

Metode procjene topljivosti krutine u kapljevini

Brkić, Filip

Undergraduate thesis / Završni rad

2016

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:664283>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-04-02**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Filip Brkić

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Filip Brkić

METODE PROCJENE TOPLJIVOSTI KRUTINE U KAPLJEVINI

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Marko Rogošić

Članovi ispitne komisije:

Prof. dr. sc. Marko Rogošić

Izv. prof. dr. sc. Gordana Matijašić

Izv. prof. dr. sc. Juraj Šipušić

Zagreb, rujan 2016.

Sažetak rada

U ovom radu dana je teorijska i računska osnova ravnoteže krutina-kapljevina. Topljivost se procijenila iz eksperimentalnih podataka za smjese aromatskog ugljikovodika (benzen, naftalen) s alkoholom (metanol, etanol, *i*-propanol, *n*-butanol). Parametri su korelirani preko modela koeficijenta aktivnosti: Wilson, NRTL UNIQUAC. Kao rezultat dobiveni su grafovi topljivosti (T/x) za sva tri modela po pojedinoj smjesi.

Ključne riječi: ravnoteža krutina-kapljevina, topljivost, Wilsonov model, NRTL, UNIQUAC

Summary

This work gives theoretical and computational basics for solid-liquid equilibrium. Solubility is estimated from experimental data for mixtures of aromatic hydrocarbons (benzene, naphthalene) with alcohols (methanol, ethanol, *i*-propanol, *n*-butanol). Parameters are correlated by means of activity coefficient models: Wilson, NRTL, UNIQUAC. The results are given in solubility diagrams (T/x) for all three models per mixture.

Keywords: solid-liquid equilibrium, solubility, Wilson model, NRTL, UNIQUAC

SADRŽAJ

1.	UVOD	1
2.	OPĆI DIO	2
	2.1 Uvjeti fazne ravnoteže krutina-kapljevina	2
	2.2 Jednadžba fazne ravnoteže krutina-kapljevina	3
	2.3 Računanje topljivosti krutine u kapljevini u dvokomponentnom sustavu	4
	2.4 Wilsonov model koeficijenta aktivnosti	6
	2.5 Model NRTL	7
	2.6 Model UNIQUAC	8
	2.7 Krivulja topljivosti i fazni dijagrami	9
3.	RAČUNSKI DIO	12
	3.1 Procjena parametara modela	14
	3.2 Računanje krivulje topljivosti	16
4.	REZULTATI	17
5.	RASPRAVA	26
6.	ZAKLJUČAK	27
7.	POPIS SIMBOLA	
8.	LITERATURA	
9.	PRILOZI	
10.	ŽIVOTOPIS	

1. UVOD

Ravnoteža krutina-kapljevina (topljivost krutine u kapljevini) od velikog je značenja ne samo za procese kristalizacije i taljenja nego i za odabir otapala za reakcijske smjese kao i za procjene sigurnosti postrojenja. Također, ti podaci pružaju informacije o ponašanju realnih mješavina pri niskim temperaturama gdje fugacitivnost komponente nije lagano procijeniti preko parcijalnog tlaka iznad otopine.

Ravnoteža krutina-kapljevina uspostavlja se između dviju kondenziranih faza u kojima je međudjelovanje čestica dominantni čimbenik koji uzrokuje neidealnost. Zbog ograničenih mogućnosti opisa tih međudjelovanja postojećim modelima, kemijskom inženjeru na raspolaganju je razmjerno skroman aparat za proračun takvih ravnoteža pa je većinu podataka potrebno odrediti eksperimentom za svaki pojedini sustav.

U ovom će se radu ipak pokazati neke zakonitosti te ravnoteže i načini na kojima se ona može opisati. Uz to, pokazat će se načini na koje je moguće izračunavati topljivost krutine u kapljevini. Krutine će biti aromatski spojevi, benzen i naftalen, a kapljevine alifatski alkoholi, metanol, etanol, *i*-propanol i *n*-butanol.

2. OPĆI DIO

2.1. Uvjeti fazne ravnoteže krutina-kapljevina

U stanju fazne ravnoteže moraju biti zadovoljeni svi osnovni zakoni termodinamike. Uvjet termičke ravnoteže daje nulti zakon termodinamike koji za ravnotežu krutina-kapljevina glasi:

$$T^S = T^L, \quad (2.1)$$

gdje L označava kapljevina (*liquid*) a S krutinu (*solid*).

Bilance tvari i energije obuhvaćene su prvim zakonom termodinamike. Ukupna bilanca tvari za dvokomponentni sustav glasi:

$$\sum_{i=1}^{nk} n_i^F = \sum_{i=1}^{nk} n_i^S + \sum_{i=1}^{nk} n_i^L, \quad (2.2)$$

dok za pojedine komponente glasi:

$$n^F z_i^F = x^S n_i^S + x^L n_i^L, \quad (2.3)$$

a bilančne jednadžbe za pojedine faze u ravnoteži su:

$$\sum_{i=1}^{nk} x_i^S = 1, \quad (2.4)$$

$$\sum_{i=1}^{nk} x_i^L = 1. \quad (2.5)$$

S obzirom na razmjernu sporost kristalizacije ili taljenja, ona se najčešće odvija izotermno, pri čemu se toplina izmjenjuje s okolinom, pa bilancu entalpije ne treba razmatrati.

Ravnotežne jednadžbe izvode se iz uvjeta maksimuma entropije u izoliranom sustavu:

$$S = \max, \quad (2.6)$$

$$dS = 0, \quad (2.7)$$

ili pak iz uvjeta minimuma Gibbsove energije u zatvorenom sustavu pri stalnoj temperaturi i tlaku:

$$G = \min, \quad (2.8)$$

$$dG = 0. \quad (2.9)$$

Pokazuje se da se oba uvjeta mogu prikazati u obliku skupa ekvivalentnih uvjeta:

$$T^S = T^L , \quad (2.10)$$

$$p^S = p^L , \quad (2.11)$$

$$\mu_i^S = \mu_i^L , \quad (2.12)$$

od kojih se prvi odnosi na termičku, drugi na mehaničku, a treći na fizikalno-kemijsku ravnotežu u užem smislu. μ_i je kemijski potencijal komponente i ^[1].

2.2. Jednadžba fazne ravnoteže krutina-kapljevina

Izvod praktičnog izraza za faznu ravnotežu kapljevina-krutina može početi od jednadžbe jednakosti parcijalnih fugacitivnosti između tih faza, koja je ekvivalentna uvjetu jednakosti kemijskih potencijala.

$$\hat{f}_i^S(T, p, x^S) = \hat{f}_i^L(T, p, x^L) . \quad (2.13)$$

Ako se uvrste definicijski izrazi za aktivnost, a_i , i koeficijent aktivnosti, γ_i :

$$a_i = \frac{\hat{f}_i^S}{\hat{f}_i^{S^\circ}} , \quad (2.14)$$

$$a_i = \frac{\hat{f}_i^L}{\hat{f}_i^{L^\circ}} , \quad (2.15)$$

$$a_i = x_i \gamma_i . \quad (2.16)$$

dobije se jednadžba fazne ravnoteže:

$$x_i^L \gamma_i^L \hat{f}_i^{L^\circ} = x_i^S \gamma_i^S \hat{f}_i^{S^\circ} . \quad (2.17)$$

Da bi primijenili ovu jednadžbu moraju se znati fugacitivnosti komponenti u standardnom stanju. Kao standardno stanje uzima se stanje čiste krutine, odnosno čiste kapljevine pri tlaku i temperaturi sustava. Fugacitivnost čiste kapljevine određuje se izrazom^[1]:

$$f_i^{L^\circ} = f_i^\bullet \exp \left(\int_{p_i^\bullet}^p \frac{v_i^L}{RT} dp \right) \approx f_i^\bullet \exp \left(\frac{v_i^L (p - p_i^\bullet)}{RT} \right) = f_i^\bullet (PF)_i . \quad (2.18)$$

Za ovaj izraz treba poznavati podatke za ravnotežni tlak kapljevite komponente i pri temperaturi sustava, p_i^\bullet , kao i molarni volumen čiste kapljevine, v_i . PF_i je tzv. Poyntingov faktor. Ukoliko je ravnotežni tlak visok, ravnotežna fugacitivnost može se računati prema:

$$f_i^\bullet = \varphi_i^\bullet p_i^\bullet , \quad (2.19)$$

gdje je φ_i^* ravnotežni koeficijent fugacitivnosti koji se računa iz jednadžbe stanja za čisti fluid. No, ukoliko je ravnotežni tlak nizak, onda ravnotežni koeficijent fugacitivnosti iznosi 1 i jednadžba stanja nije potrebna.

Ukoliko je temperatura sustava niža od trojne točke onda se za standardno stanje kapljevite komponente uzima hipotetsko stanje pothlađene kapljevine (eng. *subcooled liquid*, SCL u nastavku). Fugacitivnost takve kapljevine može se odrediti ekstrapolacijom krivulje isparavanja u niže temperature, odnosno iz jednadžbe^[1]:

$$f_i^{\text{SCL}^\circ} = f_i^* \exp\left(\int_{p_i^*}^p \frac{v_i^L}{RT} dp\right) \approx f_i^* \exp\left(\frac{v_i^L(p - p_i^*)}{RT}\right) = f_i^*(PF)_i . \quad (2.20)$$

$$f_i^{\text{SCL}^\circ} = \varphi_i^* p_i^* (PF)_i . \quad (2.21)$$

Fugacitivnost standardne krutine određuje se slično kao i kod kapljevine:

$$f_i^{\text{S}^\circ} = f_i^* \exp\left(\int_{p_i^*}^p \frac{v_i^L}{RT} dp\right) \approx f_i^* \exp\left(\frac{v_i^L(p - p_i^*)}{RT}\right) = f_i^*(PF)_i . \quad (2.22)$$

U ovoj je jednadžbi potreban podatak za ravnotežni tlak para krute komponente pri temperaturi sustava (sublimacijski tlak) koji često nije dostupan pa se fugacitivnost standardne krutine računa iz jednadžbe za ovisnost fugacitivnosti o temperaturi i tlaku, uzimajući trojnu točku (indeks tt) kao donju granicu integracije:

$$\ln \frac{f_i^{\text{S}^\circ}}{f_{\text{tt},i}^{\text{S}^\circ}} = \int_{p_{\text{tt},i}}^p \frac{v_i^{\text{S}}}{RT} dp + \int_{T_{\text{tt},i}}^T \frac{h_i^\circ - h_i^{\text{S}}}{RT^2} dT . \quad (2.23)$$

Član $h_i^\circ - h_i^{\text{S}}$ zapravo je molarna entalpija sublimacije u vakuumu, a ukoliko nije poznata može se aproksimirati zbrojem molarnih entalpija taljenja i isparavanja. Trojna točka većine krutina se opaža pri vrlo niskim tlakovima pa se fugacitivnost trojne točke može aproksimirati tlakom trojne točke^[1].

2.3. Računanje topljivosti krutine u kapljevini u dvokomponentnim sustavima

Iz uvjeta u prethodnom poglavlju može se napisati jednadžba za ravnotežu krutina-kapljevina, ali pošto se u asimetričnom sustavu kapljevito otapalo ne nalazi u čvrstoj fazi postoje još dva pojednostavljenja. Prvo je to da se ravnotežni kriterij odnosi samo na topljivu (otopljenu) tvar i drugo da je fugacitivnost krutine jednaka fugacitivnosti čiste krutine^[2]. Jednadžba ravnoteže tada je:

$$f_2^{\text{S}}(T, p) = \hat{f}_2^{\text{L}}(T, p, x) . \quad (2.24)$$

Koristeći jednadžbu za fugacitivnost otopljene tvari u kapljevini dobije se:

$$f_2^{\text{S}}(T, p) = x_2 \gamma_2(T, p, x) f_2^{\text{L}}(T, p), \quad (2.25)$$

gdje su $f_2^S(T, p)$ i $f_2^L(T, p)$ fugacitivnosti čistih tvari na temperaturi i tlaku smjese, a x_2 je množinski udio čvrste fazi u točki zasićenja. Indeks 2 označava topljivu (otopljenu) krutu tvar.

Ako je temperatura smjese jednaka talištu krute tvari pri tlaku sustava, najčešće atmosferskom (T_m), fugacitivnost komponente u čvrstoj fazi jednaka je fugacitivnosti u kapljevitom fazi i iz uvjeta fazne ravnoteže čiste komponente može se reći da je udio čvrste tvari jednak recipročnoj vrijednosti koeficijenta aktivnosti u smjesi krutina-kapljevine^[2].

$$f_2^S(T_m, p) = f_2^L(T_m, p) , \quad (2.26)$$

$$x_2 = \frac{1}{\gamma_2}(T_m, p, x) . \quad (2.27)$$

Ipak, u velikoj većini slučajeva temperatura krutine bit će ispod temperature taljenja i tada prikazana jednačba neće vrijediti jer je $f_2^L > f_2^S$. U tom slučaju mora se procijeniti omjer f_2^S/f_2^L kako bi se mogla predvidjeti maksimalna topljivost.

Jedan od načina je da se za f_2^S uzme vrijednost ravnotežnog tlaka pare krute komponente (sublimacijski tlak), dok se fugacitivnost kapljevitog komponente (f_2^L) može odrediti ekstrapolacijom krivulje isparavanja u područje pothlađene kapljevine. Ako se pak znade entalpija taljenja, f_2^L se može izračunati točnije prema jednačbi:

$$f_2^L(T, p) = f_2^S(T, p) \exp \left[\frac{1}{RT} \left[h_m(T) \left(1 - \frac{T}{T_m} \right) + \int_{T_m}^T c_{p,m} dT - T \int_{T_m}^T \frac{c_{p,m}}{T} dT \right] \right] . \quad (2.28)$$

gdje je h_m entalpija taljenja, a $c_{p,m}$ je promjena toplinskog kapaciteta (pri stalnom tlaku) pri taljenju. Kada se izraz uvrsti u jed. (2.24) dobije se:

$$\ln x_2 \gamma_2 = - \frac{h_m(T_m)}{RT} \left[1 - \frac{T}{T_m} \right] - \frac{1}{RT} \int_{T_m}^T c_{p,m} dT + \frac{1}{R} \int_{T_m}^T \frac{c_{p,m}}{T} dT . \quad (2.29)$$

To je osnovna jednačba za računanje maksimalne topljivosti krutine u kapljevitini. No, jednačba je dobivena zanemarujući korekciju fugacitivnosti prema Poyntingovu faktoru te uz $\varphi_2=1$.

Izraz se može se dalje pojednostaviti bez većih grešaka ako se pretpostavi da je $c_{p,m}$ neovisan o temperaturi:

$$\ln x_2 \gamma_2 = - \left[\frac{h_m(T_m)}{RT} \left[1 - \frac{T}{T_m} \right] + \frac{c_{p,m}}{RT} \left(1 - \frac{T_m}{T} + \ln \frac{T_i}{T} \right) \right] . \quad (2.30)$$

Pošto je temperatura tališta pri svim tlakovima približno jednaka temperaturi trojne točke (krivulja taljenja u p, T -dijagramu je praktički vertikalna), može se pisati:

$$\ln x_2 \gamma_2 = - \left[\frac{h_m(T_{tt})}{RT} \left[1 - \frac{T}{T_{tt}} \right] + \frac{c_{p,m}}{RT} \left(1 - \frac{T_{tt}}{T} + \ln \frac{T_{tt}}{T} \right) \right] . \quad (2.31)$$

Nadalje, ako podaci o toplinskim kapacitetima nisu poznati može se pretpostaviti da je toplinski kapacitet krutine približno jednak onome kapljevine tako da je $c_{p,m} = 0$. Slijedi:

$$\ln x_2 \gamma_2 = -\ln \gamma_2 - \left[\frac{h_m(T_{tt})}{RT} \left[1 - \frac{T}{T_{tt}} \right] \right], \quad (2.32)$$

odnosno:

$$x_2 = \frac{1}{\gamma_2} \exp \left[\frac{h_m(T_{tt})}{R} \left[\frac{1}{T_{tt}} - \frac{1}{T} \right] \right]. \quad (2.33)$$

Kao što je već rečeno, kod mnogih krutina entalpija taljenja kod temperature trojne točke i temperatura trojne točke mogu se aproksimirati entalpijom taljenja pri atmosferskom tlaku i odgovarajućom temperaturom taljenja tako da se izraz bez veće greške može napisati i ovako^[2]:

$$x_2 = \frac{1}{\gamma_2} \exp \left[\frac{h_m}{R} \left[\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T} \right] \right]. \quad (2.34)$$

Dakle, kod idealnih otopina, koeficijenta aktivnosti jednaka 1, za izračun topljivosti trebaju samo podaci o entalpiji taljenja i talištu koji se u literaturi mogu pronaći relativno lagano. Problem nastaje kod proračuna koeficijenta aktivnosti koji se mora izračunati nekim od modela poput NRTL-a ili UNIFAC-a, tako da se problem izračunavanja ravnoteže kapljevine-krutina svodi na računanje koeficijenta aktivnosti.

2.4. Wilsonov model koeficijenta aktivnosti

Wilson svoj model zasniva na Scottovoj teoriji dvokomponentnih kapljevitih smjesa. Glavna premisa te teorije je stanični model, prema kojem se u dvokomponentnom sustavu nalaze dvije vrste stanica koje se sastoje od različite središnje čestice koja interagira s okolnim istovrsnim ili raznovrsnim česticama u toj stanici. Lokalna koncentracija ovisit će o ukupnom sastavu, ali i o potencijalnim energijama međudjelovanja istovrsnih i raznovrsnih čestica. Na temelju te teorije Wilson je došao do sljedeće jednadžbe za eksces Gibbsovu energiju binarnih otopina^[1]:

$$\frac{g^{ex}}{RT} = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) - x_2 \ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1). \quad (2.35)$$

Iz te jednadžbe slijedi izrazi za koeficijente aktivnosti:

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right), \quad (2.36)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) - x_1 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right). \quad (2.37)$$

Wilsonova jednadžba ima dva parametra Λ_{12} i Λ_{21} koji uzimaju u obzir geometrijska i interakcijska svojstva dvokomponentnih sustava:

$$\Lambda_{12} = \frac{v_1}{v_2} \exp\left(-\frac{\lambda_{12}}{RT}\right), \quad (2.38)$$

$$\Lambda_{21} = \frac{v_2}{v_1} \exp\left(-\frac{\lambda_{21}}{RT}\right), \quad (2.39)$$

gdje su v_1 i v_2 molarni volumeni komponenata.

Parametri λ_{12} i λ_{21} procjenjuju se traženjem minimuma funkcije odstupanja (OF) koja se koristi i za procjenu parametara drugih modela koeficijenta aktivnosti. Najčešće korištena funkcija odstupanja je zbroj svih kvadrata razlike između modelom izračunate eksces Gibbsove energije i eksperimentalno određene:

$$OF = \sum_{i=1}^{nd} \left(\left(\frac{g^{\text{ex}}}{RT} \right)_{\text{model}} - \left(\frac{g^{\text{ex}}}{RT} \right)_{\text{eksp}} \right)^2. \quad (2.40)$$

Jednadžba koeficijenta aktivnosti Wilsonova modela za višekomponentni sustav glasi:

$$\ln \gamma_1 = 1 - \ln \sum_{j=1}^{nk} \Lambda_{ij} x_j - \sum_{k=1}^{nk} \frac{\Lambda_{ki} x_i}{\sum_{j=1}^{nk} \Lambda_{kj} x_j}. \quad (2.41)$$

U prethodnim izrazima nk je brojnost komponenata, a nd brojnost eksperimentalnih točaka pri određivanju ravnoteže^[1].

2.5. Model NRTL

Model NRTL (engl. *non-random, two-liquid*) također se zasniva na staničnom modelu, ali se intenzitet međudjelovanja umjesto potencijalnom opisuje Gibbsovom energijom. Prednost naspram Wilsonovog modela je u tome što se mogu opisati i djelomično mješljivi sustavi. Jednadžba za eksces Gibbsovu energiju glasi^[1]:

$$\frac{g^{\text{ex}}}{RT} = x_1 x_2 \left(\frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{G_{12} x_1 + x_2} \right), \quad (2.42)$$

$$\tau_{12} = \frac{g_{12} - g_{22}}{RT}, \quad (2.43)$$

$$\tau_{21} = \frac{g_{21} - g_{11}}{RT}, \quad (2.44)$$

$$G_{12} = \exp(-\alpha_{12} \tau_{12}), \quad (2.45)$$

$$G_{21} = \exp(-\alpha_{12} \tau_{21}). \quad (2.46)$$

Parametar g_{ij} je energijskog karaktera i opisuje karakter interakcije čestica i - j , dok je parametar α_{12} tzv. parametar neslučajnosti. Na temelju modeliranja vidjelo se da parametar za

neke vrste sustava poprima određene vrijednosti pa se tako uzima vrijednost od 0,2 za nemješljive sustave, 0,3 za mješljive organske kapljevine i 0,4 za smjese organskih kapljevine s vodom. Izraz za koeficijent aktivnosti glasi:

$$\ln\gamma_1 = x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_1 G_{12} + x_2)^2} \right], \quad (2.47)$$

$$\ln\gamma_2 = x_1^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_2 G_{21} + x_1)^2} \right], \quad (2.48)$$

Jednadžba koeficijenta aktivnosti modela NRTL za višekomponentne smjese glasi^[1]:

$$\ln\gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^{nk} x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_{l=1}^{nk} x_l G_{li}} + \sum_{j=1}^{nk} \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{l=1}^{nk} x_l G_{lj}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{m=1}^{nk} x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_{l=1}^{nk} x_l G_{lj}} \right). \quad (2.49)$$

2.6. Model UNIQUAC

Osnovna premisa ovog modela je rastavljanje doprinosa, tj. eksces Gibbsova energija i logaritmi koeficijenata aktivnosti suma su dvaju doprinosa, rezidualnog i kombinatornog.

$$\ln\gamma_i = \ln\gamma_i^C + \ln\gamma_i^R. \quad (2.50)$$

Kombinatorni doprinos opisuje neidealnost otopine kao posljedicu razlika u obliku i veličini molekula komponenata što znači da je entropijske prirode. Kombinatorni koeficijent aktivnosti računa se prema jednadžbi:

$$\ln\gamma_i^C = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_{j=1}^{nk} x_j l_j, \quad (2.51)$$

gdje je Φ_i volumni udio komponente i, θ_i površinski udio, z je koordinacijski broj u rešetci, a l_i je pomoćna varijabla.

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_{j=1}^{nk} x_j q_j}, \quad (2.52)$$

$$\Phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_{j=1}^{nk} x_j r_j}, \quad (2.53)$$

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1). \quad (2.54)$$

Ovaj je doprinos potpuno prediktabilan, tj. volumni i površinski udjeli θ_i i Φ_i mogu se odrediti iz već postojećih van der Waalsovih podataka za atomski radijus i duljinu kovalentne veze, na osnovi prethodno izračunatih i tabeliranih 'relativnih površina', Q_k , i 'relativnih volumena', R_k , strukturnih grupa koje tvore molekulu. Iz njih se izračunavaju 'relativna površina' molekule, q_i , te 'relativni volumen' molekule, r_i , prema:

$$q_i = \sum_{k=1}^{ng} v_{ki} Q_k , \quad (2.55)$$

$$r_i = \sum_{k=1}^{ng} v_{ki} R_k , \quad (2.56)$$

gdje je v_{ki} brojnost strukturnih grupa k u čestici i .

Rezidualni doprinos je posljedica interakcije čestica. Izvodi se iz staničnog modela kao i kod Wilsonova, odnosno modela NRTL pa im je i matematički oblik sličan. Izraz za rezidualni koeficijent aktivnosti u višekomponentnim smjesama glasi:

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left(1 - \ln \sum_{j=1}^{nk} \theta_j \tau_{ji} - \sum_{j=1}^{nk} \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^{nk} \theta_k \tau_{kj}} \right), \quad (2.57)$$

gdje je τ_{ij} parametar međudjelovanja koji se određuje koreliranjem eksperimentalnih podataka. Fizički smisao parametra je razlika interakcijskih energija heterogenog i homogenog međudjelovanja^[1]:

$$\tau_{ij} = \exp \left(- \frac{u_{ij} - u_{jj}}{RT} \right). \quad (2.58)$$

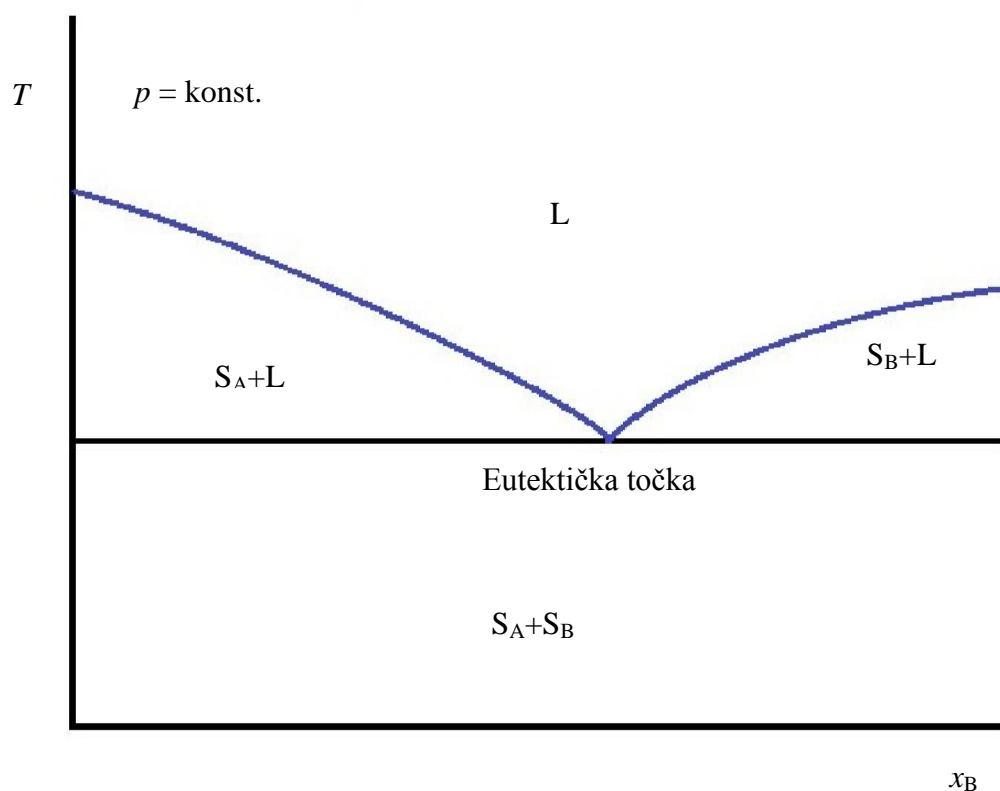
2.7. Krivulja topljivosti i fazni dijagrami

Fazni dijagram ili dijagram stanja je grafički prikaz nekoga termodinamičkog sustava u koordinatnom sustavu dvaju parametara stanja koji pokazuje kako se mijenjaju ostala termodinamička svojstva sustava u ovisnosti o parametrima na koordinatama^[3]. Za ravnotežu krutina-kapljevina najčešći je T - x -prikaz. p - x -dijagrami ne nose puno informacija jer svojstva kondenziranih sustava (kapljevine i krutine) malo ovise o tlaku. Složenost i raznovrsnost dijagrama je inače znatno veća od onih za ravnotežu plin-kapljevina. U ovom odjeljku prikazat će se samo jednostavni primjeri koji će trebati za nastavak rada.

Mogući oblici ponašanja u dvokomponentnom sustavu krutina-kapljevina, s obzirom na mješljivost komponenata u čvrstoj fazi su sljedeći^[1]:

- Potpuna nemješljivost – svaka komponenta kristalizira zasebno
- Potpuna mješljivost – čestice jedne komponente mogu se ugraditi u kristalnu strukturu druge u svim omjerima zbog velike sličnosti svojstava.
- Djelomična mješljivost – u kristal jedne komponente može se ugraditi ograničena količina druge komponente

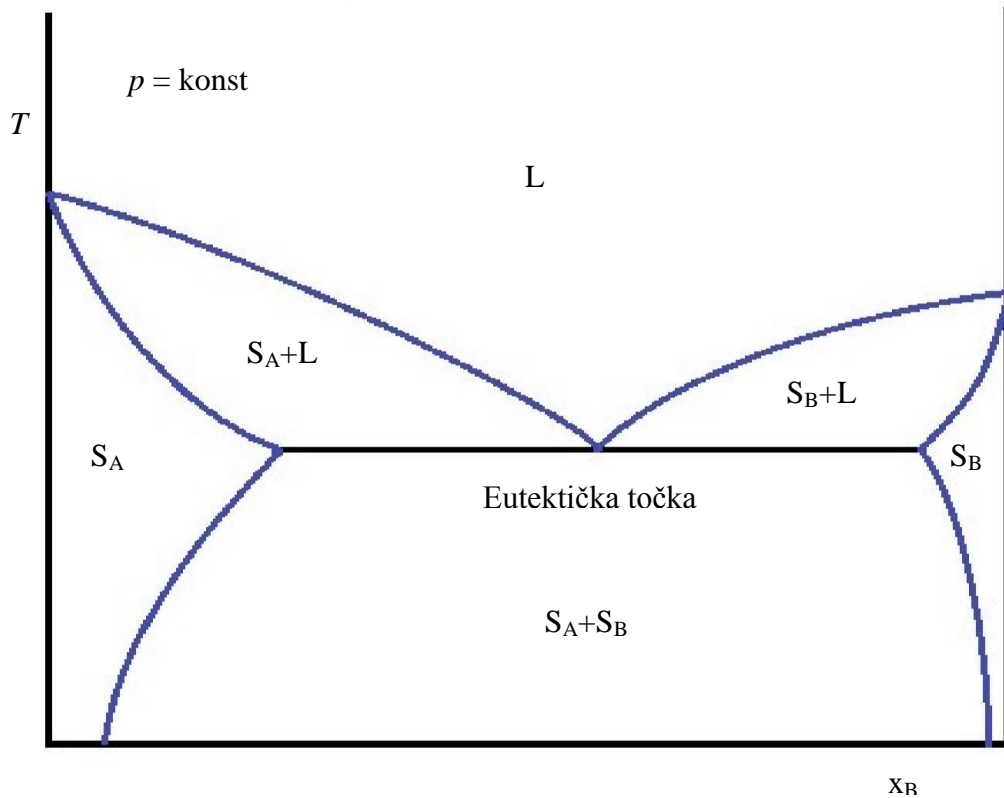
Tipični fazni dijagrami za ravnotežu krutina-kapljevina prikazani su na slikama 2.1-2.3.



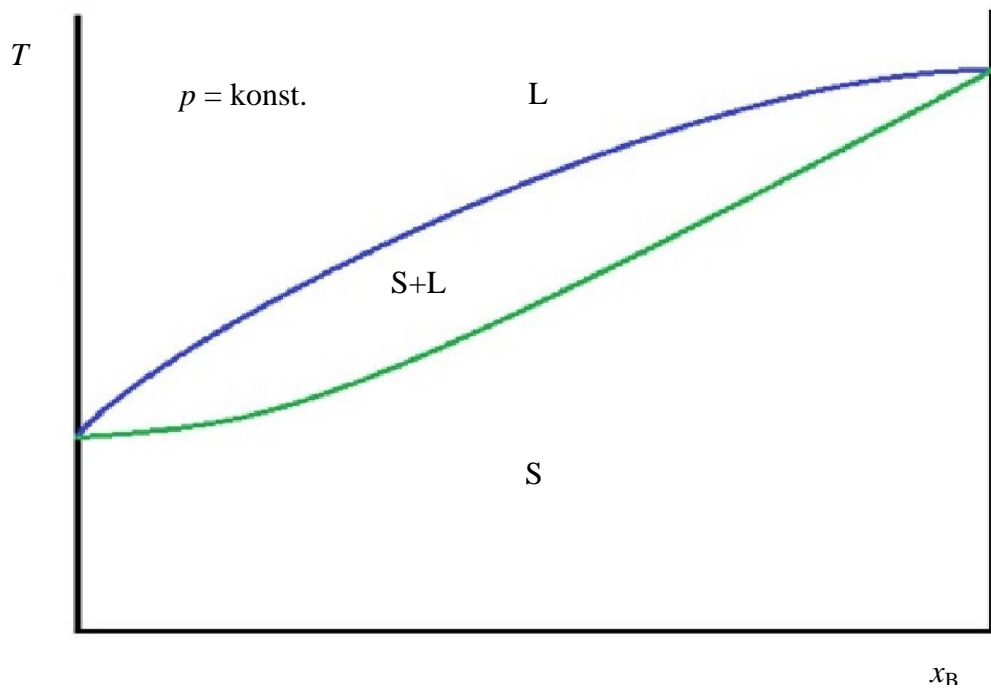
Slika 2.1 Fazni dijagram za ravnotežu krutina-kapljevina u kojemu su kapljevite komponente potpuno mješljive, a krute potpuno nemješljive.

Na slici 2.1 vidi se da pri visokim temperaturama postoji jedna kapljevita faza koja je otopina dviju komponenti. Ispod eutektičke točke smjesa postoji u dvije odvojene krute faze koje su čiste komponente A i B. Između ta dva slučaja sustav se nalazi u stanju u kojemu je jedna kruta komponenta u ravnoteži s otopinom te iste komponente u drugoj kapljevini kako je prikazano na dijagramu. Ovo je sustav s tzv. binarnim eutektikom, a plava linija predstavlja krivulju topljivosti.

Eutektička je točka određena najnižom temperaturom pri kojoj eutektička smjesa još uvijek može postojati u kapljevitoj fazi, te odgovarajućim eutektičkim sastavom koji je jednak u kapljevini i krutini^[4]. Hlađenjem otopine eutektičkog sastava obje komponente kristaliziraju istodobno, a ispod eutektičke temperature tvar A i tvar B uvijek će postojati u krutom stanju.



Slika 2.2 Ravnoteža krutina-kapljevina za binarni eutektik gdje su komponente potpuno mješljive u kapljevitij, a djelomično u krutoj fazi



Slika 2.3 Fazni dijagram za ravnotežu krutina-kapljevina gdje su komponente potpuno mješljive u kapljevitij i krutoj fazi.

3. RAČUNSKI DIO

Zadatak ovog rada je procijeniti krivulju topljivosti preko tri modela koeficijenta aktivnosti: Wilsonova te modela NRTL i UNIQUAC iz eksperimentalnih podataka za sustave: metanol – benzen^[5], etanol – benzen^[6], *i*-propanol – benzen^[6], *n*-butanol – benzen^[6], metanol – naftalen^[7], etanol – naftalen^[8], *i*-propanol – naftalen^[9] i *n*-butanol – naftalen^[7].

Potrebni podaci o svojstvima sustava, atmosfersko talište, T_m , entalpija taljenja, h_m , gustoća kapljevine, ρ^L , i molarna masa, M , preuzeti su iz literature i prikazani su u tablici 3.1.

Tablica 3.1 Podaci o svojstvima spojeva.

Ime spoja	T_m (K)	h_m (J mol ⁻¹)	M (g mol ⁻¹)	ρ^L (g cm ⁻³) ^[10]	r	q
metanol ^[11]	176	3180	32,04	0,792	1,4311	1,432
etanol ^[12]	158,8	4973	46,069	0,785	2,5755	2,588
<i>i</i> -propanol ^[13]	185,35	5410	60,096	0,781	2,7791	2,508
<i>n</i> -butanol ^[14]	188	9280	74,122	0,810	3,4543	3,052
benzen ^[15]	278,4	9870	78,114	0,874	3,0798	2,4
naftalen ^[16]	353,35	19110	128,174	1,0253	4,9808	3,44

U tablici 3.2 prikazani su podaci o ravnotežnim topljivostima benzena, odnosno naftalena u odabranim alkoholnim otapalima.

Tablica 3.2 Topljivost aromatskih ugljikovodika u alkoholnim otapalima.

metanol(1) – naftalen (2)		etanol(1) – naftalen (2)		<i>i</i> -propanol(1) – naftalen (2)		<i>n</i> -butanol(1) – naftalen (2)	
x_2	T	x_2	T	x_2	T	x_2	T
0,8200	347,45	0,15	327,05	0,0371	297,55	0,9050	349,15
0,7940	347,05	0,20	331,35	0,0492	304,05	0,8370	347,05
0,7320	345,95	0,25	334,05	0,0608	308,45	0,7620	344,85
0,6660	344,85	0,30	335,65	0,0688	310,95	0,7000	343,25
0,4970	342,65	0,35	336,85	0,0760	313,15	0,6090	341,25
0,3870	341,55	0,40	338,45	0,0885	315,95	0,4320	336,35
0,2550	338,85	0,45	339,75	0,1012	318,35	0,2760	330,05
0,1425	333,95	0,50	340,45	0,1497	324,85	0,2110	325,45
0,1024	329,85	0,55	341,25	0,1878	328,05	0,1575	319,65
0,0516	317,05	0,60	342,25	0,2876	333,35	0,0953	308,75
0,0390	310,55	0,65	343,05	0,4773	338,95	0,0817	304,75
0,0333	306,75	0,70	344,35	0,6705	343,05	0,0621	297,45
0,0255	299,45	0,75	345,05			0,0576	295,15
0,0163	286,65	0,80	345,55			0,0405	284,85
0,0107	273,95	0,85	347,35				

Tablica 3.2 – Nastavak Topljivost aromatskih ugljikovodika u alkoholnim otapalima.

metanol(1) – benzen (2)		etanol(1) – benzen (2)		<i>i</i> -propanol(1) – benzen (2)		<i>n</i> -butanol(1) – benzen (2)	
x_2	T	x_2	T	x_2	T	x_2	T
0,9216	276,40	0,95943	277,11	1,0000	278,55	0,9660	277,25
0,8242	276,15	0,91816	276,37	0,9554	277,35	0,8471	274,90
0,7500	275,55	0,87792	275,84	0,9438	276,95	0,8103	274,15
0,6308	275,25	0,84115	275,44	0,8449	275,45	0,7475	273,70
0,5732	275,00	0,78156	274,83	0,7871	274,80	0,6856	273,05
0,4939	274,55	0,78156	274,81	0,6799	273,85	0,6101	271,90
0,4257	273,05	0,72586	274,24	0,6220	272,95	0,5755	271,15
0,3667	271,80	0,68093	273,83	0,5700	272,15	0,4988	269,35
0,3100	269,95	0,64773	273,39	0,5259	271,40	0,4546	268,40
0,2718	268,25	0,61168	273,02	0,4901	270,15	0,4200	267,05
0,2298	265,55	0,57815	272,48	0,4480	269,25	0,3728	264,25
0,1939	263,45	0,54605	272,01	0,3892	267,15	0,3367	262,15
0,1645	261,65	0,51702	271,50	0,3488	265,35	0,2817	257,85
0,1367	256,15	0,51025	271,37	0,3104	263,05	0,2016	249,95
0,0986	250,15	0,49313	270,98	0,2600	260,55	0,1546	242,15
0,0707	227,15	0,46759	270,26	0,2086	255,65	0,0886	226,15
0,0493	206,15	0,45893	270,07	0,1609	250,45	0,0327	212,15
		0,43767	269,51	0,1210	243,15	0,0136	192,15
		0,41724	268,72	0,0912	236,151		
		0,38653	267,62	0,0551	227,15		
		0,36877	266,74	0,0328	210,15		
		0,34251	265,57	0,0271	194,15		
		0,32043	264,17	0,0103	185,15		
		0,29779	262,70				
		0,28015	261,46				
		0,27898	260,92				
		0,25726	259,48				
		0,23956	257,25				
		0,21820	255,31				
		0,20221	252,18				
		0,17780	247,99				
		0,16289	243,79				
		0,16289	243,94				
		0,14194	239,14				
		0,12820	236,14				
		0,11687	231,84				
		0,10399	230,39				
		0,09399	225,64				
		0,08578	223,89				
		0,07911	218,89				
		0,06920	215,99				
		0,06147	213,64				
		0,05383	207,29				
		0,04607	202,14				

3.1 Procjena parametara modela

Prvi korak svakog programa je zapravo procjena parametara. Oni će se određivati preko dviju funkcija cilja:

$$OF_1 = \sum_{i=1}^{nd} (\gamma_{\text{mod},i} - \gamma_{\text{eksp},i})^2, \quad (2.59)$$

$$OF_2 = \sum_{i=1}^{nd} (T_{\text{mod},i} - T_{\text{eksp},i})^2, \quad (2.60)$$

gdje je $\gamma_{\text{eksp},i}$ koeficijent aktivnosti izračunat iz eksperimentalnih podataka za svaku točku preko izraza:

$$\gamma_{2,\text{eksp}} = \frac{1}{x_{2,\text{eksp}}} \exp \left[\frac{h_m}{R} \left[\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_{2,\text{eksp}}} \right] \right] \quad (2.61)$$

a $\gamma_{\text{mod},i}$ je koeficijent aktivnosti izračunat preko nekog od modela. $T_{\text{eksp},i}$ je vrijednost temperature topljivosti određene eksperimentom pri određenom sastavu dok je $T_{\text{mod},i}$ temperatura izračunata preko modela koeficijenta aktivnosti pri $T_{\text{eksp},i}$. Nakon što je definirana funkcija cilja, u programskom sustavu *Matlab*, pomoću naredbe *fminsearch* traže se vrijednosti parametara modela tako da odstupanje izračunatih koeficijenata ili temperatura od eksperimentalnih bude što manje. Da bi program postigao optimalne rezultate, treba dobra početna pretpostavka parametara, a ona će ovisiti o modelu.

Kod Wilsonova modela procjenjuju se interakcijski parametri λ_{12} i λ_{21} . Oni su neovisni o temperaturi i povezani su sa koeficijentom aktivnosti preko jed. 2.37, 2.38 i 2.39.

Parametri modela NRTL se u literaturi često prikazuju u obliku neovisnom o temperaturi:

$$A_{12} = \frac{g_{12} - g_{22}}{R}, \quad (2.62)$$

$$A_{21} = \frac{g_{21} - g_{11}}{R}, \quad (2.63)$$

i iz njih je lagano izračunati interakcijske parametre:

$$\tau_{ij} = \frac{A_{ij}}{T}, \quad (2.64)$$

dok je za α_{12} uzeta fiksna vrijednost od 0,3.

Model koeficijenta aktivnosti UNIQUAC ima više parametara, od kojih geometrijske treba izračunati prije računanja interakcijskih. Za kombinatorni doprinos koeficijentu aktivnosti treba odrediti parametre r i q za svaku komponentu iz relativnih odnosa volumena i površine strukturnih grupa prema jed. 2.55 i 2.56.

U tablici 3.3. prikazani su parametri strukturnih grupa R i Q potrebni za računanje molekularnih parametara r i q alkohola i benzena. Tablica 3.4. sadrži brojnost strukturnih grupa k u pojedinim molekulama i , v_{ki} .

Tablica 3.3 Geometrijski (kombinatorni) parametri R i Q strukturnih grupa

Redni broj	Grupa	$R^{[17]}$	$Q^{[17]}$
1	CH ₃	0,9011	0,8480
2	CH ₂	0,6744	0,5400
3	CH	0,4469	0,2280
4	OH	1,000	1,200
5	ACH	0,5133	0,4000
6	AC	0,3652	0,1200
7	CH ₃ OH	1,431	1,432

Tablica 3.4 Brojnost strukturnih grupa u molekulama

Redni broj	Grupa	v_{ki}					
		metanol	etanol	<i>i</i> -propanol	<i>n</i> -butanol	benzen	naftalen
1	CH ₃	0	1	2	1	0	0
2	CH ₂	0	1	0	3	0	0
3	CH	0	0	1	0	0	0
4	OH	0	1	1	1	0	0
5	ACH	0	0	0	0	6	8
6	AC	0	0	0	0	0	2
7	CH ₃ OH	1	0	0	0	0	0

Kao primjer proračuna uzet će se sustav etanol(1) – benzen(2). Iz tablica se površinski i volumni parametri izračunavaju zbrajajući doprinose pojedinih grupa.

$$r_1 = 1 * 0,9011 + 1 * 0,6744 + 1 * 1,00 = 2,5755$$

$$r_2 = 6 * 0,5133 = 3,0798$$

$$q_1 = 1 * 0,848 + 1 * 0,54 + 1 * 1,2 = 2,588$$

$$q_2 = 6 * 0,4 = 2,400$$

Potpuni su rezultati prikazani u tablici 3.5.

Tablica 3.3 Geometrijski (kombinatorni) parametri r i q molekula

Komponenta	r	q
metanol	1,4311	1,4320
etanol	2,5755	2,5880
<i>i</i> -propanol	3,2491	3,1240
<i>n</i> -butanol	3,9243	3,6680
benzen	3,0798	2,4000
naftalen	4,8368	3,4400

Kod rezidualnog doprinosa postoje još i interakcijski parametri τ_{ij} koji se računaju prema jed. 2.58. Kao i kod modela NRTL, takav oblik nije pogodan zbog toga što je dan za

određenu temperaturu, pa se optimizira temperaturno neovisni parametar A_{ij} iz kojeg se može lagano izračunati τ_{ij} :

$$A_{ij} = \exp\left(\frac{u_{ij} - u_{jj}}{R}\right), \quad (2.59)$$

$$\tau_{ij} = \frac{A_{ij}}{T}. \quad (2.60)$$

Za sve modele postupak je isti, samo se mijenjaju izrazi za računanje koeficijenta aktivnosti. Kao procjena točnosti koreliranja podataka uzet će se vrijednost funkcije odstupanja podijeljena sa brojem točaka (f_{val}). Svi proračuni napravljeni su u programskom paketu *Matlab/Simulink*.

3.2 Računanje krivulje topljivosti

Za konstrukciju krivulje topljivosti treba izračunati temperature zasićenja u cijelom raspoloživom eksperimentalnom području. Temperature se računaju pomoću programskog paketa *Matlab*, funkcijom, *fzero*, koja iterativnim putem traži nul-točku izraza iz neke početne pretpostavke. Pošto se traži rješenje nelinearne funkcije, treba imati dobru početnu pretpostavku temperature kako bi se dobilo smisleno rješenje. Program je postaviti tako da se računa od udjela krutine od 1 naniže, sve do zadnje eksperimentalne točke (eutektičkog sastava). Za početnu pretpostavku dobro je uzeti temperaturu tališta krute komponente. U sljedećem koraku, za manji udio krutine, kao početna temperatura može se uzeti konačna temperatura iz prethodnog koraka. Traži se nul-točka funkcije:

$$f(T) = \ln(x_2\gamma_2) + \frac{h_{m,2}}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{m,2}} \right]. \quad (2.61)$$

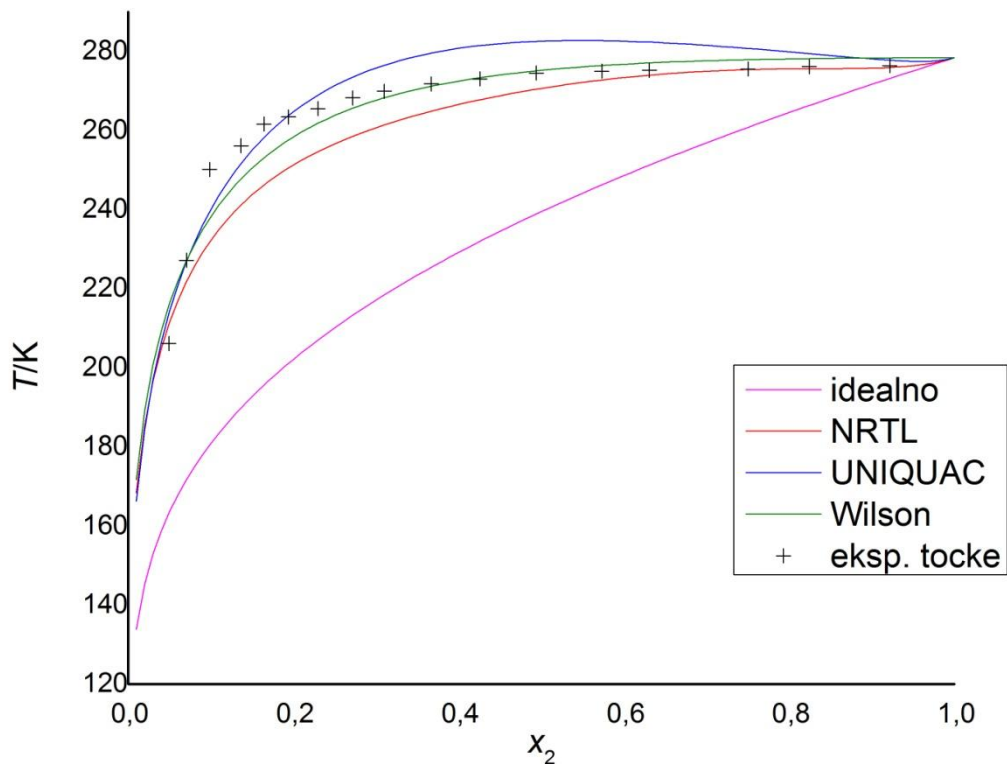
4. REZULTATI

Tablica 4.2 Iznosi procijenjenih interakcijskih parametara preko funkcije odstupanja s koeficijentom aktivnosti.

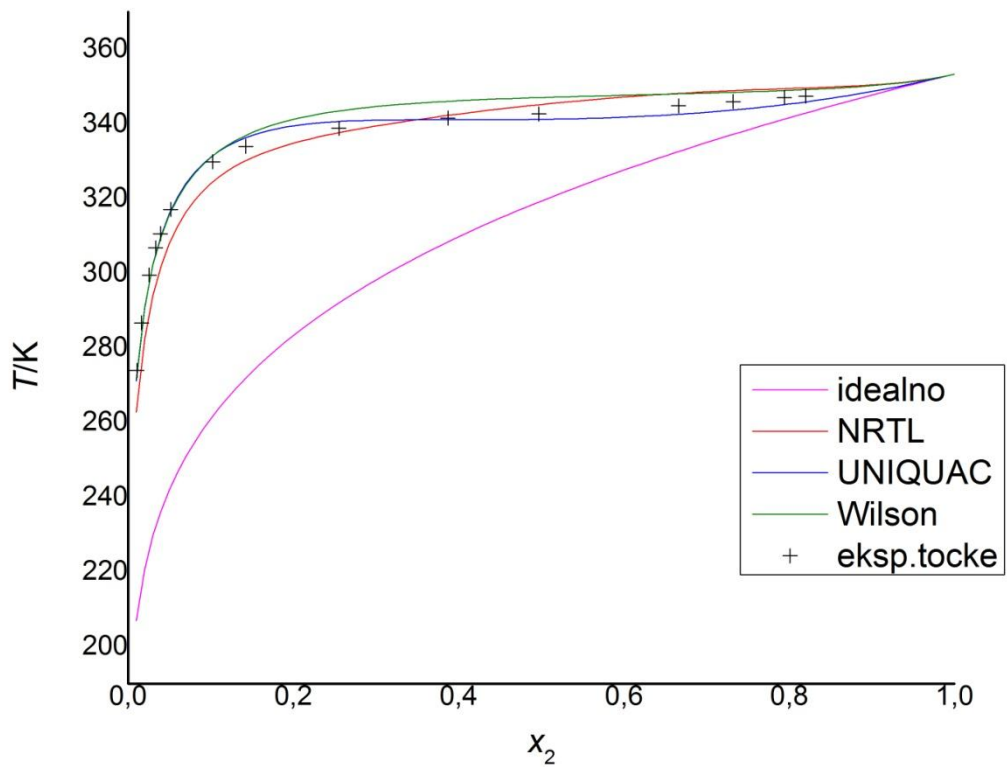
Ime sustava	Wilson			NRTL		UNIQUAC			
	$\frac{\lambda_{12}}{R}$	$\frac{\lambda_{21}}{R}$	fval	A_{12}	A_{21}	fval	A_{12}	A_{12}	fval
metanol(1)-benzen(2)	9825	38,84	0,300	146,6	1010	0,258	57,89	-1007	0,166
etanol(1)-benzen(2)	1831	42,45	0,005	70,41	669,9	0,004	62,39	-416,8	0,003
<i>i</i> -propanol(1)-benzen(2)	610,0	232,6	0,410	223,6	392,5	0,449	-66,27	-138,9	0,455
<i>n</i> -butanol(1)-benzen(2)	266,0	343,0	0,081	355,3	152,6	0,1075	-310,6	96,02	0,101
metanol(1)-naftalen(2)	1134	202,2	0,062	473,2	511,1	0,1988	18,40	-503,9	0,027
etanol(1)-naftalen(2)	670,0	240,7	$8,7 \cdot 10^{-5}$	416,0	315,3	$6,9 \cdot 10^{-4}$	57,88	-348,3	0,001
<i>i</i> -propanol(1)-naftalen(2)	481,8	369,5	$6,2 \cdot 10^{-4}$	566,9	146,9	0,003	-117,7	-46,59	0,006
<i>n</i> -butanol(1)-naftalen(2)	542,0	210,4	0,003	272,1	357,9	0,002	-71,36	-23,17	0,002

Tablica 4.3 Iznosi procijenjenih interakcijskih parametara preko funkcije odstupanja temperatura.

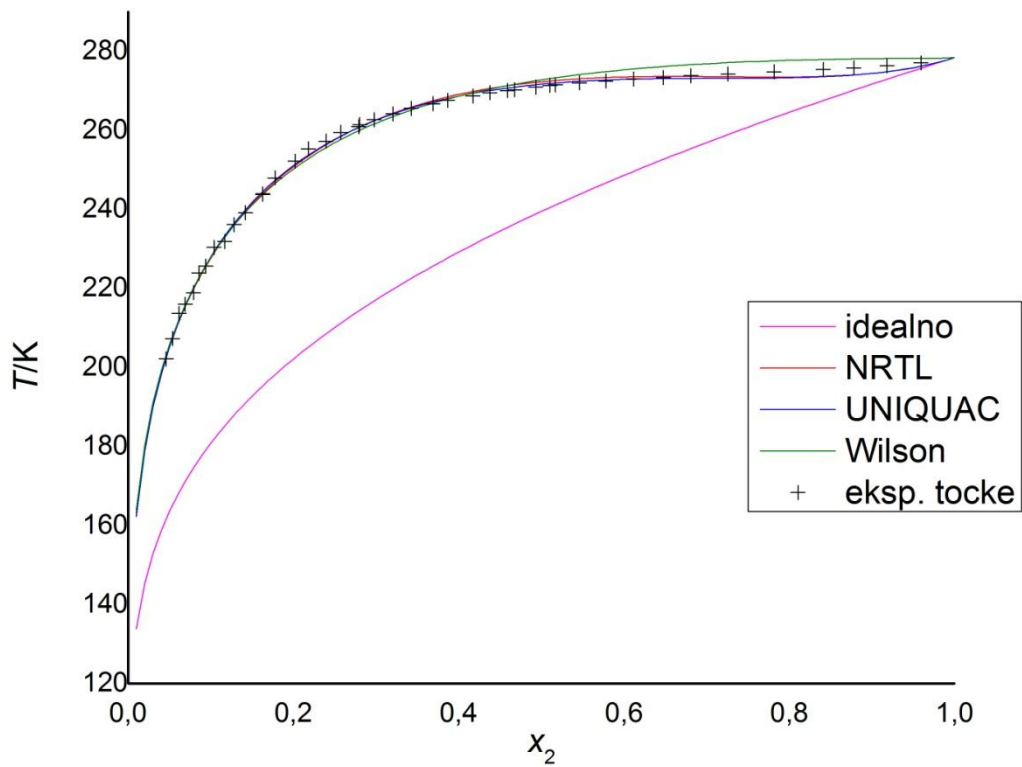
Ime sustava	Wilson			NRTL		UNIQUAC			
	$\frac{\lambda_{12}}{R}$	$\frac{\lambda_{21}}{R}$	fval	A_{12}	A_{21}	fval	A_{12}	A_{12}	fval
metanol(1)-benzen(2)	2642	66,38	24,38	392,13	718,2	64,88	32,29	-669,1	17,70
etanol(1)-benzen(2)	1093	51,72	1,601	72,66	656,1	1,084	61,60	-313,7	0,886
<i>i</i> -propanol(1)-benzen(2)	724,0	215,9	8,487	188,6	486,1	12,26	-63,32	-117,2	12,22
<i>n</i> -butanol(1)-benzen(2)	542,9	252,7	12,55	392,1	681,7	6,080	119,5	-41,98	18,74
metanol(1)-naftalen(2)	912,4	237,8	1,158	605,18	594,1	3,100	7,818	-505,5	2,557
etanol(1)-naftalen(2)	676,0	232,9	0,08050	377,4	350,3	0,5488	83,57	-268,1	0,565
<i>i</i> -propanol(1)-naftalen(2)	535,4	325,9	0,2903	506,0	211,4	1,505	-71,03	-112,7	2,416
<i>n</i> -butanol(1)-naftalen(2)	504,0	224,8	0,2593	282,9	339,1	0,5006	-59,17	-35,95	0,765



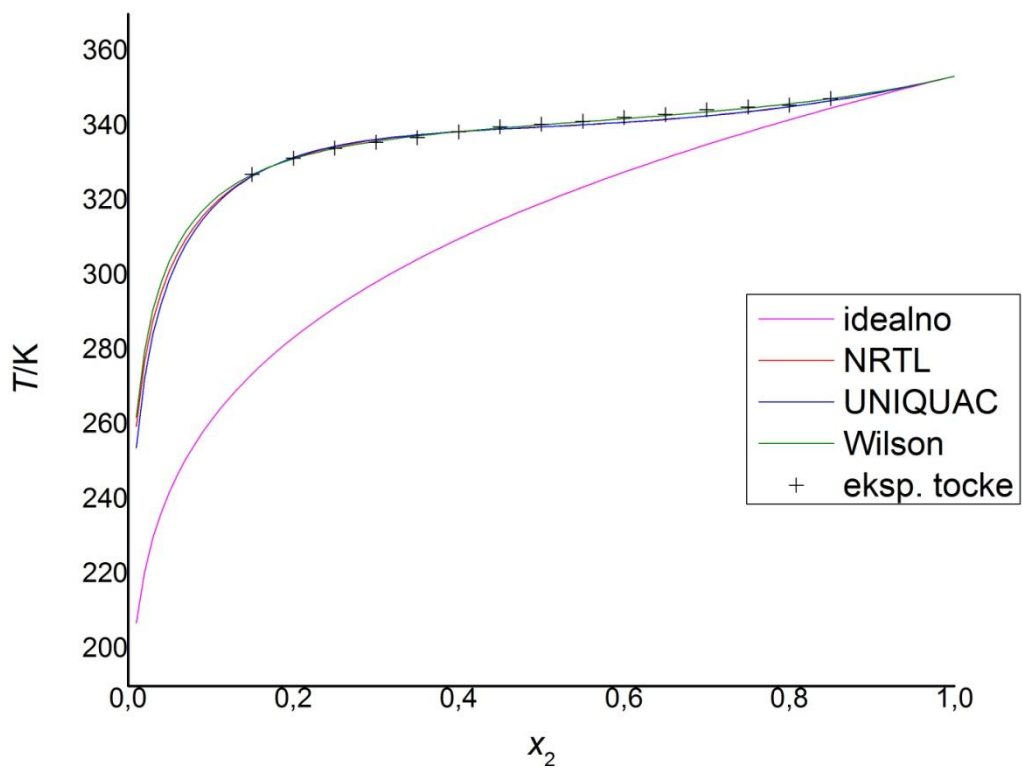
Slika 4.1 Graf topljivosti benzena u metanolu.



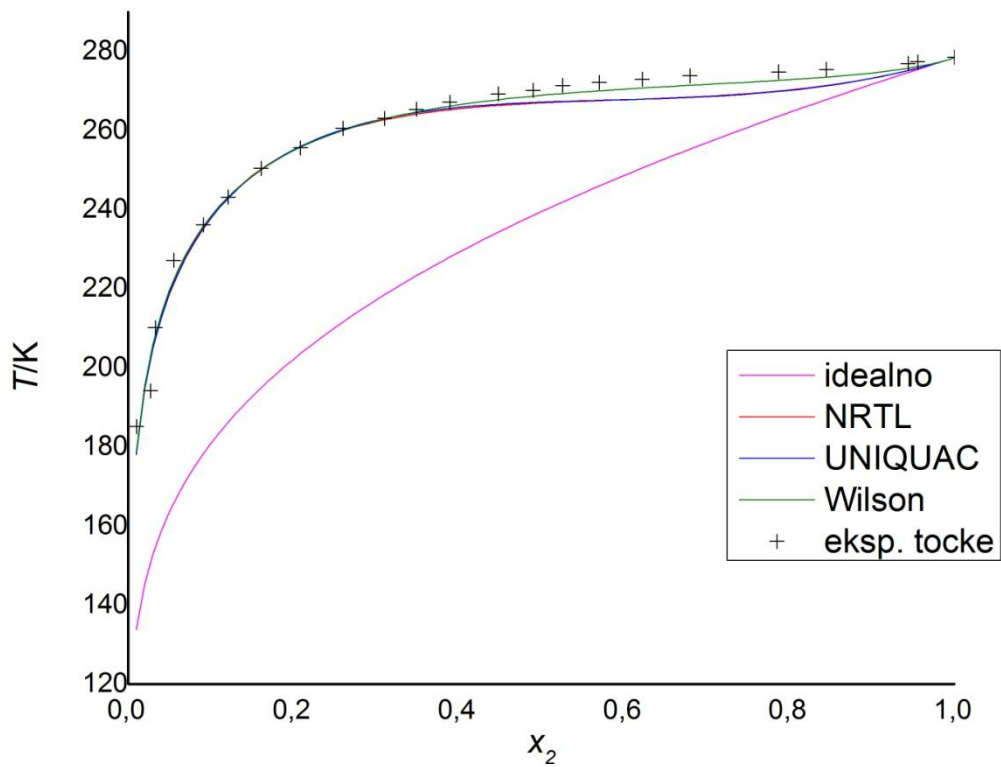
Slika 4.2 Graf topljivosti naftalena u metanolu.



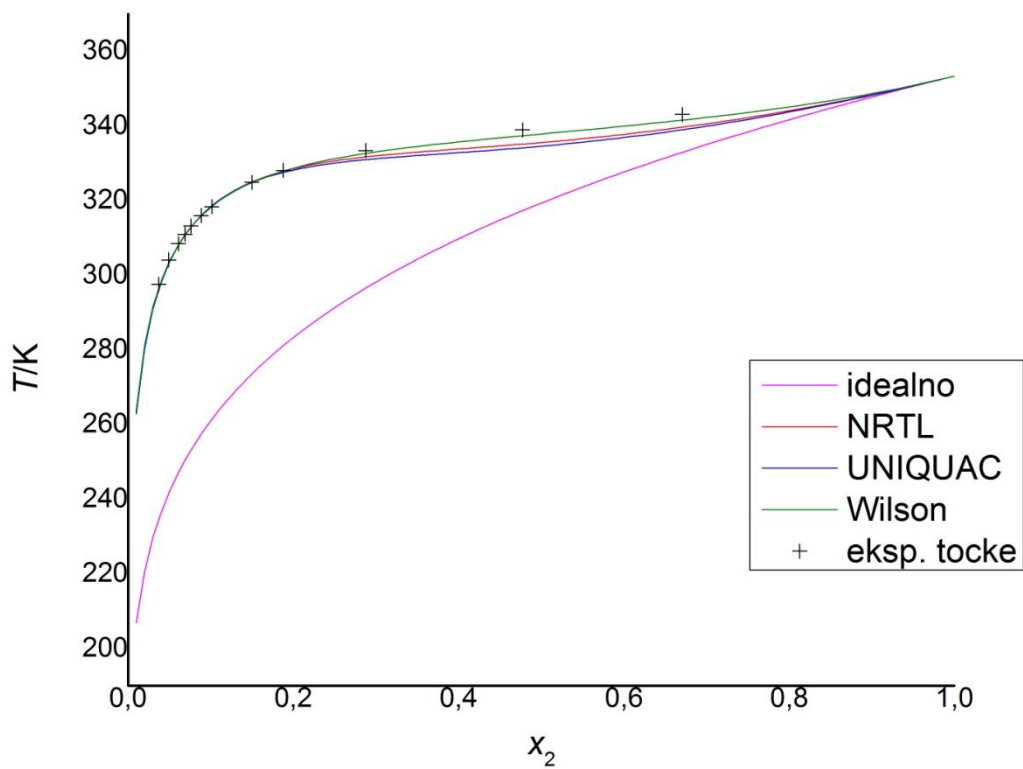
Slika 4.3 Graf topljivosti benzena u etanolu.



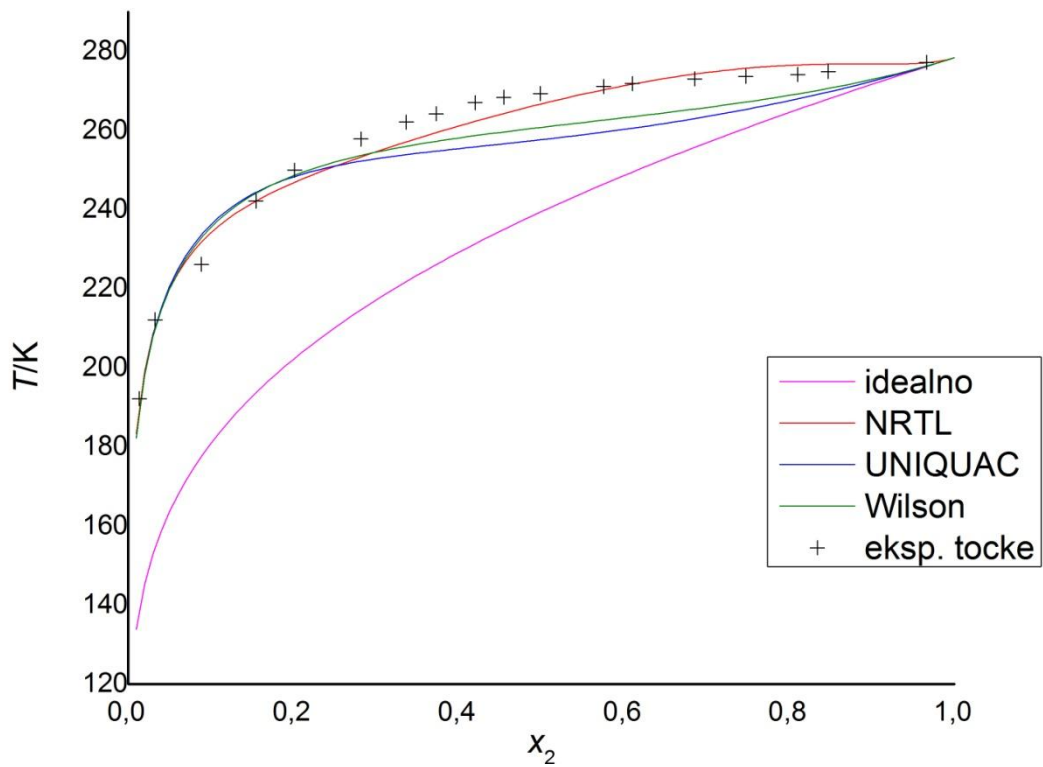
Slika 4.4 Graf topljivosti naftalena u etanolu



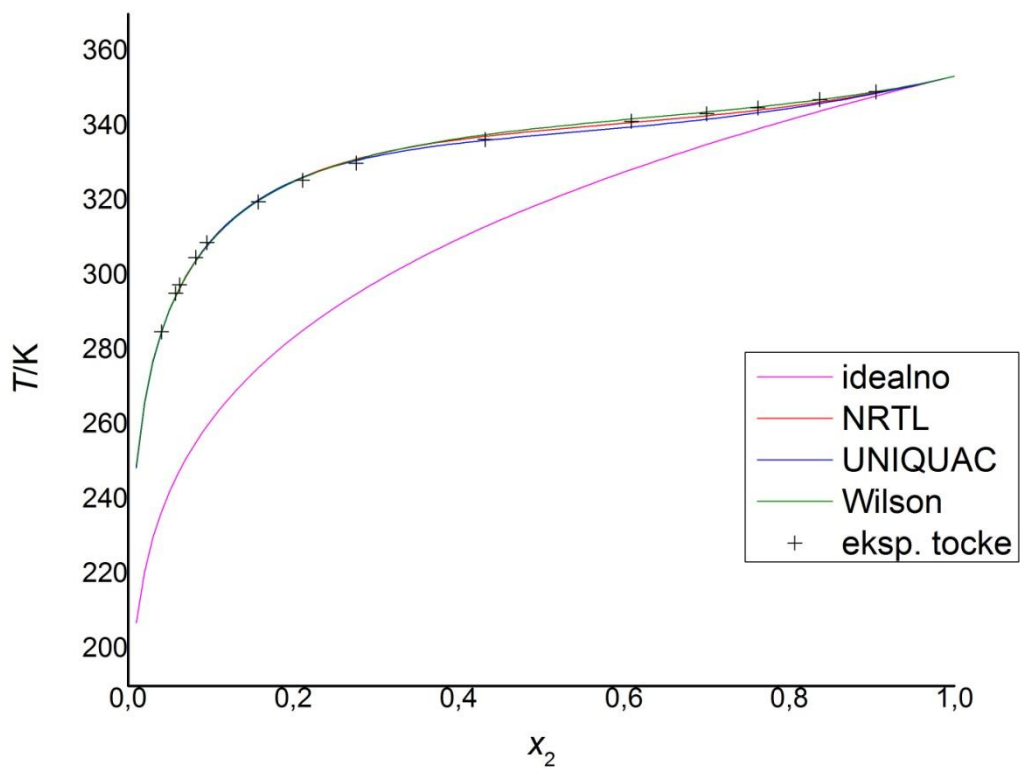
Slika 4.5 Graf topljivosti benzena u *i*-propanolu.



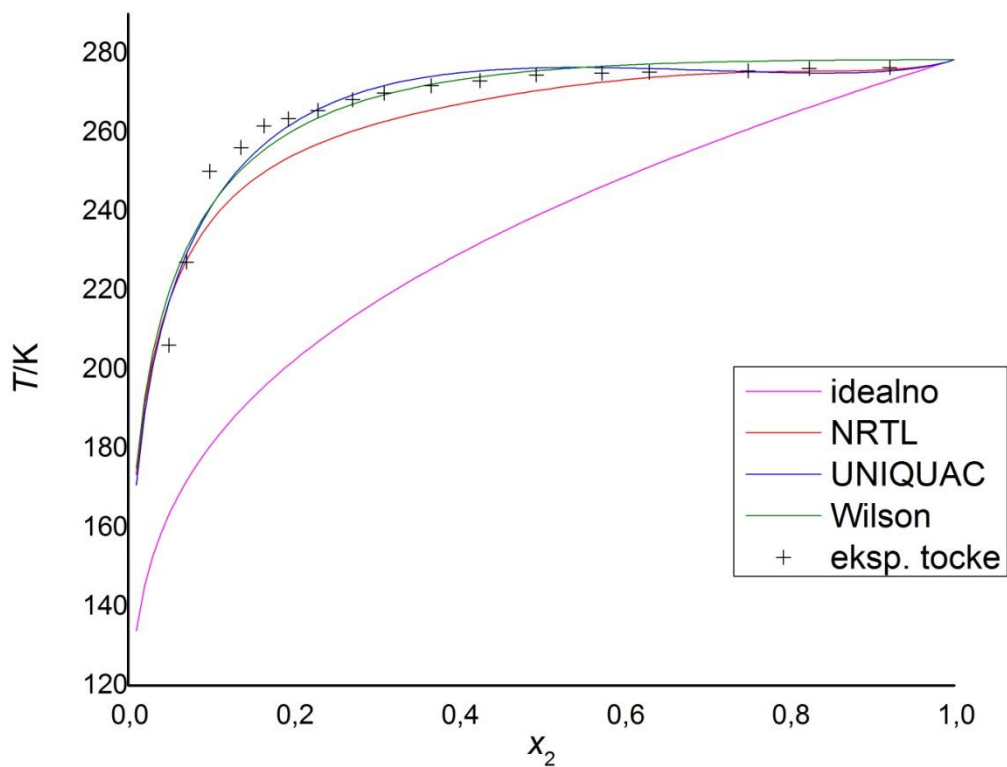
Slika 4.6 Graf topljivosti naftalena u *i*-propanolu.



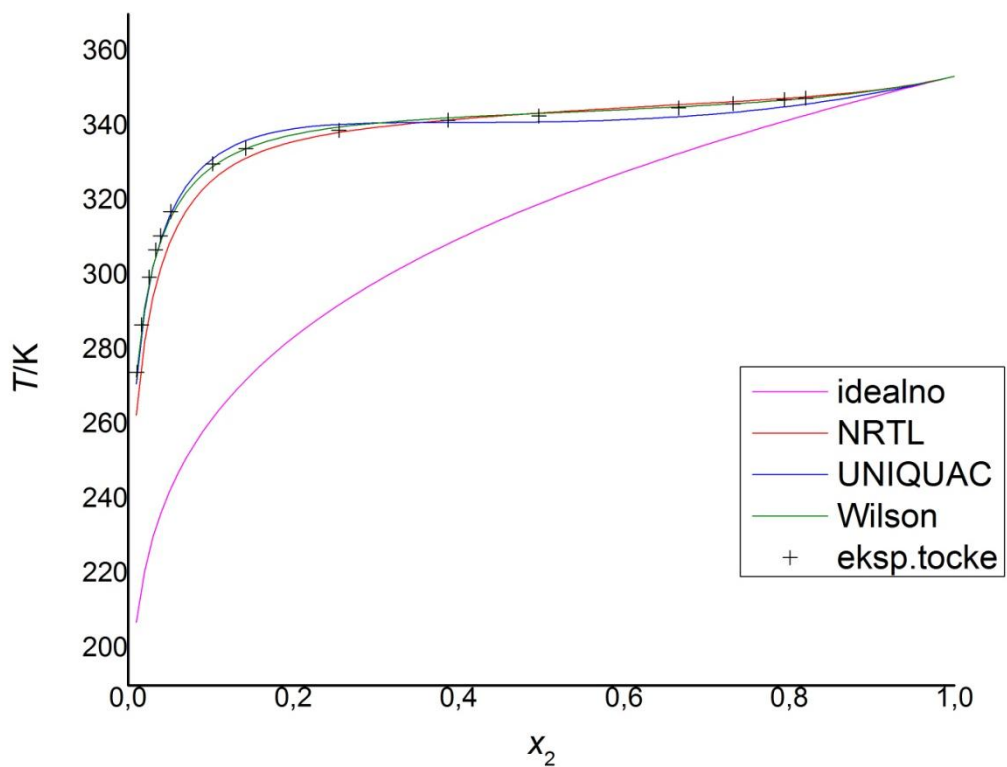
Slika 4.7 Graf topljivosti benzena u n -butanolu.



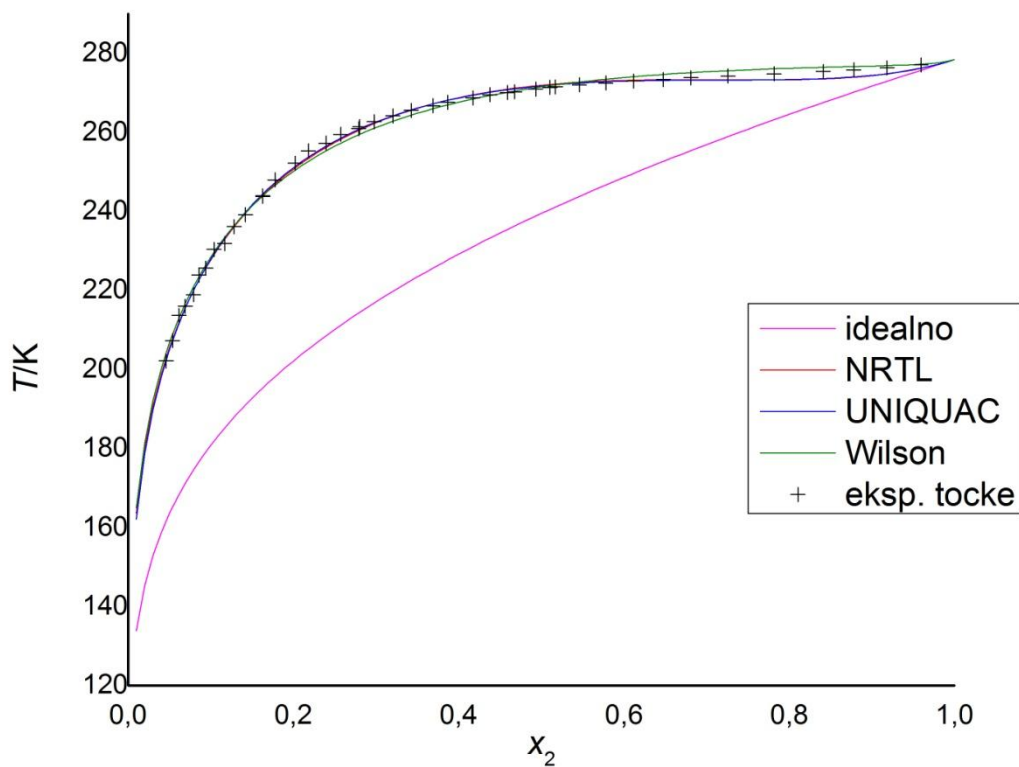
Slika 4.8 Graf topljivosti naftalena u n -butanolu



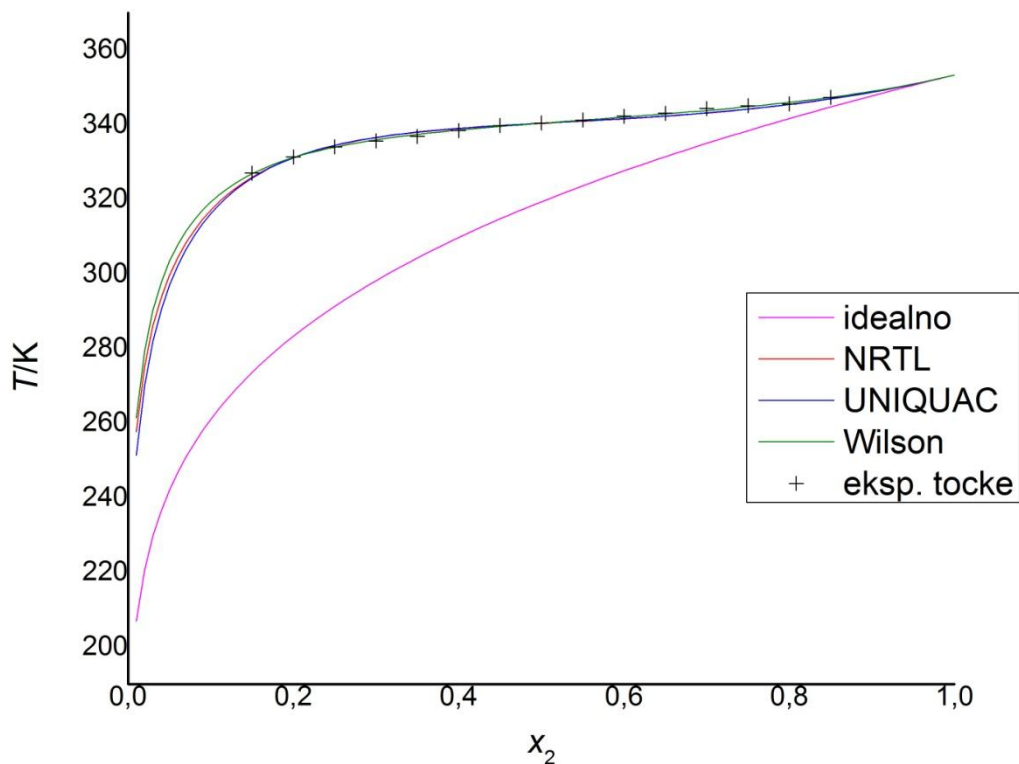
Slika 4.9 Graf topljivosti benzena u metanolu preko funkcije odstupanja temperatura



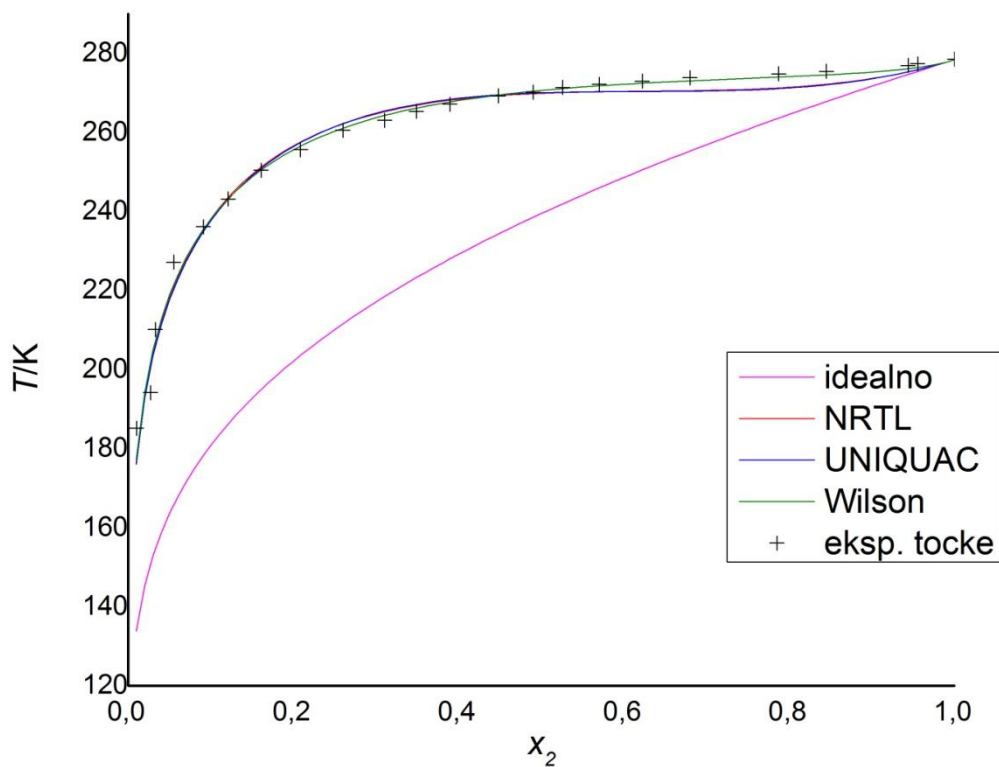
Slika 4.10 Graf topljivosti naftalena u metanolu preko funkcije odstupanja temperatura



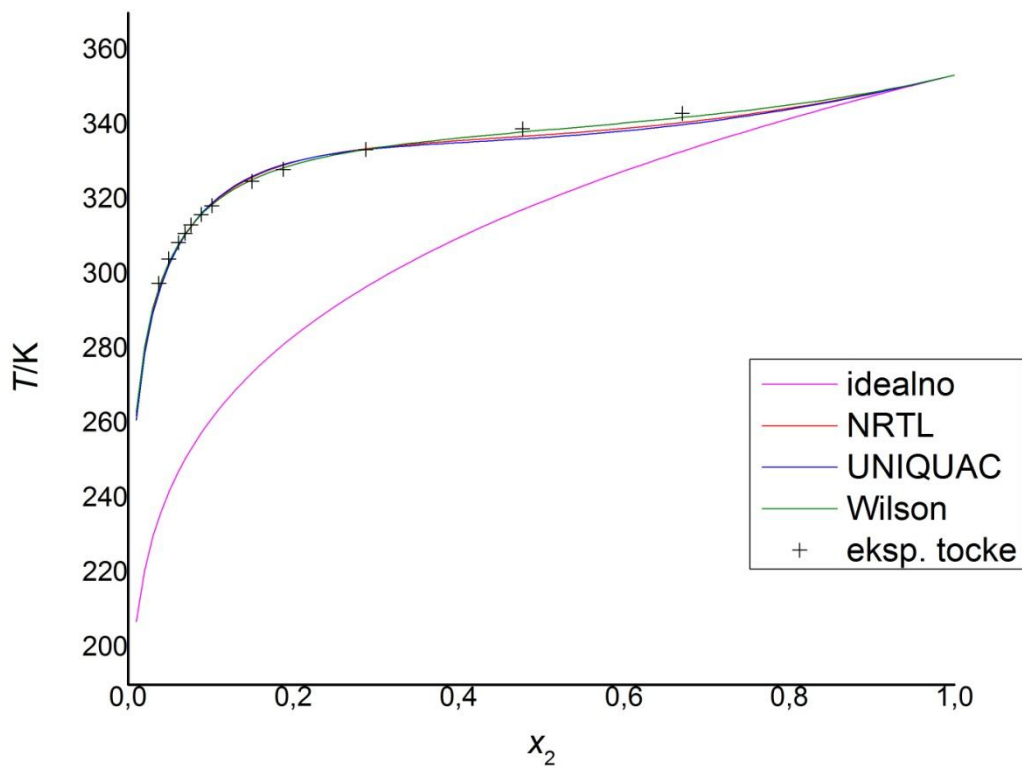
Slika 4.11 Graf topljivosti benzena u etanolu preko funkcije odstupanja temperatura



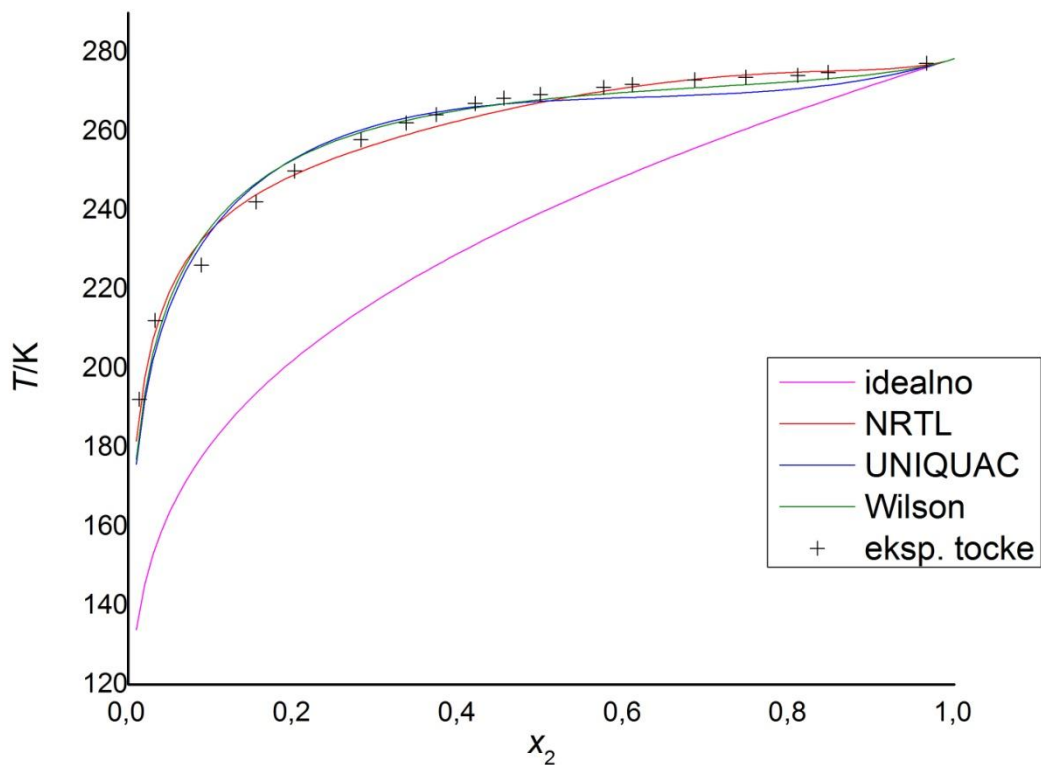
Slika 4.12 Graf topljivosti naftalena u etanolu preko funkcije odstupanja temperatura



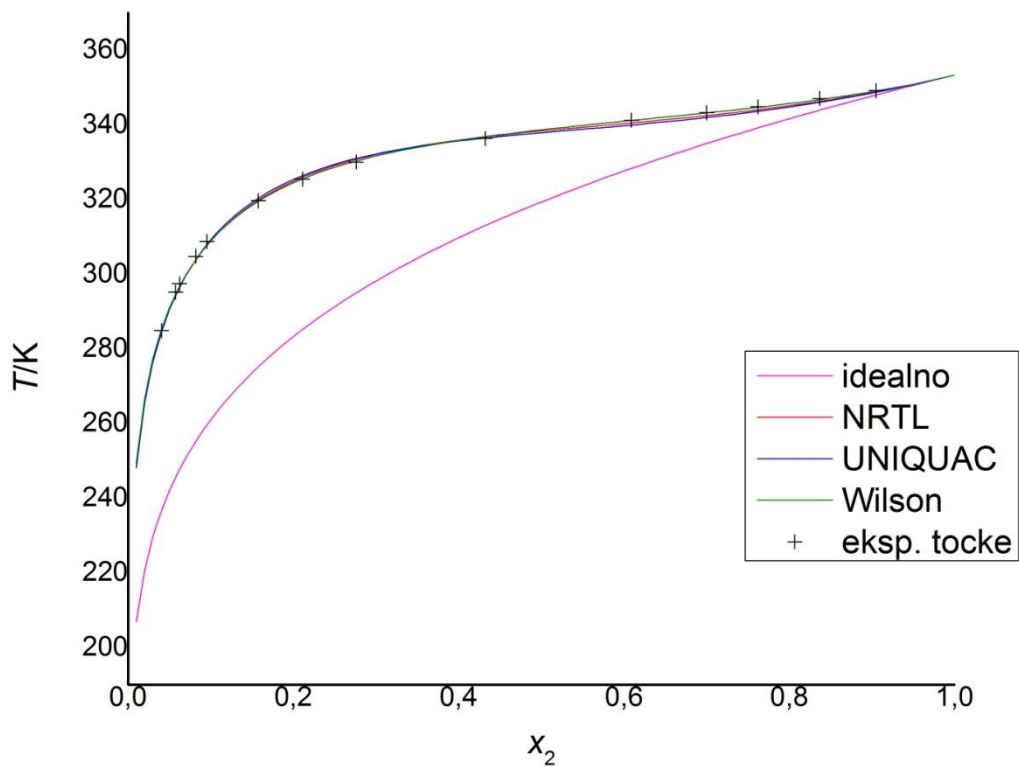
Slika 4.13 Graf topljivosti benzena u *i*-propanolu preko funkcije odstupanja temperatura



Slika 4.14 Graf topljivosti naftalena u *i*-propanolu preko funkcije odstupanja temperatura



Slika 4.15 Graf topljivosti benzena u *n*-butanolu preko funkcije odstupanja temperatura



Slika 4.16 Graf topljivosti naftalena u *n*-butanolu preko funkcije odstupanja temperatura

5. RASPRAVA

U tablici 3.2 dani su eksperimentalni podaci o topljivostima navedenih aromatskih ugljikovodika u alkoholima. Iz njih se mogu izračunati eksperimentalni koeficijenti aktivnosti prema jed. 2.60. Za sve sustave opaža se pozitivno odstupanje od idealnosti pošto su svi koeficijenti veći od 1.

Kako bi se izračunala topljivost pri drugim sastavima ili temperaturama mora se moći odrediti koeficijent aktivnosti u njima. U ovom radu korištena su tri modela: Wilson, NRTL i UNIQUAC. Za binarne otopine koeficijent aktivnosti se po Wilsonu računa prema jed. 2.36 i 2.37, po NRTL-u prema 2.47 i 2.48 i po UNIQUAC-u prema jed. 2.50, 2.51, 2.57 gdje su α_{12} (NRTL) i z (UNIQUAC) fiksirani na 0,3 i 10, a karakteristični podaci za pojedine komponente dani u tablici 3.1. Za računanje Wilsonovih parametara potrebna je gustoća kapljevitog naftalena koja se dobila ekstrapolacijom eksperimentalnih podataka. Nakon što se utvrde vrijednosti parametara navedenih modela računa se ravnotežna temperatura (T) za zadani udio (x_2) iterativnim putem prema jed. 2.32. Kako bi se došlo do optimalnih parametara koristile su se funkcije cilja (jed. 2.59 i 2.60) čiji se minimum tražio. Procjena uspješnosti koreliranja podataka određivala se preko vrijednosti funkcije cilja podijeljenom s brojem eksperimentalnih točaka.

Kao rješenja dobivene su krivulje topljivosti koje se nalaze na slikama od 4.1 do 4.16 i parametri modela koji su prikazani u tablicama 3.1. i 3.2.

Iz priloženih grafova vidi se dobro podudaranje izračunatih krivulja sa eksperimentalnim podacima za sustave etanol – benzen, etanol – naftalen, *i*-propanol – benzen, *i*-propanol – naftalen i *n*-butanol – naftalen. Krivulja topljivosti sustava metanol-benzen izračunata preko OF_1 ima maksimum kod UNIQUAC modela zbog čega se može pretpostaviti da su te komponente djelomično mješljive. Međutim, kod eksperimentalnih podataka takvog ponašanja nema, što ipak ukazuje da postoje parametri koji bi dali bolje rezultate. Također, za OF_1 , kod sustava *n*-butanol-benzen dolazi do većeg odstupanja izračunate krivulje od eksperimentalnih podataka iz razloga što modeli loše opisuju krivulje takvog tipa.

Najbolju prosječnu koreliranost podataka za OF_1 daje model UNIQUAC, zatim Wilsonov model i na kraju NRTL. Za OF_2 prosječno je najbolji Wilsonov model pa UNIQUAC i zatim NRTL. Iznosi f_{val} kod OF_1 su puno manji od onih kod OF_2 , ali, unatoč tome, krivulja dobivena preko OF_2 bolje opisuje eksperimentalne podatke.

6. ZAKLJUČAK

Cilj ovog rada je prikazati metode pomoću kojih se može izračunati topljivost krutine u kapljevini. Kao primjeri uzeti su sustavi: metanol – benzen, etanol – benzen, *i*-propanol – benzen, *n*-butanol – benzen, metanol – naftalen, etanol – naftalen, *i*-propanol – naftalen i *n*-butanol – naftalen, a od metoda su se koristili: modeli koeficijenta aktivnosti po Wilsonu, NRTL i UNIQUAC.

Dobiveni rezultati dobro se podudaraju sa eksperimentalnim točkama. Najbolji rezultati se dobiju korištenjem funkcije odstupanja OF_2 i Wilsonova modela, ali svaki od modela ima sustave koje bolje i one koje lošije opisuje pa je uvijek poželjno imati ih što više na raspolaganju.

7. POPIS SIMBOLA

A_{ij} – oblik parametara prema bazi podataka DECHEMA
 a_i – aktivnost komponente
 $c_{p,m}$ – molarni toplinski kapacitet, J/(mol K)
 f_i – fugacitivnost komponente, Pa
 \hat{f}_i – parcijalna fugacitivnost komponente, Pa
 G – Gibbsova energija, J
 G_{ij} – parametar NRTL modela
 g^{ex}/RT – eksces Gibbsova energija,
 g_{ij} – interakcijski parametar modela NRTL
 h_i – molarna entalpija komponente, J/mol
 h_m – molarna entalpija taljenja, J/mol
 l_i – pomoćni parametar modela UNIQUAC
 M – molarna masa spoja, g/mol
 n_i – množina komponente, mol
 OF – funkcija odstupanja
 p – tlak, Pa
 Q_i – relativna površina strukturne grupe
 q_i – površinski doprinos komponente
 R – opća plinska konstanta, J/(mol K)
 R_i – relativni volumen strukturne grupe
 r_i – volumni doprinos komponente
 S – entropija, J/K
 T – temperatura, K
 T_m – temperatura taljenja
 T_{tt} – temperatura trojne točke
 u_{ij} – interakcijski parametar modela UNIQUAC
 v_i – molarni volumen, m³/mol
 v_{nk} – brojnost strukturne grupe
 x_i – množinski udio komponente
 z – koordinacijski broj
 z_i – množinski udio komponente u dotoku
 α_{12} – parametar neslučajnosti
 γ_i – koeficijent aktivnosti
 Θ_i – površinski udio komponente u smjesi
 λ_{ij} – interakcijski parametar Wilsonova modela neovisan o temperaturi
 Λ_{ij} – parametri Wilsonova modela ovisni o temperaturi
 μ_i – kemijski potencijal komponente
 τ_{ij} – interakcijski parametri modela NRTL
 φ – gustoća komponente, kg/m³
 Φ_i – volumni udio komponente u smjesi

Skraćenice

C – kombinatorni doprinos
L – kapljevina
PF – Poyntingov faktor
R – rezidualni doprinos
S – krutina
SCL – pothlađena kapljevina

8. LITERATURA

1. Rogošić, M., Kemijsko inženjerska termodinamika, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2013, str. 189-213, 379-404
2. Stanley I. Sandler, Chemical, Biochemical and Engineering Thermodynamics, 4th edition, John Wiley & Sons, Inc, Delaware, 2006, str. 658-661
3. https://hr.wikipedia.org/wiki/Fazni_dijagram (pristup 31. kolovoza 2016)
4. <https://hr.wikipedia.org/wiki/Eutektik> (pristup 31. kolovoza 2016)
5. Pickering S.U.: A Study of the Properties of some Strong Solutions. J.Chem.Soc.London 63 (1893) 998-1027
6. Perrakis N.: Les propriétés physiques des mélanges doubles liquides dans le voisinage de l'état critique de miscibilité. J.Chim.Phys. 22 (1925) 280-310
7. Ward H.L.: The Solubility Relations of Naphthalene. J.Phys.Chem. 30 (1926) 1316-1333
8. Machii H.: Solid Liquid Equilibria with Crystals of Single Component. Kagaku Kogaku 32 (1968) 1091-1094
9. Sunier A.A.: The Solubility of Naphthalene in some Aliphatic Alcohols. J.Phys.Chem. 34 (1930) 2582-2597
10. <http://ddbonline.ddbst.de/DIPPR105DensityCalculation/DIPPR105CalculationCGI.exe> (pristup 31. kolovoza 2016)
11. <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C67561&Mask=4#Thermo-Phase> (pristup 31. kolovoza 2016)
12. <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C64175&Mask=4#Thermo-Phase> (pristup 31. kolovoza 2016)
13. <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C71238&Mask=4#Thermo-Phase> (pristup 31. kolovoza 2016)
14. <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C71363&Mask=4#Thermo-Phase> (pristup 31. kolovoza 2016)
15. <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C71432&Mask=4#Thermo-Phase> (pristup 31. kolovoza 2016)
16. <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C91203&Mask=4#Thermo-Phase> (pristup 31. kolovoza 2016)
17. <http://www.ddbst.com/published-parameters-unifac.html> (pristup 31. kolovoza 2016)

9. PRILOZI

9.1 Program za računanje topljivosti benzena u etanolu pomoću modela NRTL

```
clc
close all
clear all

%Računanje topljivosti sustava etanol(1)-benzen(2) pomoću NRTL modela

global x1 x2 R dhtal1 dhtal2 Tm1 Tm2 a12 v1 v2 gama2 gama1 T x1exp x2exp
Texp n

%eksperimentalni podaci

Texp=[277.11    276.37    275.84    275.44    274.83    274.81    274.24    273.83
273.39    273.02    272.48    272.01    271.5    271.37    270.98    270.26    270.07
269.51    268.72    267.62    266.74    265.57    264.17    262.7    261.46    260.92
259.48    257.25    255.31    252.18    247.99    243.79    243.94    239.14    236.14
231.84    230.39    225.64    223.89    218.89    215.99    213.64    207.29    202.14];
x1exp=[0.04057    0.08184    0.12208    0.15885    0.21844    0.21844    0.27414    0.31907
0.35227    0.38832    0.42185    0.45395    0.48298    0.48975    0.50687    0.53241    0.54107
0.56233    0.58276    0.61347    0.63123    0.65749    0.67957    0.70221    0.71985    0.72102
0.74274    0.76044    0.7818    0.79779    0.8222    0.83711    0.83711    0.85806    0.8718
0.88313    0.89601    0.90601    0.91422    0.92089    0.9308    0.93853    0.94617    0.95393];
x2exp=[0.95943    0.91816    0.87792    0.84115    0.78156    0.78156    0.72586    0.68093
0.64773    0.61168    0.57815    0.54605    0.51702    0.51025    0.49313    0.46759    0.45893
0.43767    0.41724    0.38653    0.36877    0.34251    0.32043    0.29779    0.28015    0.27898
0.25726    0.23956    0.2182    0.20221    0.1778    0.16289    0.16289    0.14194    0.1282
0.11687    0.10399    0.09399    0.08578    0.07911    0.0692    0.06147    0.05383
0.04607000000000001];

n=numel(Texp);

%konstante
R=8.314;    %J/mol K
dhtal1=4973;    %J/mol
dhtal2=9870;    %J/mol
Tm1=158.8;    %K
Tm2=278.4;    %K

M1=46.069;    %g/mol
M2=78.114;    %g/mol
ro1=0.785;    %g/cm^3
ro2=0.874;    %g/cm^3
v1=M1/ro1;    %cm^3/mol
v2=M2/ro2;    %cm^3/mol

%Procjena parametara
a12=0.3;
a=[100 100]; %početna pretpostavka interacijskih parametara
[a,fval]=fminsearch(@OFNRTL,a);
fval=fval/n;
A12=a(1);
A21=a(2);

%Računanje maksimalne topljivosti pri određenom sastavu
T1=Tm1;
T=Tm2;
```

```

x2=1;
x1=1-x2;

for i=1:100

    t12=A12/T;
    t21=A21/T;

    G12=exp(-a12*t12);
    G21=exp(-a12*t21);

    gama2=exp(x1^2*(t12*(G12/(x1*G12+x2))^2+t21*G21/(x1+x2*G21)^2));
    gama1=exp(x2^2*(t21*(G21/(x2*G21+x1))^2+t21*G12/(x2+x1*G12)^2));

    T2=fzero(@f,T); %temperatura maksimalne topljivosti pri sastavu x2

    Tid(i)=(1/Tm2-R/dhta12*log(x2))^-1; %idealna topljivost

    xs(i)=x2;
    Ts(i)=T2;
    T=T2; %promjena početne pretpostavke

    %Računanje temperature za x1
    if x1>0
        T1=fzero(@fun,T1);
    else
        T1=Tm1;
    end

    krit(i)=T2-T1; %uvjet za određivanje eutektičke točke

    if krit(i)<0.01
        break
    end
    x2=x2-0.01;
    x1=1-x2;
end
plot(xs,Ts,x2exp,Texp,xs,Tid)

```

9.2 Program za računanje topljivosti benzena u etanolu pomoću modela UNIQUAC

```

clc
close all
clear all

%Računanje topljivosti sustava etanol(1)-benzen(2) prema UNIQUAC modelu

global x1 x2 R dhta11 dhta12 Tm1 Tm2 v1 v2 gama2 gama1 T x1exp x2exp Texp
n r1 r2 q1 q2 l1 l2

%Eksperimentalni podaci
Texp=[277.11 276.37 275.84 275.44 274.83 274.81 274.24 273.83
273.39 273.02 272.48 272.01 271.5 271.37 270.98 270.26 270.07
269.51 268.72 267.62 266.74 265.57 264.17 262.7 261.46 260.92
259.48 257.25 255.31 252.18 247.99 243.79 243.94 239.14 236.14
231.84 230.39 225.64 223.89 218.89 215.99 213.64 207.29 202.14];

```

```

x1exp=[0.04057 0.08184 0.12208 0.15885 0.21844 0.21844 0.27414 0.31907
0.35227 0.38832 0.42185 0.45395 0.48298 0.48975 0.50687 0.53241 0.54107
0.56233 0.58276 0.61347 0.63123 0.65749 0.67957 0.70221 0.71985 0.72102
0.74274 0.76044 0.7818 0.79779 0.8222 0.83711 0.83711 0.85806 0.8718
0.88313 0.89601 0.90601 0.91422 0.92089 0.9308 0.93853 0.94617 0.95393];
x2exp=[0.95943 0.91816 0.87792 0.84115 0.78156 0.78156 0.72586 0.68093
0.64773 0.61168 0.57815 0.54605 0.51702 0.51025 0.49313 0.46759 0.45893
0.43767 0.41724 0.38653 0.36877 0.34251 0.32043 0.29779 0.28015 0.27898
0.25726 0.23956 0.2182 0.20221 0.1778 0.16289 0.16289 0.14194 0.1282
0.11687 0.10399 0.09399 0.08578 0.07911 0.0692 0.06147 0.05383
0.0460700000000001];

```

```
n=numel(Texp);
```

```
%Konstante
```

```

R=8.314; %J/mol K
dhtal1=4973; %J/mol
dhtal2=9870; %J/mol
Tm1=158.8; %K
Tm2=278.4; %K

```

```

M1=46.069; %g/mol
M2=78.114; %g/mol
ro1=0.785; %g/cm3
ro2=0.874; %g/cm3
v1=M1/ro1; %cm^3/mol
v2=M2/ro2; %cm^3/mol

```

```

r1=2.5755;
r2=3.079;
q1=2.588;
q2=2.4;
l1=10/2*(r1-q1)-(r1-1);
l2=10/2*(r2-q2)-(r2-1);

```

```
%Procjena parametara
```

```

a=[200 200]; %početna pretpostavka interacijskih parametara
[a,fval]=fminsearch(@OFUNIQUAC,a);

```

```

A12=a(1);
A21=a(2);
fval=fval/n;

```

```
%Računanje maksimalne topljivosti pri određenom sastavu
```

```

T=Tm2;
T1=Tm1;
x2=1;
x1=1-x2;

```

```
for i=1:100
```

```

t12=exp(A12/T);
t21=exp(A21/T);

```

```

povr2=x2*q2/(x2*q2+x1*q1);
povr1=x1*q1/(x1*q1+x2*q2);
volum2=x2*r2/(x2*r2+x1*r1);
volum1=x1*r1/(x1*r1+x2*r2);

```

```

gama2=exp(log(volum2/x2)+10/2*q2*log(povr2/volum2)+volum1*(12-
r2/r1*l1)-q2*log(povr2+povr1*t12)+povr1*q2*(t12/(povr2+povr1*t12)-
t21/(povr1+povr2*t21)));
gama1=exp(log(volum1/x1)+10/2*q1*log(povr1/volum1)+volum2*(11-
r1/r2*l2)-q1*log(povr1+povr2*t21)+povr2*q1*(t21/(povr1+povr2*t21)-
t12/(povr2+povr1*t12)));

T2=fzero(@f,T); %temperatura maksimalne topljivosti pri sastavu x2

Tid(i)=(1/Tm2-R/dhta12*log(x2))^( -1); %idealna topljivost

xs(i)=x2;
Ts(i)=T2;
T=T2; %promjena početne pretpostavke

if x1>0
    T1=fzero(@fun,T1);
else
    T1=Tm1;
end

krit(i)=T2-T1; %uvjet za određivanje eutektičke točke

if krit(i)<0.01
    break
end

x2=x2-0.01;
x1=1-x2;
end
plot(xs,Ts,x2exp,Temp,xs,Tid)

```

9.3 Program za računanje topljivosti benzena u etanolu pomoću Wilsonova modela

```

clc
close all
clear all

%Računanje topljivosti sustava etanol(1)-benzen(2) prema Wilsonovu modelu

global x1 x2 R dhta11 dhta12 Tm1 Tm2 a12 a21 v1 v2 gama2 gama1 T x1exp
x2exp Temp n

%Eksperimentalni podaci
Temp=[277.11 276.37 275.84 275.44 274.83 274.81 274.24 273.83
273.39 273.02 272.48 272.01 271.5 271.37 270.98 270.26 270.07
269.51 268.72 267.62 266.74 265.57 264.17 262.7 261.46 260.92
259.48 257.25 255.31 252.18 247.99 243.79 243.94 239.14 236.14
231.84 230.39 225.64 223.89 218.89 215.99 213.64 207.29 202.14];
x1exp=[0.04057 0.08184 0.12208 0.15885 0.21844 0.21844 0.27414 0.31907
0.35227 0.38832 0.42185 0.45395 0.48298 0.48975 0.50687 0.53241 0.54107
0.56233 0.58276 0.61347 0.63123 0.65749 0.67957 0.70221 0.71985 0.72102
0.74274 0.76044 0.7818 0.79779 0.8222 0.83711 0.83711 0.85806 0.8718
0.88313 0.89601 0.90601 0.91422 0.92089 0.9308 0.93853 0.94617 0.95393];
x2exp=[0.95943 0.91816 0.87792 0.84115 0.78156 0.78156 0.72586 0.68093
0.64773 0.61168 0.57815 0.54605 0.51702 0.51025 0.49313 0.46759 0.45893
0.43767 0.41724 0.38653 0.36877 0.34251 0.32043 0.29779 0.28015 0.27898
0.25726 0.23956 0.2182 0.20221 0.1778 0.16289 0.16289 0.14194 0.1282

```

```
0.11687 0.10399 0.09399 0.08578 0.07911 0.0692 0.06147 0.05383
0.04607000000000001];
```

```
n=numel(Texp);
```

```
%Konstante
```

```
R=8.314; %J/mol K
dhta1=4973; %J/mol
dhta2=9870; %J/mol
Tm1=158.8; %K
Tm2=278.4; %K
```

```
M1=46.069; %g/mol
M2=78.114; %g/mol
ro1=0.785; %g/cm3
ro2=0.874; %g/cm3
v1=M1/ro1; %cm^3/mol
v2=M2/ro2; %cm^3/mol
```

```
%Procjena parametara
```

```
a=[200 200]; %početna pretpostavka interacijskih parametara
[a,fval]=fminsearch(@OF,a);
fval=fval/n;
a12=a(1);
a21=a(2);
```

```
%Računanje maksimalne topljivosti pri određenom sastavu
```

```
T=Tm2;
T1=Tm1;
x2=1;
x1=0;
```

```
for i=1:100
```

```
L12=v2/v1*exp(-a12/T);
L21=v1/v2*exp(-a21/T);
```

```
w1=x1+L12*x2;
w2=x2+L21*x1;
```

```
gama2=exp(-log(w2)-x1*(L12/w1-L21/w2));
gama1=exp(-log(w1)+x2*(L12/w1-L21/w2));
```

```
T2=fzero(@f,T); %temperatura maksimalne topljivosti pri sastavu x2
```

```
Tid(i)=(1/Tm2-R/dhta2*log(x2))^(1); %idealna topljivost
```

```
xs(i)=x2;
Ts(i)=T2;
T=T2; %promjena početne pretpostavke
```

```
if x1>0
    T1=fzero(@fun,T1);
else
    T1=Tm1;
end
```

```

krit(i)=T2-T1; %uvjet za određivanje eutektičke točke

if krit(i)<0.01
    break
end

x2=x2-0.01;
x1=1-x2;
end
plot(xs,Ts,x2exp,Texp,xs,Tid)

```

9.4 Funkcija odstupanja Wilsonova modela

```

function sum = OF( a )

%Funkcija odstupanja za Wilsonov model
global x1exp x2exp Texp dhta12 v1 v2 R Tm2 n

sum=0;

for i=1:n

    L12=v2/v1*exp(-a(1)/Texp(i));
    L21=v1/v2*exp(-a(2)/Texp(i));

    w1=x1exp(i)+v2/v1*exp(-a(1)/Texp(i))*x2exp(i);
    w2=x2exp(i)+v1/v2*exp(-a(2)/Texp(i))*x1exp(i);

    gama2mod=exp(-log(w2)-x1exp(i)*(L12/w1-L21/w2));

    Tmod=(1/Tm2-R/dhta12*log(x2exp(i)*gama2mod)).^(-1);

    sum=sum+(Texp(i)-Tmod).^2;
end

```

9.5 Funkcija odstupanja modela NRTL

```

function sum = OFNRTL( a )

%Funkcija odstupanja za NRTL model
global dhta12 R Tm2 n x1exp x2exp Texp a12

sum=0;

for i=1:n

    t12=a(1)/Texp(i);
    t21=a(2)/Texp(i);

    G12=exp(-a12*t12);
    G21=exp(-a12*t21);

    gama2mod=exp(x1exp(i)^2*(t12*(G12/(x1exp(i)*G12+x2exp(i))))^2+t21*G21/(x1exp(i)+x2exp(i)*G21)^2));
end

```



```

    Tmod=(1/Tm2-R/dhta12*log(x2exp(i)*gama2mod)).^(-1);
    sum=sum+(Texp(i)-Tmod).^2;
end

```

9.6 Funkcija odstupanja modela UNIQUAC

```

function sum = OFUNIQUAC( a )

%funkcija odstupanja za UNIQUAC model
global dhta12 R Tm2 n x1exp x2exp Texp q1 q2 r1 r2 l2 l1

sum=0;

for i=1:n

    t12=exp(a(1)/Texp(i));
    t21=exp(a(2)/Texp(i));

    povr2=x2exp(i)*q2/(x2exp(i)*q2+x1exp(i)*q1);
    povr1=x1exp(i)*q1/(x1exp(i)*q1+x2exp(i)*q2);

    volum2=x2exp(i)*r2/(x2exp(i)*r2+x1exp(i)*r1);
    volum1=x1exp(i)*r1/(x2exp(i)*r2+x1exp(i)*r1);

    gama2mod=exp(log(volum2/x2exp(i))+10/2*q2*log(povr2/volum2)+volum1*(l2-
r2/r1*l1)-q2*log(povr2+povr1*t12)+povr1*q2*(t12/(povr2+povr1*t12)-
t21/(povr1+povr2*t21)));

    Tmod=(1/Tm2-R/dhta12*log(x2exp(i)*gama2mod)).^(-1);

    sum=sum+(Texp(i)-Tmod).^2;
end

```

```

function Tnovi = f( T )

```

```

%Funkcija za racunanje temperature topljivosti krute tvari
global x2 gama2 dhta12 R Tm2

```

```

    Tnovi=log(x2*gama2)+dhta12/R*(1/T-1/Tm2);
end

```

```

function Tnovi = fun( T )

```

```

%Računanje topljivosti kapljevite tvari
global R x1 gama1 Tm1 dhta11

```

```

    Tnovi=log(x1*gama1)+dhta11/R*(1/T-1/Tm1);
end

```

10. ŽIVOTOPIS

Roden sam 11. listopada. 1994. u Vinkovcima. Pohađao sam Osnovnu školu August Cesarec u Ivankovu do 2009. kad sam upisao opću gimnaziju Matije Antuna Reljkovića. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije upisujem 2013., preddiplomski studij kemijskog inženjerstva. Praksu sam odradio u firmi Meteor d.o.o gdje sam radio kao laborant u međufaznoj i konačnoj kontroli kvalitete proizvoda.