}{R}. \quad (99)$$

Parametar  $\alpha_{12}$  parametar je neslučajnosti i njegov se fizikalni smisao može opisati kao recipročna vrijednost koordinacijskog broja rešetke (broja direktnih susjeda čestice u rešetki kapljevine) prema Guggenheimu<sup>8</sup>, tj.  $\alpha_{12} = 1/z$ . Od njega dolazi naziv modela: *Non-Random Two-Liquid*.

Nakon što se jednačba za ekscesnu Gibbsovu energiju diferencira, dobivaju se izrazi za koeficijente aktivnosti:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[ \tau_{21} \left( \frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_1 G_{12} + x_2)^2} \right], \quad (100)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[ \tau_{12} \left( \frac{G_{12}}{x_1 G_{12} + x_2} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right]. \quad (101)$$

Model NRTL primjenjuje se u potpuno i djelomično mješljivim kapljevitim smjesama i u mješljivim sustavima s polarnim i nepolarnim komponentama.

### 2.4.3. Model koeficijenta aktivnosti UNIQUAC

Model UNIQUAC razvili su Abrams i Prausnitz<sup>9</sup> na temelju Guggenheimove kvazi-kemijske teorije otopina<sup>8</sup> po kojoj je model i dobio ime: *UNIversal QUAsi-Chemical theory*.

Model se bazira na načelu rastavljanja doprinosa; ekscesna Gibbsova energija i logaritmi koeficijenta aktivnosti suma su kombinatornog (C) i rezidualnog (R) doprinosa:

$$g^{\text{ex}} = g^{\text{C}} + g^{\text{R}}, \quad (102)$$

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{\text{C}} + \ln \gamma_i^{\text{R}}, \quad (103)$$

$$\gamma_i = \gamma_i^{\text{C}} \gamma_i^{\text{R}}. \quad (104)$$

Kombinatorni doprinos entropijske je prirode:

$$g^{\text{ex,C}} = s^{\text{ex,C}}, \quad (105)$$

i računa se prema:

$$\frac{g^{\text{ex,C}}}{RT} = \sum_{i=1}^{nk} x_i \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_{i=1}^{nk} q_i x_i \ln \frac{\Theta_i}{\Phi_i}. \quad (106)$$

Prva je suma Flory-Hugginsov član koji opisuje miješanje čestica različite veličine, tj. volumena, a  $x_i$  i  $\Phi_i$  su molarni i volumni udio komponente  $i$ . Druga suma u obzir uzima utjecaj razlika u obliku čestica na kombinatornu ekscesnu entropiju. Simbol  $z$  označava koordinacijski broj rešetke, a  $\Theta_i$  je površinski udio komponente  $i$ . Omjer površinskog i volumnog udjela govori o obliku čestice, a udjeli se računaju iz površinskih i volumnih parametara komponenata,  $q$  i  $r$ , na sljedeći način:

$$\Theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_{j=1}^{nk} x_j q_j}, \quad (107)$$

$$\Phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_{j=1}^{nk} x_j r_j}. \quad (108)$$

Njihov je omjer:

$$\frac{\Theta_i}{\Phi_i} = \frac{q_i \sum_{j=1}^{nk} x_j r_j}{r_i \sum_{j=1}^{nk} x_j q_j}. \quad (109)$$

Nakon diferenciranja jednadžbe za kombinatornu ekscesnu Gibbsovu energiju, dobiva se izraz za kombinatorni doprinos koeficijentu aktivnosti:

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\Theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_{j=1}^{nk} x_j l_j. \quad (110)$$

$l$  je pomoćna varijabla i računa se izrazom:

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1). \quad (111)$$

Rezidualni doprinos opisuje neidealnost otopine koja nije rezultat razlike u veličini i obliku čestica komponenata u smjesi, već je posljedica međudjelovanja čestica. Karakteristična je

veličina Gibbsova interakcijska energija u koju su uključeni svi entalpijski efekti miješanja i nekombinatorna entropija miješanja.

Jednadžba za rezidualnu ekscesnu Gibbsovu energiju je:

$$\frac{g^{\text{ex,R}}}{RT} = -q_1 x_1 \ln(\Theta_1 - \Theta_2 \tau_{21}) - q_2 x_2 \ln(\Theta_2 - \Theta_1 \tau_{12}). \quad (112)$$

Rezidualni doprinos koeficijentu aktivnosti u općem obliku računa se prema:

$$\ln \gamma_i^{\text{R}} = q_i \left( 1 - \ln \sum_{j=1}^{nk} \Theta_j \tau_{ji} - \sum_{j=1}^{nk} \frac{\Theta_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^{nk} \Theta_k \tau_{kj}} \right). \quad (113)$$

Fizički smisao  $\tau_{ij}$  razlika je interakcijskih energija heterogenog i homogenog međudjelovanja:

$$\tau_{ij} = \exp\left(-\frac{u_{ij} - u_{jj}}{RT}\right). \quad (114)$$

Model UNIQUAC može se primijeniti za mješljive i djelomično mješljive kapljevine te polarne i nepolarne smjese. Neke od prednosti nad modelom NRTL su bolje prikazivanje smjesa molekula različitih veličina i lakše prenošenje parametara iz dvokomponentnog u višekomponentne sustave.

## 2.5. Test konzistentnosti

Kako bi se provjerilo jesu li eksperimentalni podaci u skladu s osnovnim termodinamičkim zakonitostima, provodi se test konzistentnosti. Ako u mjerenju postoji sistematska pogreška ili nije došlo do postizanja fazne ravnoteže, test neće biti zadovoljen.

Testovi konzistentnosti izvode se iz poopćene Gibbs-Duhemove jednadžbe za Gibbsovu energiju:

$$Vdp - SdT - \sum_{i=1}^{nk} n_i d\mu_i = 0, \quad (115)$$

ili:

$$vdp - sdT - \sum_{i=1}^{nk} x_i d\mu_i = 0, \quad (116)$$

ukoliko se izraz (115) dijeli s ukupnom množinom tvari.

Testovi se mogu izvesti i iz poopćene Gibbs-Duhemove jednadžbe za ekscesnu Gibbsovu energiju:

$$\frac{h^{\text{ex}}}{RT^2} dT - \frac{v^{\text{ex}}}{RT} dp + \sum_{i=1}^{nk} x_i d \ln \gamma_i = 0. \quad (117)$$

### 2.5.1. Van Nesso test konzistentnosti

Van Nesso test konzistentnosti<sup>10</sup> moguće je primijeniti ukoliko je odabran odgovarajući model koeficijenta aktivnosti, a test se može koristiti za izobarne i izotermne podatke. Parametri modela moraju se moći prikazati kao funkcije temperature (Wilson, NRTL, UNIQUAC...). U Van Nesso testu kao funkcija cilja uzima se suma kvadrata odstupanja eksperimentalnih i izračunatih ekscesnih Gibbsovih energija sustava:

$$\begin{aligned} OF &= \sum_{j=1}^{nd} \delta r_j^2 = \sum_{j=1}^{nd} \left[ \left( \frac{g^{\text{ex}}}{RT} \right)_{\text{exp}} - \left( \frac{g^{\text{ex}}}{RT} \right)_{\text{mod}} \right]_j^2 = \\ &= \sum_{j=1}^{nd} \left[ \left( \frac{x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2}{RT} \right)_{\text{exp}} - \left( \frac{x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2}{RT} \right)_{\text{mod}} \right]_j^2, \end{aligned} \quad (118)$$

gdje se odstupanje označava s  $\delta r$ , a brojnost eksperimentalnih točaka s  $nd$ .

Za termodinamički konzistentna mjerenja dokazuje se da se odstupanja:

$$\delta \gamma = \left( \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right)_{\text{exp}} - \left( \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right)_{\text{mod}}, \quad (119)$$

moraju slučajno rasipati oko nule. U grafičkom dijelu testa prikazuje se ovisnost  $\delta \gamma$  o  $x_1$  i utvrđuje se postoji li trend neslučajne raspodjele odstupanja koja bi upućivala na nekonzistentnost.

Optimiranje se može provesti i uz sljedeću funkciju cilja:

$$OF = \sum_{j=1}^{nd} \delta\gamma_j^2 = \sum_{j=1}^{nd} \left[ \left( \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right)_{\text{exp}} - \left( \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right)_{\text{mod}} \right]_j^2, \quad (120)$$

gdje se dobiveni parametri modela i pojedina odstupanja razlikuju od parametara i odstupanja u prvom dijelu testa zbog drugačije funkcije cilja. Nekonzistentnost se grafički određuje na isti način.

Drugi korijen srednjeg kvadratnog odstupanja podijeljen s brojem eksperimentalnih podataka, tzv. RMS-vrijednost (engl. *root-mean-square*):

$$RMS(\delta\gamma) = \sqrt{\frac{\sum_j^{nd} \delta\gamma_j^2}{nd}}, \quad (121)$$

mjera je kojom se termodinamički podaci razvrstavaju u deset razreda termodinamičke konzistentnosti, prema tablici 2.1.

Tablica 2.1. Razredi termodinamičke konzistentnosti po Van Nessu<sup>10</sup> od najkonzistentnijih do najmanje konzistentnih podataka.

Oznaka	RMS( $\delta\gamma$ )	Oznaka	RMS( $\delta\gamma$ )
1	0,000<RMS<0,025	6	0,125<RMS<0,150
2	0,025<RMS<0,050	7	0,150<RMS<0,175
3	0,050<RMS<0,075	8	0,175<RMS<0,200
4	0,075<RMS<0,100	9	0,200<RMS<0,225
5	0,100<RMS<0,125	10	0,255<RMS

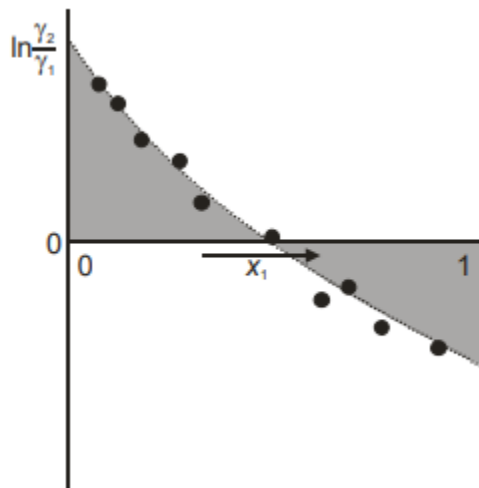


### 2.5.2. Heringtonov test konzistentnosti

Osnovna jednačba Heringtonova ili integralnoga testa konzistentnosti sljedeći je izraz:

$$\int_{x_1=0}^{x_1=1} \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 = 0, \quad (122)$$

a test je prikazan na slici 2.7.:



Slika 2.7. Integralni test konzistentnosti.

Za provedbu testa potrebno je prirediti dijagram ovisnosti  $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$  o  $x_1$ . Eksperimentalne točke moguće je aproksimirati prikladnom funkcijom koja se numerički integrira. Ako test zadovoljava, integral funkcije trebao bi biti što bliže nuli, odnosno pozitivni dio površine iznad apscise trebao bi biti približno jednak negativnom dijelu površine ispod apscise.

Testira se omjer koeficijenata aktivnosti, a uz zanemarivanje Poyntingova faktora i pretpostavku idealnosti parne faze, taj izraz glasi:

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{y_1 x_2 p_2^\bullet}{y_2 x_1 p_1^\bullet}. \quad (123)$$

Nedostatak integralnog testa konzistentnosti jest taj što isključuje tlak kao eksperimentalnu varijablu, a on je u izotermnim uvjetima ključni podatak određen s najvećom pouzdanošću. Pri mjerenju u izobarnim uvjetima tlak nema takvu ulogu pa se kao jednačba može primijeniti omjer koeficijenata aktivnosti. Izraz za integralni test konzistentnosti pri izobarnim uvjetima glasi:

$$\int_{x_1=0}^{x_1=1} \ln \frac{\gamma_2}{\gamma_1} dx_1 + \int_{T(x_1=0)}^{T(x_1=1)} \frac{h^{ex}}{RT^2} dT = 0, \quad (124)$$

Iz jednadžbe se vidi da nije dobro zanemariti ekscesnu entalpiju što predstavlja još jedan problem prilikom izvođenja testa jer njezine vrijednosti pri svim temperaturama i sastavima nisu uvijek dostupne.

## 2.6. Proračuni ravnoteže para-kapljevina

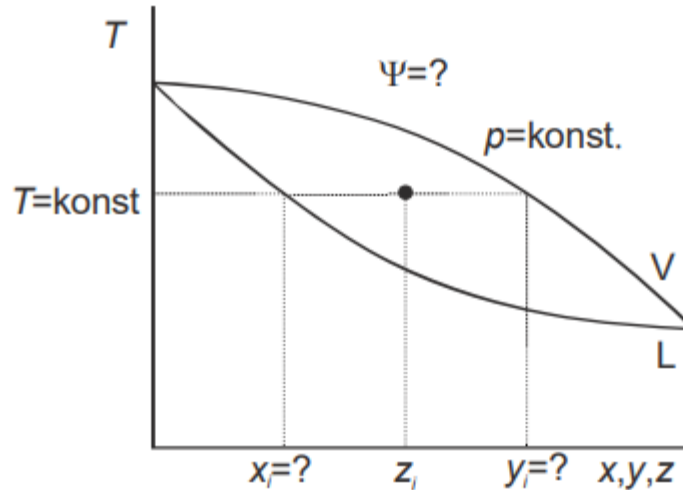
Proračuni fazne ravnoteže para-kapljevina neizostavan su dio osmišljavanja, projektiranja i vođenja osnovnih separacijskih procesa. Mogu se razvrstati u tri osnovne skupine:

1. proračuni vrelišta
2. proračuni kapljišta
3. proračuni jednokratnog isparavanja.

Osnova svih proračuna rješavanje je sustava nelinearnih bilančnih i ravnotežnih jednadžbi. U ovom će se odjeljku nešto više reći o proračunu jednokratnog isparavanja uz stalan tlak i temperaturu.

### 2.6.1. Proračun jednokratnog isparavanja uz stalan tlak i temperaturu

Kolokvijalni naziv proračuna jest „izotermni *flash*“, a za njegovu provedbu nije bitno agregatno stanje smjese, već njezin ukupni sastav. Problem je shematski prikazan na slici 2.8.



Slika 2.8. Shematski prikaz problema proračuna jednokratnog isparavanja u izobarno-izotermnim uvjetima. Crna je točka ukupni sastav smjese,  $z_i$ , pri poznatom tlaku,  $p$ , i temperaturi,  $T$ . Točka se nalazi u dvofaznom području i po veznoj liniji se razdvaja na paru sastava  $y_i$  i kapljevinu sastava  $x_i$  u ravnoteži. Ukupni molarni udio pare u sustavu nakon razdvajanja je  $\Psi$ , a kapljevine  $1-\Psi$ .

Problem se formulira kao:

$$p, T, z_i \rightarrow x_i, y_i, \Psi \quad (125)$$

Ukupan broj nepoznanica je  $2nk+1$ ; nepoznanice su  $nk$  molarnih udjela u parnoj fazi,  $y_i$ ,  $nk$  molarnih udjela u kapljevitom fazi,  $x_i$ , i udio parne faze u sustavu,  $\Psi$ . Potrebno je postaviti  $nk$  ravnotežnih jednadžbi:

$$K_i(p, T, x_i, y_i) = \frac{y_i}{x_i}, \quad (126)$$

i  $nk$  bilančnih jednadžbi za sve komponente:

$$n_i^F = n_i^L + n_i^V, \quad (127)$$

odnosno:

$$z_i n^F = x_i n^L + y_i n^V. \quad (128)$$

Dijeljenjem s ukupnom množinom tvari dobiva se:

$$z_i = (1 - \Psi)x_i + \Psi y_i. \quad (129)$$

Bilančni uvjeti za paru i kapljevitom fazu su:

$$\sum_{i=1}^{nk} y_i = 1, \quad (130)$$

$$\sum_{i=1}^{nk} x_i = 1, \quad (131)$$

ili kombinirani Rachford-Riceov bilančni uvjet<sup>11</sup>:

$$\sum_{i=1}^{nk} y_i - \sum_{i=1}^{nk} x_i = 0. \quad (132)$$

Bilančne jednadžbe za komponente mogu se kombinirati s ravnotežnima. Nakon sređivanja dolazi se do konačnih jednadžbi:

$$f(\Psi) = -1 + \sum_{i=1}^{nk} \frac{z_i}{1 + \Psi(K_i - 1)} = 0, \quad (133)$$

odnosno:

$$f(\Psi) = \sum_{i=1}^{nk} \frac{z_i(K_i - 1)}{1 + \Psi(K_i - 1)} = 0. \quad (134)$$

Iz napisanih se jednadžbi može odrediti ravnotežni udio parne faze u sustavu, a rješavati ih treba iterativnim postupcima zbog njihove nelinearnosti.

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom se dijelu određivala ravnoteža para-kapljevina u sustavu cikloheksan (1) – izopropanol (2) u cijelom području sastava (0 – 100 %). Bilo je potrebno odrediti sastave ravnotežnih stanja parne i kapljevite faze te ravnotežnu temperaturu pri stalnom atmosferskom tlaku.

#### 3.1. Kemikalije

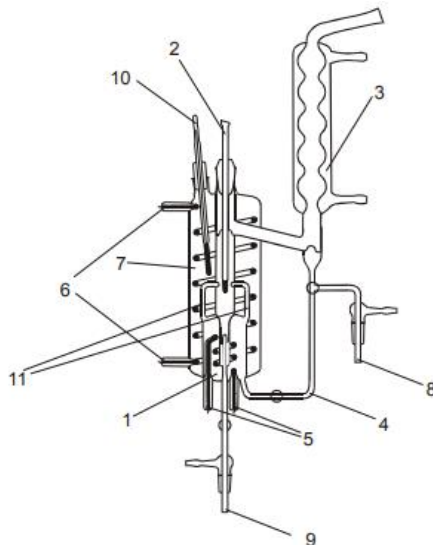
Korištene kemikalije navedene su u tablici 3.1.

Tablica 3.1. Korištene kemikalije

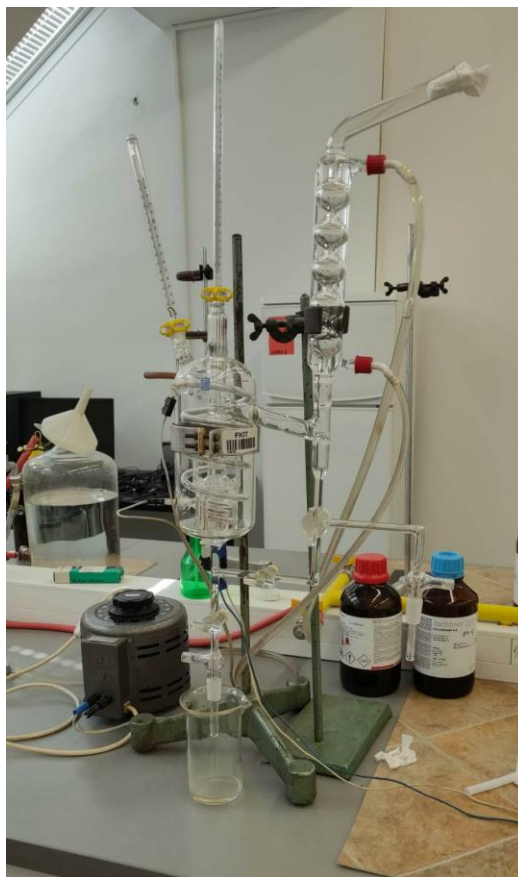
komponenta	proizvođač	čistoća	gustoća (kg L <sup>-1</sup> )	molarna masa (g mol <sup>-1</sup> )	CAS
cikloheksan	Lach:ner	p.a.	779	84,16	110-82-7
izopropanol	Riedel de-Haën	p.a.	785	60,11	67-63-0

#### 3.2. Određivanje ravnotežnih parametara

Kao što je već spomenuto, parametri koji se određuju su ravnotežni sastavi parne i kapljevite faze te ravnotežna temperatura pri stalnom atmosferskom tlaku koji se očitava na živinom barometru. Ravnoteža para-kapljevina ispituje se na uređaju prema Hunsmanu koji je prikazan na slikama 3.1. i 3.2.



Slika 3.1. Uređaj prema Hunsmannu. 1 – posuda za vrenje, 2 – unutrašnji termometar, 3 – povratno hladilo, 4 – cijev za povrat kondenzata, 5 – unutrašnji grijač, 6 – vanjski grijač, 7 – plašt, 8 – otvor za uzorkovanje kondenzata pare, 9 – otvor za uzorkovanje kapljevite faze, 10 – vanjski termometar, 11 – kapilare za usmjeravanje parne faze.



Slika 3.2. Fotografija uređaja prema Hunsmannu

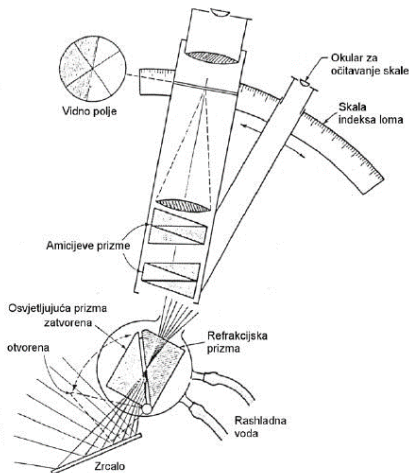
Kemikalije se ulijevaju kroz otvor povratnog hladila. Eksperiment započinje čistom komponentom (cikloheksanom), a zatim se u malim količinama dodaje druga komponenta (izopropanol) sve dok se ne popuni cijelo područje sastava (0 – 100 %).

Posuda za vrenje puni se do razine početka kapilara, a zatim se pali unutarnji grijač koji zagrijava kapljevinu u posudi. Nakon postizanja temperature vrenja dolazi do isparavanja kapljevine pri čemu nastala para vrije kroz kapilare do lukovice unutarnjeg termometra. On se vlaži kapljevnom koja je također prošla kroz kapilare te istovremeno mjeri temperaturu parne i kapljevite faze. Kapljevina se s lukovice vraća nazad u posudu za vrenje, a para odlazi prema povratnome hladilu gdje se kondenzira. Kondenzirana para također se vraća u posudu za vrenje. Nakon što se temperatura na unutarnjem termometru ustalila, pali se vanjski grijač koji zagrijava prostor unutar plašta i oko posude za vrenje. Njegova je uloga očuvanje topline unutar sustava. Nakon što se temperature na vanjskom i unutarnjem termometru izjednače, zagrijavanje se prekida. Tada se smatra da je sustav u termodinamičkoj ravnoteži.

Uzimaju se dvije staklene kivete; u jednu se ispušta uzorak kapljevite, a u drugu parne faze u obliku kondenzata. Kivete se zatvaraju staklenim čepom kako bi se izbjeglo hlapljenje uzorka. Dalje slijedi refraktometrijsko određivanje sastava uzoraka parne i kapljevite faze, a na Hunsmanovu uređaju postupak se ponavlja s novom dodanom količinom izopropanola.

### 3.3. Refraktometrijsko određivanje sastava

Kako bi se mogli odrediti sastavi parne i kapljevite faze, prvo je potrebno pripremiti baždarni dijagram. Pripremi se devet dvokomponentnih otopina poznatoga sastava s različitim udjelima cikloheksana i izopropanola te još dvije otopine s čistim komponentama. Za svaki se uzorak mjeri indeks loma na Abbeovu refraktometru marke Kern ORT 1RS, preciznosti  $\pm 0,0002$ . Uređaj je shematski prikazan na slici 3.3.



Slika 3.3. Shematski prikaz Abbeova refraktometra

Prizma refraktometra termostatira se na temperaturu od 25 °C. Voda iz termostata cirkulira kroz prizmu pomoću električne pumpe, a termostatiranje se provodi jer je indeks loma funkcija temperature. Prizma refraktometra obriše se vatom natopljenom acetonom, a zatim se na nju kapaljkom jednoliko nanese tanki sloj uzorka pripremljene otopine. Potrebno je brzo zatvoriti površinu prizme poklopcem kako ne bi došlo do hlapljenja uzorka i mijenjanja sastava. Lijevim vijkom pomiče se granica loma i postavlja u središte dviju dijagonala, a desnim se vijkom u vidnom polju izoštrava slika. Na donjoj ljestvici očita se indeks loma s točnošću od tri decimalne, a četvrta se procjenjuje. Za svaki se uzorak provode tri mjerenja na temelju kojih se izračunava srednja vrijednost indeksa loma.

Grafički se prikazuje ovisnost izmjerenih vrijednosti indeksa loma o množinskom udjelu cikloheksana, a obrnutim prikazom dobiva se jednadžba iz koje je moguće izravno izračunati nepoznate sastave parne i kapljevite faze uzoraka skupljenih s Hunsmanovim uređajem što je ujedno i svrha baždarnog dijagrama. Oblik baždarnog dijagrama nije unaprijed poznat, već ovisi o sustavu. Po potrebi, odabire se oblik funkcije koji najbolje odgovara grafičkom prikazu točaka. Najčešće se primjenjuje polinom. Za potrebe ovog eksperimenta dovoljan je bio polinom drugog stupnja – pravac, pa je za izračunavanje nepoznatih sastava korištena jednadžba pravca.

Indeksi loma nepoznatih sastava za uzorke parne i kapljevite faze određuju se na jednaki način kao i indeksi loma pripremljenih otopina; također se uzima srednja vrijednost tri mjerenja.



## 4. REZULTATI

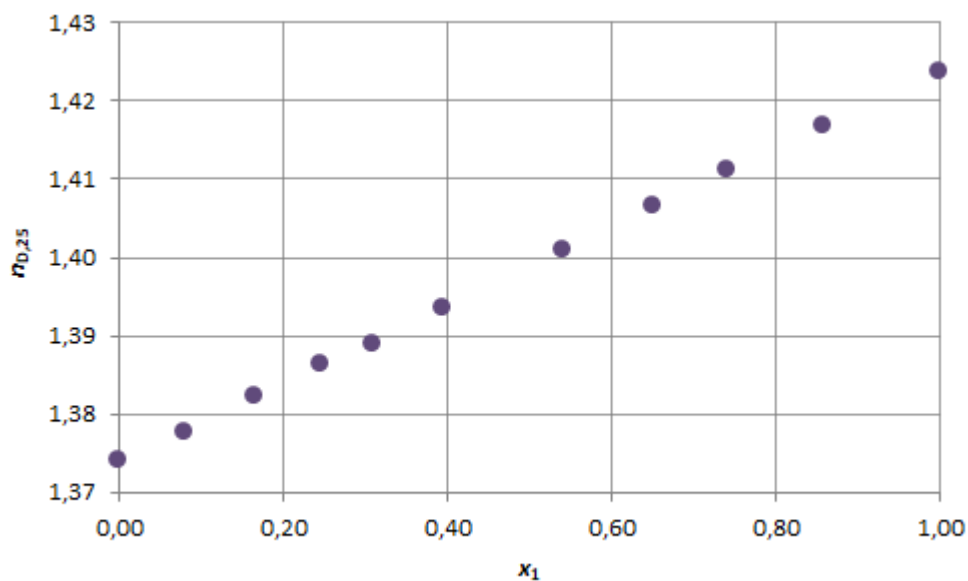
### 4.1. Priprema baždarnog dijagrama

U tablici 4.1. prikazani su parovi vrijednosti množinskog udjela cikloheksana i srednje vrijednosti indeksa loma za pripremljene otopine u sustavu cikloheksan (1) – izopropanol (2).

Tablica 4.1. Prikaz parova vrijednosti množinskog udjela cikloheksana i indeksa loma

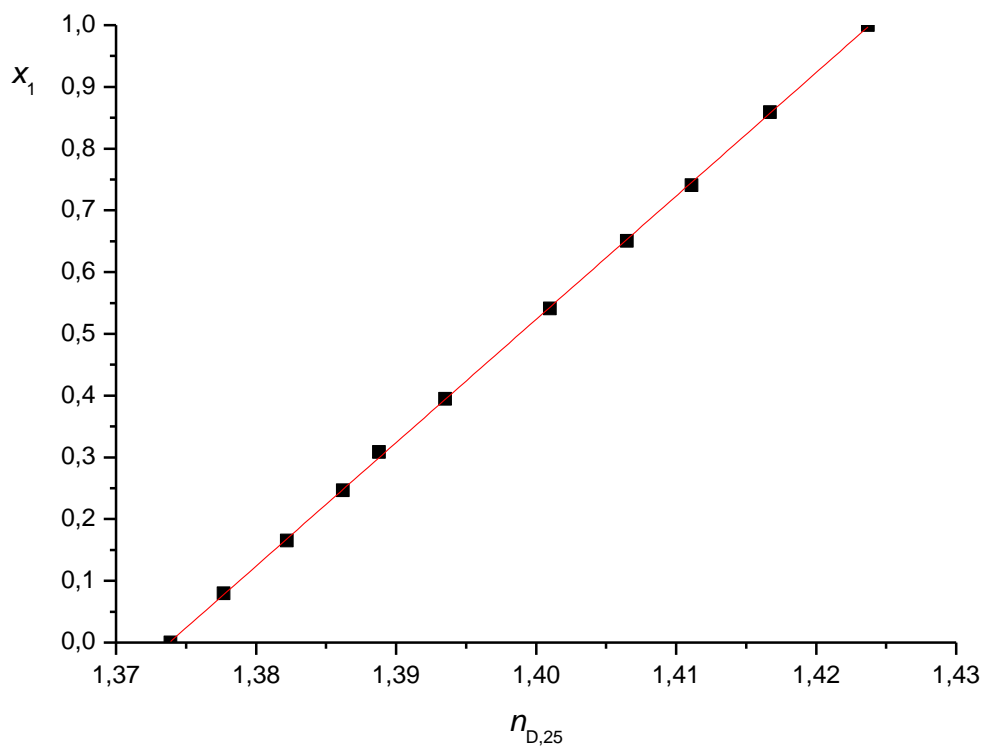
$n_{D,25}$	$x_1$	$n_{D,25}$	$x_1$
1,3739	0,0000	1,4010	0,5410
1,3777	0,0797	1,4065	0,6504
1,3822	0,1649	1,4111	0,7406
1,3862	0,2462	1,4167	0,8589
1,3888	0,3085	1,4237	1,0000
1,3935	0,3949		

Ovisnost izmjerenih vrijednosti indeksa loma o množinskom udjelu cikloheksana grafički je prikazana na slici 4.1.



Slika 4.1. Ovisnost izmjerenih vrijednosti indeksa loma o množinskom udjelu cikloheksana

Ako se osi zamijene tako da je množinski udio funkcija indeksa loma, dobiva se dijagram prikazan na slici 4.2. Slika uključuje i opis baždarnoga dijagrama jednadžbom pravca.



Slika 4.2. Baždarni dijagram za sustav cikloheksan (1) – izopropanol (2). Jednadžba pravca glasi:  
 $x_1 = (19,99 \pm 0,08)n_{D,25} - (27,45 \pm 0,11)$  uz koeficijent determinacije  $R^2 = 0,9999$ .

#### 4.2. Parametri fazne ravnoteže para-kapljevina

U tablici 4.2. prikazani su eksperimentalno određeni parametri fazne ravnoteže para-kapljevina u sustavu cikloheksan (1) – izopropanol (2).

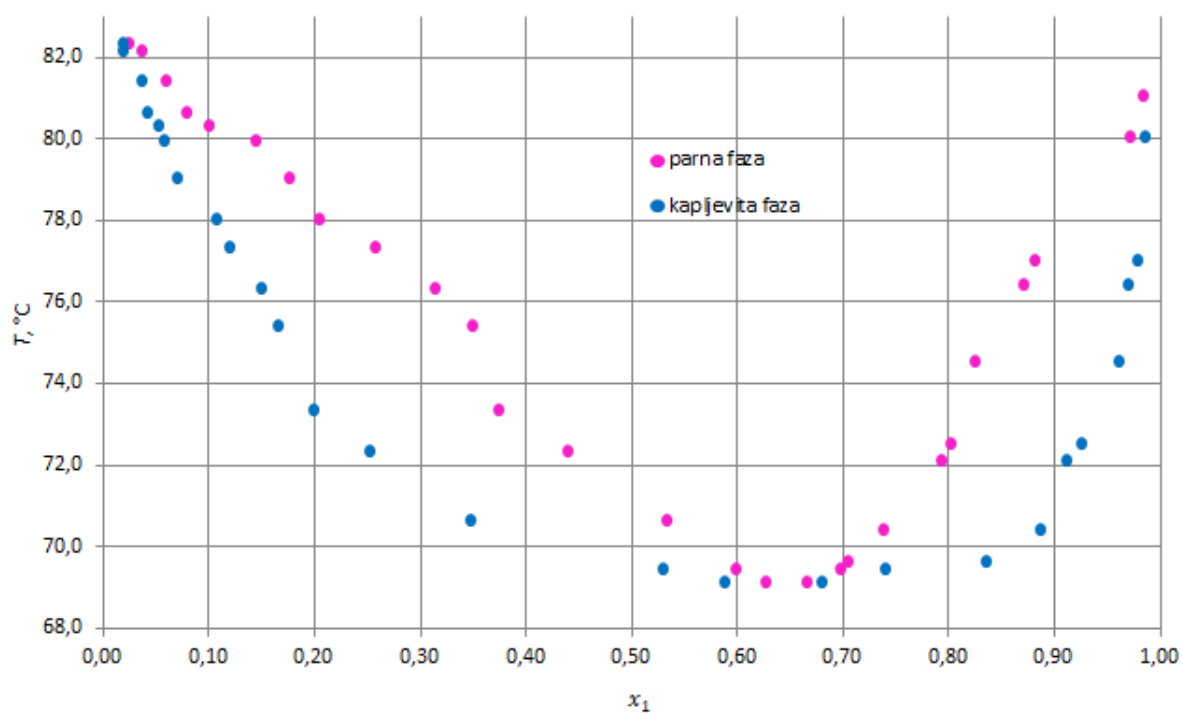
Tablica 4.2. Eksperimentalni parametri fazne ravnoteže para-kapljevina u sustavu cikloheksan (1) – izopropanol (2).

$p$ , bar	$T$ , °C	$n_{D,25}$ (L)	$n_{D,25}$ (V)	$x_1$	$y_1$
1,006	81,0	1,4234	1,4225	1,004	0,986
1,006	72,3	1,3859	1,3953	0,254	0,442
1,006	73,3	1,3833	1,3920	0,202	0,376
1,003	77,3	1,3793	1,3862	0,122	0,260
1,003	80,3	1,3759	1,3783	0,054	0,102
1,003	80,6	1,3754	1,3773	0,044	0,082
1,003	81,4	1,3751	1,3763	0,038	0,062
1,010	82,1	1,3743	1,3751	0,022	0,038
1,010	82,3	1,3743	1,3745	0,022	0,026
1,010	75,4	1,3816	1,3908	0,168	0,352
1,010	76,3	1,3808	1,3890	0,152	0,316
1,000	78,0	1,3787	1,3835	0,110	0,206
1,000	79,0	1,3768	1,3821	0,072	0,178
1,000	79,9	1,3762	1,3805	0,060	0,146
0,998	70,6	1,3907	1,4000	0,350	0,536
0,998	69,4	1,3998	1,4033	0,532	0,602
0,998	69,1	1,4027	1,4047	0,590	0,630
0,998	69,1	1,4073	1,4066	0,682	0,668
0,998	69,4	1,4103	1,4082	0,742	0,700
0,998	70,4	1,4177	1,4102	0,890	0,740
0,998	74,5	1,4214	1,4146	0,964	0,828
1,000	76,4	1,4218	1,4169	0,972	0,874
1,000	77,0	1,4223	1,4174	0,982	0,884
1,000	80,0	1,4226	1,4219	0,988	0,974
1,000	69,6	1,4151	1,4086	0,838	0,708

Tablica 4.2. (nastavak) Eksperimentalni parametri fazne ravnoteže para-kapljevina u sustavu cikloheksan (1) – izopropanol (2).

$p$ , bar	$T$ , °C	$n_{D,25}$ (L)	$n_{D,25}$ (V)	$x_1$	$y_1$
0,998	72,1	1,4189	1,4130	0,914	0,796
0,998	72,5	1,4196	1,4134	0,928	0,804

Eksperimentalno određen dijagram vrenja za sustav cikloheksan (1) – izopropanol (2) prikazan je na slici 4.3.



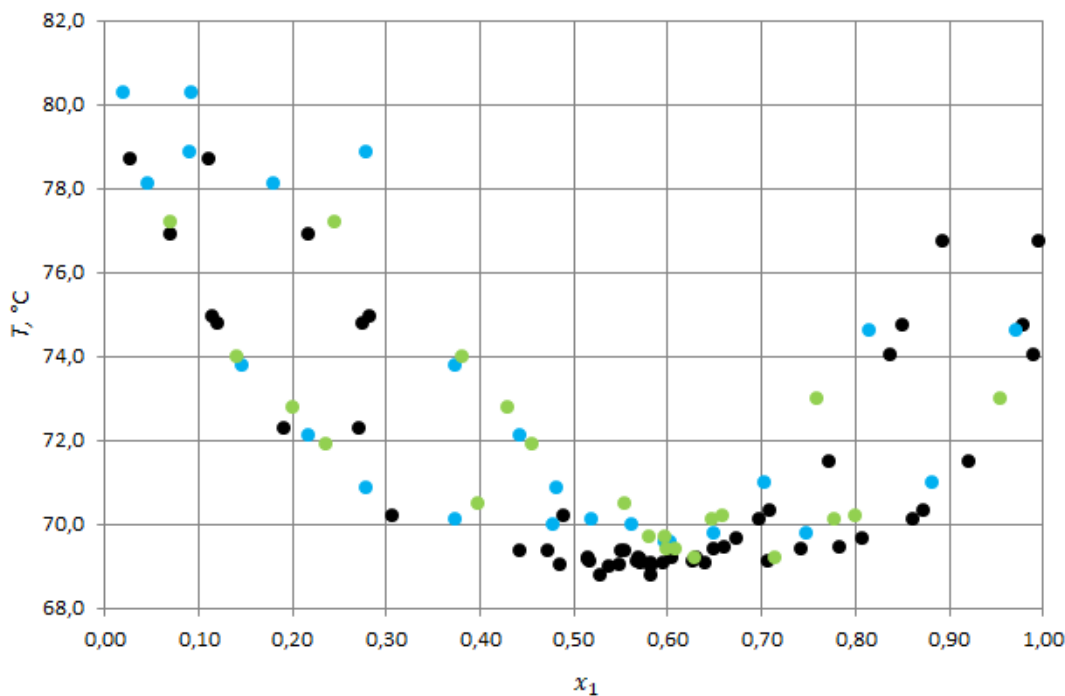
Slika 4.3. Eksperimentalno određen dijagram vrenja za sustav cikloheksan (1) – izopropanol (2).

## 5. PRORAČUN I RASPRAVA

Cijeli je proračun proveden u programskom paketu Wolfram Mathematica.

### 5.1. Prikaz literaturnih podataka

Na slici 5.1. grafički su uspoređeni literaturni podaci različitih autora određeni pri atmosferskom tlaku.

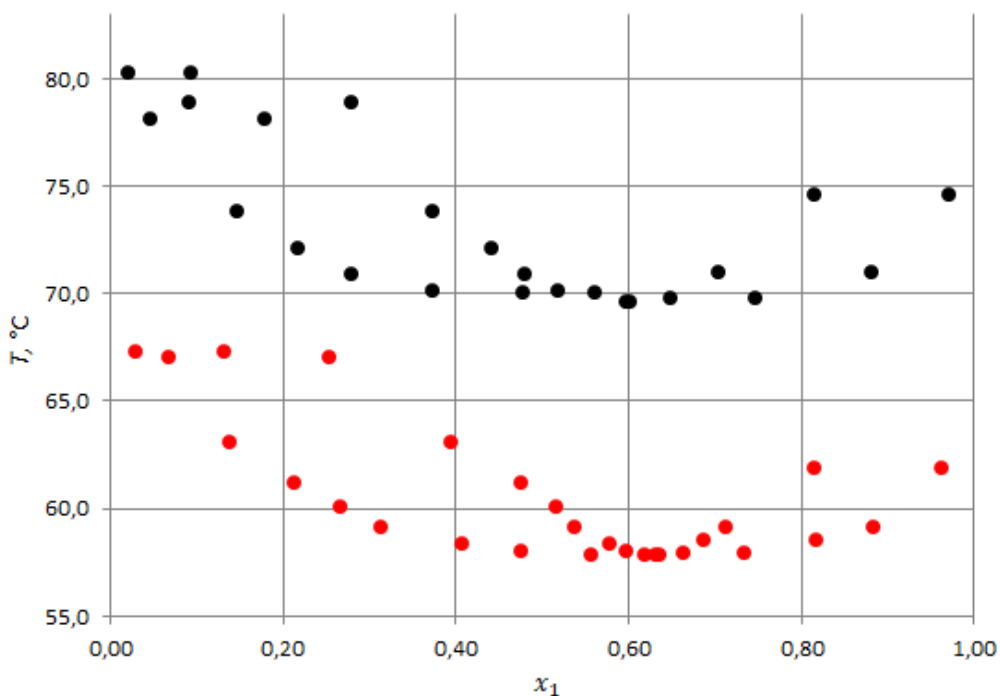


Slika 5.1. Fazni dijagram za sustav cikloheksan (1) – izopropanol (2) pri atmosferskom tlaku. Crne točke prikazuju podatke prema Yuanu<sup>12</sup>, plave prema Nagati<sup>13</sup>, a zelene prema Verhoeyeu<sup>14</sup>.

Vidljivo je da postoje određena odstupanja između literaturnih podataka. Udio cikloheksana u parnoj fazi s lijeve strane azeotropne točke nešto je veći kod podataka prema Nagati<sup>13</sup> i Verhoeyeu<sup>14</sup> u odnosu na podatke Yuana<sup>12</sup>. U kapljevitj fazi udio cikloheksana podjednak je za sva tri skupa podataka pri malim udjelima cikloheksana, a s povećanjem njegova udjela, tj. približavanjem azeotropnoj točki također postaje veći za podatke prema Nagati<sup>13</sup> i Verhoeyeu<sup>14</sup>. S desne strane azeotropne točke, udio cikloheksana u parnoj i kapljevitj fazi veći je kod podataka prema Yuanu<sup>12</sup> nego kod podataka prema Nagati<sup>13</sup> i Verhoeyeu<sup>14</sup>. Općenito dakle,

podaci Nagate<sup>13</sup> i Verhoevea<sup>14</sup> međusobno su slični i znatnije odstupaju od podataka prema Yuanu<sup>12</sup>.

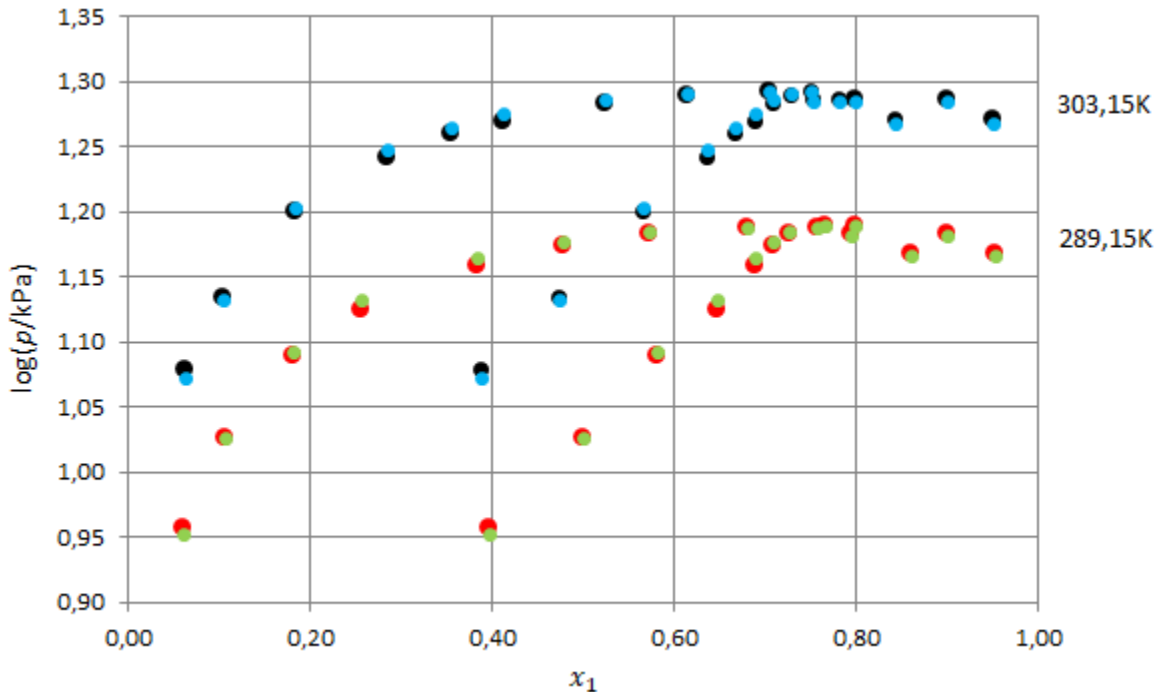
Na slici 5.2. prikazana je usporedba literaturnih podataka pri atmosferskom i sniženom tlaku. Iz prikaza je vidljivo da sniženjem tlaka dolazi i do sniženja vrelišta. Vrelišta su niža u cijelom području sastava, a azeotropna točka nalazi se između 57 °C i 58 °C, za razliku od podataka mjerenih pri atmosferskom tlaku gdje se nalazi između 69 °C i 70 °C.



Slika 5.2. Fazni dijagram za sustav cikloheksan (1) – izopropanol (2) pri atmosferskom i sniženom tlaku. Crne točke označavaju literaturne podatke prema Nagati<sup>13</sup> pri atmosferskom, a crvene prema Nagati<sup>15</sup> pri sniženom tlaku koji iznosi 66661 Pa.

Na slici 5.3. prikazani su izotermni literaturni podaci prema Gaou<sup>16</sup>. Pregledom literaturne reference ustanovljeno je da autori uopće nisu mjerili tlak, već su ga izračunavali iz modela NRTL i Wilson na temelju izmjerenih sastava parne i kapljevite faze, uz literaturne vrijednosti parametara. Nije stoga čudno da rasipanja podataka nema, a podaci izračunati dvama modelima međusobno se dobro slažu. To s druge strane znači da za istraženi sustav zapravo nema suvislih izotermnih eksperimentalnih podataka. Uz pretpostavku da se mjerenja odvijaju pri različitim temperaturama, parametre ravnoteže načelno je bolje računati iz izotermnih podataka u odnosu

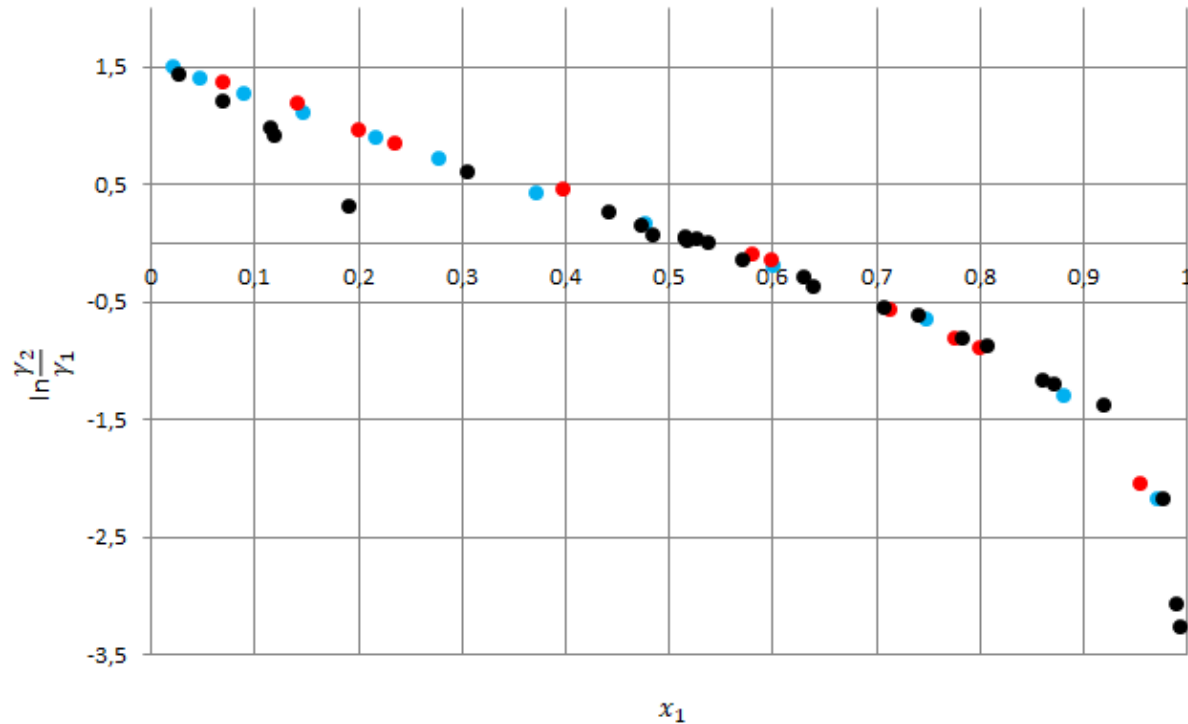
na izobarne. Međutim, budući da izotermnih nema u dostupnoj literaturi, u daljnjem se proračunu koriste izobarni literaturni podaci.



Slika 5.3. Fazni dijagram za sustav cikloheksan (1) – izopropanol (2) pri konstantnim temperaturama. Gao<sup>16</sup> računa tlak prema modelima Wilson i NRTL; crvene točke prikazuju podatke izračunate modelom NRTL pri temperaturi od 289,15 K, a zelene su točke podaci izračunati Wilsonovim modelom pri istoj temperaturi. Pri temperaturi od 303,15 K crne točke predstavljaju podatke izračunate modelom NRTL, a plave točke podatke izračunate modelom Wilsonovim modelom.

## 5.2. Heringtonov test konzistentnosti izobarnih literaturnih podataka

Heringtonov test konzistentnosti prikazan je na slici 5.4. Kako bi se test zadovoljio, pozitivni dio površine iznad apscise trebao bi biti približno jednak negativnom dijelu površine ispod apscise. Vidljivo je da je to slučaj za sva tri skupa literaturnih podataka pa se može reći da su svi podaci konzistentni prema Heringtonovu testu konzistentnosti, iako nekoliko točaka iz Yuanova<sup>12</sup> skupa podataka znatnije odstupa od trenda.



Slika 5.4. Heringtonov test konzistentnosti u sustavu cikloheksan (1) – izopropanol (2) pri konstantnom tlaku. Crnom bojom označeni su podaci prema Yuanu<sup>12</sup>, plavom bojom podaci prema Nagati<sup>13</sup>, a crvenom bojom podaci prema Verhoeyeu<sup>14</sup>.

## 5.3. Van Nessov test konzistentnosti izobarnih literaturnih podataka

Iako je Heringtonov test nužan uvjet konzistentnosti, nije i dovoljan; zato je potrebno provesti Van Nessov test konzistentnosti. Za primjenu Van Nessova testa konzistentnosti odabire se Wilsonov model s temperaturno ovisnim parametrima. Temperaturna ovisnost prikazuje se jednadžbama:

$$\lambda_{12} = a_{10} + a_{11}T + a_{12}T^2, \quad (135)$$



$$\lambda_{21} = a_{20} + a_{21}T + a_{22}T^2, \quad (136)$$

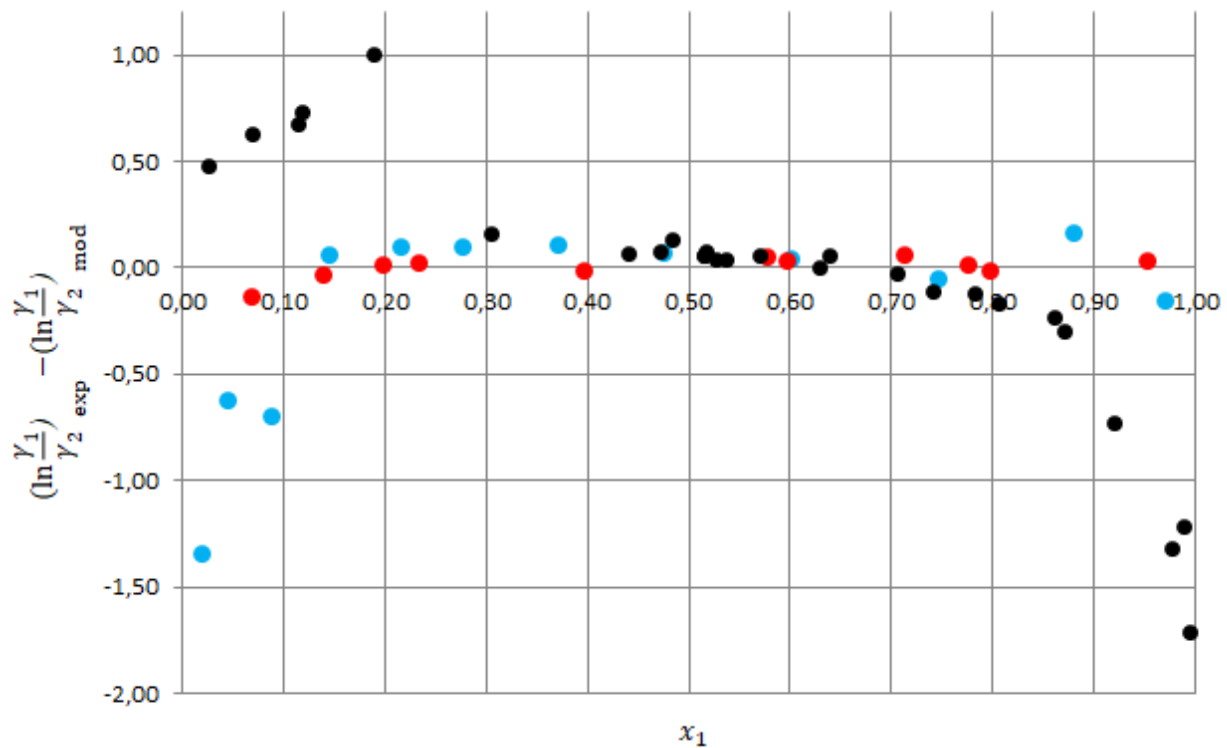
gdje su  $\lambda_{12}$  i  $\lambda_{21}$  razlike interakcijskih energija miješanja, jednadžbe (77) i (78).

U tablici 5.1. prikazane su dobivene vrijednosti interakcijskih parametara modela i *RMS*-vrijednost izračunata prema jednadžbi (121) za odabrane izobarne literaturne podatke. Brojem jedan u tablici označeni su podaci prema Nagati<sup>13</sup>, brojem dva podaci prema Verhoeveu<sup>14</sup>, a brojem tri podaci prema Yuanu<sup>12</sup>. Prema *RMS*-vrijednosti, podaci jedan i tri spadaju u deseti razred termodinamičke konzistentnosti, a podaci dva u treći. Može se zaključiti da su prema Van Nessovu testu najkonzistentniji upravo podaci prema Verhoeveu<sup>14</sup>.

Tablica 5.1. Prikaz interakcijskih parametara i *RMS*-vrijednosti izobarnih literaturnih podataka.

Podaci	$a_{10}$	$a_{11}$	$a_{12}$	$a_{20}$	$a_{21}$	$a_{22}$	<i>RMS</i>
1 (Nagata)	$7,1661 \cdot 10^6$	41576,2	60,2942	-807075	4443,02	6,03664	0,484605
2 (Verhoeve)	-315,731	17280,8	25,0577	$3,56811 \cdot 10^7$	-207117	300,614	0,052247
3 (Yuan)	$4,99052 \cdot 10^6$	28700,8	41,2433	$1,35594 \cdot 10^8$	-791538	1155,22	0,596926

Van Nessov test konzistentnosti za tri skupa literaturnih podataka grafički je prikazan na slici 5.5. Povećano rasipanje podataka vidljivo je kod podataka prema Yuanu<sup>12</sup> pri udjelima cikloheksana manjim od 0,2 i većim od 0,8 te kod Nagatinih<sup>13</sup> podataka pri udjelima cikloheksana manjim od 0,1. Termodinamički konzistentna mjerenja moraju se slučajno rasipati oko nule, a prema grafičkom je prikazu taj uvjet najbolje zadovoljavaju Verhoeveovi<sup>14</sup> podaci.

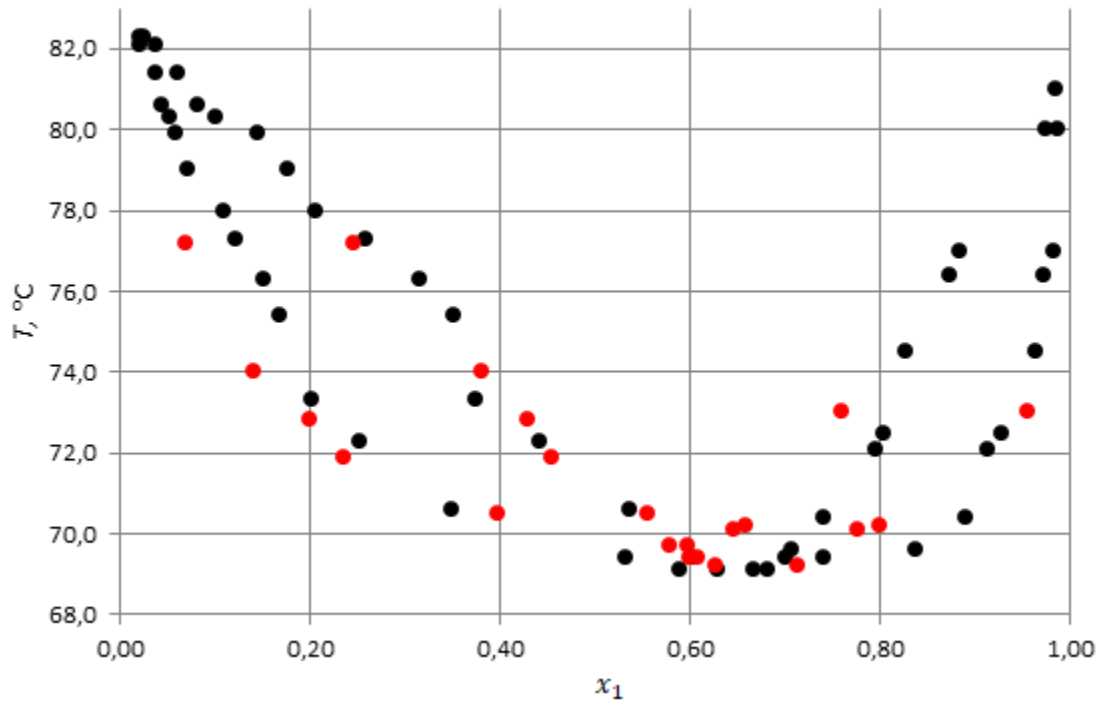


Slika 5.5. Razlika logaritama eksperimentalnoga i modelnoga omjera koeficijena aktivnosti u sustavu cikloheksan (1) – izopropanol (2) pri konstantnom tlaku. Crnom bojom označeni su podaci prema Yuana<sup>12</sup>, plavom bojom podaci prema Nagati<sup>13</sup>, a crvenom bojom podaci prema Verhoeyu<sup>14</sup>.

Uzimajući u obzir *RMS*-vrijednost i grafički prikaz Van Nessova testa, najkonzistentniji su podaci prema Verhoeyu<sup>14</sup>.

#### 5.4. Usporedba eksperimentalnih i literaturnih podataka

Na slici 5.6. prikazana je usporedba eksperimentalnih i literaturnih podataka.



Slika 5.6. Dijagram vrenja za sustav cikloheksan (1) – izopropanol (2); usporedba s literaturnim podacima. Crnim točkama označeni su eksperimentalni podaci određeni u ovom radu, a crvenim podaci prema Verhoeyeu<sup>14</sup>.

U području koje pokrivaju oba skupa podataka vidljivo je odstupanje; udio cikloheksana u kapljevitofazi s lijeve strane azeotropne točke i udio cikloheksana u parnoj fazi s desne strane azeotropne točke veći je kod eksperimentalnih nego kod literaturnih podataka. Azeotropna se točka u oba slučaja nalazi između 69 °C i 70 °C, ali se kod literaturnih podataka nalazi pri nešto nižim udjelima cikloheksana.

#### 5.5. Izračunavanje parametara modela Wilson, NRTL i UNIQUAC za literaturne podatke

Parametri modela određuju se iz konzistentnoga skupa podataka prema Verhoeyeu<sup>14</sup>. Kako bi se odredili, prvo je potrebno u literaturi<sup>17</sup> pribaviti Antoineove konstante za cikloheksan i izopropanol. Vrijednosti su dane u tablici 5.2.

Tablica 5.2. Antoineove konstante za cikloheksan i izopropanol

	A	B	C
cikloheksan	3,93002	1182,774	220,618
izopropanol	5,24268	1580,920	219,610

Kako bi se izračunali ravnotežni tlakovi čistih komponentata, koristi se Antoineova jednadžba<sup>2</sup> prikazana izrazom (34). Potrebno je odrediti Poyntingove faktore preko sljedećeg izraza:

$$PF = \exp \left[ \frac{v(p - p_i^*)}{RT} \right]. \quad (137)$$

Eksperimentalni koeficijenti aktivnosti računaju se prema izrazu:

$$\gamma_i^L = \frac{y_i p}{x_i p_i^* PF}. \quad (138)$$

Eksperimentalna ekscesna Gibbsova energija računa se izrazom (61), a pri određivanju parametara primjenjuje se sljedeća funkcija cilja

$$OF = \sum_{i=1}^{nD} \left[ \left( \frac{g^{\text{ex}}}{RT} \right)_{\text{mod}} - \left( \frac{g^{\text{ex}}}{RT} \right)_{\text{exp}} \right]^2. \quad (139)$$

Služeći se karakterističnim izrazima (75), (76), (88), (89) za Wilsonov model, (94), (95), (96), (97), (100), (101) za model NRTL i (107), (108), (110), (111), (114) za model UNIQUAC te koristeći prethodno navedene jednadžbe (34), (137), (138) i (139), mogu se izračunati temperaturno ovisni parametri modela čije su vrijednosti prikazane u tablici 5.3. Temperaturna ovisnost prikazuje se jednadžbama (135) i (136) za Wilsonov model i jednadžbama:

$$\Delta g_{12} = a_{10} + a_{11}T + a_{12}T^2, \quad (140)$$

$$\Delta g_{21} = a_{20} + a_{21}T + a_{22}T^2, \quad (141)$$

za modele NRTL i UNIQUAC gdje su:

$$\Delta g_{12} = g_{12} - g_{22}, \quad (142)$$

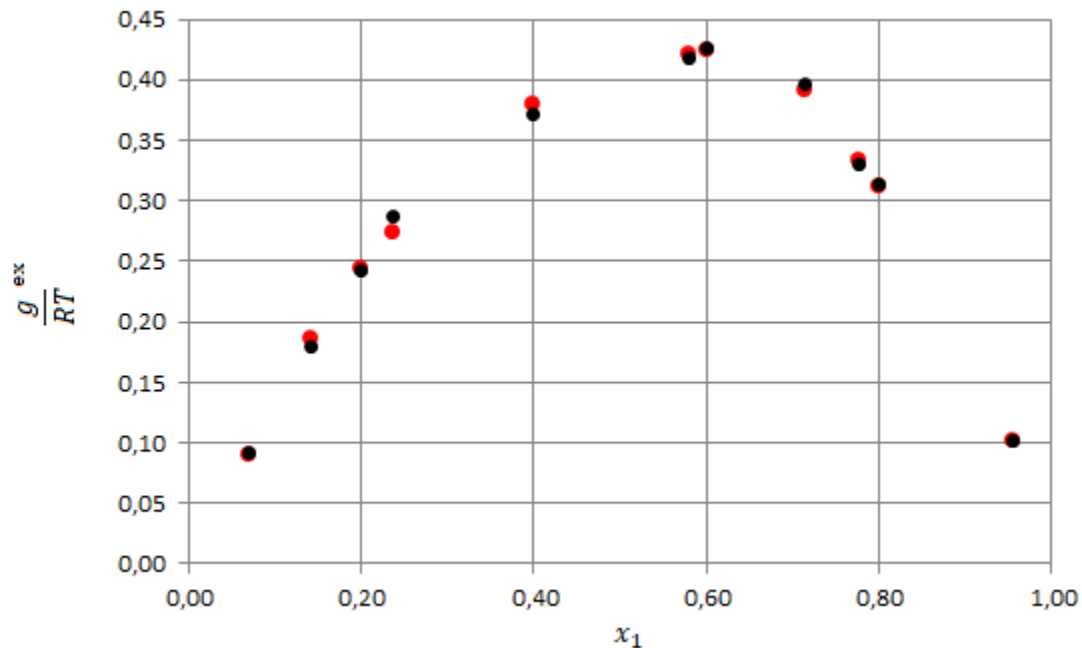
$$\Delta g_{21} = g_{21} - g_{11}. \quad (143)$$

Odabrani parametar neslučajnosti za model NRTL iznosi  $\alpha_{12} = 0,3$ .

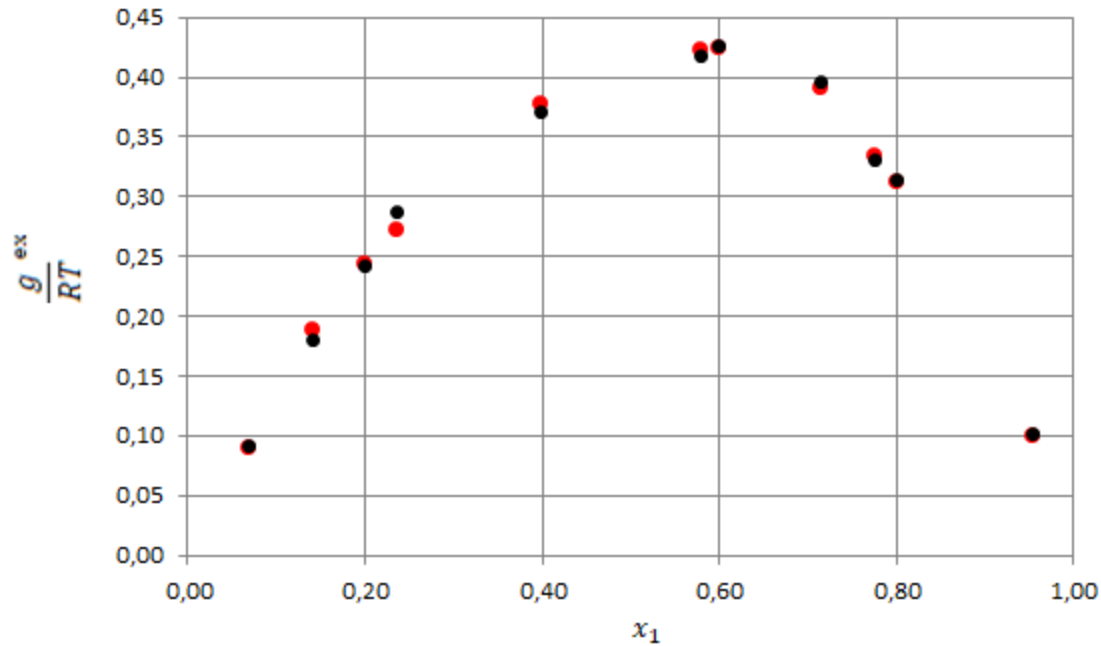
Tablica 5.3. Parametri modela Wilson, NRTL i UNIQUAC

	$a_{10}$	$a_{11}$	$a_{12}$	$a_{20}$	$a_{21}$	$a_{22}$
Wilson	$-3,02164 \cdot 10^6$	17530,9	-25.421	$3,49933 \cdot 10^7$	-203113	294,788
NRTL	$2,10486 \cdot 10^7$	-122218	177,461	$-3,3196 \cdot 10^6$	19198,5	-27,7509
UNIQUAC	$8,85227 \cdot 10^6$	-51423,5	74,005	$-2,94559 \cdot 10^6$	17094,2	-24,8056

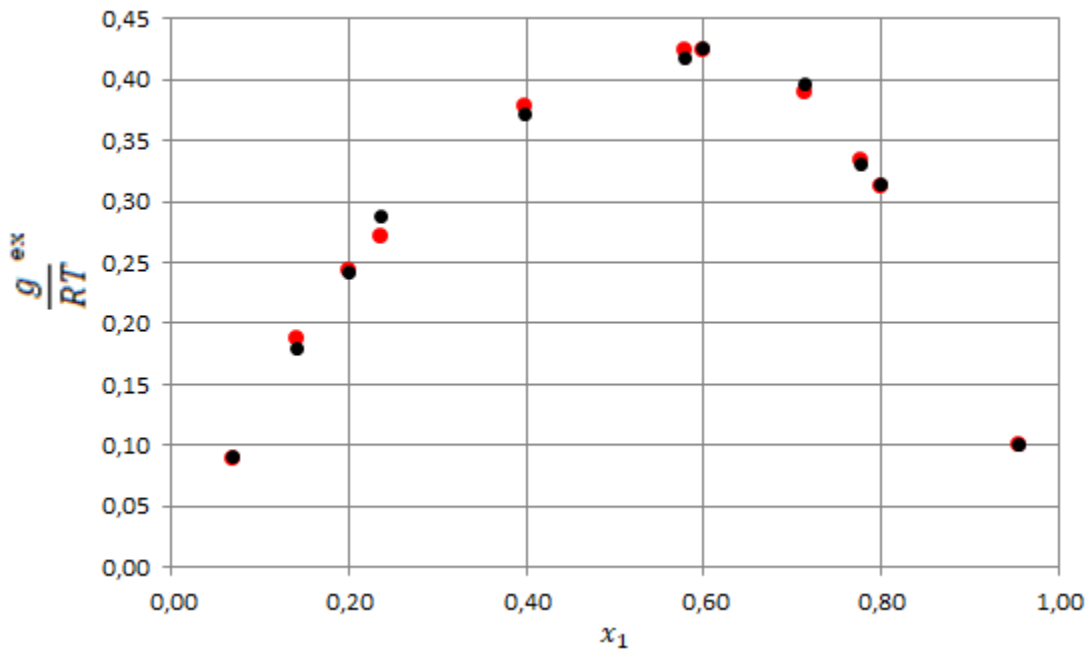
Usporedba eksperimentalno dobivenih i izračunatih modelom vrijednosti  $g^{ex}/(RT)$  u ovisnosti o množinskom udjelu cikloheksana prikazana je na slikama 5.7., 5.8. i 5.9.



Slika 5.7. Ovisnost ekscerne Gibbsove energije o množinskom udjelu cikloheksana; usporedba eksperimentalno dobivenih vrijednosti i vrijednosti izračunatih modelom Wilson za skup literaturnih podataka. Crnom su bojom označeni eksperimentalno dobiveni podaci, a crvenom podaci izračunati modelom.



Slika 5.8. Ovisnost ekscerne Gibbsove energije o množinskom udjelu cikloheksana; usporedba eksperimentalno dobivenih vrijednosti i vrijednosti izračunatih modelom NRTL za skup literaturnih podataka. Crnom su bojom označeni eksperimentalno dobiveni podaci, a crvenom podaci izračunati modelom.



Slika 5.9. Ovisnost ekscerne Gibbsove energije o množinskom udjelu cikloheksana; usporedba eksperimentalno dobivenih vrijednosti i vrijednosti izračunatih modelom UNIQUAC za skup literaturnih podataka. Crnom su bojom označeni eksperimentalno dobiveni podaci, a crvenom podaci izračunati modelom.

Iz prethodnih je slika vidljivo da se eksperimentalno dobivene ekscesne Gibbsove energije relativno dobro slažu s energijama izračunatim modelima Wilson, NRTL i UNIQUAC, a odstupanja su uočljivija pri udjelima cikloheksana manjim od 0,6. Najmanja odstupanja opažena su kod modela Wilson, a najveća kod modela UNIQUAC. Međutim, kako bi se odredilo koji je model najprimjereniji za opis literaturnih podataka, moraju se usporediti funkcije cilja čije su vrijednosti dane u tablici 5.4. Najbolji je model onaj s najmanjom vrijednošću funkcije cilja. Iz tablice je vidljivo da je to Wilsonov model s  $OF=0,000361429$ .

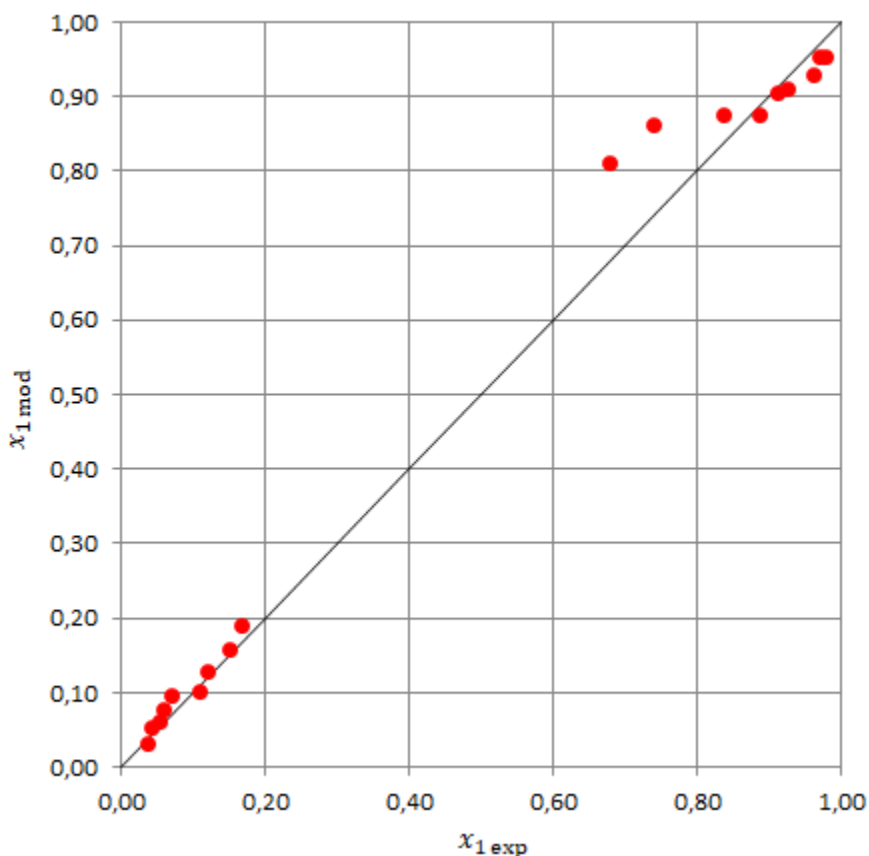
Tablica 5.4. Vrijednosti funkcije cilja za modele Wilson, NRTL i UNIQUAC.

	<i>OF</i>
Wilson	0,000361429
NRTL	0,000438001
UNIQUAC	0,00048374

## 5.6. Usporedba eksperimentalnih podataka s modelima Wilson, NRTL i UNIQUAC

Kako bi se usporedili eksperimentalni podaci s modelima Wilson, NRTL i UNIQUAC, koristi se proračun jednokratnog isparavanja uz stalan tlak i temperaturu, tzv. „izotermni *flash*“. Dijagram toka proračuna nalazi se u prilogu 1.

Na slikama 5.10. i 5.11. uspoređeni su eksperimentalni i Wilsonovim modelom izračunati sastavi kapljevite i parne faze, iskazani množinskim udjelom cikloheksana.

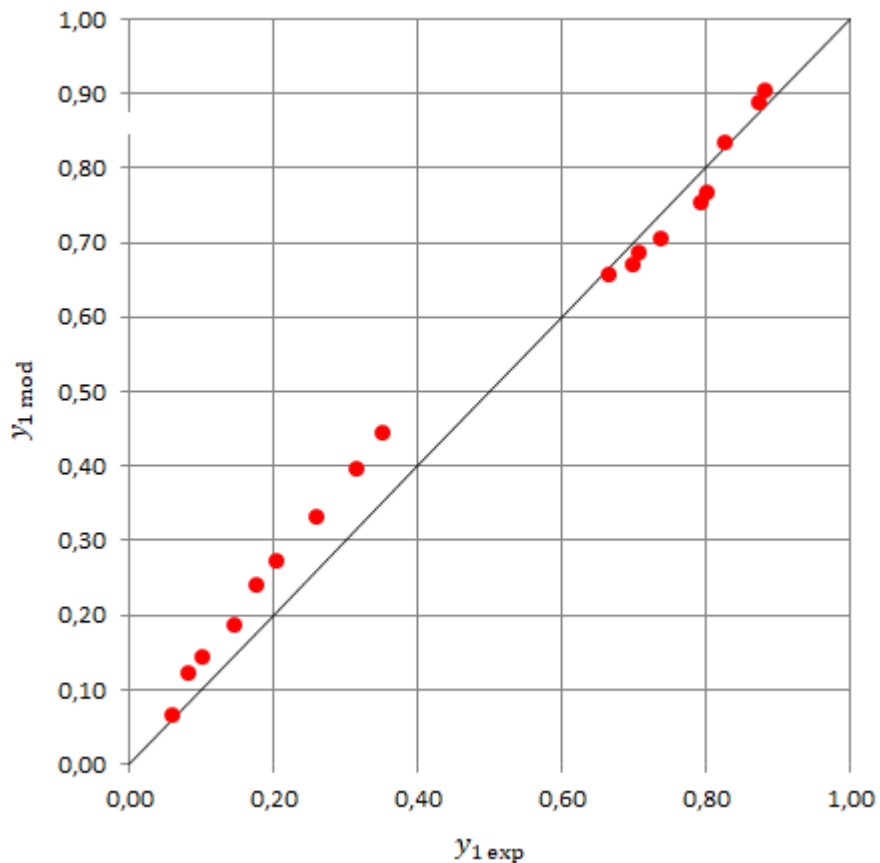


Slika 5.10. Usporedba eksperimentalnih i Wilsonovim modelom izračunatih sastava kapljevite faze, iskazanih množinskim udjelom cikloheksana.

Na slici se primjećuje manjak točaka u odnosu na ukupan broj mjerenja; od 27 eksperimentalnih točaka, prikazano ih je 18. Parametri modela jasno su određeni i definiraju dvofazno područje sustava, a eksperimentalno određeni sastavi pare i kapljevine u ravnoteži mogu sadržavati pogrešku. U proračunu se za ukupni sastav sustava kao početna točka uzima srednja vrijednost ravnotežnih sastava pare i kapljevine i u slučaju da ona ne leži u dvofaznom području određenom skupom ravnotežnih parametara modela, program javlja grešku i nije moguće izračunati modelne



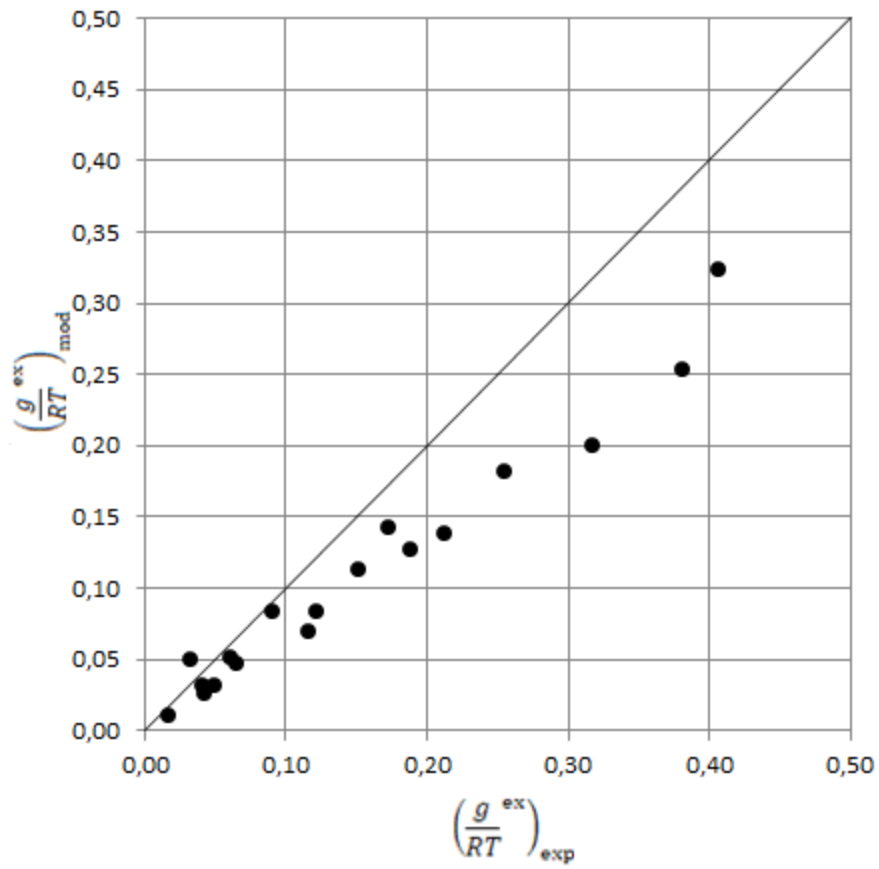
ravnotežne sastave pare i kapljevine. Na slici 5.10. vidljivo je da do problema dolazi u središnjem dijelu sastava u blizini azeotropne točke dok su rubni dijelovi sastava dobro pokriveni.



Slika 5.11. Usporedba eksperimentalnih i Wilsonovim modelom izračunatih sastava parne faze, iskazanih množinskim udjelom cikloheksana.

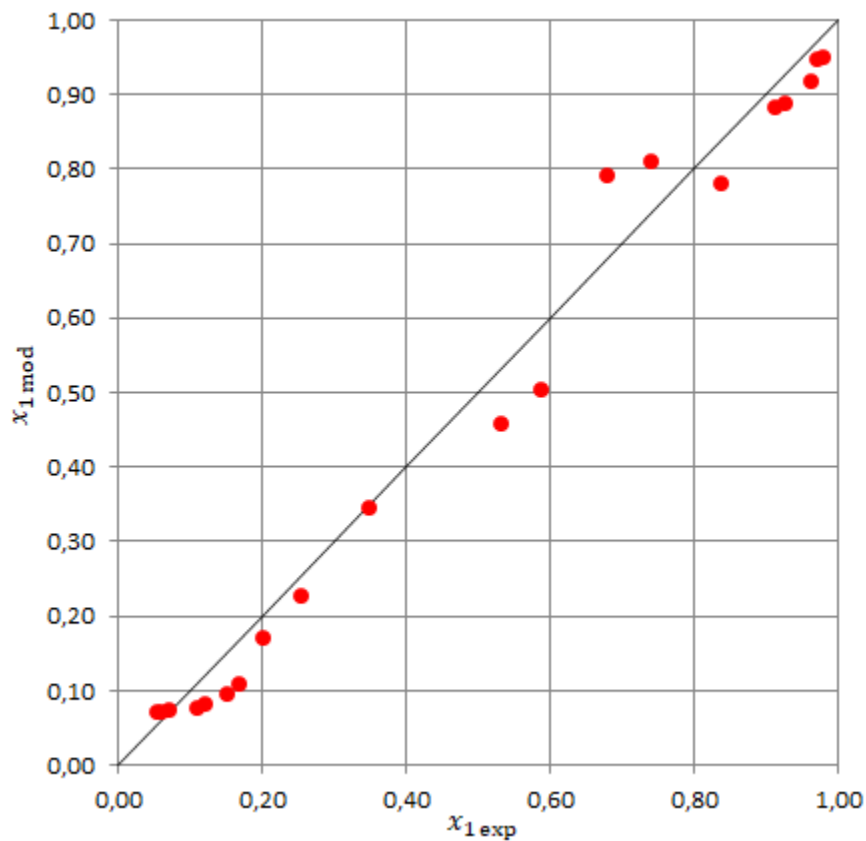
Kao i na slici 5.10., na slici 5.11. također je vidljivo da do problema dolazi u blizini azeotropne točke. Modelni sastavi parne faze veći su od eksperimentalnih lijevo od azeotropne točke, a manji od eksperimentalnih desno od azeotropne točke, u području množinskog udjela cikloheksana od 0,7 do 0,8.

Na slici 5.12. prikazana je usporedba eksperimentalnih i Wilsonovim modelom izračunatih ekscesnih Gibbsovih energija. Na slici je vidljivo da su eksperimentalno dobivene ekscesne Gibbsove energije u pravilu veće od onih izračunatih Wilsonovim modelom.



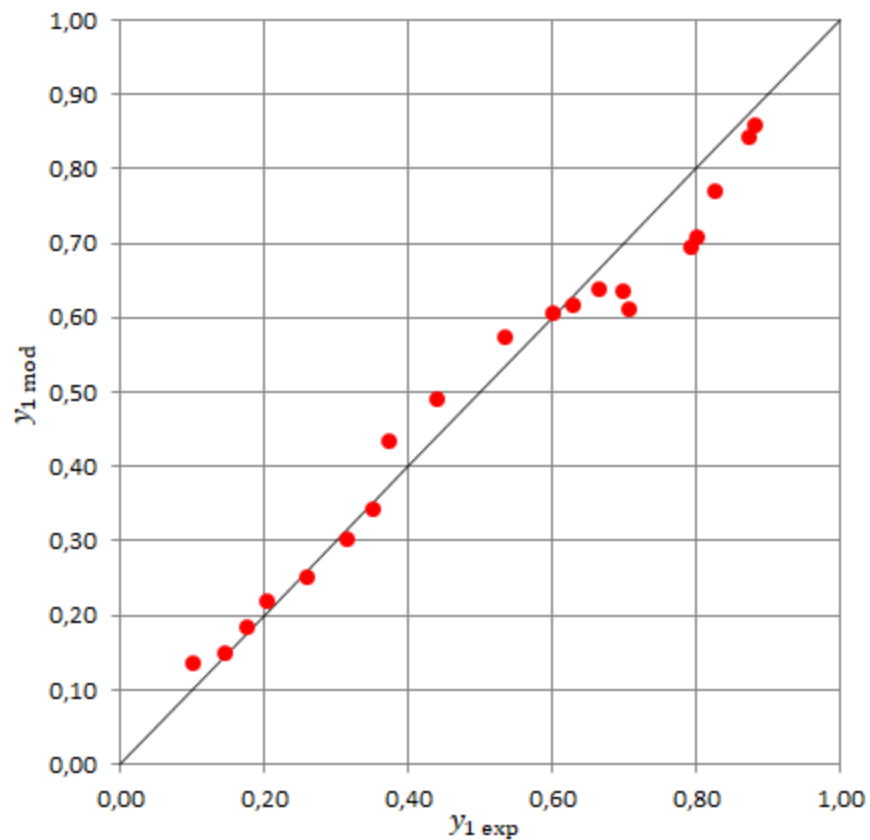
Slika 5.12. Usporedba eksperimentalno i Wilsonovim modelom izračunatih ekscernih Gibbsovih energija.

Na slikama 5.13. i 5.14. uspoređeni su eksperimentalni i modelom NRTL izračunati sastavi kapljevite i parne faze, iskazani množinskim udjelom cikloheksana.



Slika 5.13. Usporedba eksperimentalnih i modelom NRTL izračunatih sastava kapljevite faze, iskazanih množinskim udjelom cikloheksana.

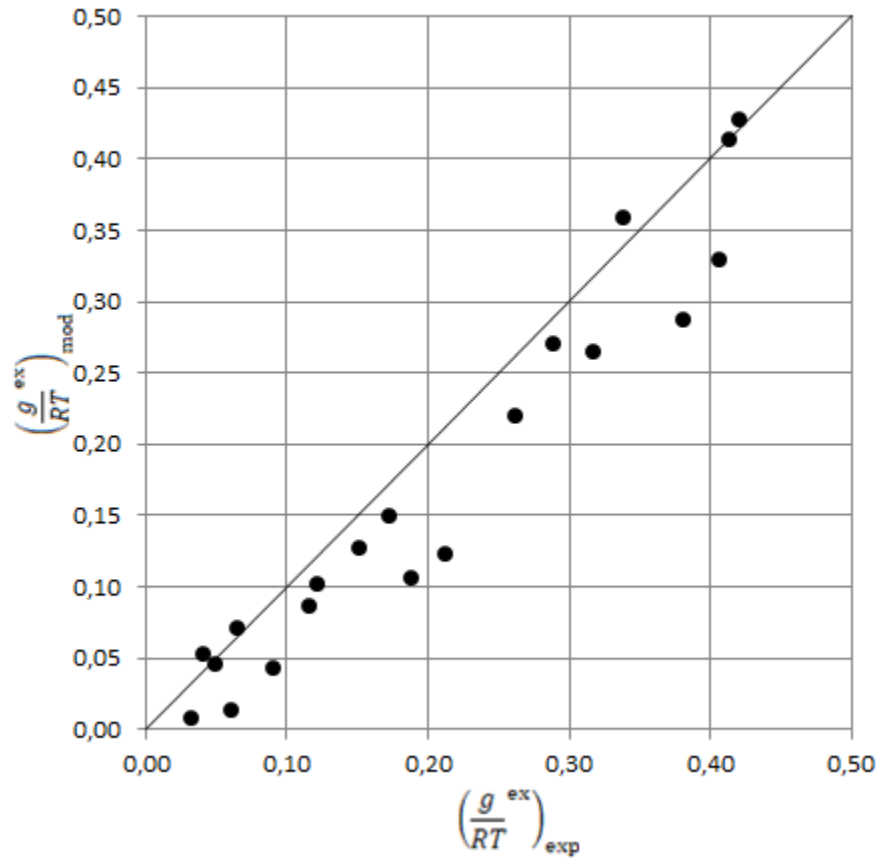
Za sedam eksperimentalnih točaka javila se greška u proračunu i nisu se mogli izračunati modelni ravnotežni sastavi pare i kapljevine. Na slici 5.13. vidljivo je da su eksperimentalno dobiveni sastavi kapljevine uglavnom veći od predviđenih modelom.



Slika 5.14. Usporedba eksperimentalnih i modelom NRTL izračunatih sastava parne faze, iskazanih množinskim udjelom cikloheksana.

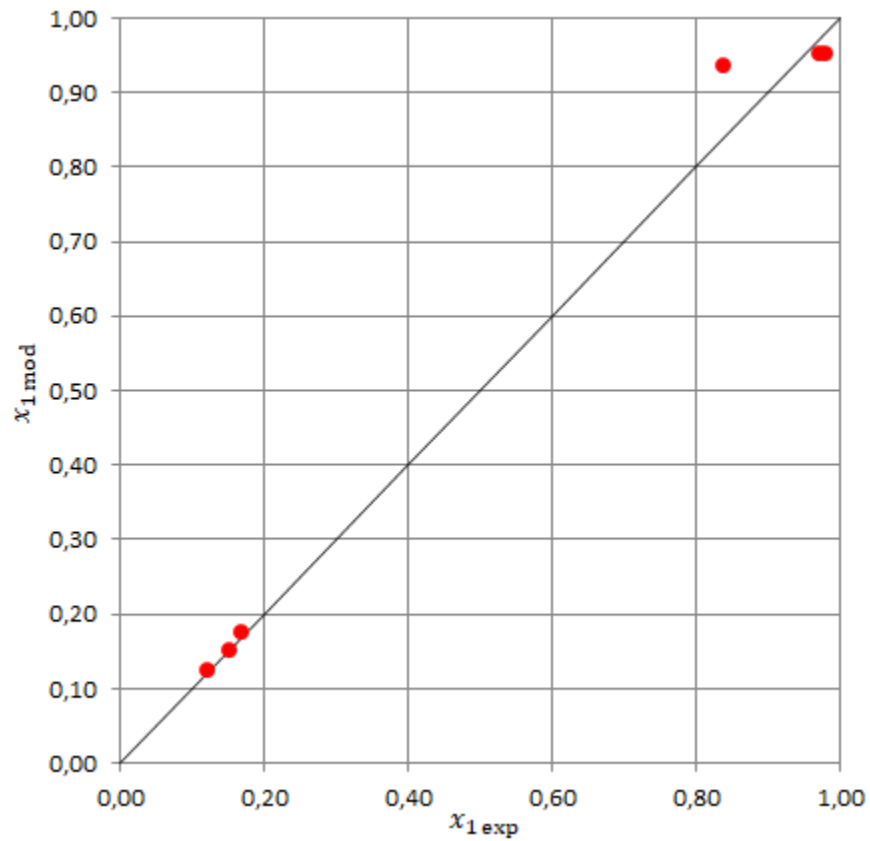
Za razliku od Wilsonova modela koji je uspješniji na rubnim dijelovima sastava, ali problematičan oko azeotropne točke, model NRTL uspješno „pokriva“ područje oko azeotropne točke. Pri većim udjelima cikloheksana, tj. desno od azeotropne točke, uočava se da su eksperimentalno dobiveni sastavi parne faze veći od sastava dobivenih modelom. Pri nižim udjelima cikloheksana, tj. lijevo od azeotropne točke, model NRTL nešto bolje opisuje eksperimentalne sastave parne faze od eksperimentalnih sastava kapljevine faze.

Na slici 5.15. prikazana je usporedba eksperimentalno i modelom NRTL dobivenih ekscesnih Gibbsovih energija. Kao i kod Wilsonova modela, vidljivo je da su eksperimentalno dobivene ekscesne Gibbsove energije uglavnom veće od onih izračunatih modelom NRTL.

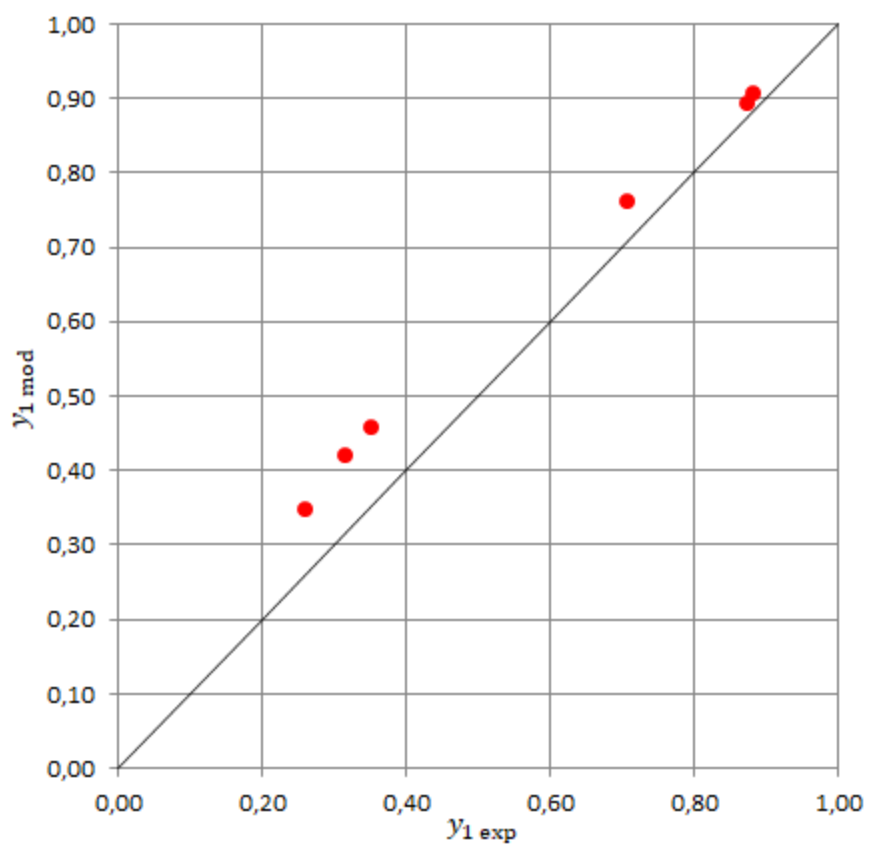


Slika 5.15. Usporedba eksperimentalno i modelom NRTL izračunatih ekscesnih Gibbsovih energija.

Na slikama 5.16. i 5.17. uspoređeni su eksperimentalni i modelom UNIQUAC izračunati sastavi kapljevite i parne faze, iskazani množinskim udjelom cikloheksana.

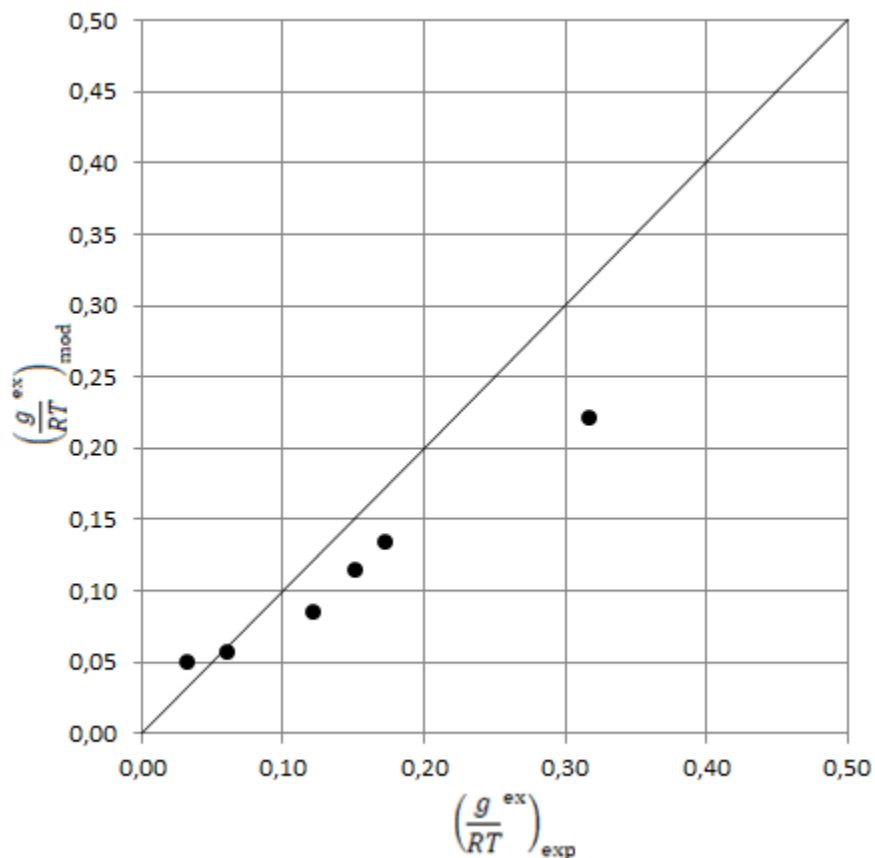


Slika 5.16. Usporedba eksperimentalnih i modelom UNIQUAC izračunatih sastava kapljevite faze, iskazanih množinskim udjelom cikloheksana.



Slika 5.17. Usporedba eksperimentalnih i modelom UNIQUAC izračunatih sastava parne faze, iskazanih množinskim udjelom cikloheksana.

Na slici 5.18. prikazana je usporedba eksperimentalno i modelom UNIQUAC izračunatih ekscesnih Gibbsovih energija.



Slika 5.18. Usporedba eksperimentalno i modelom UNIQUAC izračunatih ekscesnih Gibbsovih energija.

Primjenom modela UNIQUAC greška u proračunu pojavila se kod čak 21 točke za koje se nisu mogli izračunati modelni ravnotežni sastavi kapljevite i parne faze. Može se zaključiti da je proračun tim modelom dosta osjetljiv i da njegovi parametri nisu primjenjivi za eksperimentalne podatke određene u ovom radu.



## 6. ZAKLJUČAK

U ovom su radu eksperimentalno određeni parametri ravnoteže para-kapljevina u sustavu cikloheksan(1) – izopropanol(2) na Hunsmanovoj aparaturi pri atmosferskom tlaku. Dobiveni fazni dijagram odgovara azeotropnom sustavu s minimumom vrelišta.

Provedena je usporedba literaturnih podataka pri atmosferskom i sniženom tlaku te pri konstantnoj temperaturi. Za podatke pri atmosferskom tlaku rađeni su Heringtonov i Van Nessov test konzistentnosti iz kojih se zaključilo da su podaci prema Verhoeyeu<sup>14</sup> najkonzistentniji. U daljnjem su se proračunu oni koristili kao polazni literaturni podaci.

Iz usporedbe eksperimentalnih i literaturnih podataka može se uočiti odstupanje; udio cikloheksana u kapljevitoj fazi pri udjelima cikloheksana nižim od azeotropnog i udjeli cikloheksana u parnoj fazi pri udjelima cikloheksana većim od azeotropnog veći su kod eksperimentalnih nego kod literaturnih podataka. Azeotropna se točka kod literaturnih podataka pojavljuje pri nižim udjelima cikloheksana, a za literaturne i eksperimentalne podatke azeotropna temperatura leži između 69 °C i 70 °C.

Za literaturne su podatke određeni parametri modela Wilson, NRTL i UNIQUAC te je grafički prikazana usporedba eksperimentalno i modelom izračunatih ekscesnih Gibbsovih energija u ovisnosti o množinskom udjelu cikloheksana. Iz dijagrama se uočava njihovo relativno dobro slaganje, a model koji najbolje opisuje taj skup podataka jest Wilsonov model s minimalnim iznosom funkcije cilja  $OF=0,000361429$ .

Za usporedbu eksperimentalnih podataka s modelima Wilson, NRTL i UNIQUAC koristio se proračun jednokratnog isparavanja uz stalan tlak i temperaturu. Za svaki se model nacrtao dijagram ovisnosti ravnotežnih sastava parne i kapljevite faze izračunatih modelom o eksperimentalnim ravnotežnim sastavima pare i kapljevine, iskazanih množinskim udjelom cikloheksana, te dijagram ovisnosti modelom određenih o eksperimentalnim ekscesnim Gibbsovih energijama. Proračun nije mogao izračunati modelne ravnotežne sastave parne i kapljevite faze za devet eksperimentalnih točaka kod Wilsonova modela, sedam kod modela NRTL i 21 kod modela UNIQUAC iz čega se može zaključiti da je proračun modelom UNIQUAC jako osjetljiv i njegovi parametri nisu primjenjivi za eksperimentalne podatke određene u ovom radu. Za Wilsonov model dolazi do problema u središnjem dijelu sastava u blizini azeotropne točke, a rubni su dijelovi dobro pokriveni. Za model NRTL može se zaključiti

da su eksperimentalno dobiveni sastavi kapljevite faze i parne faze pri većim udjelima cikloheksana veći od sastava dobivenih modelom. Pri nižim udjelima cikloheksana model NRTL bolje opisuje eksperimentalne sastave pare od eksperimentalnih sastava kapljevine. Za razliku od Wilsonova, model NRTL nema problema s područjem oko azeotropne točke. Eksperimentalno dobivene ekscesne Gibbsove energije uglavnom su veće od onih izračunatih modelima Wilson i NRTL.

Razlozi neslaganja eksperimentalnih i modelom izračunatih podataka mogu biti razni; ako je udio komponente u kapljevitoj fazi ili parnoj manji od onog predviđenog modelom, može biti da je dio komponente ishlapio iz uzorka pri provedbi eksperimenta. Uzroci se mogu tražiti i u čistoći kemikalija te činjenici da se tlak u prikazanom eksperimentu nije držao striktno stalnim, nego je odgovarao atmosferskome. Uzroci se mogu potražiti i u samom rukovanju s aparaturom te u načinu uzorkovanja.

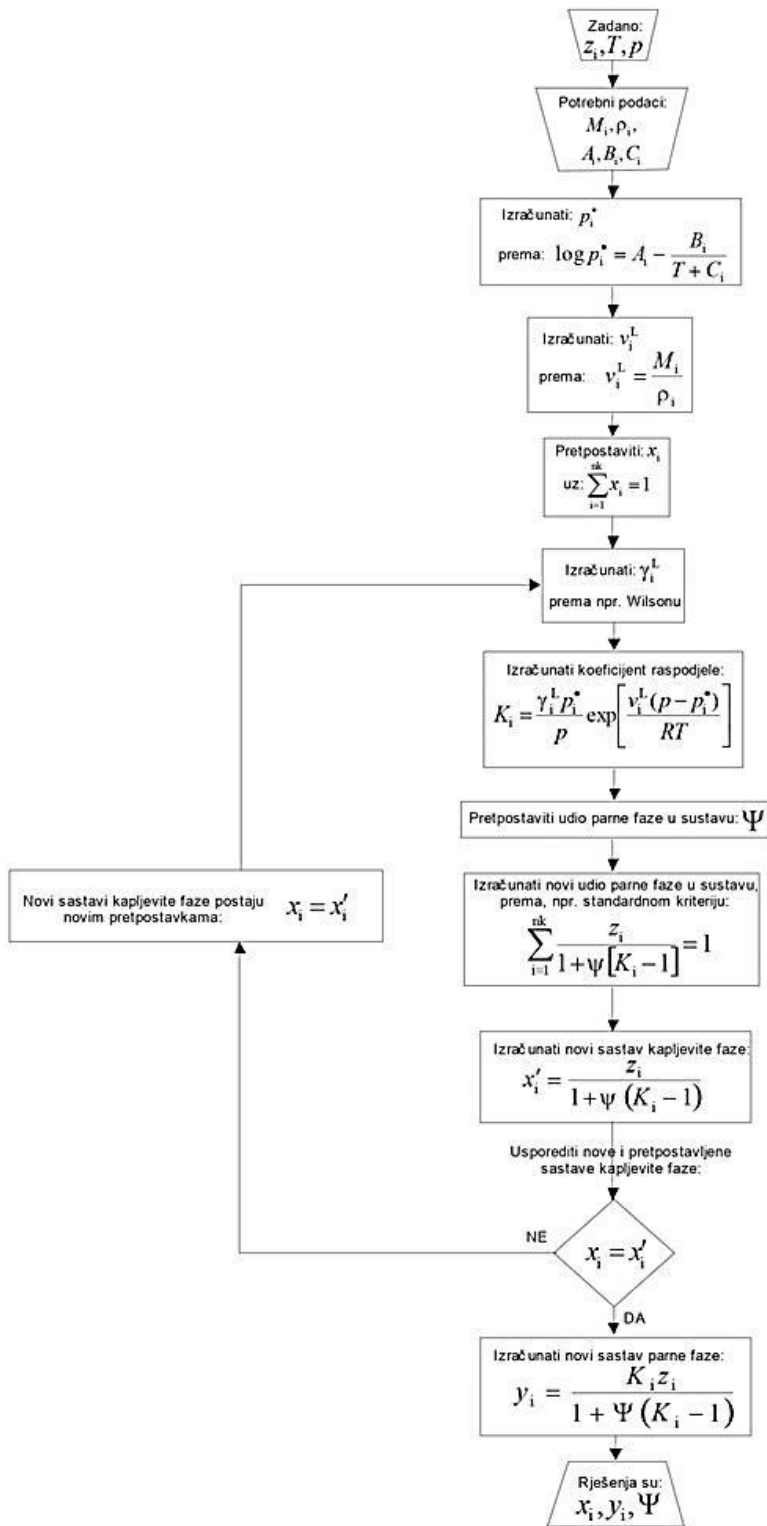
## 7. POPIS OZNAKA I PRILOZI

$A$	parametar Antoineove jednadžbe
$a$	parametar Wagnerove jednadžbe
$a_i$	aktivnost komponente $i$
$a_{ij}$	parametar u modelima koeficijenta aktivnosti Wilson, NRTL i UNIQUAC
$B$	parametar Antoineove jednadžbe
$b$	parametar Wagnerove jednadžbe
$C$	parametar Antoineove jednadžbe
$c$	parametar Wagnerove jednadžbe
$C$	oznaka kombinatornog doprinosa u modelu koeficijenta aktivnosti UNIQUAC
$d$	parametar Wagnerove jednadžbe
$ex$	oznaka za ekscesnu veličinu
$exp$	oznaka za eksperimentalne podatke
$F$	oznaka početne smjese
$f_i^\bullet$	ravnotežna fugacitivnost čiste komponente $i$
$f_i^\circ$	fugacitivnost komponente $i$ u standardnim uvjetima
$\hat{f}_i$	parcijalna fugacitivnost komponente $i$
$G_{ij}$	parametar modela koeficijenta aktivnosti NRTL i UNIQUAC
$\Delta g_{ij}$	parametar modela koeficijenta aktivnosti NRTL i UNIQUAC
$g$	molarna Gibbsova energija
$g_i$	molarna Gibbsova energija čiste komponente $i$
$H$	entalpija
$h$	molarna entalpija
$\Delta h^{LV}$	molarna entalpija isparavanja
$h_i$	molarna entalpija čiste komponente $i$
$id$	oznaka idealne otopine
$K_i$	koeficijent raspodjele
$L$	oznaka kapljevite faze
$l$	pomoćna varijabla modelu koeficijenta aktivnosti UNIQUAC

$M$	molarna masa
$M$	oznaka miješane otopine
mod	oznaka podataka izračunatih modelom
$nd$	brojnost eksperimentalnih točaka
$n_{D,25}$	indeks loma mjeren pri 25 °C
$n_i$	količina tvari komponente $i$
$nk$	brojnost komponenata
$OF$	funkcija cilja
$p$	tlak otopine
$p_i^\bullet$	ravnotežni tlak čiste komponente $i$
$p_i$	parcijalni tlak komponente $i$
$p_K$	kritični tlak
$PF$	Poyntingov faktor
$Q$	toplina
$q$	površinski parametar komponente u modelu koeficijenta aktivnosti UNIQUAC
$R$	opća plinska konstanta, $R=8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
$R$	oznaka rezidualnog doprinosa u modelu koeficijenta aktivnosti UNIQUAC
$r$	volumni parametar komponente u modelu koeficijenta aktivnosti UNIQUAC
$RMS$	Drugi korijen srednjega kvadratnoga odstupanja
$S$	entropija
$s$	molarna entropija
$s_i$	molarna entropija čiste komponente $i$
$T$	temperatura otopine
$T_K$	kritična temperatura
$v$	oznaka parne faze
$v_i$	molarni volumen čiste komponente $i$
$x_i$	molarni udio komponente $i$ u kapljevitaj fazi
$y_i$	molarni udio komponente $i$ u parnoj fazi
$z$	koordinacijski broj
$z_i$	koeficijent kompresibilnosti
$z_i$	ukupni sastav smjese

$\alpha_{ij}$	parametar neslučajnosti kapljevite smjese u modelu koeficijenta aktivnosti NRTL
$\gamma_i$	koeficijent aktivnosti komponente $i$
$\delta$	oznaka za parcijalnu derivaciju
$\Theta_i$	površinski udio komponente $i$ u modelu koeficijenta aktivnosti UNIQUAC
$\Lambda_{ij}$	parametar modela koeficijenta aktivnosti Wilson
$\lambda_{ij}$	razlika interakcijskih energija u modelu koeficijenta aktivnosti Wilson
$\mu_i$	kemijski potencijal komponente $i$
$\mu_i^\circ$	kemijski potencijal komponente $i$ u standardnim uvjetima
$\Delta\mu_i$	razlika kemijskih potencijala
$\xi_i$	lokalni volumni udjeli modelu koeficijenta aktivnosti Wilson
$\rho_i$	gustoća čiste komponente $i$
$\tau_{ij}$	interakcijski parametar u modelima koeficijenta aktivnosti NRTL i UNIQUAC
$\Phi_i$	volumni udio komponente $i$ u modelu koeficijenta aktivnosti UNIQUAC
$\varphi_i^\bullet$	ravnotežni koeficijent fugacitivnosti čiste komponente $i$
$\varphi_i^\circ$	koeficijent fugacitivnosti komponente $i$ u standardnim uvjetima
$\hat{\varphi}_i$	parcijalni koeficijent fugacitivnosti komponente $i$
$\Psi$	ukupni molarni udio pare u sustavu

PRILOG 1. Algoritam proračuna jednokratnog isparavanja uz stalnu temperaturu i tlak.



## 8. LITERATURA

### Opća literatura

M. Rogošić, *Kemijsko inženjerska termodinamika*, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zavod za fizikalnu kemiju, Zagreb, 2021.

### Posebna literatura

1. R. Clausius, *Über die bewegende Kraft der Wärme und die Gesetze, welche sich daraus für die Wärmelehre selbst ableiten lassen*, *Annalen der Physik* 155 (1850) 500–524.
2. M. C. Antoine, *Tensions des vapeurs; nouvelle relation entre les tensions et les températures*, *Comptes Rendus des Séances de l'Académie des Sciences* 107 (1888) 681–684, 778–780, 836–837.
3. W. Wagner, *New Vapour Pressure Measurements for Argon and Nitrogen and a New Method for Establishing Rational Vapour Pressure Equations*, *Cryogenics* 13 (1973) 470–482.
4. François-Marie Raoult, *Loi générale de congélation des dissolvants*, *Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de L'Académie des Sciences*, 95 (1882) 1030–1033.
5. G. M. Wilson, *A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing*, *Journal of the American Chemical Society* 86 (1964) 127–130.
6. R. L. Scott, *Corresponding States Treatment of Nonelectrolyte Solutions*, *Journal of Chemical Physics* 25 (1956) 193–205.
7. H. Renon, J. M. Prausnitz, *Local Composition in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures*, *American Institute of Chemical Engineers Journal* 14 (1968) 135–144.
8. Edward A. Guggenheim, *Mixtures*, Clarendon Press, Oxford, 1952
9. D. S. Abrams, J. M. Prausnitz, *Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: a New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems*, *American Institute of Chemical Engineers Journal* 21 (1975) 116–128.

10. H. C. Van Ness, *Thermodynamics in the Treatment of Vapor/Liquid Equilibrium (VLE) Data*, Pure and Applied Chemistry 67 (1995) 859–872
11. H. H. Rachford, J. D. Rice, *Procedure for Use of Electrical Digital Computers in Calculating Flash Vaporization. Hydrocarbon Equilibrium*, Journal of Petroleum Technology, No 4 (1952) 19–20, Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, 195 (1952) 327–328.
12. K. S. Yuan, *Vapor-liquid equilibria of the carbon tetrachloride, cyclohexane and isopropyl alcohol system*, Thèses, 1910 – 2010, University of Ottawa (1961) 52-52.
13. I. Nagata, *Vapor-Liquid Equilibrium Data for the Binary Systems Cyclohexane-2-Propanol and 2-Propanol-Methylcyclohexane*, Memoirs of the Faculty of Technology, Kanazawa University 3 (1963) 2–4.
14. L. A. J. Verhoeve, *The System Cyclohexane-2-Propanol-Water*, Journal of Chemical and Engineering Data 13 (1968) 462–465.
15. I. Nagata, *Vapor-Liquid Equilibrium Data*, Journal of Chemical and Engineering Data 10 (1965) 107-107.
16. Z. Gao, Z. Cui, Y. Gan, J. Li, *Determination of vapor-liquid equilibrium at far-subatmospheric pressures by using headspace chromatography*, Fluid Phase Equilibria 126 (1996) 139-139.
17. B. E. Poling, J. M. Prausnitz, J. P. O'Connell, *The Properties of Gases and Liquids*, McGraw-Hill, New York (2000) A50–A53.



## ŽIVOTOPIS

Hana Perinić [REDACTED] Tamo upisuje i završava Osnovnu školu Tituša Brezovačkog i kasnije Gimnaziju Lucijana Vranjanina: smjer opće gimnazije. Godine 2018. upisuje studij Kemijskog inženjerstva na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije. Stručnu praksu obavlja na ljeto 2022. godine u kompaniji Pliva Hrvatska d.o.o., Istraživanje i razvoj, odjel Kemija pod mentorstvom Rebeke Štulić.