

# Ravnoteža kapljevina-krutina u otopinama dugolančanih alkana

---

Mateša, Lorena

Undergraduate thesis / Završni rad

2019

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:149:284387>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-04-01**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Lorena Mateša

# ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Lorena Mateša

RAVNOTEŽA KAPLJEVINA-KRUTINA U OTOPINAMA  
DUGOLANČANIH ALKANA

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: dr. sc. Marko Rogošić, red. prof.

Članovi ispitnog povjerenstva:

Prof. dr. sc. Marko Rogošić

Izv. prof. dr. sc. Krunoslav Žižek

Prof. dr. sc. Aleksandra Sander

Zagreb, rujan 2019.

## **SADRŽAJ**

|   |    |
|---|----|
| 1. UVOD   | 1  |
| 2. OPĆI DIO                                       | 2  |
| 2.1. UVJETI FAZNE RAVNOTEŽE                       | 2  |
| 2.2. JEDNADŽBA FAZNE RAVNOTEŽE KAPLJEVINA-KRUTINA | 3  |
| 2.3. TOPLJIVOST KRUTINA U KAPLJEVINI              | 4  |
| 2.4. FAZNI DIJAGRAMI U DVOKOMPONENTNIM SUSTAVIMA  | 5  |
| 2.5. MODELI KOEFICIJENTA AKTIVNOSTI               | 8  |
| 2.5.1. REDLICH-KISTEROV MODEL                     | 8  |
| 2.5.2. WILSONOV MODEL                             | 9  |
| 2.5.3. NRTL                                       | 10 |
| 2.5.4. UNIQUAC                                    | 11 |
| 2.5.5. UNIFAC                                     | 12 |
| 3. LITERATURNI PODACI                             | 15 |
| 3.1. EKSPERIMENTALNE METODE                       | 15 |
| 3.2. RAVNOTEŽNI SASTAVI                           | 16 |
| 3.3. PROCJENA PARAMETARA MODELA                   | 20 |
| 4. REZULTATI I RASPRAVA                           | 23 |
| 5. ZAKLJUČAK                                      | 41 |
| 6. LITERATURA                                     | 42 |
| 7. POPIS SIMBOLA                                  | 43 |
| 8. PRILOG   | 46 |

## SAŽETAK

U radu je istraživana ravnoteža kapljevine-krutina binarnih sustava pri tlaku 1 bar. Eksperimentalni podaci topljivosti za sustave benzen – *n*-tetradekan, benzen – *n*-heksadekan, cikloheksan – *n*-tetradekan, cikloheksan – *n*-heksadekan, *n*-tetradekan – *n*-heksadekan i *n*-tetradekan – *n*-pentadekan te smjese osam alkana (*n*-oktadekan, *n*-eikozan, *n*-dokozaan, *n*-tetrakozan, *n*-pentakozan, *n*-heksakozan, *n*-heptakozan, *n*-oktakozan) s metil-1,1-dimetiletil-eterom (MTBE, metil-*terc*-butil-eter) preuzeti su iz znanstvenih radova i uspoređeni s topljivošću izračunatom pomoću jednadžbe topljivosti i modela koeficijenta aktivnosti. Modeli prema kojima se računala topljivost jesu tro- i četveroparametarski Redlich-Kister model, Wilsonov model, model NRTL te modeli UNIQUAC i UNIFAC. Dobiveni rezultati su tablično prikazani parametri modela za svaki pojedini sustav te grafički prikaz eksperimentalno određene temperature taljenja (kristalizacije) i one određene prema modelima u ovisnosti o sastavu smjese. Raspravljena je primjenjivost pojedinih modela za istraživane sustave.

## KLJUČNE RIJEČI

fazna ravnoteža kapljevine-krutina, topljivost, fazni dijagram, modeli: troparametarski i četveroparametarski Redlich-Kisterov model, Wilsonov model, NRTL, UNIQUAC, UNIFAC

## Solid-liquid equilibria in solutions of long-chain alkanes

### ABSTRACT

In this paper, solid-liquid equilibria in binary systems at pressure of 1 bar were examined. Experimental solubility data for mixtures: benzene – *n*-tetradecane, benzene – *n*-hexadecane, cyclohexane – *n*-tetradecane, cyclohexane – *n*-hexadecane, *n*-tetradecane – *n*-hexadecane and *n*-tetradecane – *n*-pentadecane and mixtures of eight alkanes (*n*-octadecane, *n*-eicosan, *n*-docosan, *n*-tetracosan, *n*-pentacosan, *n*-hexacosan, *n*-heptacosan, *n*-octacosan) with methyl 1,1-dimethylethyl ether (MTBE, methyl *tert*-butyl ether) were taken from the literature and compared with the solubility calculated using the solubility equation and activity coefficient models. Models used to calculate solubility are three parametric and four parametric Redlich-Kister model, Wilson model, NRTL model and UNIQUAC and UNIFAC models. The results are the parameters of the investigated models presented in a tabular form as well as diagrams involving graphical comparison of experimentally obtained melting (crystallization) temperature for each system and those calculated from activity coefficient models.

### KEY WORDS

solid-liquid phase equilibria, solubility, phase diagram, models: three parametric and four parametric Redlich-Kister, Wilson, NRTL, UNIQUAC, UNIFAC

## 1. UVOD

Istraživanje ravnoteže između dvije kondenzirane faze, kapljevine i krutine, postalo je od velikog značenja prilikom kristalizacije i pročišćavanja u naftnoj, kozmetičkoj, farmaceutskoj i prehrambenoj industriji. Posebnu važnost dobivaju istraživanja sustava s čistim alkanima ili smjesama voskova. U naftnoj industriji, naime, skrućivanje voskova može predstavljati problem u eksploataciji i transportu. Zato je bitno razviti adekvatne termodinamičke modele koji mogu opisati fazno ponašanje sustava koji se nalaze u tim industrijama<sup>1</sup>.

Proučavane su eutektične binarne smjese s potpunom mješljivošću u kapljevitoj fazi i potpunom nemješljivošću u čvrstoj fazi. To su sustavi benzen – *n*-tetradekan, benzen – *n*-heksadekan, cikloheksan – *n*-tetradekan, cikloheksan – *n*-heksadekan, *n*-tetradekan – *n*-heksadekan i *n*-tetradekan – *n*-pentadekan te smjese osam alkana (*n*-oktadekan, *n*-eikozan, *n*-dokozaan, *n*-tetrakozan, *n*-pentakozan, *n*-heksakozan, *n*-heptakozan, *n*-oktakozan) s metil-1,1-dimetiletil-eterom (MTBE, metil-*terc*-butil-eter).

Eksperimentalni rezultati topljivosti su uspoređeni s rezultatima izračunatim pomoću tro- i četveroparametarskog Redlich-Kisterova modela, Wilsonova modela, modela NRTL te modela UNIQUAC i UNIFAC.

## 2. OPĆI DIO

### 2.1. UVJETI FAZNE RAVNOTEŽE

Bitan uvjet za uspostavljanje fazne ravnoteže jest da svi osnovni termodinamički zakoni budu zadovoljeni. Nulti zakon termodinamike, koji govori o termičkoj ravnoteži faza, za ravnotežu kapljevin-a-krutina glasi:

$$T^L = T^S. \quad (1)$$

Prvi zakon termodinamike govori o pretvorbi jednog oblika energije u drugi, uz njezino očuvanje, te o uvjetu očuvanja mase. On se zapravo odnosi na bilančne jednadžbe energije i tvari istraživanih sustava.

Ukupna se bilanca tvari u dvofaznim sustavima iskazuje izrazom:

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

gdje  $nk$  označava brojnost komponenti u sustavu, a  $n_i$  je množina tvari komponente  $i$ .

Ako se u sustavu ne odvijaju kemijske ili elektrokemijske reakcije, bilanca tvari vrijedi za svaku pojedinu komponentu:

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

Bilančne jednadžbe za pojedine faze u ravnoteži su:

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

$$\sum_{i=1}^{nk} x_i^S = 1. \quad (5)$$

Energijske se bilance mogu izražavati na različite načine, ovisno o uvjetima u kojima se povodi uspostavljanje fazne ravnoteže. U slučaju adijabatskog procesa koristi se izraz:

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

Znatno je češći slučaj izotermne kristalizacije ili taljenja te se onda bilanca energije ne razmatra.

Prema drugom zakonu termodinamike, termodinamičku ravnotežu izoliranog sustava označava maksimum entropije:

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

Iz uvjeta maksimalne vrijednosti entropije može se dobiti skup ekvivalentnih uvjeta fazne ravnoteže višefaznih i višekomponentnih izoliranih sustava koji su bliži inženjerskoj primjeni:

$$T^L = T^S, \quad (8)$$

$$p^L = p^S, \quad (9)$$

$$\mu_i^L = \mu_i^S. \quad (10)$$



## 2.2. JEDNADŽBA FAZNE RAVNOTEŽE KAPLJEVINA-KRUTINA

Uvjet ravnoteže između krute i kapljevite faze dan je jednakošću parcijalnih fugacitivnosti pojedinih komponenata u obje faze:

$$\hat{f}_i^L(T, p, x_i^L) = \hat{f}_i^S(T, p, x_i^S). \quad (11)$$

Uvođenjem izraza za aktivnost  $a_i$ , te koeficijent aktivnosti  $\gamma_i$ :

$$a_i = \frac{\hat{f}_i^L}{f_i^{L^\circ}}, \quad (12)$$

$$a_i = \frac{\hat{f}_i^S}{f_i^{S^\circ}}, \quad (13)$$

$$a_i = x_i \gamma_i. \quad (14)$$

dobiva se sljedeći izraz jednadžbe fazne ravnoteže kapljevina-krutina:

$$x_i^L \gamma_i^L f_i^{L^\circ} = x_i^S \gamma_i^S f_i^{S^\circ}. \quad (15)$$

Za primjenu jednadžbe potrebno je poznavati fugacitivnost komponenata u standardnom stanju. Kada se govori o kapljevina ili krutinama, kao standardno stanje najčešće se odabire stanje čiste kapljevine ili krutine pri temperaturi i tlaku sustava. Fugacitivnost se čiste kapljevine određuje primjenom izraza:

$$f_i^{L^\circ} = f_i^\bullet \exp \left[ \int_{p_i^\bullet}^p \frac{v_i^L}{RT} dp \right] \approx f_i^\bullet \exp \left[ \frac{v_i^L (p - p_i^\bullet)}{RT} \right] = f_i^\bullet (PF)_i. \quad (16)$$

Podaci potrebni za proračun su ravnotežni tlak para kapljevite komponente pri temperaturi sustava,  $p_i^\bullet$  te molarni volumen čiste kapljevine,  $v_i^L$ . Eksponencijalni član koji se pojavljuje u izrazu jest tzv. Poyntingov faktor,  $(PF)_i$ , a on iskazuje promjenu fugacitivnosti čiste kapljevine s tlakom.

Pri visokim ravnotežnim tlakovima, ravnotežnu fugacitivnost,  $f_i^\bullet$ , moguće je odrediti prema:

$$f_i^\bullet = \phi_i^\bullet p_i^\bullet, \quad (17)$$

gdje  $\phi_i^\bullet$  označava ravnotežni koeficijent fugacitivnosti. U slučaju niskih tlakova, ravnotežni koeficijent fugacitivnosti poprima vrijednost 1,  $\phi_i^\bullet = 1$ , te tada jednadžba stanja nije potrebna.

Kod temperatura sustava nižih od temperature trojne točke promatrane komponente, kao standardno stanje čiste kapljevine uzima se hipotetsko stanje pothlađene kapljevine (engl. *subcooled liquid*, SCL). Ukoliko je razlika tih temperatura mala, moguća je ekstrapolacija krivulje isparavanja prema nižim temperaturama. Fugacitivnost se tada računa prema:

$$f_i^{SCL^\circ} = f_i^\bullet \exp \left[ \int_{p_i^\bullet}^p \frac{v_i^L}{RT} dp \right] \approx f_i^\bullet \exp \left[ \frac{v_i^L (p - p_i^\bullet)}{RT} \right] = f_i^\bullet (PF)_i, \quad (18)$$

$$f_i^{SCL^\circ} = \phi_i^\bullet p_i^\bullet (PF)_i. \quad (19)$$

Standardna fugacitivnost krutine izračunava se analognim izrazom:

$$f_i^{S^\circ} = f_i^\bullet \exp \left[ \int_{p_i^\bullet}^p \frac{v_i^S}{RT} dp \right] \approx f_i^\bullet \exp \left[ \frac{v_i^S (p - p_i^\bullet)}{RT} \right] = f_i^\bullet (PF)_i. \quad (20)$$

Podaci o sublimacijskom tlaku, koji se pojavljuje u gornjem izrazu, često su nedostupni. Stoga se za izračunavanje standardne fugacitivnosti krutine primjenjuje jednačba ovisnosti fugacitivnosti o temperaturi i tlaku. Izraz glasi:

$$\ln \frac{f_i^{S^\circ}}{f_{tt,i}} = \int_{p_{tt,i}}^p \frac{v_i^S}{RT} dp + \int_{T_{tt,i}}^T \frac{h_i^\circ - h_i^S}{RT^2} dT. \quad (21)$$

Za računanje prema tom izrazu potrebni su podaci o temperaturi i tlaku trojne točke za pojedinu komponentu,  $T_{tt,i}$  odnosno  $p_{tt,i}$ .

Prvi član desne strane izraza daje promjenu fugacitivnosti s tlakom, a drugi promjenu fugacitivnosti s temperaturom. Razlika molarnih entalpija u drugom članu jest molarna entalpija sublimacije, a nju se može aproksimirati zbrojem entalpija isparavanja i taljenja. Trojna se točka opaža pri niskim tlakovima, gdje se plin vlada idealno, te je tada fugacitivnost moguće zamijeniti tlakom trojne točke.

### 2.3. TOPLJIVOST KRUTINA U KAPLJEVINI

Prilikom procjene topljivosti krutine u kapljevinu, u obzir se uzima to da otapalo ne kristalizira u razmatranom području temperatura, tj. čvrstu fazu čini samo čista komponenta 2. To podrazumijeva da je parcijalna fugacitivnost krutine jednaka fugacitivnosti čiste krutine. U tom slučaju razmatra se samo jednačba ravnoteže za topljivu krutinu. Jednačba ravnoteže tada glasi:

$$\hat{f}_2^L = f_2^S. \quad (22)$$

Ako se kao standardno stanje odabere stanje čiste pothlađene kapljevine te se uvrsti u prethodni izraz, dobiva se jednačba topljivosti krutine:

$$x_2^L = \frac{1}{\gamma_2^L} \cdot \frac{f_2^S}{f_2^{SCL^\circ}}. \quad (23)$$

Topljivost krutine ovisi o omjeru fugacitivnosti čiste krutine i pothlađene kapljevine pri temperaturi i tlaku sustava, te o neidealnosti kapljevite faze, izražene koeficijentom aktivnosti<sup>2</sup>. Omjer fugacitivnosti čiste krutine i pothlađene kapljevine je nepoznat, a moguće ga je odrediti iz jednačbe ovisnosti fugacitivnosti o tlaku i temperaturi:

$$d \ln f = \frac{v}{RT} dp - \frac{h - h^\circ}{RT^2} dT. \quad (24)$$

Diferencijal fugacitivnosti prema prethodnoj jednačbi može se raspisati za obje faze, pa traženi omjer tada glasi:

$$d \ln \frac{f_2^S}{f_2^{SCL^\circ}} = \frac{h_2^{SCL^\circ} - h_2^S}{RT^2} dT - \frac{v_2^{SCL^\circ} - v_2^S}{RT} dp. \quad (25)$$

Na desnoj strani izraza, u prvome članu, prepoznaje se molarna entalpija taljenja pri stalnom tlaku. Kako je ona, u načelu, ovisna o temperaturi, potrebno je poznavati toplinski kapacitet

taljenja pri temperaturi trojne točke. Drugi član sadrži molarnu entalpiju taljenja pri stalnoj temperaturi, a ona je neovisna o tlaku. Tražena ovisnost tada se može pisati:

$$d \ln \frac{f_2^S}{f_2^{\text{SCL}^\circ}} = \frac{\Delta h_{2,\text{tt}}^{\text{talj}} + \Delta c_{p2,\text{tt}}^{\text{talj}} (T - T_{2,\text{tt}})}{RT^2} dT - \frac{\Delta v_2^{\text{talj}}}{RT} dp. \quad (26)$$

Integracijom dobivenog izraza od trojne točke do temperature i tlaka sustava dobije se traženi omjer fugacitivnosti krutine i pothlađene kapljevine pri temperaturi i tlaku sustava:

$$\ln \frac{f_2^S}{f_2^{\text{SCL}^\circ}} = \frac{\Delta h_{2,\text{tt}}^{\text{talj}}}{R} \left( \frac{1}{T_{2,\text{tt}}} - \frac{1}{T} \right) + \frac{\Delta c_{p2,\text{tt}}^{\text{talj}}}{R} \left( \ln \frac{T}{T_2^{\text{talj}}} + \frac{T_2^{\text{talj}}}{T} - 1 \right) - \frac{\Delta v_2^{\text{talj}}}{RT} (p - p_{2,\text{tt}}). \quad (27)$$

Uz određena pojednostavljena, odnosno ako se tlak malo razlikuje od tlaka trojne točke, vrijedi:

$$\frac{\Delta v_2^{\text{talj}}}{RT} (p - p_{2,\text{tt}}) \approx 0. \quad (28)$$

Jednadžba topljivosti tada glasi:

$$x_2 = \frac{1}{\gamma_2} \exp \left[ \frac{\Delta h_2^{\text{talj}}}{R} \left( \frac{1}{T_2^{\text{talj}}} - \frac{1}{T} \right) + \frac{\Delta c_{p,2}^{\text{talj}}}{R} \left( \ln \frac{T}{T_2^{\text{talj}}} + \frac{T_2^{\text{talj}}}{T} - 1 \right) \right] + \frac{\Delta h_{\text{tr}}}{R} \left( \frac{1}{T^{\text{tr}}} - \frac{1}{T} \right). \quad (29)$$

Za mnoge krutine, temperaturu trojne točke i odgovarajuću entalpiju taljenja moguće je aproksimirati podacima o normalnom talištu (pri atmosferskom tlaku), odnosno entalpijom taljenja pri atmosferskom tlaku<sup>2</sup>, čime se dobiva izraz:

$$x_2 = \frac{1}{\gamma_2} \exp \left[ \frac{\Delta h_2^{\text{talj}}}{R} \left( \frac{1}{T_2^{\text{talj}}} - \frac{1}{T} \right) + \frac{\Delta c_{p,2}^{\text{talj}}}{R} \left( \ln \frac{T}{T_2^{\text{talj}}} + \frac{T_2^{\text{talj}}}{T} - 1 \right) \right]. \quad (30)$$

Ukoliko je za proučavanu komponentu moguć fazni prijelaz u čvrstom stanju prije taljenja, jednadžbe taljenja za temperature niže od temperature faznog prijelaza moraju uračunati i učinak prijelaza. Jednadžba koja uključuje fazni prijelaz prvoga reda jest:

$$x_2 = \frac{1}{\gamma_2} \exp \left[ \frac{\Delta h_2^{\text{talj}}}{R} \left( \frac{1}{T_2^{\text{talj}}} - \frac{1}{T} \right) + \frac{\Delta c_{p,2}^{\text{talj}}}{R} \left( \ln \frac{T}{T_2^{\text{talj}}} + \frac{T_2^{\text{talj}}}{T} - 1 \right) \right] + \frac{\Delta h_{\text{tr}}}{R} \left( \frac{1}{T^{\text{tr}}} - \frac{1}{T} \right). \quad (31)$$

U velikome broju slučajeva može se zadržati samo prvi član na desnoj strani jednadžbe koja tada glasi:

$$x_2 = \frac{1}{\gamma_2} \exp \left[ \frac{\Delta h_2^{\text{talj}}}{R} \left( \frac{1}{T_2^{\text{talj}}} - \frac{1}{T} \right) \right]. \quad (32)$$

## 2.4. FAZNI DIJAGRAMI U DVOKOMPONENTNIM SUSTAVIMA

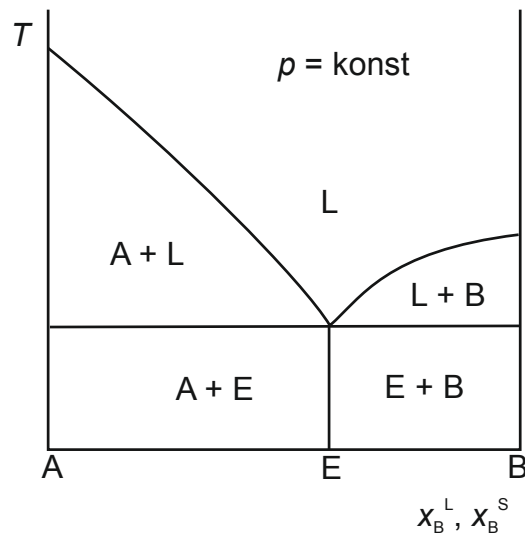
Fazni dijagram je grafički prikaz empirijski određenih ili jednadžbama stanja opisanih veza među parametrima stanja promatranoga fizikalnoga sustava u trodimenzionalnom ili dvodimenzionalnom koordinatnom sustavu. Pokazuje kako se mijenjaju svojstva sustava pri promjenama neke veličine, npr. temperature, volumena i tlaka, a posebno pri prijelazima termodinamičkih sustava iz jednog agregatnog stanja u drugo, odnosno pri pretvorbama između različitih kristalnih faza<sup>3</sup>. Najčešće korišteni fazni dijagram za opis ravnoteže krutina-

kapljevina ima temperaturu na  $y$ -osi, a sastav na  $x$ -osi, uzimajući u obzir da svojstva kondenziranih sustava malo ovise o tlaku.

Oblici faznih dijagrama prema faznom ponašanju komponenata u krutoj fazi mogu biti:

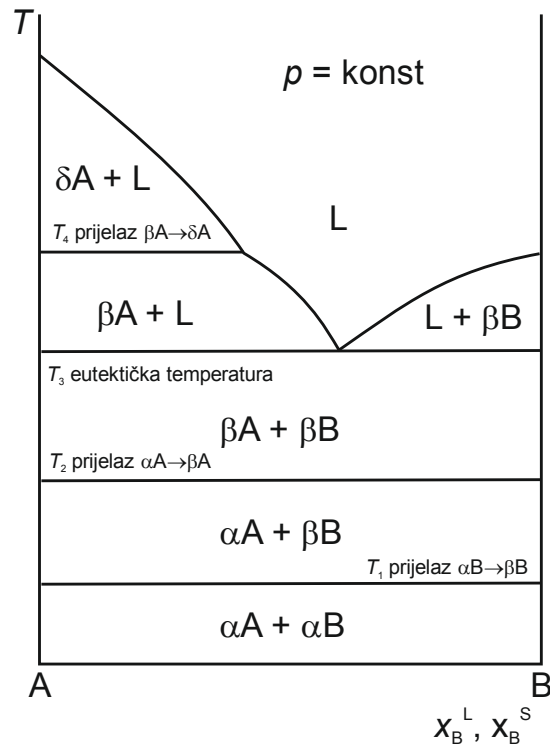
- Potpuna mješljivost – čestice jedne komponente se slobodno i u svim omjerima ugrađuju u kristalnu rešetku druge komponente
- Djelomična mješljivost – samo ograničena količina druge komponente može se ugraditi u kristalnu rešetku prve komponente
- Potpuna nemješljivost – komponente kristaliziraju zasebno.

Tipični fazni dijagrami ravnoteže krutina-kapljevina prikazani su sljedećim slikama.



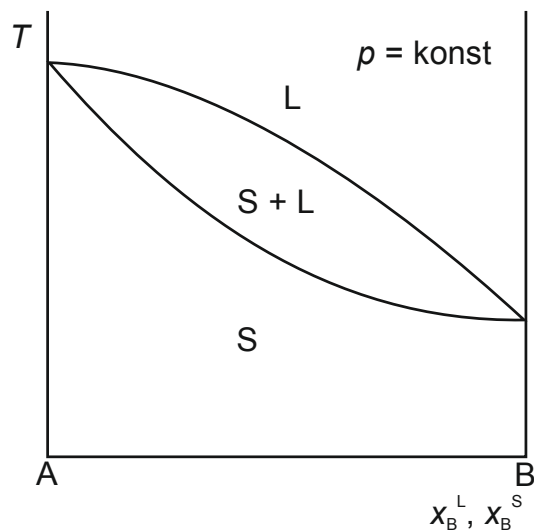
Slika 1. Binarni eutektik s potpuno nemješljivom krutom fazom

Slika prikazuje ravnotežu krutina-kapljevina u dvokomponentnom sustavu s eutektikom. Binarni eutektik je smjesa dviju ili više komponenata koja ima niže talište od svake čiste komponente. Na dijagramu se razaznaje eutektična točka, točka koju definira najniža temperatura na kojoj eutektična smjesa može postojati u kapljevitoj fazi i odgovarajući eutektični sastav. Sastavi čvrste i kapljevite faze pri toj temperaturi su jednaki.

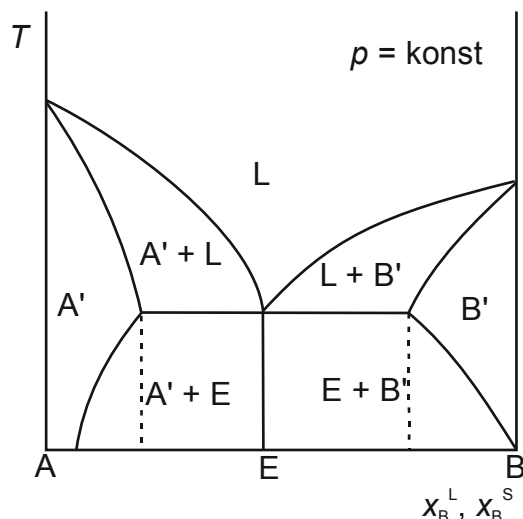


Slika 2. Eutektična smjesa s faznim prijelazom krutina-krutina

Slika prikazuje ravnotežu kapljevine-krutina u binarnim sustavima s eutektikom ukoliko jedna komponenta može postojati u dvama kristalnim oblicima. Pri kristalizaciji talina bogatih tom komponentom, pri višim temperaturama postojat će jedan oblik kristala, a pri nižim drugi.



Slika 3. Ravnoteža kapljevine-krutina u binarnim sustavima s potpunom mješljivošću u čvrstoj i kapljevitoj fazi



Slika 4. Ravnoteža kapljevine-krutina s potpuno mješljivom kapljevitom fazom i djelomično mješljivom čvrstom fazom

## 2.5. MODELI KOEFICIJENTA AKTIVNOSTI

Modeli koeficijenta aktivnosti su matematičke funkcije koje opisuju ovisnost termodinamičkih svojstava otopina o temperaturi, tlaku i sastavu. Oblik takvih funkcija pogodan je za ugradnju u numeričke kemijsko-inženjerske proračune. Modeli opisuju koeficijente aktivnosti i s njima povezanu ekscesnu Gibbsovu energiju:

$$g^{\text{ex}} = RT \sum x_i \ln \gamma_i . \quad (33)$$

Iz izraza je vidljivo da je logaritam koeficijenta aktivnosti zapravo parcijalna molarna veličina reducirane ekscesne Gibbsove energije. Izrazi za koeficijente aktivnosti, ukoliko se eksperimentalnu ovisnost ekscesne Gibbsove energije višekomponentnog sustava od sastava opisuju nekim modelom, mogu se izračunati primjenom jednadžbe:

$$\ln \gamma_i = \frac{g^{\text{ex}}}{RT} - \sum_{k \neq i} x_k \left[ \frac{\partial (g^{\text{ex}} / RT)}{\partial x_k} \right]_{p, T, x_{j \neq i, k}} . \quad (34)$$

### 2.5.1. REDLICH-KISTEROV MODEL<sup>2</sup>

Ekscesna Gibbsova energija u ovisnosti o sastavu u dvokomponentnom kapljevitom sustavu, uz simetričnu definiciju standardnog stanja, može biti pozitivna, negativna ili može mijenjati predznak. Polinomni model koeficijenta aktivnosti kao empirijska polinomna funkcija za  $x_1 = 0$  i  $x_2 = 0$  poprima vrijednost  $g^{\text{ex}}/RT = 0$ . To znači da je iznos Gibbsove energije za čiste kapljevine jednak 0. Opći oblik polinoma za ekscesnu Gibbsovu energiju dali su Redlich i Kister:

$$\frac{g^{\text{ex}}}{RT} = x_1 x_2 \left[ A + B(x_1 - x_2) + C(x_1 - x_2)^2 + \dots \right] . \quad (35)$$

Parametri toga polinoma određuju se iz eksperimentalnih podataka.

Izrazi za koeficijent aktivnosti određuju se iz jednadžbe (32), a nakon diferenciranja jednadžba za troparametarski Redlich-Kisterov model u dvokomponentnome sustavu glasi:

$$\ln \gamma_{2, \text{RK}} = x_1^2 \left( A_0 + 5A_2 + A_1(-3 + 4x_1) + 4A_2x_1(-4 + 3x_1) \right), \quad (36)$$

$$\ln \gamma_{1, \text{RK}} = x_2^2 \left( A_0 + 5A_2 + A_1(3 - 4x_2) + 4A_2x_2(-4 + 3x_2) \right). \quad (37)$$

Izrazi za četveroparametarski Redlich-Kisterov model su:

$$\ln \gamma_{2, \text{RKIV}} = x_1^2 \left( A_0 + A_1(-3 + 4x_1) + (-1 + 2x_1) \left( A_2(-5 + 6x_1) + A_3(16x_1^2 - 22x_1 + 7) \right) \right), \quad (38)$$

$$\ln \gamma_{1, \text{RKIV}} = x_2^2 \left( A_0 + A_1(3 - 4x_2) + (-1 + 2x_2) \left( A_2(-5 + 6x_2) + A_3(-16x_2^2 + 22x_2 - 7) \right) \right). \quad (39)$$

Redlich-Kisterov polinomni model je relativno fleksibilan i može opisati ovisnost ekscerne Gibbsove energije o sastavu u raznim dvokomponentnim sustavima. No, model nema teorijsku podlogu, a izračunati se parametri ne mogu prenositi u druge uvjete, primjerice iz dvokomponentnih u trokomponentne sustave.

### 2.5.2. WILSONOV MODEL<sup>4</sup>

Wilson je svoj model koeficijenta aktivnosti zasnovao na Scottovoj teoriji dvokomponentnih kapljevitih smjesa u kojima se razabiru dvije vrste stanica. Prema njoj se oko središnje čestice smještaju istovrsne ili drugovrsne čestice. Lokalni će molarni udio ovisiti o ukupnom sastavu otopine te, prema Wilsonu, i o potencijalnim energijama međudjelovanja istovrsnih i raznovrsnih čestica. Izraz za ekscernu Gibbsovu energiju koji je Wilson dobio iz Scottove teorije glasi:

$$\frac{g^{\text{ex}}}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) - x_2 \ln(\Lambda_{21}x_1 + \Lambda_{12}x_2). \quad (40)$$

Konačni izrazi za koeficijente aktivnosti u dvokomponentnoj kapljevitij otopini su:

$$\ln \gamma_{2, \text{W}} = \ln(\Lambda_{21}x_1 + x_2) - x_1 \left( \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right), \quad (41)$$

$$\ln \gamma_{1, \text{W}} = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left( \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right). \quad (42)$$

U jednadžbama se pojavljuju parametri  $\Lambda_{12}$  i  $\Lambda_{21}$  koji uključuju geometrijska te interakcijska svojstva sustava, odnosno molarne volumene komponenata i potencijalne energije međudjelovanja:

$$\Lambda_{12} = K_{21} \exp\left(-\frac{\lambda_{12}}{RT}\right), \quad (43)$$

$$\Lambda_{21} = \frac{1}{K_{21}} \exp\left(-\frac{\lambda_{21}}{RT}\right), \quad (44)$$

gdje je  $K_{21}$  omjer molarnih volumena komponenata:

$$K_{21} = \frac{v_2}{v_1}. \quad (45)$$

Simboli  $\lambda_{12}$  i  $\lambda_{21}$  označavaju razlike interakcijskih energija:

$$\lambda_{12} = a_{21} - a_{11}, \quad (46)$$

$$\lambda_{21} = a_{12} - a_{22}. \quad (47)$$

Wilsonov model primjenjiv je za opis neidealnosti kapljevitih otopina vrlo različitih svojstava, uključujući sustave s polarnim komponentama. Dvoparametarski empirijski model opisuje ovisnost ekscesne Gibbsove energije o sastavu u sustavima u kojima ona ne mijenja predznak. Model ne može predvidjeti djelomičnu mješljivost komponenata<sup>2</sup>.

### 2.5.3. NRTL<sup>5</sup>

Model NRTL također kao osnovnu teoriju koristi stanični model kapljevine (engl. *two-liquid*). U njemu se intenzitet međudjelovanja čestica opisuje Gibbsovom energijom, a ne potencijalom kao u Wilsonovu modelu. Izraz za ekscesnu Gibbsovu energiju jest:

$$g^{\text{ex}} = x_1 x_2 \left[ \frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right]. \quad (48)$$

uz parametre:

$$\tau_{12} = (g_{12} - g_{22}) / RT, \quad (49)$$

$$\tau_{21} = (g_{21} - g_{11}) / RT, \quad (50)$$

$$G_{12} = \exp(-\alpha_{12} \tau_{12}), \quad (51)$$

$$G_{21} = \exp(-\alpha_{12} \tau_{21}). \quad (52)$$

Parametri  $\tau_{12}$  i  $\tau_{21}$  opisuju interakcije čestica, a sastoje se od entalpijske i entropijske komponente. Parametri  $\tau_{12}$  i  $\tau_{21}$  još se mogu iskazati i prema:

$$\tau_{12} = \frac{A_{12}}{T}, \quad (53)$$

$$\tau_{21} = \frac{A_{21}}{T} \quad (54)$$

Vrijednosti  $A_{12}$  i  $A_{21}$  dane su u termodinamičkoj bazi podataka DECHEMA, a iz njih se mogu izračunati vrijednosti parametara pri različitim temperaturama.

Treći parametar modela NRTL jest tzv. parametar slučajnosti,  $\alpha_{12}$ . On kvantificira odstupanja od slučajne raspodjele uslijed npr. razlika u veličini ili obliku čestica, kao i asocijacije molekula zbog jakih međumolekulskih privlačnih sila. Vrlo se često taj parametar fiksira na određenu vrijednost ovisno o sustavu koji model opisuje. Jednadžbe za koeficijente aktivnosti glase:

$$\ln \gamma_{2,\text{NRTL}} = x_1^2 \left[ \tau_{12} \left( \frac{G_{12}}{x_1 G_{12} + x_2} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right], \quad (55)$$

$$\ln \gamma_{1,\text{NRTL}} = x_2^2 \left[ \tau_{21} \left( \frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_1 G_{12} + x_2)^2} \right]. \quad (56)$$



Model NRTL se često primjenjuje u industriji s obzirom na njegovu mogućnost opisivanja raznih sustava, poput djelomično mješljivih kapljevitih smjesa koje Wilsonov model nije mogao opisivati.

#### 2.5.4. UNIQUAC<sup>6</sup>

Osnova modela koeficijenta aktivnosti UNIQUAC jest razdvajanje doprinosa; ekscena Gibbsova energija te logaritam koeficijenta aktivnosti mogu se prikazati kao sume kombinatornog i rezidualnog doprinosa:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R. \quad (57)$$

Kombinatorni doprinos uključuje utjecaj različite veličine, odnosno volumena čestica te njihova oblika na energiju. Kombinatorni doprinos koeficijentu aktivnosti je:

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\varphi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\varphi_i} + l_i - \frac{\varphi_i}{x_i} \sum_{j=1}^{nk} x_j l_j. \quad (58)$$

$z$  je koordinacijski broj u rešetci,  $z = 10$ ,  $l_i$  je pomoćna varijabla, a  $\theta_i$  i  $\varphi_i$  su površinski odnosno volumni udio komponente  $i$ . Površinski i volumni udjeli računaju se na temelju tabeliranih vrijednosti površinskih i volumnih parametara komponenata,  $q_i$  i  $r_i$ , a za dvokomponentni sustav izrazi glase:

$$\theta_1 = \frac{x_1 q_1}{x_1 q_1 + x_2 q_2}, \quad (59)$$

$$\theta_2 = 1 - \theta_1, \quad (60)$$

$$\varphi_1 = \frac{x_1 r_1}{x_1 r_1 + x_2 r_2}, \quad (61)$$

$$\varphi_2 = 1 - \varphi_1. \quad (62)$$

Korištenjem tabeliranih vrijednosti površinskih i volumnih parametara, kombinatorni doprinos koeficijentu aktivnosti postaje prediktivan, tj. neovisan o eksperimentalnim podacima.

Pomoćna se varijabla računa izrazima:

$$l_1 = \frac{z}{2}(r_1 - q_1) - (r_1 - 1), \quad (63)$$

$$l_2 = \frac{z}{2}(r_2 - q_2) - (r_2 - 1). \quad (64)$$

Rezidualni doprinos opisuje ostatak neidealnosti, uzrokovan međudjelovanjem čestica. Izvodi se slično kao i za Wilsonov te model NRTL, iz staničnog modela kapljevine. Rezidualni doprinos koeficijentu aktivnosti višekomponentnih sustava glasi:

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left( 1 - \ln \sum_{j=1}^{nk} \theta_j \tau_{ji} - \sum_{j=1}^{nk} \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^{nk} \theta_k \tau_{kj}} \right). \quad (65)$$

$\tau_{ij}$  označava parametar međudjelovanja, razliku interakcijskih energija heterogenog i homogenog međudjelovanja. Parametar se određuje koreliranjem eksperimentalnih podataka. Izraz iz kojeg se izračunava jest:

$$\tau_{ij} = \exp\left(-\frac{u_{ij} - u_{jj}}{RT}\right). \quad (66)$$

a može se prikazati i u  $A_{ij}$ -obliku, kojeg daje spomenuta termodinamička baza podataka DECHEMA:

$$A_{ij} = \exp\left(-\frac{u_{ij} - u_{jj}}{R}\right). \quad (67)$$

Izrazi za ukupni koeficijent aktivnosti dvokomponentnog sustava su:

$$\ln \gamma_{2,\text{UNIQUAC}} = \frac{z}{2} q_2 \ln \frac{\theta_2}{\varphi_2} + \ln \frac{\varphi_2}{x_2} + l_2 - \frac{(l_1 x_1 + l_2 x_2) \varphi_2}{x_2} + q_2 \left[ 1 - \frac{\theta_2}{\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}} - \frac{\theta_1 \tau_{21}}{\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}} - \ln(\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}) \right], \quad (68)$$

$$\ln \gamma_{1,\text{UNIQUAC}} = \frac{z}{2} q_1 \ln \frac{\theta_1}{\varphi_1} + \ln \frac{\varphi_1}{x_1} + l_1 - \frac{(l_1 x_1 + l_2 x_2) \varphi_1}{x_1} + q_1 \left[ 1 - \frac{\theta_2 \tau_{12}}{\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}} - \frac{\theta_1}{\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}} - \ln(\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}) \right]. \quad (69)$$

### 2.5.5. UNIFAC<sup>7</sup>

U osnovi modela UNIFAC je, kao i kod modela UNIQUAC, koeficijent aktivnosti iskazan kao suma dvaju doprinosa, rezidualnog i kombinatornog. Kombinatorni se doprinos izračunava potpuno jednako kao kod modela UNIQUAC, prema jednadžbi (57). Ovaj je doprinos u potpunosti prediktivan, površinski i volumni parametri koji se pojavljuju u izrazu računaju se iz tabeliranih podataka za strukturne grupe koje tvore promatranu molekulu:

$$q_i = \sum_{k=1}^{ng} \nu_{k,i} Q_k, \quad (70)$$

$$r_i = \sum_{k=1}^{ng} \nu_{k,i} R_k. \quad (71)$$

Ukupna relativna površina čestica komponente  $i$ ,  $q_i$ , jednaka je zbroju površina strukturnih grupa koje tvore česticu.  $Q_k$  je relativna površina strukturne grupe  $k$ , a  $\nu_{k,i}$  je brojnost grupe  $k$  u čestici komponente  $i$ . Slično tome,  $R_k$  je relativni volumen strukturne grupe  $k$ , a  $r_i$  ukupni relativni volumen čestice komponente  $i$ <sup>2</sup>.

Jednadžba kombinatornog doprinosa koeficijentu aktivnosti modela UNIFAC je:

$$\ln \gamma_{1,\text{UNIFAC}}^C = \ln \frac{\varphi_1}{x_1} + \frac{z}{2} \ln \frac{\theta_1}{\varphi_1} + l_1 - \frac{\varphi_1}{x_1} (x_1 l_1 + x_2 l_2), \quad (72)$$

$$\ln \gamma_{2,\text{UNIFAC}}^C = \ln \frac{\varphi_2}{x_2} + \frac{z}{2} \ln \frac{\theta_2}{\varphi_2} + l_2 - \frac{\varphi_2}{x_2} (x_1 l_1 + x_2 l_2). \quad (73)$$

Razlika između modela UNIQUAC i UNIFAC jest u računanju rezidualnog doprinosa. Sustav se u osnovi promatra kao hipotetska otopina strukturnih grupa od kojih su sačinjene molekule komponenata. Koeficijent aktivnosti svake pojedine komponente zbroj je koeficijenata aktivnosti pripadajućih strukturnih grupa<sup>2</sup>:

$$\ln \gamma_i^R = \sum_{k=1}^{ng} \nu_{k,i} \left( \ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)} \right). \quad (74)$$

$ng$  je ukupna brojnost grupa u otopini,  $\nu_{k,i}$  je već spomenuta brojnost strukturnih grupa  $k$  u čestici komponente  $i$ , a  $\Gamma_k$  i  $\Gamma_k^{(i)}$  su koeficijenti aktivnosti strukturne grupe  $k$  u otopini, odnosno u standardnom stanju za komponentu  $i$ . Ovaj izraz omogućuje oduzimanje interakcija koje postoje u standardnom stanju (čistoj tvari) jer se one ne ubrajaju u neidealnost otopine.

Koeficijenti aktivnosti grupe  $k$  u otopini, odnosno u standardnom stanju izračunavaju se primjenom izraza:

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left( 1 - \ln \sum_{m=1}^{ng} \Theta_m \psi_{mk} - \sum_{l=1}^{ng} \frac{\Theta_l \psi_{kl}}{\sum_{m=1}^{ng} \Theta_m \psi_{ml}} \right), \quad (75)$$

$$\ln \Gamma_k^{(i)} = Q_k \left( 1 - \ln \sum_{m=1}^{ng} \Theta_m^{(i)} \psi_{mk} - \sum_{l=1}^{ng} \frac{\Theta_l^{(i)} \psi_{kl}}{\sum_{m=1}^{ng} \Theta_m^{(i)} \psi_{ml}} \right). \quad (76)$$

Izrazi su slični onima za izračunavanje rezidualnog doprinosa modela UNIQUAC; površinski udjeli strukturnih grupa zamijenili su površinske udjele komponenata, a parametre međudjelovanja komponenata zamjenjuju parametri međudjelovanja strukturnih grupa.

Površinski udjeli strukturnih grupa računaju se prema izrazu:

$$\Theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_{l=1}^{ng} Q_l X_l}. \quad (77)$$

u kojem  $Q_k$  predstavlja tabelirane vrijednosti površinskih parametara strukturnih grupa, a  $X_k$  njihove množinske udjele:

$$X_m = \frac{\sum_{i=1}^{nk} x_i \nu_{mi}}{\sum_{i=1}^{nk} \left( x_i \sum_{j=1}^{ng} \nu_{ji} \right)}. \quad (78)$$

Slično se izračunavaju i parametri za standardno stanje:

$$\Theta_l^{(i)} = \frac{Q_l X_l^{(i)}}{\sum_{m=1}^{ng} Q_m X_m^{(i)}}, \quad (79)$$

$$X_l^{(i)} = \frac{\nu_{li}}{\sum_{m=1}^{ng} \nu_{mi}}. \quad (80)$$

U jednadžbi koeficijenta aktivnosti strukturnih grupa pojavljuje se i parametar međudjelovanja strukturnih grupa, a on je iskazan kao funkcija temperature:

$$\psi_{mk} = \exp\left(-\frac{a_{mk}}{T}\right). \quad (81)$$

Ti se parametri nalaze u odgovarajućim tablicama, pripremljenima obradom mnogih eksperimentalnih podataka o ravnotežama para-kapljevina odnosno kapljevina-kapljevina. Uz te je tablice model UNIFAC postao u potpunosti prediktivan pa za računanje koeficijenta aktivnosti nisu potrebni nikakvi eksperimentalni podaci. Za proračun je potrebno jedino komponente razdijeliti na odgovarajuće strukturne grupe prema postojećim pravilima.

Konačni izraz za proračun koeficijenta aktivnosti prema modelu UNIFAC za dvokomponentni sustav jest:

$$\ln \gamma_{2,\text{UNIFAC}} = \ln \gamma_{2,\text{UNIFAC}}^{\text{C}} + \ln \gamma_{2,\text{UNIFAC}}^{\text{R}}, \quad (82)$$

$$\ln \gamma_{1,\text{UNIFAC}} = \ln \gamma_{1,\text{UNIFAC}}^{\text{C}} + \ln \gamma_{1,\text{UNIFAC}}^{\text{R}}. \quad (83)$$

### 3. LITERATURNI PODACI

#### 3.1. EKSPERIMENTALNE METODE

Ravnoteža kapljevina-krutina u sustavima benzen – *n*-tetradekan, benzen – *n*-heksadekan, cikloheksan – *n*-tetradekan i cikloheksan – *n*-heksadekan pri atmosferskom tlaku određena je metodom taljenja. Smjese željenog sastava pripravljene su vaganjem. Mala količina uzorka otopine stavlja se u unutrašnju cijev aparature sastavljene od tri staklene cijevi. Unutrašnja cijev je dvostruko termostatirana koristeći metanol i vodenu otopinu NaCl kao rashladni medij. U unutrašnjoj se cijevi nalazi jedan kraj termopara bakar-konstantan i mala magnetska miješalica kako bi se izbjegli temperaturni gradijenti unutar uzorka otopine. Uzorci se hlade tekućim dušikom do potpune kristalizacije te se zatim polako zagrijevaju. Ravnotežne temperature određuju se vizualno, opažajući trenutak potpunog nestanka krutine (kristala)<sup>8</sup>.

Ravnoteža kapljevina-krutina u sustavima *n*-tetradekan – *n*-heksadekan i *n*-tetradekan – *n*-pentadekan određena je korištenjem visokotlačnog mikroskopa (engl. *high-pressure microscope*) opremljenoga uređajem za mjerenje difrakcije X-zraka (engl. *X-ray diffraction*). Prijelaz između jednofazne kapljevine i dvofaznoga područja kapljevina-krutina određena je opažanjem nestanka zadnjeg kristala, a ne opažanjem početka kristalizacije zbog znatnog efekta pothlađenja parafinskih mješavina tijekom kristalizacije. Proučavane smjese se na sobnoj temperaturi i tlaku ubrizgaju u ćeliju mikroskopa bez prethodnog zagrijavanja. Potom se uzorci izobarno hlade i održavaju na 2 K nižoj temperaturi od procijenjene temperature nestanka krutine do uspostavljanja ravnoteže. Nakon toga se uzorci postupno zagrijevaju do nestanka posljednjeg kristala<sup>1</sup>.

Ravnotežne temperature u smjesama metil-1,1-dimetiletil-etera (MTBE, metil-*terc*-butil-eter) sa sljedećim alkanima: *n*-oktadekan, *n*-eikozan, *n*-dokozaan, *n*-tetrakozan, *n*-pentakozan, *n*-heksakozan, *n*-heptakozan te *n*-oktakozan određene su dinamičkom metodom. Smjese se vrlo polako zagrijevaju uz kontinuirano miješanje u čaši od Pyrex-stakla smještenoj unutar termostata. Temperature pri kojima se više ne uočavaju kristali mjere se termometrom po Anschützu uronjenim u kapljevinu u termostatu<sup>9</sup>.

U osnovi, dakle, sve opisane metode su slične i temelje se na opažanju nestanka zadnjega kristala, a razlike su u izvedbi uređaja i metodi promatranja nestanka.

### 3.2. RAVNOTEŽNI SASTAVI

U tablicama 1 do 3 prikazani su eksperimentalni podaci o ravnoteži kapljevina-krutina u istraživanim sustavima; talište kao funkcija sastava otopine pri atmosferskom tlaku.

Tablica 1. Eksperimentalni podaci za sustave benzen – *n*-tetradekan<sup>8</sup>, benzen – *n*-heksadekan<sup>8</sup>, cikloheksan – *n*-tetradekan<sup>8</sup>, cikloheksan – *n*-heksadekan<sup>8</sup>, *n*-tetradekan – *n*-heksadekan<sup>1</sup> i *n*-tetradekan – *n*-pentadekan<sup>1</sup>

| benzen (1)<br><i>n</i> -tetradekan (2) |        | benzen (1)<br><i>n</i> -heksadekan (2) |        | cikloheksan (1)<br><i>n</i> -tetradekan (2) |        | cikloheksan (1)<br><i>n</i> -heksadekan (2) |        | <i>n</i> -tetradekan (1)<br><i>n</i> -heksadekan (2) |        | <i>n</i> -tetradekan (1)<br><i>n</i> -pentadekan (2) |        |
|--|--------|--|--------|---|--------|---|--------|--|--------|--|--------|
| $x_1$                                  | $T(K)$ | $x_1$                                  | $T(K)$ | $x_1$                                       | $T(K)$ | $x_1$                                       | $T(K)$ | $x_2$  | $T(K)$ | $x_2$  | $T(K)$ |
| 0                                      | 278,6  | 0                                      | 291,1  | 0,19  | 275,8  | 0,2   | 288,0  | 0,000  | 279,2  | 0,000  | 279,2  |
| 0,116                                  | 278,8  | 0,2                                    | 288,6  | 0,4   | 271,8  | 0,4   | 284,7  | 0,050  | 278,1  | 0,050  | 278,1  |
| 0,25                                   | 277,2  | 0,6                                    | 278,0  | 0,6   | 266,0  | 0,6   | 279,2  | 0,100  | 277,5  | 0,100  | 277,4  |
| 0,469                                  | 270,6  | 0,8                                    | 278,6  | 0,8   | 256,4  | 0,8   | 269,2  | 0,150  | 276,7  | 0,125  | 277,1  |
| 0,6                                    | 267,4  | 0,85                                   | 272,2  | 0,88  | 251,1  | 0,85  | 265,7  | 0,175  | 276,2  | 0,150  | 276,2  |
| 0,7                                    | 264,9  | 0,9                                    | 273,4  | 0,9   | 255,1  | 0,9   | 261,7  | 0,200  | 276,5  | 0,200  | 276,7  |
| 0,72                                   | 265,1  | 1                                      | 278,6  | 0,95  | 267,5  | 0,92  | 259,9  | 0,250  | 277,0  | 0,250  | 276,9  |
| 0,755                                  | 266,9  |  |        |   |        | 0,94  | 264,8  | 0,400  | 279,5  | 0,500  | 278,7  |
| 0,9                                    | 273,2  |  |        |   |        | 0,96  | 269,8  | 0,500  | 283,2  | 0,750  | 280,8  |
| 1                                      | 278,6  |  |        |   |        |   |        | 0,600  | 285,1  | 1,000  | 283,2  |
|  |        |  |        |   |        |   |        | 0,750  | 288,3  |  |        |
|  |        |  |        |   |        |   |        | 0,830  | 288,9  |  |        |
|  |        |  |        |   |        |   |        | 0,900  | 290,3  |  |        |
|  |        |  |        |   |        |   |        | 1,000  | 291,5  |  |        |

Tablica 2. Eksperimentalni podaci za sustave MTBE (metil-*terc*-butil-eter) sa sljedećim alkanima: *n*-oktadekan, *n*-eikozan, *n*-dokozaan te *n*-tetrakozaan<sup>9</sup>

| MTBE (1)<br><i>n</i> -oktadekan (2) |        | MTBE (1)<br><i>n</i> -eikozan (2) |        | MTBE (1)<br><i>n</i> -dokozaan (2) |        | MTBE (1)<br><i>n</i> -tetrakozaan(2) |        |
|-------------------------------------|--------|-----------------------------------|--------|------------------------------------|--------|--------------------------------------|--------|
| $x_2$                               | $T(K)$ | $x_2$                             | $T(K)$ | $x_2$                              | $T(K)$ | $x_2$                                | $T(K)$ |
| 0,0738                              | 276,20 | 0,0856                            | 286,60 | 0,0311                             | 286,50 | 0,0606                               | 298,10 |
| 0,0830                              | 277,35 | 0,1044                            | 287,85 | 0,0364                             | 287,75 | 0,0769                               | 300,40 |
| 0,0945                              | 278,45 | 0,1247                            | 289,65 | 0,0439                             | 289,20 | 0,1100                               | 302,65 |
| 0,1087                              | 279,45 | 0,1398                            | 290,70 | 0,0537                             | 290,75 | 0,1353                               | 304,55 |
| 0,1203                              | 281,00 | 0,1642                            | 291,95 | 0,0692                             | 292,90 | 0,1590                               | 305,70 |
| 0,1483                              | 282,20 | 0,1811                            | 292,70 | 0,0858                             | 294,50 | 0,1860                               | 307,10 |
| 0,1749                              | 283,85 | 0,2252                            | 294,50 | 0,0995                             | 295,75 | 0,2106                               | 308,25 |
| 0,1986                              | 284,75 | 0,2553                            | 295,75 | 0,1085                             | 296,50 | 0,2245                               | 308,85 |
| 0,2279                              | 286,10 | 0,2776                            | 296,65 | 0,1299                             | 297,95 | 0,2737                               | 310,40 |
| 0,2563                              | 287,15 | 0,3267                            | 298,10 | 0,1441                             | 298,80 | 0,3271                               | 312,15 |
| 0,2827                              | 288,30 | 0,3569                            | 298,80 | 0,1748                             | 300,50 | 0,3627                               | 313,20 |
| 0,3108                              | 289,35 | 0,3634                            | 299,00 | 0,2039                             | 301,80 | 0,4002                               | 314,20 |
| 0,3613                              | 290,80 | 0,4092                            | 300,25 | 0,2287                             | 302,90 | 0,4361                               | 315,15 |
| 0,3847                              | 291,35 | 0,4603                            | 301,40 | 0,2511                             | 303,70 | 0,4701                               | 315,95 |
| 0,4165                              | 292,15 | 0,5068                            | 302,45 | 0,2952                             | 304,85 | 0,4966                               | 316,55 |
| 0,4547                              | 293,05 | 0,5578                            | 303,55 | 0,3528                             | 306,65 | 0,5242                               | 317,05 |
| 0,4992                              | 293,95 | 0,5990                            | 304,30 | 0,3841                             | 307,60 | 0,5432                               | 317,40 |
| 0,5329                              | 294,70 | 0,6264                            | 304,80 | 0,4200                             | 308,45 | 0,5659                               | 317,75 |
| 0,5714                              | 295,45 | 0,6572                            | 305,30 | 0,4432                             | 308,95 | 0,5927                               | 318,15 |
| 0,6159                              | 296,35 | 0,6843                            | 305,70 | 0,4818                             | 309,65 | 0,6163                               | 318,45 |
| 0,6529                              | 297,15 | 0,7130                            | 306,20 | 0,5031                             | 310,15 | 0,6406                               | 318,65 |
| 0,6940                              | 298,20 | 0,7397                            | 306,60 | 0,5275                             | 310,65 | 0,6601                               | 318,75 |
| 0,7245                              | 298,80 | 0,7615                            | 306,90 | 0,5560                             | 311,05 | 0,6805                               | 318,85 |
| 0,7678                              | 299,15 | 0,7843                            | 307,20 | 0,5928                             | 311,75 | 0,7329                               | 319,75 |
| 0,7980                              | 299,90 | 0,8015                            | 307,45 | 0,6227                             | 312,15 | 0,7542                               | 320,25 |
| 0,8571                              | 300,75 | 0,8627                            | 308,10 | 0,6577                             | 312,65 | 0,7674                               | 320,45 |
| 0,9085                              | 301,35 | 0,8854                            | 308,35 | 0,6711                             | 312,90 | 0,7780                               | 320,65 |
| 0,9501                              | 301,45 | 0,9020                            | 308,55 | 0,7055                             | 313,40 | 0,8165                               | 321,35 |
| 1,0000                              | 301,65 | 0,9229                            | 308,80 | 0,7242                             | 313,70 | 0,8464                               | 321,80 |
|                                     |        | 0,9376                            | 309,00 | 0,7479                             | 313,90 | 0,8557                               | 322,00 |
|                                     |        | 0,9557                            | 309,15 | 0,7711                             | 314,20 | 0,8904                               | 322,50 |
|                                     |        | 0,9756                            | 309,35 | 0,8062                             | 314,35 | 0,9138                               | 322,85 |
|                                     |        | 0,9872                            | 309,45 | 0,8254                             | 314,60 | 0,9593                               | 323,40 |
|                                     |        | 0,9917                            | 309,80 | 0,8402                             | 315,15 | 1,0000                               | 323,75 |
|                                     |        | 1,0000                            | 309,80 | 0,8587                             | 315,65 |                                      |        |
|                                     |        |                                   |        | 0,8831                             | 315,95 |                                      |        |
|                                     |        |                                   |        | 0,9101                             | 316,20 |                                      |        |
|                                     |        |                                   |        | 0,9189                             | 316,35 |                                      |        |
|                                     |        |                                   |        | 0,9452                             | 316,65 |                                      |        |
|                                     |        |                                   |        | 1,0000                             | 317,05 |                                      |        |

Tablica 3. Eksperimentalni podaci za sustave MTBE (metil-*terc*-butil-eter) sa sljedećim alkanima: *n*-pentakozan, *n*-heksakozan, *n*-heptakozan te *n*-oktakozan<sup>9</sup>

| MTBE (1)<br><i>n</i> -pentakozan(2) |        | MTBE (1)<br><i>n</i> -heksakozan (2) |        | MTBE (1)<br><i>n</i> -heptakozan (2) |        | MTBE (1)<br><i>n</i> -oktakozan(2) |        |
|-------------------------------------|--------|--------------------------------------|--------|--------------------------------------|--------|------------------------------------|--------|
| $x_2$                               | $T(K)$ | $x_2$                                | $T(K)$ | $x_2$                                | $T(K)$ | $x_2$                              | $T(K)$ |
| 0,0416                              | 297,90 | 0,0654                               | 304,65 | 0,0477                               | 304,90 | 0,0266                             | 304,85 |
| 0,0614                              | 301,00 | 0,1005                               | 307,95 | 0,0811                               | 308,35 | 0,0464                             | 308,45 |
| 0,0739                              | 302,55 | 0,1392                               | 310,60 | 0,1233                               | 311,65 | 0,0699                             | 310,80 |
| 0,1061                              | 304,45 | 0,1770                               | 312,3  | 0,1569                               | 313,70 | 0,0929                             | 313,30 |
| 0,1251                              | 305,70 | 0,2134                               | 313,85 | 0,2051                               | 315,85 | 0,1440                             | 316,15 |
| 0,1572                              | 307,35 | 0,2503                               | 315,35 | 0,2502                               | 317,65 | 0,1723                             | 317,45 |
| 0,2006                              | 309,00 | 0,2944                               | 317,05 | 0,2934                               | 319,15 | 0,2040                             | 319,10 |
| 0,2499                              | 310,85 | 0,3516                               | 318,70 | 0,3181                               | 320,00 | 0,2469                             | 320,75 |
| 0,2886                              | 312,35 | 0,4105                               | 320,25 | 0,3475                               | 320,80 | 0,2872                             | 322,45 |
| 0,3415                              | 313,90 | 0,4399                               | 321,00 | 0,3762                               | 321,65 | 0,3301                             | 323,85 |
| 0,4002                              | 315,60 | 0,4880                               | 322,05 | 0,4150                               | 322,70 | 0,3914                             | 325,40 |
| 0,4492                              | 316,85 | 0,5290                               | 322,9  | 0,4526                               | 323,70 | 0,4569                             | 326,85 |
| 0,4996                              | 317,90 | 0,5552                               | 323,4  | 0,4988                               | 324,90 | 0,5019                             | 327,70 |
| 0,5259                              | 318,40 | 0,5710                               | 323,65 | 0,5480                               | 326,05 | 0,5400                             | 328,45 |
| 0,5472                              | 318,75 | 0,5804                               | 323,75 | 0,5775                               | 326,70 | 0,5732                             | 329,05 |
| 0,5776                              | 319,15 | 0,5983                               | 324,00 | 0,6052                               | 327,40 | 0,5938                             | 329,35 |
| 0,6098                              | 319,85 | 0,6196                               | 324,25 | 0,6363                               | 328,55 | 0,6110                             | 329,65 |
| 0,6353                              | 320,80 | 0,6363                               | 324,75 | 0,6754                               | 329,15 | 0,6418                             | 330,15 |
| 0,6716                              | 321,70 | 0,6556                               | 325,30 | 0,6989                               | 329,50 | 0,6553                             | 330,30 |
| 0,6939                              | 322,15 | 0,6827                               | 325,95 | 0,7243                               | 329,80 | 0,6751                             | 330,50 |
| 0,7249                              | 322,70 | 0,7094                               | 326,35 | 0,7687                               | 330,20 | 0,6843                             | 330,65 |
| 0,7569                              | 323,20 | 0,7343                               | 326,85 | 0,7895                               | 330,40 | 0,7059                             | 330,80 |
| 0,7950                              | 323,90 | 0,7481                               | 327,05 | 0,8101                               | 330,60 | 0,7199                             | 331,25 |
| 0,8480                              | 324,75 | 0,7670                               | 327,30 | 0,8507                               | 330,85 | 0,7334                             | 331,65 |
| 0,8734                              | 325,15 | 0,7816                               | 327,50 | 0,8689                               | 331,00 | 0,7585                             | 332,25 |
| 0,8844                              | 325,40 | 0,7946                               | 327,70 | 0,9078                               | 331,20 | 0,7784                             | 332,55 |
| 0,8972                              | 325,55 | 0,8161                               | 327,95 | 0,9251                               | 331,35 | 0,8032                             | 333,00 |
| 0,9166                              | 325,75 | 0,8284                               | 328,10 | 0,9537                               | 331,50 | 0,8312                             | 333,40 |
| 0,9399                              | 326,05 | 0,8494                               | 328,35 | 1,0000                               | 331,85 | 0,8526                             | 333,65 |
| 0,9651                              | 326,55 | 0,8651                               | 328,55 |                                      |        | 0,8675                             | 333,80 |
| 1,0000                              | 327,20 | 0,8776                               | 328,70 |                                      |        | 0,9067                             | 333,90 |
|                                     |        | 0,8885                               | 328,75 |                                      |        | 0,9269                             | 334,25 |
|                                     |        | 0,9100                               | 328,95 |                                      |        | 0,9531                             | 334,35 |
|                                     |        | 0,9277                               | 329,05 |                                      |        | 1,0000                             | 334,60 |
|                                     |        | 0,9584                               | 329,40 |                                      |        |                                    |        |
|                                     |        | 1,0000                               | 329,65 |                                      |        |                                    |        |



Tablica 4. sadrži podatke o talištima pri atmosferskom tlaku, entalpijama taljenja pri atmosferskom tlaku, molarnim volumenima i molarnim masama svih komponenata te podatke o promjeni toplinskoga kapaciteta pri taljenju te entalpiji i temperaturi faznog prijelaza krutina-krutina koji se koriste u proračunima ravnoteže kapljevine-krutina. Molarni volumeni kapljevine od *n*-oktadekana nadalje su hipotetske vrijednosti – naime, tvari su krutine pri 298.15 K.

Tablica 4. Termodinamički podaci za čiste komponente potrebni za proračun

| Komponenta           | $T^{\text{talj}}$<br>(K) | $\Delta h^{\text{talj}}$<br>(kJ mol <sup>-1</sup> ) | $v$<br>(cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ) | $M$<br>(g mol <sup>-1</sup> ) | $\Delta c_p^{\text{talj}}$<br>(J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> ) <sup>9</sup> | $T^{\text{tr}}$<br>(K) <sup>9</sup> | $\Delta h^{\text{tr}}$<br>(kJ mol <sup>-1</sup> ) <sup>9</sup> |
|----------------------|--------------------------|---|---|-------------------------------|---|-------------------------------------|--|
| Benzen               | 278,7 <sup>10</sup>      | 9,87 <sup>10</sup>                                  | 89,41 <sup>11</sup>                         | 78,114                        |   |                                     |  |
| cikloheksan          | 279,8 <sup>10</sup>      | 2,68 <sup>10</sup>                                  | 108,75 <sup>11</sup>                        | 84,161                        |   |                                     |  |
| <i>n</i> -tetradekan | 278,7 <sup>10</sup>      | 45,07 <sup>10</sup>                                 | 261,32 <sup>11</sup>                        | 198,394                       |   |                                     |  |
| <i>n</i> -pentadekan | 283,1 <sup>10</sup>      | 34,6 <sup>10</sup>                                  | 277,71 <sup>11</sup>                        | 212,421                       |   |                                     |  |
| <i>n</i> -heksadekan | 291,0 <sup>10</sup>      | 51,46 <sup>10</sup>                                 | 294,11 <sup>11</sup>                        | 226,448                       |   |                                     |  |
| <i>n</i> -oktadekan  | 301,65 <sup>9</sup>      | 61,71 <sup>9</sup>                                  | 326,66 <sup>12</sup>                        | 254,494                       | 50,0  |                                     |  |
| <i>n</i> -eikozan    | 309,80 <sup>9</sup>      | 66,93 <sup>9</sup>                                  | 361,18 <sup>12</sup>                        | 282,556                       | 54,0  | 309,35                              | 18,39  |
| <i>n</i> -dokozaan   | 317,05 <sup>9</sup>      | 39,76 <sup>9</sup>                                  | 399,14 <sup>12</sup>                        | 310,601                       | 58,5  | 314,60                              | 36,35  |
| <i>n</i> -tetrakozan | 323,75 <sup>9</sup>      | 57,31 <sup>9</sup>                                  | 434,96 <sup>12</sup>                        | 338,664                       | 66,6  | 318,90                              | 27,68  |
| <i>n</i> -pentakozan | 327,20 <sup>9</sup>      | 57,78 <sup>9</sup>                                  | 452,6 <sup>*12</sup>                        | 352,691                       | 71,0  | 319,45                              | 26,08  |
| <i>n</i> -heksakozan | 329,65 <sup>9</sup>      | 63,92 <sup>9</sup>                                  | 471,2 <sup>*12</sup>                        | 366,718                       | 78,3  | 324,25                              | 30,36  |
| <i>n</i> -heptakozan | 331,85 <sup>9</sup>      | 60,46 <sup>9</sup>                                  | 488,2 <sup>*12</sup>                        | 380,745                       | 91,5  | 327,40                              | 28,97  |
| <i>n</i> -oktakozaan | 334,60 <sup>9</sup>      | 66,52 <sup>9</sup>                                  | 507,7 <sup>*12</sup>                        | 394,772                       | 118,9   | 330,80                              | 33,60  |

U tablici 5. navedeni su podaci korišteni za izračun molarnoga volumena metil-*terc*-butil-etera (MTBE).

Tablica 5. Gustoća<sup>13</sup> i molarni volumen MTBE (metil-1,1-dimetiletil-eter)

| Komponenta | $\rho / (\text{g cm}^{-3}); 298,15 \text{ K}$ | $M / (\text{g mol}^{-1})$ | $v > / (\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1})$ |
|------------|---|---------------------------|--|
| MTBE       | 0,73517                                       | 88,150                    | 119,90                                 |

### 3.3. PROCJENA PARAMETARA MODELA

Talište se za svaki model računa prema:

$$T_2^{\text{mod}} = \left[ \frac{1}{T_2^{\text{talj}}} - \frac{R}{\Delta h_2^{\text{talj}}} (\ln x_2 + \ln \gamma_2) \right]^{-1}, \quad (84)$$

$$T_1^{\text{mod}} = \left[ \frac{1}{T_1^{\text{talj}}} - \frac{R}{\Delta h_1^{\text{talj}}} (\ln x_1 + \ln \gamma_1) \right]^{-1}. \quad (85)$$

Izrazi su izvedeni iz jednadžbe (32) i prema tome ne uzimaju u obzir promjenu toplinskoga kapaciteta pri faznom prijelazu niti utjecaj faznih prijelaza krutina-krutina. Uzimanje svega navedenoga u obzir je moguće, ali se tom prilikom dobivaju jednadžbe koje nisu eksplicitne niti po temperaturi niti po sastavu kao eksperimentalno dostupnim varijablama, pa se komplicira postupak izračunavanja optimalnih vrijednosti parametara modela.  $\ln \gamma_i$  je koeficijent aktivnosti određen modelom. Parametri tih modela optimiraju se primjenom funkcije cilja, traže se vrijednosti parametara za koje će odstupanje eksperimentalne i modelne temperature biti minimalno:

$$OF_1 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (T_i^{\text{exp}} - T^{\text{mod}})^2. \quad (86)$$

Ovako definirana funkcija cilja je diferencijabilna po parametrima modela kao varijablama proračuna. Kod za proračuna optimalnih parametara modela izrađen je u programskom sustavu Wolfram Mathematica 10.4. Primjenom naredbe FindMinimum određeni su parametri tro- i četveroparametarskog Redlich-Kisterova modela te dvoparametarskog Wilsonova modela. Istom su naredbom optimirani i interakcijski parametri modela NRTL uz parametar neslučajnosti  $\alpha_{12} = 0,3$ . Za UNIQUAC su naredbom FindMinimum također optimirani interakcijski parametri. Budući da je kombinatorni doprinos prediktivan, za njegov je proračun bilo potrebno poznavati vrijednosti površinskih i volumnih parametara. Parametri su izračunati na osnovi tabeliranih strukturno-grupnih doprinosa<sup>14</sup> Njihove vrijednosti navedene su u tablici 6.

Tablica 6. Volumni i površinski parametri čistih komponenata

| Komponenta           | $r_i$   | $q_i$  |
|----------------------|---------|--------|
| benzen               | 3,1878  | 2,400  |
| cikloheksan          | 4,0464  | 3,240  |
| <i>n</i> -tetradekan | 9,8950  | 8,176  |
| <i>n</i> -pentadekan | 10,5694 | 8,716  |
| <i>n</i> -heksadekan | 11,2438 | 9,256  |
| <i>n</i> -oktadekan  | 12,5926 | 10,336 |
| <i>n</i> -eikozan    | 13,9414 | 11,416 |
| <i>n</i> -dokozaan   | 15,2902 | 12,496 |
| <i>n</i> -tetrakozan | 16,6390 | 13,576 |
| <i>n</i> -pentakozan | 17,3134 | 14,116 |
| <i>n</i> -heksakozan | 17,9878 | 14,656 |
| <i>n</i> -heptakozan | 18,6622 | 15,196 |
| <i>n</i> -oktakozan  | 19,3366 | 15,736 |
| MTBE                 | 4,0678  | 3,632  |

Za proračun parametara modela UNIFAC ne provodi se optimiranje, s obzirom na to da je on prediktivan model. Za proračun je potrebno komponente sustava podijeliti na strukturne grupe koje se u njima pojavljuju. Strukturne grupe komponenata istraživanih u ovom radu prikazane su tablicom 7.

Tablica 7. Broj strukturnih grupa komponenata sustava

| Komponenta            | broj -CH <sub>3</sub><br>skupina | broj -CH <sub>2</sub><br>skupina | broj -ACH<br>skupina | broj -CH <sub>3</sub> O<br>skupina | broj -C<br>skupina |
|-----------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------|------------------------------------|--------------------|
| benzen                | 0                                | 0                                | 6                    | 0                                  | 0                  |
| cikloheksan           | 0                                | 6                                | 0                    | 0                                  | 0                  |
| <i>n</i> -tetradekan  | 2                                | 12                               | 0                    | 0                                  | 0                  |
| <i>n</i> -pentadekan  | 2                                | 13                               | 0                    | 0                                  | 0                  |
| <i>n</i> -heksadekan  | 2                                | 14                               | 0                    | 0                                  | 0                  |
| <i>n</i> -oktadekan   | 2                                | 16                               | 0                    | 0                                  | 0                  |
| <i>n</i> -eikozan     | 2                                | 18                               | 0                    | 0                                  | 0                  |
| <i>n</i> -dokozaan    | 2                                | 20                               | 0                    | 0                                  | 0                  |
| <i>n</i> -tetrakozaan | 2                                | 22                               | 0                    | 0                                  | 0                  |
| <i>n</i> -pentakozaan | 2                                | 23                               | 0                    | 0                                  | 0                  |
| <i>n</i> -heksakozaan | 2                                | 24                               | 0                    | 0                                  | 0                  |
| <i>n</i> -heptakozaan | 2                                | 25                               | 0                    | 0                                  | 0                  |
| <i>n</i> -oktakozaan  | 2                                | 26                               | 0                    | 0                                  | 0                  |
| MTBE                  | 3                                | 0                                | 0                    | 1                                  | 1                  |

Iz odgovarajućih volumnih i površinskih doprinosa strukturnih grupa prikazanih tablicom 8. te brojnosti strukturnih grupa po komponentama prikazanih tablicom 7. mogu se izračunati volumni i površinski parametri koji se pojavljuju u izrazu za kombinatorni doprinos koeficijentu aktivnosti. Parametri međudjelovanja strukturnih grupa  $a_{ij}$  dani su tablicom 9., a potrebni su za proračun rezidualnog doprinosa koeficijentu aktivnosti modela UNIFAC.

Tablica 8. Volumni,  $R$ , i površinski,  $Q$ , doprinosi strukturnih grupa<sup>14</sup>

| Strukturna grupa   | $R$    | $Q$   |
|--------------------|--------|-------|
| -CH <sub>3</sub>   | 0,9011 | 0,848 |
| -CH <sub>2</sub>   | 0,6744 | 0,540 |
| -C                 | 0,2195 | 0,000 |
| -ACH               | 0,5313 | 0,400 |
| -CH <sub>3</sub> O | 1,1450 | 1,088 |

Tablica 9. Interakcijski parametri strukturnih grupa

| Strukturna grupa   | -CH <sub>3</sub> | -CH <sub>2</sub> | -C     | -CH <sub>3</sub> O | -ACH   |
|--------------------|------------------|------------------|--------|--------------------|--------|
| -CH <sub>3</sub>   | 0                | 0                | 0      | 662,1              | -114,8 |
| -CH <sub>2</sub>   | 0                | 0                | 0      | 662,1              | -114,8 |
| -C                 | 0                | 0                | 0      | 662,1              | -114,8 |
| -CH <sub>3</sub> O | 1571,0           | 1571,0           | 1571,0 | 0                  | 52,13  |
| -ACH               | 156,5            | 156,5            | 156,5  | 32,14              | 0      |

Za izradu faznih dijagrama potrebno je odrediti ravnotežne temperature u području eksperimentalnih sastava. Za proračun temperature kod sustava s komponentom koja ima fazni prijelaz krutina-krutina, korištena je naredba If u programu Mathematica. Ukoliko je

eksperimentalno određena ravnotežna temperatura niža od temperature faznoga prijelaza, u obzir se mora uzeti i entalpija prijelaza pa se koristi funkcija:

$$f(T) = \ln(x_2\gamma_2) - \left[ \frac{\Delta H_2^{\text{talj}}}{R} \left( \frac{1}{T_2^{\text{talj}}} - \frac{1}{T} \right) + \frac{\Delta c_{p,2}^{\text{talj}}}{R} \left( \ln \frac{T}{T_2^{\text{talj}}} + \frac{T_2^{\text{talj}}}{T} - 1 \right) + \frac{\Delta h_{\text{tr}}}{R} \left( \frac{1}{T^{\text{tr}}} - \frac{1}{T} \right) \right]. \quad (87)$$

Ako je ona veća od temperature faznoga prijelaza, koristi se:

$$f(T) = \ln(x_2\gamma_2) - \left[ \frac{\Delta H_2^{\text{talj}}}{R} \left( \frac{1}{T_2^{\text{talj}}} - \frac{1}{T} \right) + \frac{\Delta c_{p,2}^{\text{talj}}}{R} \left( \ln \frac{T}{T_2^{\text{talj}}} + \frac{T_2^{\text{talj}}}{T} - 1 \right) \right]. \quad (88)$$

Temperatura se dobije rješavanjem prikazanih funkcija pomoću naredbe FindRoot koja traži njihovo numeričko rješenje uz početnu pretpostavku temperature, ovdje temperature taljenja čiste komponente ili temperature faznoga prijelaza krutina-krutina.

Ovdje je još potrebno napomenuti da se kod prethodne dvije jednadžbe radi o znatnoj aproksimaciji. Naime, kako je već navedeno kod određivanja parametara modela promjena toplinskoga kapaciteta nije uzeta u obzir, kao ni termodinamičke veličine faznih prijelaza. Dakle, parametri se računaju po jednostavnijoj jednadžbi, a primjenjuju u kompliciranoj, što nije sasvim korektno. Matematički korektan pristup bi uključivao primjenu simpleksnih metoda umjesto gradijentnih za optimiranje parametara modela a složenost finalnoga koda prelazila bi okvire završnoga rada.

#### 4. REZULTATI I RASPRAVA

Tablicom 10. prikazane su vrijednosti izračunatih parametara troparametarskoga Redlich-Kisterova modela.

Tablica 10. Parametri troparametarskoga Redlich-Kisterova modela

| komponenta 1         | komponenta 2         | $OF_1$  | $A_0$   | $A_1$   | $A_2$  |
|----------------------|----------------------|---------|---------|---------|--------|
| benzen               | <i>n</i> -tetradekan | 0,6273* | 0,4919  | -0,0140 | 0,6264 |
| cikloheksan          | <i>n</i> -tetradekan | 0,0491  | -0,1016 | -0,1270 | 0,0078 |
| cikloheksan          | <i>n</i> -heksadekan | 0,2367  | -0,0617 | -0,1416 | 0,1149 |
| <i>n</i> -tetradekan | <i>n</i> -heksadekan | 0,2778  | 0,6917  | 0,3646  | 0,5075 |
| <i>n</i> -tetradekan | <i>n</i> -pentadekan | 0,0664  | 2,0124  | 0,1565  | 0,4963 |
| MTBE                 | <i>n</i> -oktadekan  | 0,0934  | 0,2917  | -0,0107 | 0,2731 |
| MTBE                 | <i>n</i> -eikozan    | 0,0095  | 0,2818  | 0,0791  | 0,1721 |
| MTBE                 | <i>n</i> -dokozaan   | 0,4438* | 1,3832  | -0,0103 | 0,6332 |
| MTBE                 | <i>n</i> -tetrakozan | 0,1017  | 0,8314  | 0,0817  | 0,2909 |
| MTBE                 | <i>n</i> -pentakozan | 0,1270  | 0,5763  | 0,3610  | 0,3581 |
| MTBE                 | <i>n</i> -heksakozan | 0,0909  | 0,6767  | 0,0225  | 0,4287 |
| MTBE                 | <i>n</i> -heptakozan | 0,1073  | 0,8551  | -0,1609 | 0,7046 |
| MTBE                 | <i>n</i> -oktakozan  | 0,2990* | 0,7523  | 0,0441  | 0,5377 |

Tablicom 11. prikazane su vrijednosti izračunatih parametara četveroparametarskoga Redlich-Kisterova modela.

Tablica 11. Parametri četveroparametarskog Redlich-Kisterova modela

| komponenta 1         | komponenta 2         | $OF_1$  | $A_0$   | $A_1$   | $A_2$  | $A_3$   |
|----------------------|----------------------|---------|---------|---------|--------|---------|
| benzen               | <i>n</i> -tetradekan | 0,1809* | 0,5156  | 0,1934  | 0,9267 | -0,8238 |
| cikloheksan          | <i>n</i> -tetradekan | 0,0473  | -0,1034 | -0,1161 | 0,0437 | -0,0408 |
| cikloheksan          | <i>n</i> -heksadekan | 0,2338* | -0,0699 | -0,1351 | 0,1564 | -0,0553 |
| <i>n</i> -tetradekan | <i>n</i> -heksadekan | 0,1475  | 0,5911  | 0,3806  | 0,5350 | -0,5498 |
| <i>n</i> -tetradekan | <i>n</i> -pentadekan | 0,0522  | 1,9854  | 0,1676  | 0,5197 | -0,1574 |
| MTBE                 | <i>n</i> -oktadekan  | 0,0692  | 0,2711  | 0,0277  | 0,3462 | -0,2299 |
| MTBE                 | <i>n</i> -eikozan    | 0,0093  | 0,2843  | 0,0747  | 0,1689 | 0,0232  |
| MTBE                 | <i>n</i> -dokozaan   | 0,2803* | 1,4061  | -0,0732 | 0,4949 | 0,2695  |
| MTBE                 | <i>n</i> -tetrakozan | 0,0461  | 0,8528  | 0,0329  | 0,2142 | 0,2507  |
| MTBE                 | <i>n</i> -pentakozan | 0,0541  | 0,5978  | 0,2958  | 0,2405 | 0,2808  |
| MTBE                 | <i>n</i> -heksakozan | 0,0508  | 0,6129  | 0,0290  | 0,3424 | -0,3607 |
| MTBE                 | <i>n</i> -heptakozan | 0,0896  | 0,8462  | -0,1281 | 0,7485 | -0,1390 |
| MTBE                 | <i>n</i> -oktakozan  | 0,2514* | 0,7729  | -0,0281 | 0,4405 | 0,2279  |

Tablicom 12. prikazane su vrijednosti izračunatih parametara Wilsonova modela

Tablica 12. Parametri Wilsonova modela

| komponenta 1         | komponenta 2         | $OF_1$   | $\lambda_{12}$ | $\lambda_{21}$ |
|----------------------|----------------------|----------|----------------|----------------|
| benzen               | <i>n</i> -tetradekan | 1,1619   | 80254          | -1018          |
| cikloheksan          | <i>n</i> -tetradekan | 0,0820   | 1309           | -2139          |
| cikloheksan          | <i>n</i> -heksadekan | 0,1794   | 1446           | -2648          |
| <i>n</i> -tetradekan | <i>n</i> -heksadekan | 0,7778   | 2406           | -56            |
| <i>n</i> -tetradekan | <i>n</i> -pentadekan | 11,7653* | 5106           | -1201          |
| MTBE                 | <i>n</i> -oktadekan  | 0,2011   | 2756           | -2609          |
| MTBE                 | <i>n</i> -eikozan    | 0,0568   | 3336           | -2781          |
| MTBE                 | <i>n</i> -dokozaan   | 15,6819* | 7034           | -3792          |
| MTBE                 | <i>n</i> -tetrakozan | 0,8155   | 6681           | -3247          |
| MTBE                 | <i>n</i> -pentakozan | 2,9996*  | 6732           | -3150          |
| MTBE                 | <i>n</i> -heksakozan | 0,1737   | 4469           | -4063          |
| MTBE                 | <i>n</i> -heptakozan | 1,5605   | 5327           | -4273          |
| MTBE                 | <i>n</i> -oktakozan  | 1,9490   | 6679           | -3991          |

Tablicom 13. prikazane su vrijednosti izračunatih parametara modela NRTL.

Tablica 13. Parametri modela NRTL

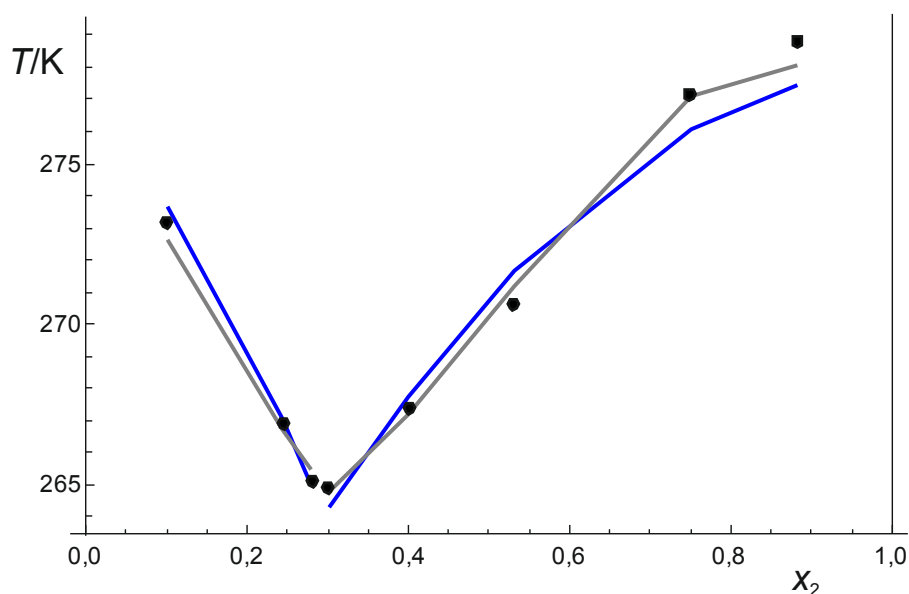
| komponenta 1         | komponenta 2         | $OF_1$  | $A_{12}$ | $A_{21}$ |
|----------------------|----------------------|---------|----------|----------|
| benzen               | <i>n</i> -tetradekan | 1,2247* | 560,4    | -217,3   |
| cikloheksan          | <i>n</i> -tetradekan | 0,0796  | -337,8   | 536,1    |
| cikloheksan          | <i>n</i> -heksadekan | 0,2794  | -294,5   | 424,3    |
| <i>n</i> -tetradekan | <i>n</i> -heksadekan | 0,4061  | 577,5    | -202,3   |
| <i>n</i> -tetradekan | <i>n</i> -pentadekan | 0,3399* | 439,8    | 244,6    |
| MTBE                 | <i>n</i> -oktadekan  | 0,2063  | 298,3    | -156,3   |
| MTBE                 | <i>n</i> -eikozan    | 0,0348  | 385,6    | -207,0   |
| MTBE                 | <i>n</i> -dokozaan   | 2,2726* | 446,0    | 81,4     |
| MTBE                 | <i>n</i> -tetrakozan | 0,2756  | 325,9    | -14,9    |
| MTBE                 | <i>n</i> -pentakozan | 0,1230  | 761,3    | -276,6   |
| MTBE                 | <i>n</i> -heksakozan | 0,2867  | -43,8    | 286,1    |
| MTBE                 | <i>n</i> -heptakozan | 1,6081* | 228,5    | 80,5     |
| MTBE                 | <i>n</i> -oktakozan  | 1,0162* | 495,8    | -123,0   |

Tablicom 14. prikazane su vrijednosti izračunatih parametara modela UNIQUAC.

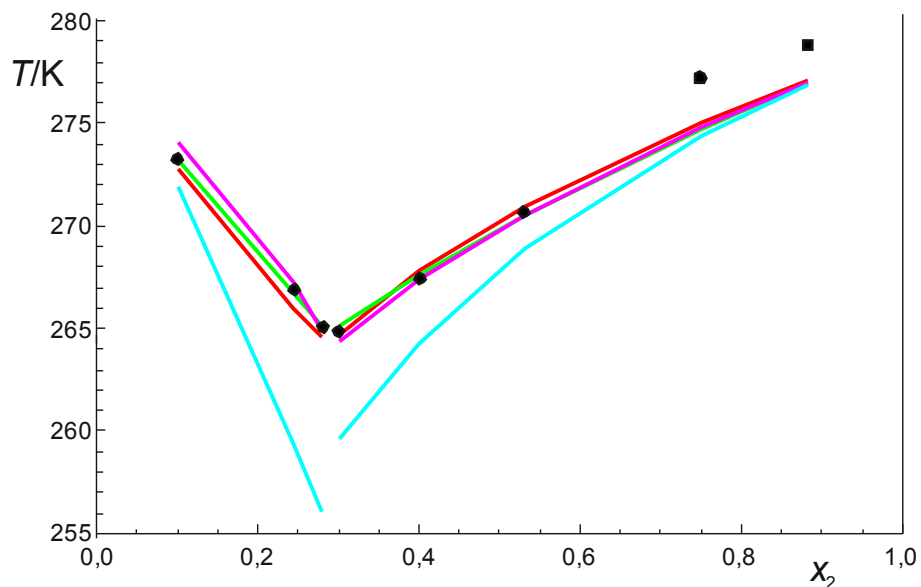
Tablica 14. Parametri modela UNIQUAC

| komponenta 1         | komponenta 2         | $OF_1$  | $A_{12}$ | $A_{21}$ |
|----------------------|----------------------|---------|----------|----------|
| benzen               | <i>n</i> -tetradekan | 1,3156* | 274,2    | 195,0    |
| cikloheksan          | <i>n</i> -tetradekan | 0,4855  | 292,7    | 210,1    |
| cikloheksan          | <i>n</i> -heksadekan | 1,4907* | 214,5    | 294,5    |
| <i>n</i> -tetradekan | <i>n</i> -heksadekan | 0,4391  | 113,2    | 478,3    |
| <i>n</i> -tetradekan | <i>n</i> -pentadekan | 1,0110  | 266,6    | 223,7    |
| MTBE                 | <i>n</i> -oktadekan  | 0,5183  | 253,8    | 268,7    |
| MTBE                 | <i>n</i> -eikozan    | 0,0552  | 205,8    | 335,2    |
| MTBE                 | <i>n</i> -dokozaan   | 5,9970* | 298,2    | 205,5    |
| MTBE                 | <i>n</i> -tetrakozan | 0,6925  | 332,6    | 207,9    |
| MTBE                 | <i>n</i> -pentakozan | 0,1976  | 227,7    | 311,3    |
| MTBE                 | <i>n</i> -heksakozan | 0,4733  | 441,5    | 153,7    |
| MTBE                 | <i>n</i> -heptakozan | 2,4786* | 355,8    | 198,2    |
| MTBE                 | <i>n</i> -oktakozan  | 1,7488* | 299,8    | 248,1    |

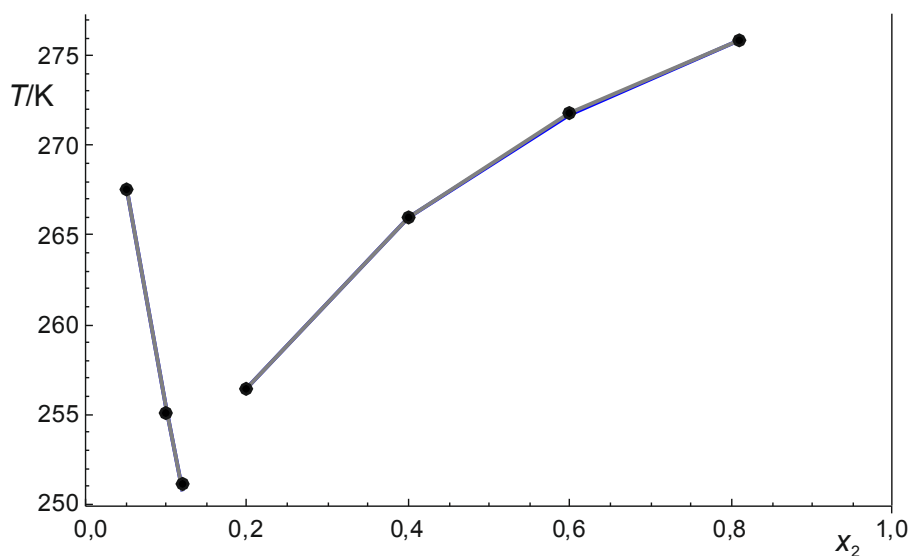
Na slikama 5 do 30 nalaze se fazni dijagrami za istraživane sustave. Crnim su točkama prikazani eksperimentalni podaci, a krivuljama su prikazani modeli kojima se opisuju eksperimentalni podaci.



Slika 5. Ovisnost ravnotežne temperature taljenja o množinskom udjelu za sustav benzen (1) – *n*-tetradekan (2) za troparametarski (tamnoplavo) i četverparametarski (sivo) Redlich-Kisterov model

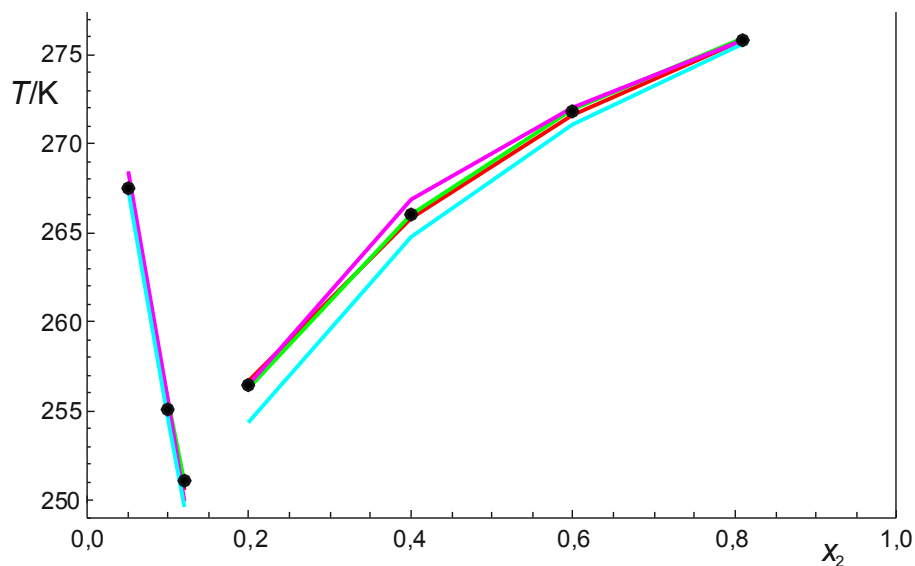


Slika 6. Ovisnost ravnotežne temperature taljenja o množinskom udjelu za sustav benzen (1) – *n*-tetradekan (2) za Wilsonov model (crvena), te modele NRTL (zelena), UNIQUAC (ružičasta) i UNIFAC (svijetloplava).

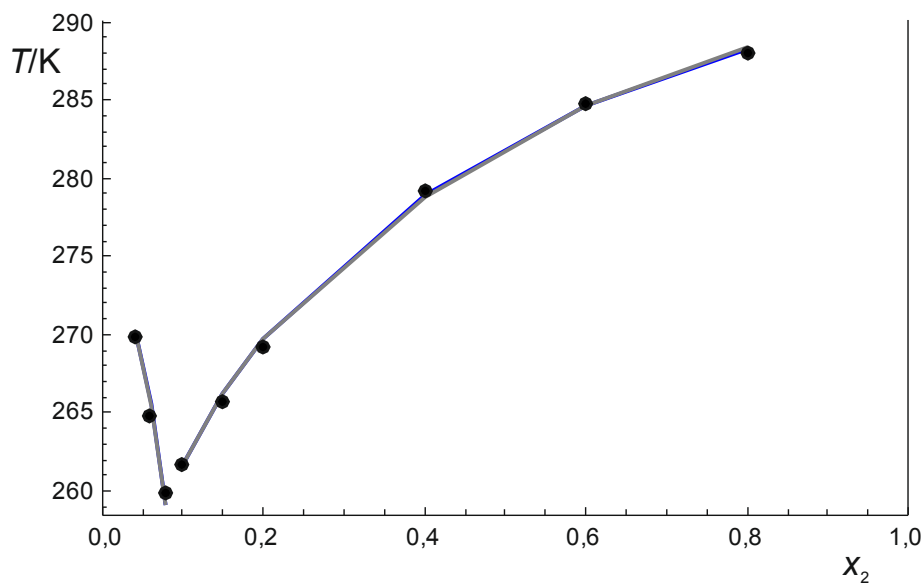


Slika 7. Ovisnost ravnotežne temperature taljenja o množinskom udjelu za sustav cikloheksan (1) – *n*-tetradekan (2) za troparametarski (tamnoplavo) i četveroparametarski (sivo) Redlich-Kisterov model

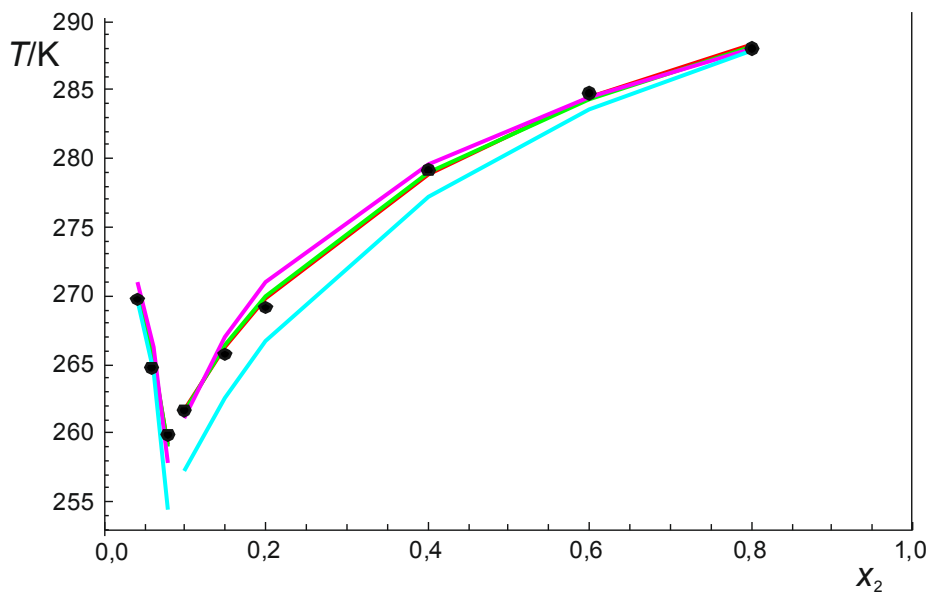




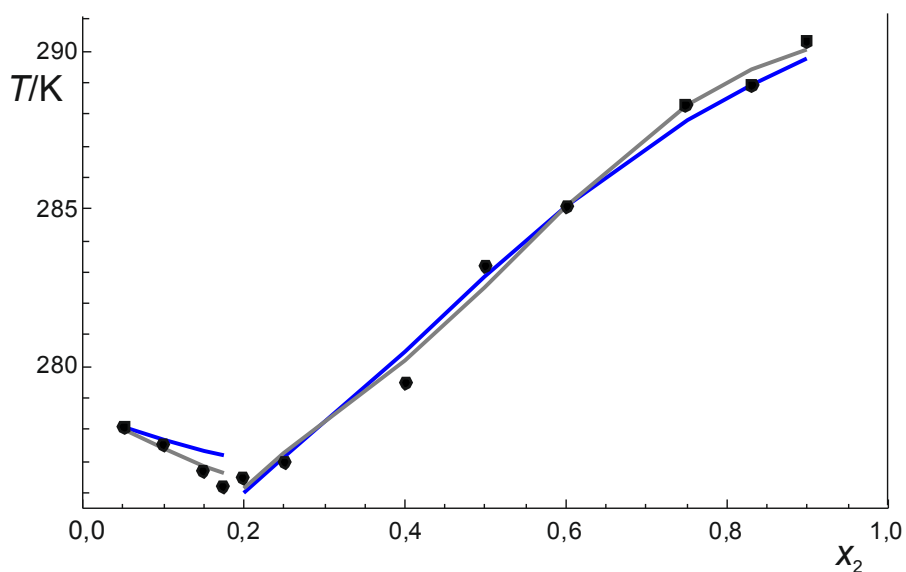
Slika 8. Ovisnost ravnotežne temperature taljenja o množinskom udjelu za sustav cikloheksan (1) – *n*-tetradekan (2) za Wilsonov model (crvena), te modele NRTL (zelena), UNIQUAC (ružičasta) i UNIFAC (svijetloplava).



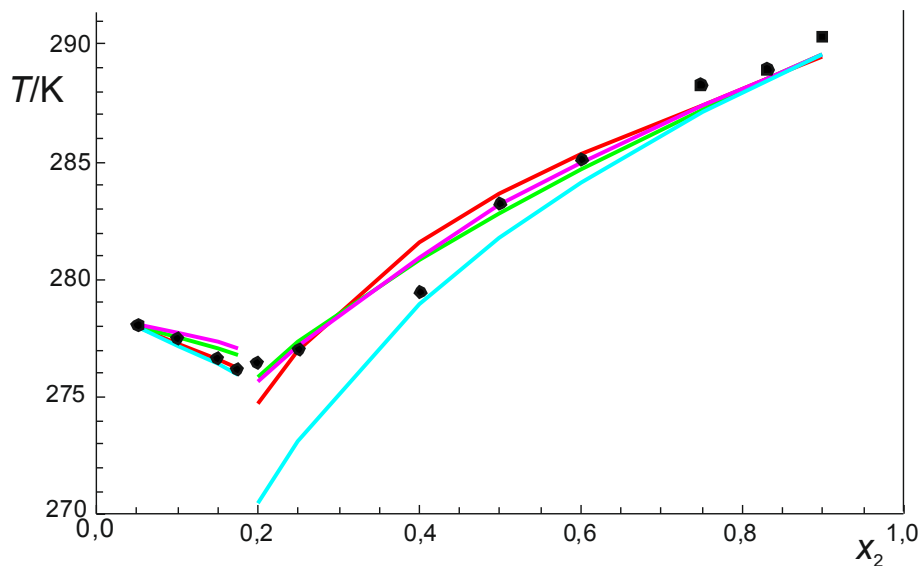
Slika 9. Ovisnost ravnotežne temperature taljenja o množinskom udjelu za sustav cikloheksan (1) – *n*-heksadekan (2) za troparametarski (tamnoplavo) i četveroparametarski (sivo) Redlich-Kisterov model



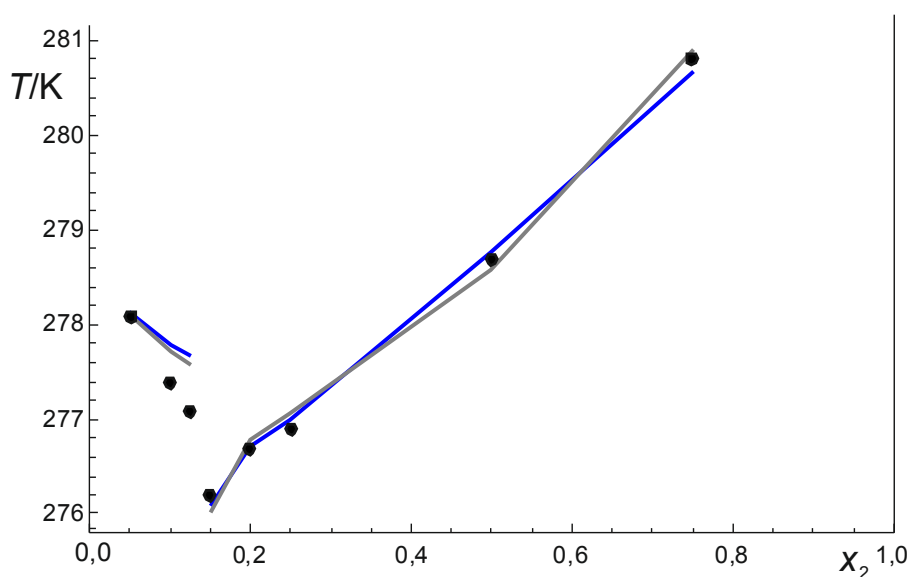
Slika 10. Ovisnost ravnotežne temperature taljenja o množinskom udjelu za sustav cikloheksan (1) – *n*-heksadekan (2) za Wilsonov model (crvena), te modele NRTL (zelena), UNIQUAC (ružičasta) i UNIFAC (svijetloplava).



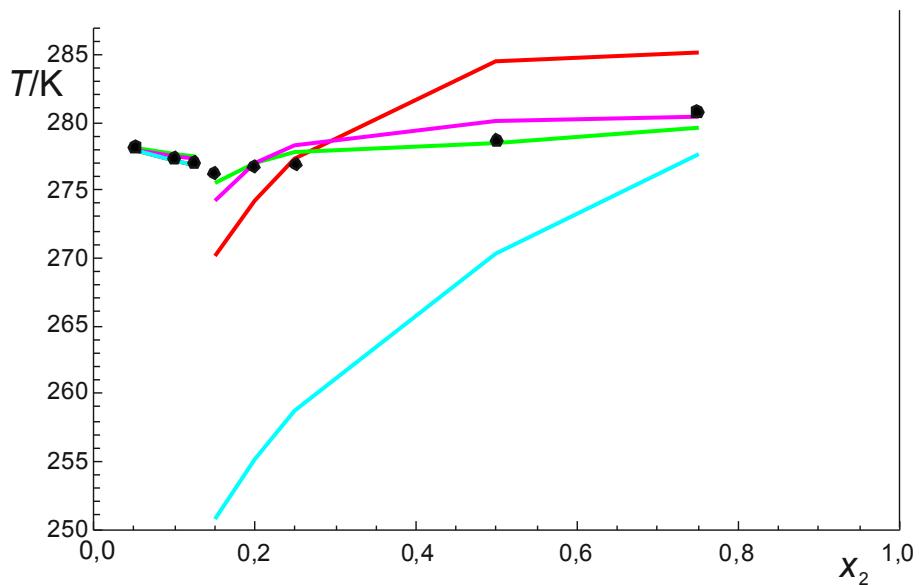
Slika 11. Ovisnost ravnotežne temperature taljenja o množinskom udjelu za sustav *n*-tetradekan (1) – *n*-heksadekan (2) za troparametarski (tamnoplavo) i četveroparametarski (sivo) Redlich-Kisterov model



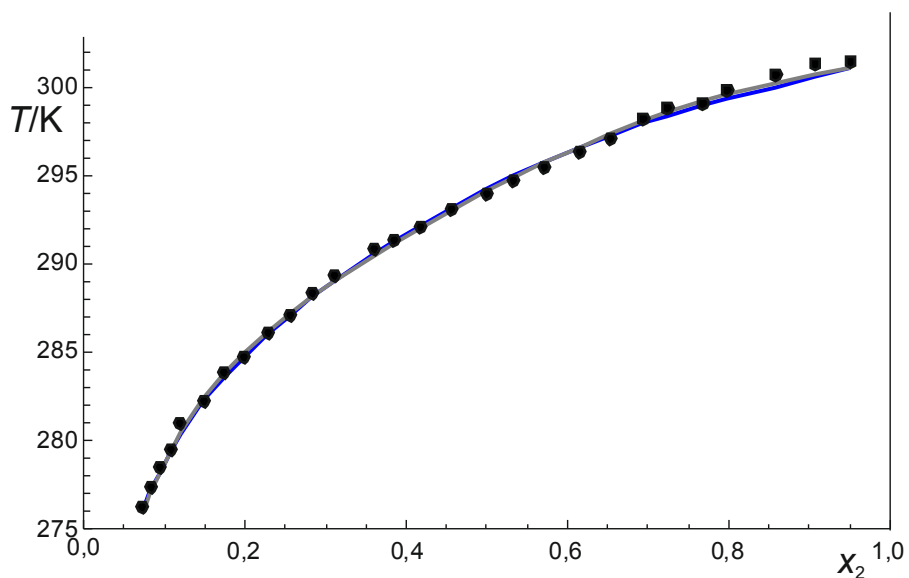
Slika 12. Ovisnost ravnotežne temperature taljenja o množinskom udjelu za sustav *n*-tetradekan (1) – *n*-heksadekan (2) za Wilsonov model (crvena), te modele NRTL (zeleni), UNIQUAC (ružičasti) i UNIFAC (svijetloplavi).



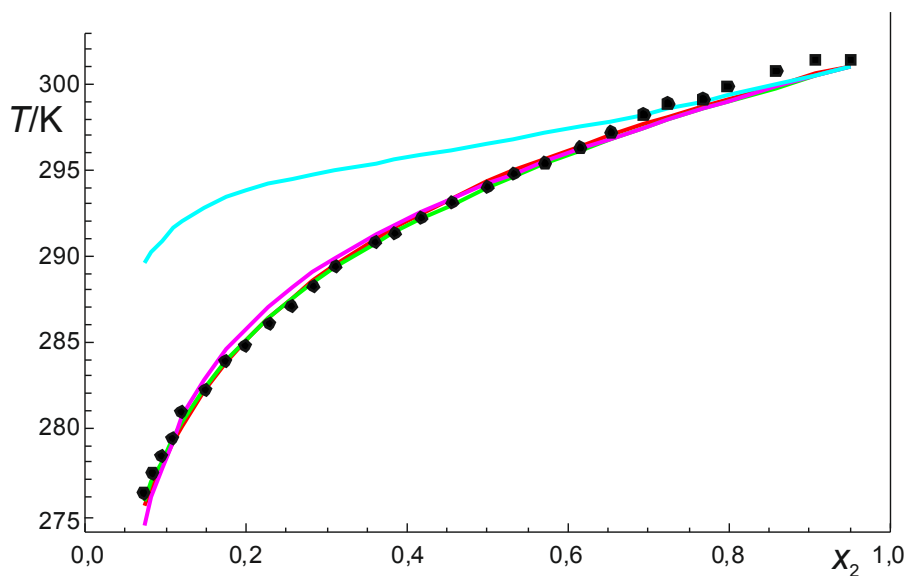
Slika 13. Ovisnost ravnotežne temperature taljenja o množinskom udjelu za sustav *n*-tetradekan (1) – *n*-pentadekan (2) za troparametarski (tamnoplavi) i četverparametarski (sivo) Redlich-Kisterov model



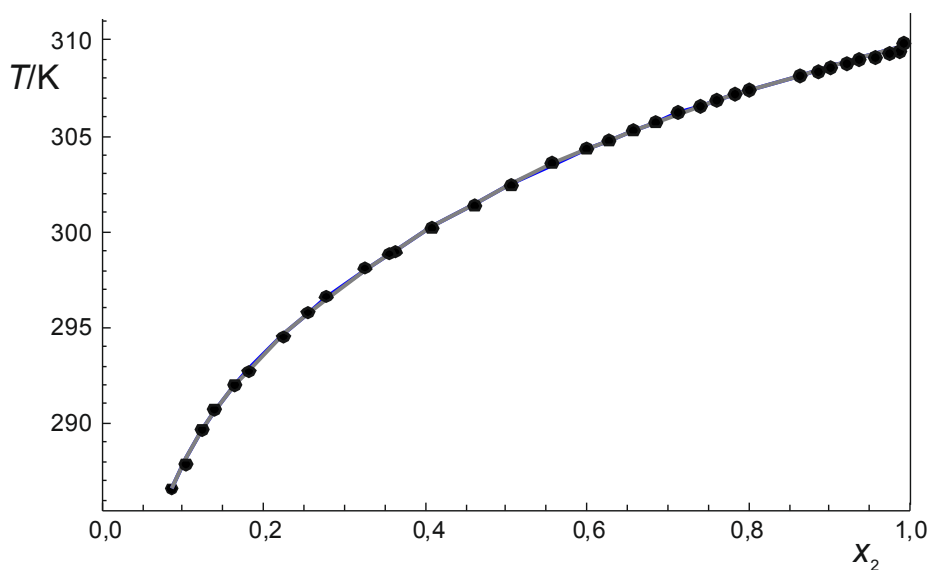
Slika 14. Ovisnost ravnotežne temperature taljenja o množinskom udjelu za sustav *n*-tetradekan (1) – *n*-pentadekan (2) za Wilsonov model (crvena), te modele NRTL (zeleni), UNIQUAC (ružičasti) i UNIFAC (svijetloplavi).



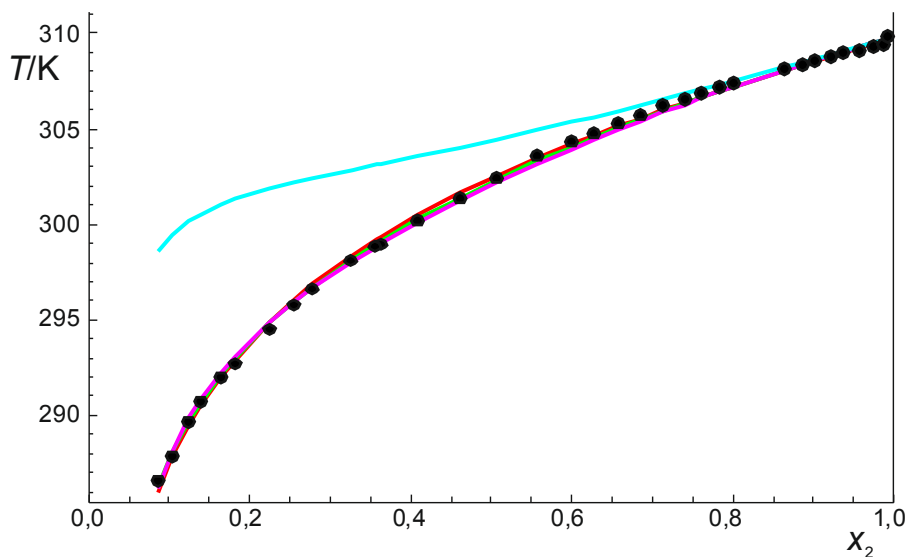
Slika 15. Ovisnost ravnotežne temperature taljenja o množinskom udjelu za sustav metil-*tert*-butil-eter (1) – *n*-oktadekan (2) za troparametarski (tamnoplavi) i četveroparametarski (sivo) Redlich-Kisterov model



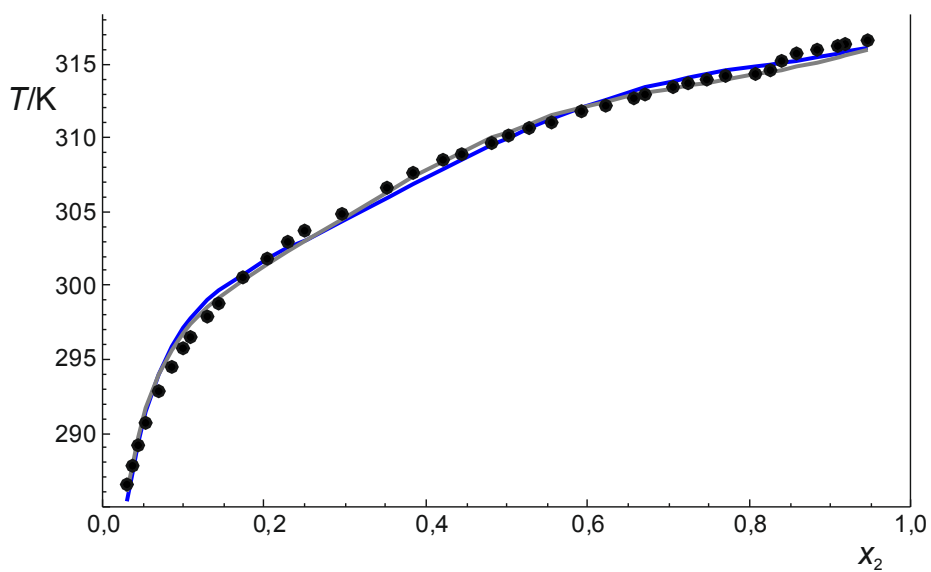
Slika 16. Ovisnost ravnotežne temperature taljenja o množinskom udjelu za sustav metil-*tert*-butil-eter (1) – *n*-oktadekan (2) za Wilsonov model (crvena), te modele NRTL (zelena), UNIQUAC (ružičasta) i UNIFAC (svijetloplava).



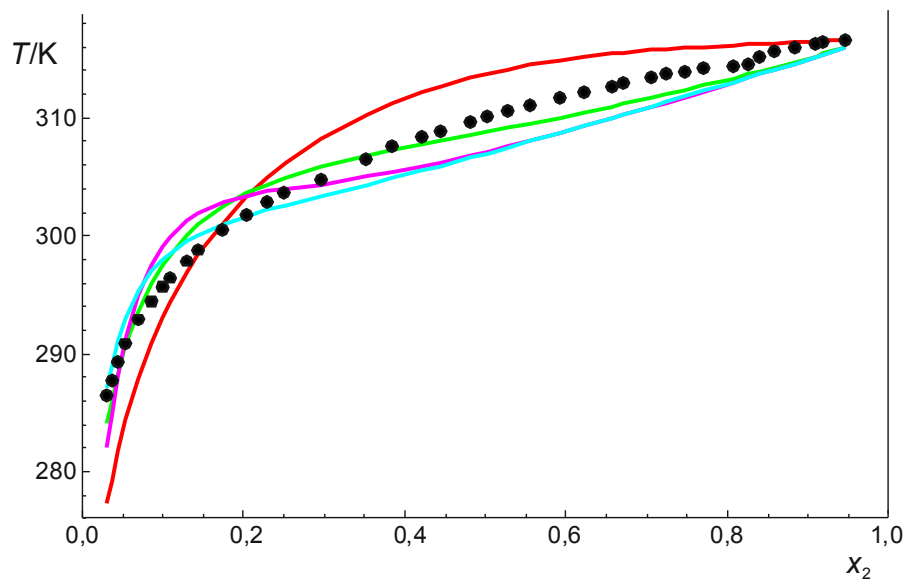
Slika 17. Ovisnost ravnotežne temperature taljenja o množinskom udjelu za sustav metil-*tert*-butil-eter (1) – *n*-eikozan (2) za troparametarski (tamnoplavo) i četverparametarski (sivo) Redlich-Kisterov model



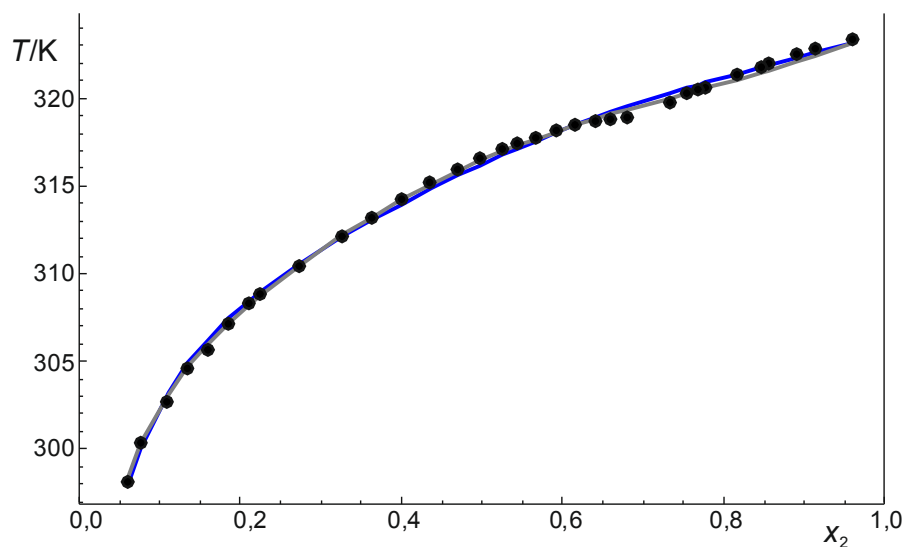
Slika 18. Ovisnost ravnotežne temperature taljenja o množinskom udjelu za sustav metil-*tert*-butil-eter (1) – *n*-eikozan (2) za Wilsonov model (crvena), te modele NRTL (zeleni), UNIQUAC (ružičasti) i UNIFAC (svijetloplavi).



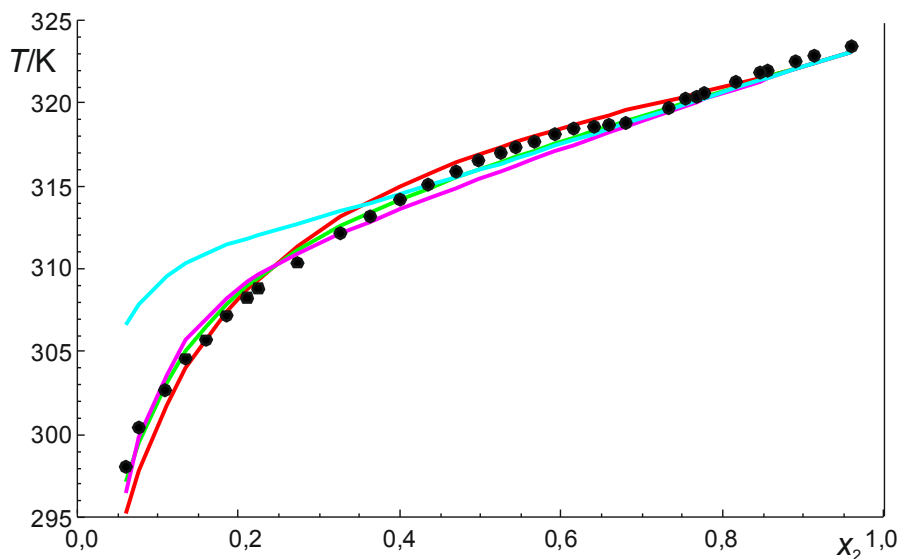
Slika 19. Ovisnost ravnotežne temperature taljenja o množinskom udjelu za sustav metil-*tert*-butil-eter (1) – *n*-dokozaan (2) za troparametarski (tamnoplavo) i četveroparametarski (sivo) Redlich-Kisterov model



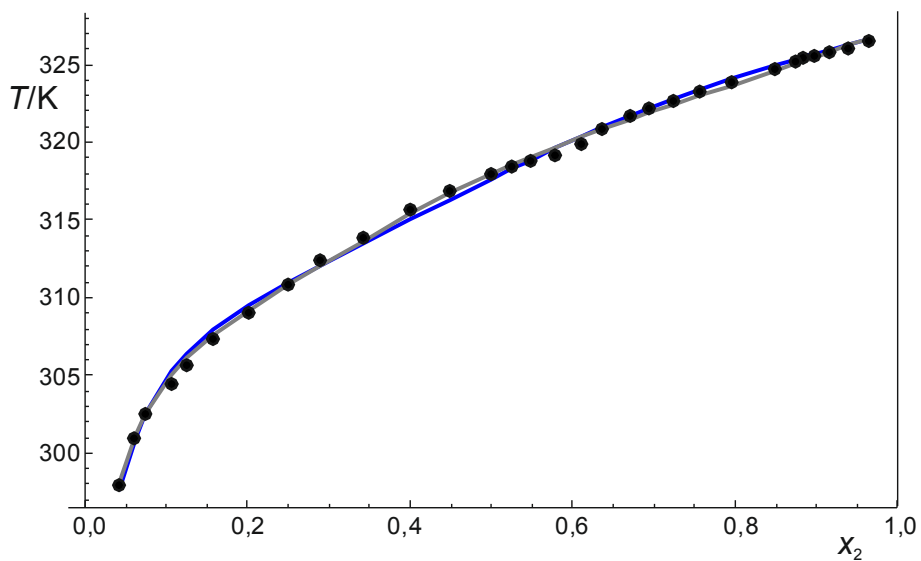
Slika 20. Ovisnost ravnotežne temperature taljenja o množinskom udjelu za sustav metil-*tert*-butil-eter (1) – *n*-dokoza (2) za Wilsonov model (crvena), te modele NRTL (zelena), UNIQUAC (ružičasta) i UNIFAC (svijetloplava).



Slika 21. Ovisnost ravnotežne temperature taljenja o množinskom udjelu za sustav metil-*tert*-butil-eter (1) – *n*-tetrakoza (2) za troparametarski (tamnoplavo) i četveroparametarski (sivo) Redlich-Kisterov model

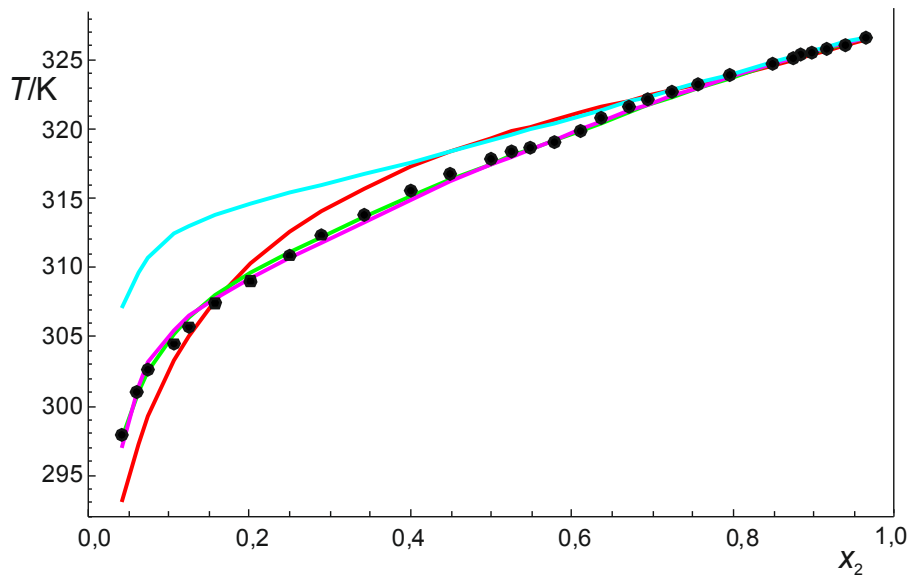


Slika 22. Ovisnost ravnotežne temperature taljenja o množinskom udjelu za sustav metil-*tert*-butil-eter (1) – *n*-tetrakozan (2) za Wilsonov model (crvena), te modele NRTL (zelena), UNIQUAC (ružičasta) i UNIFAC (svijetloplava).

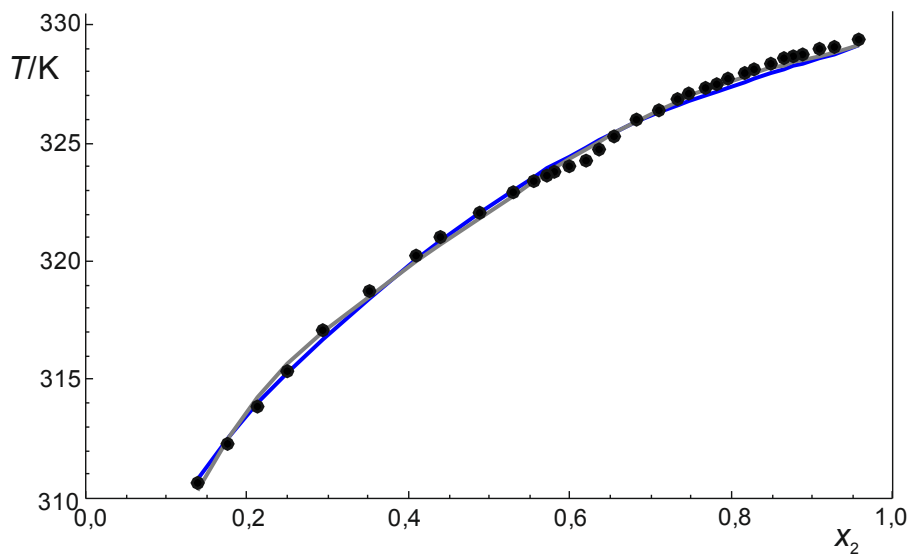


Slika 23. Ovisnost ravnotežne temperature taljenja o množinskom udjelu za sustav metil-*tert*-butil-eter (1) – *n*-pentakozan (2) za troparametarski (tamnoplavo) i četveroparametarski (sivo) Redlich-Kisterov model

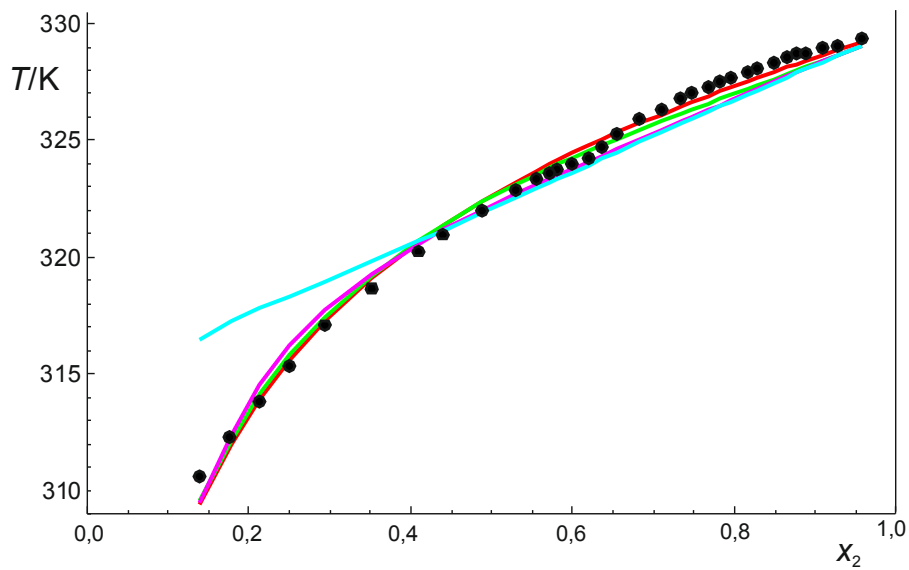




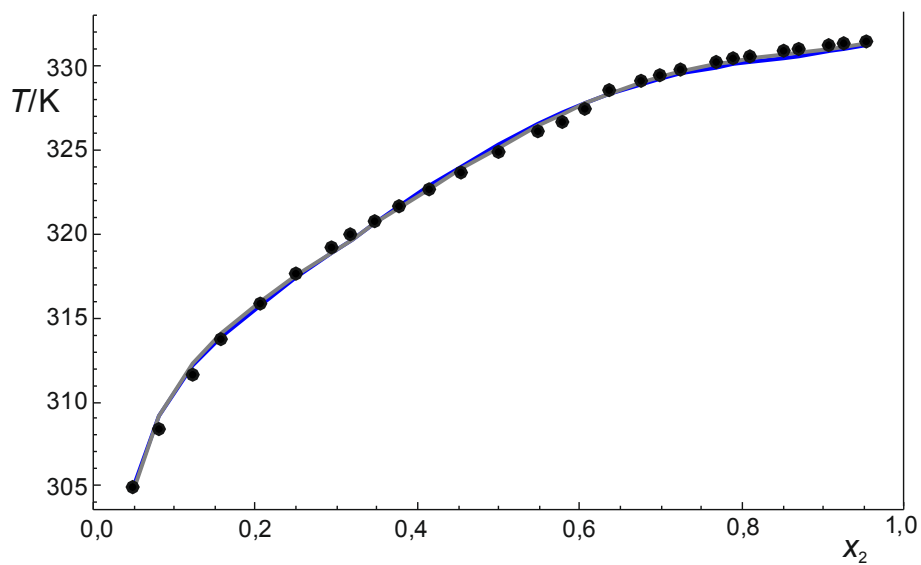
Slika 24. Ovisnost ravnotežne temperature taljenja o množinskom udjelu za sustav metil-*tert*-butil-eter (1) – *n*-pentakozan (2) za Wilsonov model (crvena), te modele NRTL (zeleni), UNIQUAC (ružičasti) i UNIFAC (svijetloplavi).



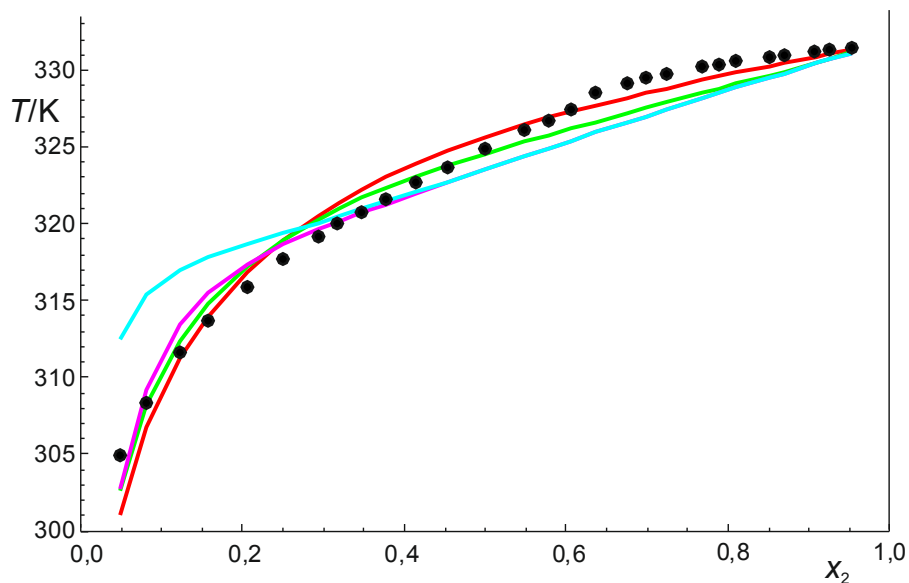
Slika 25. Ovisnost ravnotežne temperature taljenja o množinskom udjelu za sustav metil-*tert*-butil-eter (1) – *n*-heksakozan (2) za troparametarski (tamnoplavo) i četveroparametarski (sivo) Redlich-Kisterov model



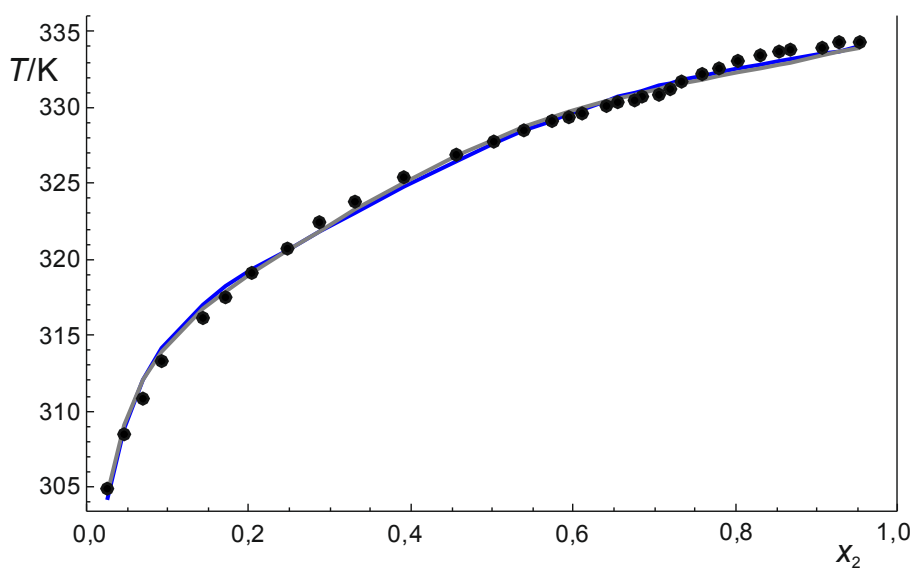
Slika 26. Ovisnost ravnotežne temperature taljenja o množinskom udjelu za sustav metil-*tert*-butil-eter (1) – *n*-heksakozan (2) za Wilsonov model (crvena), te modele NRTL (zeleni), UNIQUAC (ružičasti) i UNIFAC (svjetloplavi).



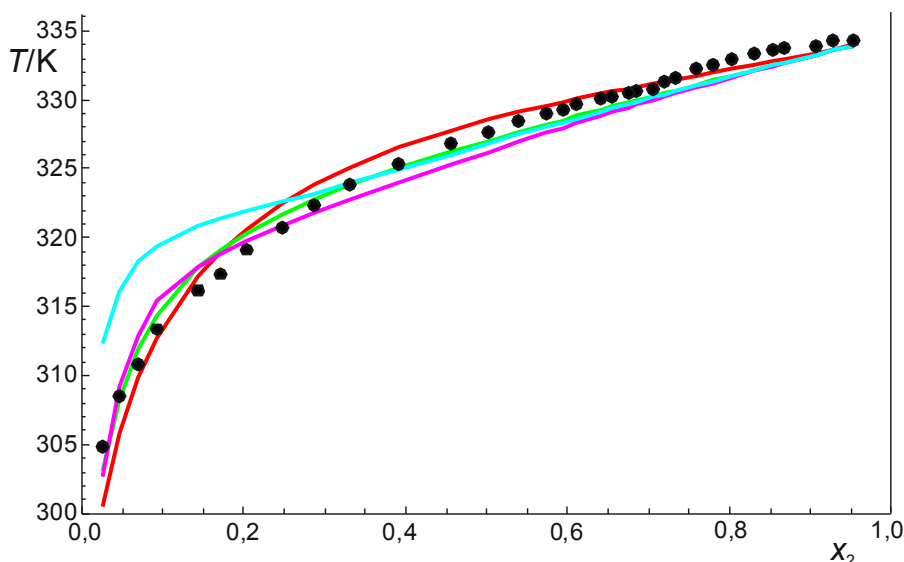
Slika 27. Ovisnost ravnotežne temperature taljenja o množinskom udjelu za sustav metil-*tert*-butil-eter (1) – *n*-heptakozan (2) za troparametarski (tamnoplavi) i četverparametarski (sivi) Redlich-Kisterov model



Slika 28. Ovisnost ravnotežne temperature taljenja o množinskom udjelu za sustav metil-*tert*-butil-eter (1) – *n*-heptakozan (2) za Wilsonov model (crvena), te modele NRTL (zelena), UNIQUAC (ružičasta) i UNIFAC (svijetloplava).



Slika 29. Ovisnost ravnotežne temperature taljenja o množinskom udjelu za sustav metil-*tert*-butil-eter (1) – *n*-oktakozaan (2) za troparametarski (tamnoplavo) i četveroparametarski (sivo) Redlich-Kisterov model



Slika 30. Ovisnost ravnotežne temperature taljenja o množinskom udjelu za sustav metil-*tert*-butil-eter (1) – *n*-oktakošan (2) za Wilsonov model (crvena), te modele NRTL (zelena), UNIQUAC (ružičasta) i UNIFAC (svjetloplava).

Na slikama 5. do 30. prikazani su fazni dijagrami binarnih sustava. Pretpostavlja se da su komponente svih sustava nemješljive u čvrstoj fazi, dok su u kapljevitoy u potpunosti izmiješane. (Pretpostavku o nemješljivosti u čvrstoj fazi treba ipak potvrditi eksperimentalnim određivanjem *solidus*-krivulje.) Na faznim je dijagramima uočljiva eutektična točka; smjese za određene udjele komponenata pokazuju minimum tališta. Sustavi takvog sastava imaju nižu temperaturu taljenja od tališta bilo koje čiste komponente. U eutektičnoj su točki prisutne tri faze u ravnoteži: kapljevita te krutine čistih komponenata ili dvije čvrste otopine. U sustavima (otopinama) dugolančanih *n*-alkana u MTBE eutektična se točka ne vidi jer su komponente vrlo različitih tališta. Eutektični bi sastav trebao biti vrlo blizak čistom MTBE, a eutektična temperatura nešto ispod tališta čistog MTBE (164 K), a to je područje koje nije pokriveno prikazanim mjerenjima. Na nekim je dijagramima uočljiva i promjena nagiba krivulje topljivosti. Uzrok je te promjene fazni prijelaz krutina-krutina. Alkani *n*-eikozan, *n*-dokošan, *n*-tetrakošan, *n*-pentakošan, *n*-heksakošan, *n*-heptakošan te *n*-oktakošan pri temperaturi faznog prijelaza naznačenoy u tablici 4., mijenjaju kristalnu strukturu.

Tablicama 1., 2 i 3. dani su eksperimentalni podaci o ravnoteži kapljevinakrutina u raznim sustavima koji su se obrađivali. Za sustav benzen (1) – *n*-heksadekan (2) proračuni nisu provedeni zbog nedovoljnoga broja eksperimentalnih parova udjela  $x_1$  i tališta  $T$ . Naime, broj eksperimentalnih točaka bio je manji od broja parametara modela.

Redlich-Kisterov model je empirijski polinomni model. Parametri modela računaju se iz eksperimentalnih podataka, ali nemaju fizičkog značenja. U radu su korišteni troparametarski i četveroparametarski model, a četveroparametarski model je puno bolje opisao istraživane sustave od troparametarskog. Naime, što više parametara empirijski model ima to bolje opisuje dane eksperimentalne podatke, ali ako ih ima previše teško ih je ugoditi, a model s prevelikim broj parametara može savršeno opisati eksperimentalne točke, ali dati besmisleno interpolacijsku funkciju. Vrijednosti izračunatih parametara prikazane su tablicama 10. i 11. Posebnu pozornost treba obratiti na vrijednosti funkcije cilja  $OF_1$  označene zvjezdicom. Sustavi koje troparametarski i četveroparametarski Redlich-Kister modeli lošije opisuju su benzen (1) – *n*-tetradekan (2), MTBE (1) – *n*-dokošan (2) te MTBE (1) – *n*-oktakošan (2). Razlog lošeg opisa sustava benzen (1) – *n*-tetradekan (2) može biti u tome što je temperatura

taljenja za zadnju eksperimentalnu vrijednost (udio benzena  $x_1 = 0,116$ ) veća od temperature taljenja čistog  $n$ -tetradekana (tablica 4.,  $278,8 > 278,6$ ), što može dati krivi trend polinomnoj krivulji topljivosti. Pretpostavlja se da je razlog lošijega opisa sustava MTBE (1) –  $n$ -dokoza (2) u literaturnoj vrijednosti entalpije taljenja  $n$ -dokoza koja znatno odstupa od vrijednosti entalpija taljenja ostalih  $n$ -alkana obrađenih u radu i moguće je da sadržava pogrešku. Problem u opisu sustava MTBE (1) –  $n$ -oktakoza (2) jest u tome  $n$ -oktakoza ima fazni prijelaz krutina-krutina u istraživanom području temperatura koji se odražava u promjeni nagiba krivulje topljivosti. Kako je već navedeno u odjeljku 3.3., navedeni fazni prijelaz nije korišten kod određivanja parametara modela, već samo kod crtanja krivulja topljivosti što može biti uzrok lošijemu opisu.

Wilsonov model, za razliku od Redlich-Kisterova, ima čvrstu teorijsku podlogu. Dvoparametarski model uključuje i geometrijska i interakcijska svojstva komponenata sustava. Sustave opisuje lošije od Redlich-Kisterovih modela, a posebno loše su opisani sustavi označeni zvjezdicom u tablici 12. Razlog velike vrijednosti funkcije cilja  $OF_1$  sustava MTBE (1) –  $n$ -dokoza(2) može ležati u pogrešci u literaturnoj vrijednosti entalpije taljenja, kako je već opisano u prethodnom odlomku. Isti je slučaj i sa sustavom  $n$ -tetradekan (1) –  $n$ -pentadekan(2), jer entalpija taljenja (označena crnim kružićem u tablici 4.) odstupa od vrijednosti entalpija za ostale alkane. Loše je opisan i sustav MTBE (1) –  $n$ -pentakoza (2), dok su ostali primijenjeni modeli bolje opisali taj sustav. Razlog može biti u pojavi faznog prijelaza krutina-krutina kod  $n$ -pentakozana te činjenici da on nije uzet u obzir kod određivanja parametara modela.

Model NRTL bolje je opisao istraživane sustave od Wilsonova modela. Kao troparametarski model NRTL je načelno mnogo fleksibilniji i lakše opisuje neidealnost kapljevine faze. Međutim, u prikazanom istraživanju optimirane su jedino vrijednosti dvaju interakcijskih parametara, dok se treći parametar neslučajnosti fiksirao na vrijednost  $\alpha_{12} = 0,3$ , što znači da je i NRTL funkcionirao kao dvoparametarski model, pa se veći broj parametara ne može uzeti kao razlog boljega termodinamičkoga opisa. U tablici 13. zvjezdicom su označeni sustavi koje model ne opisuje najbolje. To su sustavi benzen (1) –  $n$ -tetradekan (2),  $n$ -tetradekan (1) –  $n$ -pentadekan (2), MTBE (1) –  $n$ -dokoza (2) te MTBE (1) –  $n$ -oktakoza (2). Mogući razlozi poteškoća u njihovu opisivanju spomenuti su kod prethodnih modela. Dodatno je označen i sustav MTBE (1) –  $n$ -heptakoza (2), u kojemu se, slično kao kod sustava MTBE (1) –  $n$ -oktakoza (2), pojavljuje fazni prijelaz krutina-krutina, odnosno  $n$ -heptakoza mijenja kristalni oblik. Ipak, iznosi funkcija odstupanja i u „problematičnim“ sustavima znatno su manji nego kod Wilsonova modela.

Model UNIQUAC je djelomično prediktivni model. Dijeli se na kombinatorni dio, koji u obzir uzima sastav, veličinu i oblik komponenata sustava i potpuno je prediktivan, te rezidualni dio. Rezidualni dio opisuje interakcijska međudjelovanja i ima dva ugodiva parametra koja se određuju koreliranjem eksperimentalnih podataka. Relativno je dobro opisao sve sustave. Pozornost treba obratiti na sustave označene zvjezdicom u tablici 14. Sustavi u kojima vrijednosti funkcije imaju razmjerno veće vrijednosti su: benzen (1) –  $n$ -tetradekan (2), MTBE (1) –  $n$ -dokoza (2), MTBE (1) –  $n$ -heptakoza (2) te MTBE (1) –  $n$ -oktakoza (2), a mogući razlozi njihova odstupanja su već razjašnjeni. Uz njih, sustav koji također odstupa jest cikloheksan (1) –  $n$ -heksadekan (2).

Zadnji model koeficijenta aktivnosti koji je u radu primijenjen jest model UNIFAC. On je potpuno prediktivan model, odnosno neovisan o prikazanim eksperimentalnim podacima. Iz toga je razloga vrlo koristan za procjenu koeficijenta aktivnosti kod pregleda velikoga broja sustava jer nije potrebno prethodno provoditi eksperiment, a tablično su dane vrijednosti za strukturne grupe pa se mogu opisati brojne organske tvari. Za procjenu fazne ravnoteže kapljevine-krutina pomoću toga modela dakle nije potrebno ugađati nikakve parametre.

Njegova je prednost ujedno i njegova najveća mana, jer se ne može povezati s konkretnim eksperimentalnim podacima i stoga je rezultate proračuna u kritičnim sustavima uvijek potrebno dodatno eksperimentalno provjeriti. Kod ovdje istraživanih sustava model se pokazao najlošijim. Posebno je to došlo do izražaja u opisu sustava MTBE s *n*-alkanima: *n*-oktadekanom, *n*-eikozanom, *n*-dokožanom, *n*-tetrakožanom, *n*-pentakožanom, *n*-heksakožanom, *n*-heptakožanom i *n*-oktakožanom. Najbolje je opisao sustave cikloheksan (1) – *n*-tetradekan (2) i cikloheksan (1) – *n*-heksadekan (2).

## 5. ZAKLJUČAK

Cilj rada bio je opisati literaturne podatke o faznoj ravnoteži kapljevina-krutina pomoću modela koeficijenta aktivnosti. Istraživani su sljedeći sustavi: benzen – *n*-tetradekan, benzen – *n*-heksadekan, cikloheksan – *n*-tetradekan, cikloheksan – *n*-heksadekan, *n*-tetradekan – *n*-heksadekan i *n*-tetradekan – *n*-pentadekan te smjese osam alkana (*n*-oktadekan, *n*-eikozan, *n*-dokozaan, *n*-tetrakozan, *n*-pentakozan, *n*-heksakozan, *n*-heptakozan, *n*-oktakozan) s MTBE. Primijenjeni su sljedeći modeli koeficijenta aktivnosti: tro- i četveroparametarski Redlich-Kisterov model, Wilsonov model, model NRTL te modeli UNIQUAC i UNIFAC. Rezultati proračuna su parametri pojedinih modela i vrijednosti funkcije cilja  $OF_1$  dane te odgovarajući fazni dijagrami. Svi prikazani sustavi imaju binarnu eutektičnu točku. U sustavima MTBE s navedenim dugolančanim alkanima eutektična se točka ne vidi jer se nalazi u području sastava bliskom komponenti nižega tališta, odnosno MBTE. U navedenim se sustavima također opaža i fazni prijelaz krutina-krutina. Modeli koji generalno najbolje opisuju proučavane sustave su tro- i četveroparametarski Redlich-Kisterov model. Faznu je ravnotežu najlošije opisao prediktivni model UNIFAC.

## 6. LITERATURA

1. *Milhet, M., Pauly, J., Coutinho J. A. P., Dirand, M., Darido, J. L.*, Liquid-solid equilibria under high pressure of tetradecane+pentadecane and tetradecane+hexadecane binary systems, *Fluid Phase Equilib.* **235** (2005) 173.
2. *Rogošić, M.*, Kemijsko inženjerska termodinamika, interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2013, pp. 163-399.
3. <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=15089> (19.8.2019.)
4. *Wilson, G. M.*, Vapor-liquid equilibrium. XI. A new expression for the excess free energy of mixing, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 127.
5. *Renon, H., Prausnitz, J. M.*, Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures, *AIChE J.* **14** (1968) 135.
6. *Abrams, D. S., Prausnitz, J. M.*, Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems, *AIChE J.* **21** (1975) 116.
7. *Fredenslund, A., Jones, R. L., Prausnitz, J. M.*, Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures, *AIChE J.* **21** (1975) 1086.
8. *Tanaka, Y., Kawakami, M.*, Solid-liquid phase equilibria in binary (benzene, cyclohexane + *n*-tetradecane, *n*-hexadecane) systems at temperatures 230-323 K and pressures up to 120 MPa, *Fluid Phase Equilib.* **125** (1996) 103.
9. *Domanska, U., Lachwa, J., Morawski, P.*, Phase equilibria and volumetric properties in binary mixtures containing branched chain ethers (methyl 1,1-dimethylethyl ether or ethyl 1,1-dimethylethyl ether or methyl 1,1-dimethylpropyl ether or ethyl 1,1-dimethylpropyl ether) *J. Chem. Eng. Data* **44** (1999) 974.
10. *Domalski, E. S., Hearing, E. D.*, Heat capacities and entropies of organic compounds in the condensed phase. Volume III, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **25** (1996) 1.
11. *Poling, B. E., Prausnitz, J. M., O'Connell, J. P.*, *The Properties of Gases and Liquids*, Fifth edition, The McGraw-Hill Companies, Inc., United States, 2001.
12. *Shacham, M., Brauner, N., Cholakov, G. St., Stateva, R. P.*, Identifying Applicability Domains for Quantitative Structure Property Relationships in V. Plešu, P. Š. Agachi (Eds.) 17<sup>th</sup> European Symposium on Computer Aided Process Engineering – ESCAPE17, Computer-Aided Chemical Engineering Series 24, Elsevier B. V., Amsterdam, 2007.
13. *Domanska, U.*, The excess molar volumes of (a hydrocarbon + a branched chain ether) at 298.15 K and 308.15 K and the application of the PFP theory, *Fluid Phase Equilib.* **130** (1997) 207.
14. *Magnussen, T., Rasmussen, P., Fredenslund, A.*, UNIFAC parameter table for prediction of liquid-liquid equilibria, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **20** (1981) 331.



## 7. POPIS SIMBOLA

|                                  |  |
|----------------------------------|--|
| $A_0, A_1, A_2$                  | Parametri troparametarskog Redlich-Kisterova modela                  |
| $A_0, A_1, A_2, A_3$             | Parametri četverparametarskog Redlich-Kisterova modela               |
| $A_{12}, A_{21}$                 | Parametri NRTL modela  |
| $a_{11}, a_{12}, a_{21}, a_{22}$ | Interakcijske energije   |
| $a_i$                            | Aktivnost komponente $i$   |
| $A_{ij}$                         | Interakcijski parametar pri različitim temperaturama modela UNIQUAC  |
| $a_{mk}$                         | Parametri međudjelovanja   |
| $f_i^\bullet$                    | Ravnotežna fugacitivnost komponente $i$                              |
| $f_i^{L^\circ}$                  | Fugacitivnost komponente $i$ u kapljevitoj fazi u standardnom stanju |
| $f_i^{S^\circ}$                  | Fugacitivnost komponente $i$ u čvrstoj fazi u standardnom stanju     |
| $\hat{f}_i^L$                    | Parcijalna fugacitivnost komponente $i$ u kapljevitoj fazi           |
| $\hat{f}_i^S$                    | Parcijalna fugacitivnost komponente $i$ u čvrstoj fazi               |
| $f_i^{SCL^\circ}$                | Fugacitivnost pothlađene kapljevine                                  |
| $f_{t,i}$                        | Fugacitivnost trojne točke   |
| $g_{11}, g_{12}, g_{21}, g_{22}$ | Parametri međudjelovanja čestica u modelu NRTL                       |
| $G_{12}, G_{21}$                 | Pomoćni parametri modela NRTL  |
| $g^{\text{ex}}$                  | Eksces Gibbsova energija   |
| $H^F$                            | Entalpija otopine  |
| $H^L$                            | Entalpija kapljevite faze  |
| $H^S$                            | Entalpija čvrste faze  |
| $h_i^\circ$                      | Molarna entalpija idealne pare                                       |
| $h_i^S$                          | Molarna entalpija idealne krutine                                    |
| $h_2^{SCL^\circ}$                | Molarna entalpija pothlađene kapljevine                              |
| $K_{21}$                         | Omjer molarnih volumena komponenata                                  |
| $l_i$                            | Pomoćna varijabla  |
| $M$                              | Molarna masa   |
| $n^F$                            | Ukupna množina tvari   |
| $n^L$                            | Ukupna množina tvari u kapljevitoj fazi                              |
| $n^S$                            | Ukupna množina tvari u čvrstoj fazi                                  |
| $n_i^F$                          | Množina tvari $i$ u sustavu  |
| $n_i^L$                          | Množina tvari $i$ u kapljevitoj fazi                                 |
| $nk$                             | Brojnost komponenti u sustavu  |
| $ng$                             | Ukupna brojnost grupa u otopini                                      |
| $OF$                             | Funkcija cilja   |

|                          |  |
|--------------------------|--|
| $(PF)_i$                 | Poyntingov faktor  |
| $p$                      | Tlak sustava   |
| $p_i^\bullet$            | Ravnotežni tlak komponente $i$   |
| $p^L$                    | Tlak kapljevite faze   |
| $p^S$                    | Tlak čvrste faze   |
| $p_{tt,i}$               | Tlak trojne točke  |
| $q_i$                    | površinski parametri komponenta  |
| $Q_k$                    | Relativna površina strukturne grupe $k$                                      |
| $R$                      | Opća plinska konstanta   |
| $r_i$                    | volumni parametri komponenta   |
| $R_k$                    | Relativni volumen strukturne grupe $k$                                       |
| $S$                      | Entropija  |
| $T$                      | Temperatura sustava  |
| $T_i^{\text{exp}}$       | Eksperimentalno određena temperatura   |
| $T^L$                    | Temperatura kapljevite faze (kapljevine)                                     |
| $T^{\text{mod}}$         | Temperatura određena modelom   |
| $T^S$                    | Temperatura čvrste faze (krutine)  |
| $T_2^{\text{talj}}$      | Temperatura taljenja   |
| $T^{\text{tr}}$          | Temperatura faznog prijelaza krutina-krutina                                 |
| $T_{tt,i}$               | Temperatura trojne točke   |
| $u_{ij}, u_{jj}$         | Interakcijske energije heterogenog i homogenog međudjelovanja modela UNIQUAC |
| $v_i^L$                  | Molarni volumen čiste kapljevine   |
| $v_i^S$                  | Molarni volumen čiste krutine  |
| $v_2^{\text{SCL}^\circ}$ | Molarni volumen pothlađene kapljevine  |
| $x_i$                    | Udio komponente $i$  |
| $x_i^L$                  | Množinski udio tvari $i$ u kapljevitoj fazi                                  |
| $x_i^S$                  | Množinski udio tvari $i$ u krutoj fazi                                       |
| $X_k$                    | Množinski udio strukturnih grupa   |
| $z$                      | Koordinacijski broj čestica  |
| $z_i^F$                  | Množinski udio tvari $i$ u otopini   |
| $\alpha_{12}$            | Parametar neslučajnosti  |
| $\gamma_i$               | Koeficijent aktivnosti komponente $i$  |
| $\gamma_i^L$             | Koeficijent aktivnosti komponente $i$ u kapljevitoj fazi                     |
| $\gamma_i^S$             | Koeficijent aktivnosti komponente $i$ u čvrstoj fazi                         |

|  |  |
|--|--|
| $\gamma_i^C, \gamma_i^R$                 | Kombinatorni odnosno rezidualni doprinos koeficijentu aktivnosti                                     |
| $\Gamma_k, \Gamma_k^{(i)}$               | Koeficijent aktivnosti strukturne grupe $k$ u otopini odnosno u standardnom stanju za komponentu $i$ |
| $\Delta c_{p,2}^{\text{talj}}$           | Razlika toplinskih kapaciteta pri atmosferskom tlaku   |
| $\Delta c_{p,2,\text{tt}}^{\text{talj}}$ | Razlika toplinskih kapaciteta u trojnoj točki  |
| $\Delta h_2^{\text{talj}}$               | Entalpija taljenja pri atmosferskom tlaku  |
| $\Delta h_{\text{tr}}$                   | Entalpija faznog prijelaza krutina-krutina   |
| $\Delta h_{2,\text{tt}}^{\text{talj}}$   | Entalpija taljenja u trojnoj točki   |
| $\Delta v_2^{\text{talj}}$               | Molarni volumen taljenja   |
| $\theta_i$                               | Površinski udio komponente $i$   |
| $\Theta_m, \Theta_m^{(i)}$               | Površinski udjeli strukturnih grupa u otopini odnosno u standardnom stanju                           |
| $\lambda_{12}, \lambda_{21}$             | Razlike interakcijskih energija kod Wilsonova modela   |
| $\Lambda_{12}, \Lambda_{21}$             | Parametri Wilsonova modela   |
| $\mu_i^L$                                | Kemijski potencijal komponente $i$ u kapljevitofazi  |
| $\mu_i^S$                                | Kemijski potencijal komponente $i$ u čvrstofazi  |
| $v_{k,i}$                                | Brojnost grupe $k$ u čestici komponente $i$  |
| $\rho$                                   | Gustoća  |
| $\tau_{21}, \tau_{12}$                   | Interakcijski parametri modela NRTL  |
| $\tau_{ij}$                              | Parametar međudjelovanja modela UNIQUAC  |
| $\phi_i^\bullet$                         | Ravnotežni koeficijent fugacitivnosti  |
| $\phi_i$                                 | Volumni udio komponente $i$  |
| $\psi_{mk}$                              | Parametar međudjelovanja strukturne grupe kao funkcija temperature                                   |

## 8. PRILOG

Primjer koda izrađenog u programskom paketu Wolfram-Mathematica 10.4 korištenog za proračun parametara modela koeficijentata aktivnosti i izradu faznih dijagrama kapljevinakrutina za sustav MTBE(1) – *n*-eikozan(2)

```
(*Sustav MTBE (1) - eikozan (2)*)

(*podaci*)
ClearAll["Global`*"];
x2 = Reverse[{0.0856, 0.1044, 0.1247, 0.1398, 0.1642, 0.1811, 0.2252,
  0.2553, 0.2776, 0.3267, 0.3569, 0.3634, 0.4092, 0.4603, 0.5068, 0.5578,
  0.5990, 0.6264, 0.6572, 0.6843, 0.7130, 0.7397, 0.7615, 0.7843, 0.8015,
  0.8627, 0.8854, 0.9020, 0.9229, 0.9376, 0.9557, 0.9756, 0.9872, 0.9917}];
T = Reverse[{286.60, 287.85, 289.65, 290.70, 291.95, 292.70, 294.50, 295.75,
  296.65, 298.10, 298.80, 299.00, 300.25, 301.40, 302.45, 303.55, 304.30,
  304.80, 305.30, 305.70, 306.20, 306.60, 306.90, 307.20, 307.45, 308.10,
  308.35, 308.55, 308.80, 309.00, 309.15, 309.35, 309.45, 309.80}];
x1 = 1 - x2;

podaci00 = Transpose[{x2, T}];
slika00 = ListPlot[podaci00, PlotStyle -> Black]

nd = Length[x2];

RR = 8.314;

Δh2 = 66.93 * 1000;
Tm2 = 309.80;
Δcp2 = 54.0;
Δh2tr = 18.39 * 1000;
T2tr = 309.35;
```

(\*Redlich Kister\*)

```
ln $\gamma$ 2RK := x1[[i]]2 (A0 + 5 A2 + 4 A2 x1[[i]] (-4 + 3 x1[[i]]) + A1 (-3 + 4 x1[[i]]));
```

```
T2RK = Table[( $\frac{1}{Tm2} - \frac{RR}{\Delta h2}$  (Log[x2[[i]]] + ln $\gamma$ 2RK))-1, {i, 1, nd}];
```

```
TmodRK = T2RK;
```

```
OF1 =  $\frac{1}{nd} \sum_{i=1}^{nd}$  (T[[i]] - TmodRK[[i]])2;
```

```
sol01 = FindMinimum[OF1, {{A0, 1}, {A1, 1}, {A2, 1}}];
```

```
Print[sol01];
```

```
A0 = sol01[[2, 1, 2]];
```

```
A1 = sol01[[2, 2, 2]];
```

```
A2 = sol01[[2, 3, 2]];
```

```
ln $\gamma$ 2RK = Table[x1[[i]]2 (A0 + 5 A2 + 4 A2 x1[[i]] (-4 + 3 x1[[i]]) + A1 (-3 + 4 x1[[i]])),  
{i, 1, nd}];
```

```
Clear[Tvar];
```

```
T2RK = {};
```

```
Do[
```

```
  If[T[[i]] > T2tr,
```

```
    rjes = FindRoot[Log[x2[[i]]] + ln $\gamma$ 2RK[[i]] -  
      ( $\frac{\Delta h2}{RR}$  ( $\frac{1}{Tm2} - \frac{1}{Tvar}$ ) +  $\frac{\Delta cp2}{RR}$  (Log[ $\frac{Tvar}{Tm2}$ ] +  $\frac{Tm2}{Tvar} - 1$ )), {Tvar, Tm2 * 0.99}],
```

```
    rjes = FindRoot[Log[x2[[i]]] + ln $\gamma$ 2RK[[i]] -  
      ( $\frac{\Delta h2}{RR}$  ( $\frac{1}{Tm2} - \frac{1}{Tvar}$ ) +  $\frac{\Delta cp2}{RR}$  (Log[ $\frac{Tvar}{Tm2}$ ] +  $\frac{Tm2}{Tvar} - 1$ ) +  $\frac{\Delta h2tr}{RR}$  ( $\frac{1}{T2tr} - \frac{1}{Tvar}$ )),  
      {Tvar, T2tr * 0.99}]
```

```
  ];
```

```
  Tsol = rjes[[1, 2]];
```

```
  AppendTo[T2RK, Tsol];
```

```
  , {i, 1, nd}];
```

```
Print[T2RK];
```

```
podaci01 = Transpose[{x2, T2RK}];
```

```
slika01 = ListPlot[podaci01, Joined → True, PlotStyle → Blue];
```

```
Show[slika00, slika01, PlotRange → {{0, 1}, Automatic}]
```

```
(*Redlich Kister IV*)
```

```
Clear[A0, A1, A2];
```

```
ln $\gamma$ 2RKIV :=
```

```
  x1[[i]]2  
  (A0 + A1 (-3 + 4 x1[[i]]) +  
    (-1 + 2 x1[[i]]) (A2 (-5 + 6 x1[[i]]) + A3 (-1 + 2 x1[[i]]) (-7 + 8 x1[[i]])));
```

```
T2RKIV = Table[ $\left(\frac{1}{Tm2} - \frac{RR}{\Delta h2} (\text{Log}[x2[[i]]] + \text{ln}\gamma 2\text{RKIV})\right)^{-1}$ , {i, 1, nd}];
```

```
TmodRKIV = T2RKIV;
```

```
OF2 =  $\frac{1}{nd} \sum_{i=1}^{nd} (T[[i]] - T\text{modRKIV}[[i]])^2$ ;
```

```
sol02 = FindMinimum[OF2, {{A0, 1}, {A1, 1}, {A2, 1}, {A3, 1}}];
```

```
Print[sol02];
```

```
A0 = sol02[[2, 1, 2]];
```

```
A1 = sol02[[2, 2, 2]];
```

```
A2 = sol02[[2, 3, 2]];
```

```
A3 = sol02[[2, 4, 2]];
```

```
ln $\gamma$ 2RKIV =
```

```
Table[  
  x1[[i]]2  
  (A0 + A1 (-3 + 4 x1[[i]]) +  
    (-1 + 2 x1[[i]]) (A2 (-5 + 6 x1[[i]]) + A3 (-1 + 2 x1[[i]]) (-7 + 8 x1[[i]]))),  
  {i, 1, nd}];
```

```
Clear[Tvar];
```

```
T2RKIV = {};
```

```
Do[
```

```
  If[T[[i]] > T2tr,
```

```
    rjes = FindRoot[  
      Log[x2[[i]]] + ln $\gamma$ 2RKIV[[i]] -  
       $\left(\frac{\Delta h2}{RR} \left(\frac{1}{Tm2} - \frac{1}{Tvar}\right) + \frac{\Delta cp2}{RR} \left(\text{Log}\left[\frac{Tvar}{Tm2}\right] + \frac{Tm2}{Tvar} - 1\right)\right)$ , {Tvar, Tm2 * 0.99}],
```

```
    rjes = FindRoot[  
      Log[x2[[i]]] + ln $\gamma$ 2RKIV[[i]] -  
       $\left(\frac{\Delta h2}{RR} \left(\frac{1}{Tm2} - \frac{1}{Tvar}\right) + \frac{\Delta cp2}{RR} \left(\text{Log}\left[\frac{Tvar}{Tm2}\right] + \frac{Tm2}{Tvar} - 1\right) + \frac{\Delta h2tr}{RR} \left(\frac{1}{T2tr} - \frac{1}{Tvar}\right)\right)$ ,  
      {Tvar, T2tr * 0.99}]
```

```
  ];
```

```
  Tsol = rjes[[1, 2]];
```

```
  AppendTo[T2RKIV, Tsol];
```

```
  , {i, 1, nd}];
```

```
Print[T2RKIV];
```

```
podaci02 = Transpose[{x2, T2RKIV}];
```

```
slika02 = ListPlot[podaci02, Joined → True, PlotStyle → Gray];
```

```
Show[slika00, slika02, PlotRange → {{0, 1}, Automatic}]
```

```

(*Wilson*)

v2 = 361.18 / 1 000 000;
v1 = 119.90 / 1 000 000;
K21 =  $\frac{v2}{v1}$ ;

 $\Lambda_{12} := K21 \text{Exp}\left[-\frac{\lambda_{12}}{RR T[[i]]}\right];$ 
 $\Lambda_{21} := \frac{1}{K21} \text{Exp}\left[-\frac{\lambda_{21}}{RR T[[i]]}\right];$ 

ln $\gamma_{2W} := \text{Log}[\Lambda_{21} x1[[i]] + (1 - x1[[i]])] -$ 
 $x1[[i]] \left( \frac{\Lambda_{12}}{x1[[i]] + \Lambda_{12} (1 - x1[[i]])} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21} x1[[i]] + (1 - x1[[i]])} \right);$ 
T2W = Table $\left[\left(\frac{1}{Tm2} - \frac{RR}{\Delta h2} (\text{Log}[x2[[i]]] + \text{ln}\gamma_{2W})\right)^{-1}, \{i, 1, nd\}\right];$ 

TmodW = T2W;

OF3 =  $\frac{1}{nd} \sum_{i=1}^{nd} (T[[i]] - TmodW[[i]])^2;$ 
sol03 = FindMinimum[OF3, {{ $\lambda_{12}$ , 10}, { $\lambda_{21}$ , 10}}];
Print[sol03];
 $\lambda_{12} = \text{sol03}[[2, 1, 2]];$ 
 $\lambda_{21} = \text{sol03}[[2, 2, 2]];$ 

ln $\gamma_{2W} =$ 
Table $\left[\text{Log}[\Lambda_{21} x1[[i]] + (1 - x1[[i]])] -$ 
 $x1[[i]] \left( \frac{\Lambda_{12}}{x1[[i]] + \Lambda_{12} (1 - x1[[i]])} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21} x1[[i]] + (1 - x1[[i]])} \right), \{i, 1, nd\}\right];$ 

Clear[Tvar];
T2W = {};
Do[
  If[T[[i]] > T2tr,
    rjes = FindRoot $\left[\text{Log}[x2[[i]]] + \text{ln}\gamma_{2W}[[i]] -$ 
 $\left(\frac{\Delta h2}{RR} \left(\frac{1}{Tm2} - \frac{1}{Tvar}\right) + \frac{\Delta cp2}{RR} \left(\text{Log}\left[\frac{Tvar}{Tm2}\right] + \frac{Tm2}{Tvar} - 1\right)\right), \{Tvar, Tm2 * 0.99\},$ 
    rjes = FindRoot $\left[\text{Log}[x2[[i]]] + \text{ln}\gamma_{2W}[[i]] -$ 
 $\left(\frac{\Delta h2}{RR} \left(\frac{1}{Tm2} - \frac{1}{Tvar}\right) + \frac{\Delta cp2}{RR} \left(\text{Log}\left[\frac{Tvar}{Tm2}\right] + \frac{Tm2}{Tvar} - 1\right) + \frac{\Delta h2tr}{RR} \left(\frac{1}{T2tr} - \frac{1}{Tvar}\right)\right),$ 
 $\{Tvar, T2tr * 0.99\}$ 
  ];
  Tsol = rjes[[1, 2]];
  AppendTo[T2W, Tsol];
, {i, 1, nd}];
Print[T2W];

podaci03 = Transpose[{x2, T2W}];
slika03 = ListPlot[podaci03, Joined → True, PlotStyle → Red];
Show[slika00, slika03, PlotRange → {{0, 1}, Automatic}]

```

```
(*NRTL*)

α12 = 0.3;
τ12 := A12 / T[[i]];
τ21 := A21 / T[[i]];
G12 := Exp[-α12 τ12];
G21 := Exp[-α12 τ21];
lnγ2NRTL :=
  x1[[i]]2  $\left( \tau_{12} \left( \frac{G_{12}}{x1[[i]] G_{12} + (1 - x1[[i]])} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x1[[i]] + (1 - x1[[i]]) G_{21})^2} \right)$ ;

T2NRTL = Table $\left[ \left( \frac{1}{Tm2} - \frac{RR}{\Delta h2} (\text{Log}[x2[[i]]] + \text{ln}\gamma_{2NRTL}) \right)^{-1}$ , {i, 1, nd}];
TmodNRTL = T2NRTL;

OF4 =  $\frac{1}{nd} \sum_{i=1}^{nd} (T[[i]] - TmodNRTL[[i]])^2$ ;
sol04 = FindMinimum[OF4, {{A12, 1000}, {A21, 1000}}];
Print[sol04];
A12 = sol04[[2, 1, 2]];
A21 = sol04[[2, 2, 2]];

lnγ2NRTL =
  Table $\left[ x1[[i]]^2 \left( \tau_{12} \left( \frac{G_{12}}{x1[[i]] G_{12} + (1 - x1[[i]])} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x1[[i]] + (1 - x1[[i]]) G_{21})^2} \right)$ ,
    {i, 1, nd}];

Clear[Tvar];
T2NRTL = {};
Do[
  If[T[[i]] > T2tr,
    rjes = FindRoot $\left[ \text{Log}[x2[[i]]] + \text{ln}\gamma_{2NRTL}[[i]] - \left( \frac{\Delta h2}{RR} \left( \frac{1}{Tm2} - \frac{1}{Tvar} \right) + \frac{\Delta cp2}{RR} \left( \text{Log}\left[ \frac{Tvar}{Tm2} \right] + \frac{Tm2}{Tvar} - 1 \right) \right)$ , {Tvar, Tm2 * 0.99}],
    rjes = FindRoot $\left[ \text{Log}[x2[[i]]] + \text{ln}\gamma_{2NRTL}[[i]] - \left( \frac{\Delta h2}{RR} \left( \frac{1}{Tm2} - \frac{1}{Tvar} \right) + \frac{\Delta cp2}{RR} \left( \text{Log}\left[ \frac{Tvar}{Tm2} \right] + \frac{Tm2}{Tvar} - 1 \right) + \frac{\Delta h2tr}{RR} \left( \frac{1}{T2tr} - \frac{1}{Tvar} \right) \right)$ ,
      {Tvar, T2tr * 0.99}];
  ];
  Tsol = rjes[[1, 2]];
  AppendTo[T2NRTL, Tsol];
  , {i, 1, nd}];
Print[T2NRTL];

podaci04 = Transpose[{x2, T2NRTL}];
slika04 = ListPlot[podaci04, Joined → True, PlotStyle → Green];
Show[slika00, slika04, PlotRange → {{0, 1}, Automatic}]
```



```
(*UNIQUAC*)

z = 10;
Clear[A12, A21];
τ12 := A12 / T[[i]];
τ21 := A21 / T[[i]];
r1 = 4.0678;
r2 = 13.9414;
q1 = 3.632;
q2 = 11.416;
l1 =  $\frac{z}{2} (r1 - q1) - (r1 - 1)$ ;
l2 =  $\frac{z}{2} (r2 - q2) - (r2 - 1)$ ;
θ1 :=  $\frac{x1[[i]] q1}{x1[[i]] q1 + x2[[i]] q2}$ ;
θ2 := 1 - θ1;
φ1 :=  $\frac{x1[[i]] r1}{x1[[i]] r1 + x2[[i]] r2}$ ;
φ2 := 1 - φ1;

lnγ2UNIQUAC :=  $\frac{z}{2} q2 \text{Log}\left[\frac{\theta2}{\phi2}\right] + \text{Log}\left[\frac{\phi2}{x2[[i]]}\right] + l2 - \frac{(l1 x1[[i]] + l2 x2[[i]]) \phi2}{x2[[i]]} +$ 
 $q2 \left(1 - \frac{\theta2}{\theta2 + \theta1 \tau12} - \frac{\theta1 \tau21}{\theta1 + \theta2 \tau21} - \text{Log}[\theta2 + \theta1 \tau12]\right)$ ;

T2UNIQUAC = Table[ $\left(\frac{1}{Tm2} - \frac{RR}{\Delta h2} (\text{Log}[x2[[i]]] + \text{ln}\gamma2\text{UNIQUAC})\right)^{-1}$ , {i, 1, nd}];

TmodUNIQUAC = T2UNIQUAC;

OF5 =  $\frac{1}{nd} \sum_{i=1}^{nd} (T[[i]] - T\text{modUNIQUAC}[[i]])^2$ ;
sol05 = FindMinimum[OF5, {{A12, 10}, {A21, 50}}];
Print[sol05];
A12 = sol05[[2, 1, 2]];
A21 = sol05[[2, 2, 2]];

lnγ2UNIQUAC =
Table[ $\frac{z}{2} q2 \text{Log}\left[\frac{\theta2}{\phi2}\right] + \text{Log}\left[\frac{\phi2}{x2[[i]]}\right] + l2 - \frac{(l1 x1[[i]] + l2 x2[[i]]) \phi2}{x2[[i]]} +$ 
 $q2 \left(1 - \frac{\theta2}{\theta2 + \theta1 \tau12} - \frac{\theta1 \tau21}{\theta1 + \theta2 \tau21} - \text{Log}[\theta2 + \theta1 \tau12]\right)$ , {i, 1, nd}];
```

```

Clear[Tvar];
T2UNIQUEAC = {};
Do[
  If[T[[i]] > T2tr,
    rjes = FindRoot[Log[x2[[i]]] + lnγ2UNIQUEAC[[i]] -
       $\left(\frac{\Delta h_2}{RR} \left(\frac{1}{Tm_2} - \frac{1}{Tvar}\right) + \frac{\Delta cp_2}{RR} \left(\log\left[\frac{Tvar}{Tm_2}\right] + \frac{Tm_2}{Tvar} - 1\right)\right)$ , {Tvar, Tm2 * 0.99}],
    rjes = FindRoot[Log[x2[[i]]] + lnγ2UNIQUEAC[[i]] -
       $\left(\frac{\Delta h_2}{RR} \left(\frac{1}{Tm_2} - \frac{1}{Tvar}\right) + \frac{\Delta cp_2}{RR} \left(\log\left[\frac{Tvar}{Tm_2}\right] + \frac{Tm_2}{Tvar} - 1\right) + \frac{\Delta h_{2tr}}{RR} \left(\frac{1}{T2tr} - \frac{1}{Tvar}\right)\right)$ ,
      {Tvar, T2tr * 0.99}]
  ];
Tsol = rjes[[1, 2]];
AppendTo[T2UNIQUEAC, Tsol];
, {i, 1, nd}];
Print[T2UNIQUEAC];

podaci05 = Transpose[{x2, T2UNIQUEAC}];
slika05 = ListPlot[podaci05, Joined → True, PlotStyle → Magenta];
Show[slika00, slika05, PlotRange → {{0, 1}, Automatic}]

```

```
(*UNIFAC*)

(*definiranje naziva komponenata i grupa*)
komp = {"MTBE", "dokožan"};
grupe = {"CH3O", "CH3", "CH2", "C"};

(*definiranje broja grupa i broja komponenata*)
ng = 4;
nk = 2;

(*interakcijski parametri*)
a = {{0, 1571.0, 1571.0, 1571.0}, {662.1, 0, 0, 0}, {662.1, 0, 0, 0}, {662.1, 0, 0, 0}};
ψ = Table[Exp[- $\frac{a}{T[[zz]]}$ ], {zz, 1, nd}];

(*koordinacijski broj resetke*)
z = 10;

(*površinski i volumni parametri grupa*)
Q = {1.088, 0.848, 0.540, 0};
R = {1.1450, 0.9011, 0.6744, 0.2195};

(*brojnost grupa po komponentama*)
(*grupe - redak, komponente-stupac*)
v = {{1, 0}, {3, 2}, {0, 18}, {1, 0}};
r = {}; q = {};

(*volumni i površinski parametri komponenata*)
Do[AppendTo[r,  $\sum_{k=1}^{ng} v_{[k,i]} R_{[k]}$ ]; AppendTo[q,  $\sum_{k=1}^{ng} v_{[k,i]} Q_{[k]}$ ], {i, 1, nk}];

(*pomocne varijable proračuna*)
l = {};
Do[AppendTo[l,  $\frac{z}{2} (r_{[i]} - q_{[i]}) - (r_{[i]} - 1)$ ], {i, 1, nk}];

(*izračunavanje volumnih i površinskih udjela komponenata u sustavu*)

$$\theta_1 = \frac{q_{[1]} x_1}{q_{[1]} x_1 + q_{[2]} x_2};$$


$$\theta_2 = \frac{q_{[2]} x_2}{q_{[1]} x_1 + q_{[2]} x_2};$$


$$\varphi_1 = \frac{r_{[1]} x_1}{r_{[1]} x_1 + r_{[2]} x_2};$$


$$\varphi_2 = \frac{r_{[2]} x_2}{r_{[1]} x_1 + r_{[2]} x_2};$$


$$\ln \gamma_{C1} = \text{Log}\left[\frac{\varphi_1}{x_1}\right] + \frac{z}{2} q_{[1]} \text{Log}\left[\frac{\theta_1}{\varphi_1}\right] + l_{[1]} - \frac{\varphi_1}{x_1} (x_1 l_{[1]} + x_2 l_{[2]});$$


$$\ln \gamma_{C2} = \text{Log}\left[\frac{\varphi_2}{x_2}\right] + \frac{z}{2} q_{[2]} \text{Log}\left[\frac{\theta_2}{\varphi_2}\right] + l_{[2]} - \frac{\varphi_2}{x_2} (x_1 l_{[1]} + x_2 l_{[2]});$$


```

```

(*brojcani udio grupa u cistim komponentama*)
X = {};
Do[Do[AppendTo[X,  $\frac{V_{[1,i]}}{\sum_{m=1}^{ng} V_{[m,i]}}$ ], {1, 1, ng}], {i, 1, nk}];
X = Transpose[Partition[X, ng]];

(*povrsinski udio grupa u cistim komponentama*)
 $\Theta\Theta = \{\}$ ;
Do[Do[AppendTo[ $\Theta\Theta$ ,  $\frac{X_{[1,i]} Q_{[1]}}{\sum_{m=1}^{ng} X_{[m,i]} Q_{[m]}}$ ], {1, 1, ng}], {i, 1, nk}];
 $\Theta\Theta = Transpose[Partition[\Theta\Theta, ng]]$ ;

(*logaritam rezidualnog doprinosa koeficijentu aktivnosti grupa u cistim komponentama*)
ln $\Gamma$ I = {};
Do[Do[Do[AppendTo[ln $\Gamma$ I,  $Q_{[k]} \left( 1 - \text{Log} \left[ \sum_{m=1}^{ng} \Theta\Theta_{[m,i]} \psi_{[zz,m,k]} \right] - \sum_{l=1}^{ng} \frac{\Theta\Theta_{[1,i]} \psi_{[zz,k,l]}}{\sum_{m=1}^{ng} \Theta\Theta_{[m,i]} \psi_{[zz,m,l]}} \right)$ ], {k, 1, ng}], {i, 1, nk}], {zz, 1, nd}];
ln $\Gamma$ I1 = Partition[ln $\Gamma$ I, ng];
ln $\Gamma$ I2 = Partition[ln $\Gamma$ I1, nk];
ln $\Gamma$ I = {};
Do[ln $\Gamma$ I3 = Transpose[ln $\Gamma$ I2[[zz]]];
AppendTo[ln $\Gamma$ I, ln $\Gamma$ I3], {zz, 1, nd}];

(*petlja za izracunavanje rezidualnog doprinosa koeficijentu aktivnosti za razlicite sastave otopine,x1*)
ln $\gamma$ R1 = {}; ln $\gamma$ R2 = {};
Do[
(*brojcani udio grupa u sustavu*)
XX = {};
Do[AppendTo[XX,  $\frac{V_{[m,1]} x1[[zz]] + V_{[m,2]} x2[[zz]]}{x1[[zz]] \sum_{j=1}^{ng} V_{[j,1]} + x2[[zz]] \sum_{j=1}^{ng} V_{[j,2]}}$ ], {m, 1, ng}];

(*povrsinski udio grupa u sustavu*)
 $\Theta\Theta\Theta\Theta = \{\}$ ;
Do[AppendTo[ $\Theta\Theta\Theta\Theta$ ,  $\frac{XX_{[m]} Q_{[m]}}{\sum_{l=1}^{ng} XX_{[l]} Q_{[l]}}$ ], {m, 1, ng}];

(*logaritam rezidualnog doprinosa koeficijentu aktivnosti grupa u sustavu*)
ln $\Gamma$  = {};
Do[AppendTo[ln $\Gamma$ ,  $Q_{[k]} \left( 1 - \text{Log} \left[ \sum_{m=1}^{ng} \Theta\Theta\Theta\Theta_{[m]} \psi_{[zz,m,k]} \right] - \sum_{l=1}^{ng} \frac{\Theta\Theta\Theta\Theta_{[1]} \psi_{[zz,k,l]}}{\sum_{m=1}^{ng} \Theta\Theta\Theta\Theta_{[m]} \psi_{[zz,m,l]}} \right)$ ], {k, 1, ng}];

```

```

(*izracunavanje rezidualnog doprinosa koeficijentu aktivnosti*)

AppendTo[lnγR1,  $\sum_{k=1}^{ng} v_{[k,1]} (\ln\Gamma_{[k]} - \ln\Gamma_{[zz,k,1]})$ ];

AppendTo[lnγR2,  $\sum_{k=1}^{ng} v_{[k,2]} (\ln\Gamma_{[k]} - \ln\Gamma_{[zz,k,2]})$ ];

(*kraj petlje*)
, {zz, 1, nd}];

lnγ2UNIFAC = Table[lnγC2[[i]] + lnγR2[[i]], {i, 1, nd}];
lnγ1UNIFAC = Table[lnγC1[[i]] + lnγR1[[i]], {i, 1, nd}];

Clear[Tvar];
T2UNIFAC = {};
Do[
  rjes = Solve[Log[x2[[i]]] + lnγ2UNIFAC[[i]] ==
     $\frac{\Delta h_2}{RR} \left( \frac{1}{Tm_2} - \frac{1}{Tvar} \right) + \frac{\Delta cp_2}{RR} \left( \log\left[ \frac{Tvar}{Tm_2} \right] + \frac{Tm_2}{Tvar} - 1 \right)$ , Tvar];
  Tsol = rjes[[1, 1, 2]];
  AppendTo[T2UNIFAC, Tsol];
, {i, 1, nd}];
Print[T2UNIFAC];

podaci06 = Transpose[{x2, T2UNIFAC}];
slika06 = ListPlot[podaci06, Joined → True, PlotStyle → Cyan];
Show[slika00, slika06, PlotRange → {{0, 1}, Automatic}]

Show[slika00, slika01, slika02, PlotRange → {{0, 1}, All}]
Show[slika00, slika03, slika04, slika05, slika06, PlotRange → {{0, 1}, All}]

```