

# Razdvajanje azeotropne smjese n-pentan(1) - metanol(2) metodom promjene tlaka

---

Mirić, Dario

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:149:605821>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-27**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Dario Mirić

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, lipanj 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Dario Mirić

RAZDVAJANJE AZEOTROPNE SMJESE *n*-PENTAN(1) – METANOL(2)  
METODOM PROMJENE TLAKA

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Marko Rogošić

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr. sc. Marko Rogošić

prof. dr. sc. Aleksandra Sander

doc. dr. sc. Igor Dejanović

Zagreb, lipanj 2019.

# ZAHVALA

Veliko hvala mentoru prof. dr. sc. Marku Rogošiću bez kojega ovaj rad ne bi mogao biti napravljen. Svakako bih zahvalio i svojoj obitelji i prijateljima koji su mi bili podrška tijekom studija.

## SAŽETAK

Ovaj rad istražuje mogućnost separacije azeotropne smjese *n*-pentan(1) – metanol(2) metodom promjene tlaka. Smisao je promjenom tlaka sustava pomaknuti azeotropnu točku prema rubu faznog dijagrama. Za predviđanje ponašanja smjese pri različitim tlakovima korištena je Stryek-Verina modifikacija Peng-Robinsonove jednačbe stanja uz Wong-Sandlerova pravila miješanja. Kako bi se te jednačbe mogle koristiti, trebalo je prvo iz eksperimentalnih podataka optimirati parametre tih jednačbi pri čemu je korišten Wilsonov model koeficijenta aktivnosti i Taitova jednačba ovisnosti gustoće kapljevine o tlaku i temperaturi. Pokazuje se kako je metoda promjene tlaka neprikladna za separaciju ovog azeotropa jer je separaciju moguće provesti samo sniženjem tlaka, a u tom slučaju smanjuje se mješljivost komponenata u kapljevitost fazi što u konačnici dovodi do stvaranja heterogenog azeotropa kojeg nije moguće odvojiti jednostavnom destilacijom.

Ključne riječi: destilacija uz promjenu tlaka, azeotropna točka, Stryek-Verina modifikacija, Peng-Robinsonova jednačba stanja, Wong-Sandlerova pravila miješanja, Wilsonov model koeficijenta aktivnosti, Taitova jednačba

## ABSTRACT

### **Separation of azeotropic mixture *n*-pentane – methanol by pressure swing**

This work investigates the possibility to separate *n*-pentane(1) – methanol(2) azeotropic mixture by pressure swing method. Essentially, by changing system pressure the azeotropic point shifts towards one side of the phase diagram. For predicting behaviour of mixture at different pressures, the Stryek-Vera modification of Peng-Robinson equation of state was used with the Wong-Sandler mixing rules. In order to use those equations, the parameters had to be determined from available experimental data, which involved Wilson activity coefficient model as well as Tait equation used for the description of the dependence of liquid density on temperature and pressure. It was shown that pressure swing method was not the best option for the separation of this azeotrope because this system can only be separated by reducing the pressure. The pressure reduction will produce partial miscibility of components in liquid phase and thus create heterogeneous azeotrope making normal distillation impossible.

Key words: pressure swing distillation, azeotropic point, Stryek-Vera modification, Peng-Robinson equation of state, Wong-Sandler mixing rules, Wilson activity coefficient model, Tait equation

# SADRŽAJ

1. Uvod	1
2. Teorijski dio	2
2.1 Fizikalno-kemijske osnove i jednađba ravnoteže para-kapljevina	2
2.2 Azeotropne smjese	4
2.3 Razdvajanje azeotropa promjenom tlaka	5
2.4 Taitova jednađba	6
2.5 Stryek-Verina modifikacija Peng-Robinsonove jednađbe stanja	6
2.6 Wilsonov model koeficijenta aktivnosti	7
2.7 Wong-Sandlerova pravila miješanja	9
3. Literaturni podatci	10
4. Rezultati i rasprava	16
4.1 Određivanje parametara Taitove jednađbe	16
4.2 Određivanje Stryek-Verina parametra	19
4.3 Određivanje parametara Wilsonova modela	21
4.4 Određivanje Wong-Sandlerova parametra	22
4.5 Pomicanje azeotropne točke promjenom tlaka i temperature	24
4.6 Usporedba eksperimentalnih i računskih faznih dijagrama	26
5. Zaključak	29
6. Popis simbola	30
7. Popis literature	33
8. Prilozi	34
8.1 Proračun parametara Taitove jednađbe	34
8.2 Proračun Stryek-Verinih parametara	35
8.3 Proračun parametara Wilsonova modela	37
8.4 Proračun Wong-Sandlerova parametra	39
8.5 Konstrukcija izobarnoga faznoga dijagrama	43
8.6 Konstrukcija izotermnoga faznoga dijagrama	46
9. Životopis	49

## 1. UVOD

U ovom radu obrađuje se u prvom redu ravnoteža para-kapljevina koja je karakteristična za destilaciju. Destilacija je separacijski proces koji se temelji na različitoj hlapivosti odnosno vrelištu komponenata smjese. Zbog razlike u vrelištu komponenata para i kapljevina nemaju isti sastav što se iskorištava za njihovu separaciju, a u najvećem broju slučajeva parna faza bogatija je lakše hlapivom komponentom u odnosu na kapljevitu, osim u azeotropnih sustavima. U većini se slučajeva dakle parna faza obogaćuje lakše hlapivom, a kapljevina teže hlapivom komponentom. Azeotropne se smjese ne mogu razdvojiti jednostavnom destilacijom jer se kao produkt vrha ili dna kolone dobiva smjesa azeotropnog sastava, a ne čista komponenta. Azeotropne sustave moguće je razdvojiti promjenom tlaka sustava ili dodatkom treće komponente u sustav pri čemu razlikujemo ekstraktivnu i azeotropnu destilaciju. Metoda promjene tlaka temelji se na promjeni azeotropnog sastava s tlakom što omogućuje uklanjanje azeotropa, a upravo će sa ta metoda razmatrati u ovom radu. Sustav koji će se obrađivati u ovom radu jest *n*-pentan(1) – metanol(2). Ovaj sustav tvori azeotrop s minimumom vrelišta, a zanimljiv je zbog različite kemijske prirode komponenata koja bi mogla utjecati na mješljivost komponenata u kapljevitoj fazi pri različitim tlakovima što bi posljedično moglo utjecati na mogućnost razdvajanja azeotropa razmatranom metodom. Kako bi se moglo računski predvidjeti ponašanje sustava pri različitim tlakovima, potrebno je izračunati parametre različitih korištenih jednadžbi iz dostupnih eksperimentalnih podataka. Cilj ovog rada jest vidjeti kako promjena tlaka sustava utječe na pomak azeotropne točke i može li se sustav takvom metodom razdvojiti na čiste komponente.

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1 Fizikalno-kemijske osnove i jednadžba ravnoteže para-kapljevina

Fazna ravnoteža para-kapljevina najčešće se promatra u zatvorenim sustavima pri uvjetima konstantnog tlaka i temperature. U takvim sustavima drugi zakon termodinamike definira da je za bilo kakav spontani proces koji se odvija bez utroška energije promjena Gibbsove energije uvijek manja od nule ili jednaka nuli. To se može prikazati sljedećim izrazom:

$$dG_{p,T} \leq 0. \quad (1)$$

U stanju ravnoteže ta je promjena jednaka nuli, a iz izraza (1) vidljivo je da Gibbsova energija tada poprima svoju minimalnu vrijednost. Za ravnotežu para-kapljevina taj je izraz bolje napisati u prikladnijem obliku:

$$d\mu_{p,T} \leq 0. \quad (2)$$

Nejednadžba kaže da je promjena kemijskog potencijala odnosno parcijalne molarne Gibbsove energije svake komponente sustava uvijek jednaka ili manja od nule, odnosno svaka komponenta sustava, pri nekoj temperaturi i tlaku, prelazi spontano u fazu u kojoj ima manju vrijednost kemijskog potencijala do njegova izjednačavanja. Stanje ravnoteže implicira jednaku vrijednost kemijskog potencijala svake komponente u pari i kapljevini. Za sustav od  $nk$  komponenata to se iskazuje skupom od  $nk$  jednadžbi oblika:

$$\mu_i^L = \mu_i^V, \quad (3)$$

gdje je  $i$  neka komponenta sustava.

Jednadžba (3) naziva se jednadžbom fazne ravnoteže, a iz nje se mogu izvesti drugi važni oblici te jednadžbe koje se uobičajeno koriste pri proračunu ravnoteže para-kapljevina. Jednakost kemijskih potencijala određuje i jednakost parcijalnih fugacitivnosti komponenata u pari i kapljevini, a to se može pokazati iz ovisnosti kemijskog potencijala o fugacitivnosti pri konstantnoj temperaturi<sup>1</sup>. Fugacitivnost je veličina koja je uvedena kako bi se kemijski potencijal realnih plinova mogao računati istim matematičkim oblikom kao za idealne plinove što pojednostavljuje jednadžbe za proračun. Ovisnost kemijskog potencijala komponente  $i$ ,  $\mu_i$ , o parcijalnoj fugacitivnosti,  $f_i$ , pri konstantnoj temperaturi  $T$  dana je sljedećom jednadžbom:<sup>1</sup>

$$d\mu_i = RT d \ln f_i, \quad (4)$$

Integriranjem u granicama kemijskog potencijala i parcijalne fugacitivnosti komponente  $i$  u parnoj i kapljevitoj fazi dobiva se:

$$\mu_i^V - \mu_i^L = RT \ln \left( \frac{f_i^V}{f_i^L} \right). \quad (5)$$

Fazna ravnoteža uvjetuje da je lijeva strana jednadžbe (5) jednaka nuli iz čega slijedi:

$$f_i^V = f_i^L. \quad (6)$$



Jednadžba (6) može se dalje raspisati kako bi se dobio koristan izraz za proračun koeficijenata aktivnosti komponenata u kapljevitj fazi. Fugacitivnost komponente  $i$  u parnoj fazi može se prikazati kao umnožak parcijalnog tlaka komponente  $i$  te parcijalnog koeficijenta fugacitivnosti komponente  $i$  u parnoj fazi:

$$f_i^V = y_i p \varphi_i^V, \quad (7)$$

gdje je  $y_i$  molarni udio komponente u pari,  $p$  je tlak sustava, a  $\varphi_i^V$  je parcijalni koeficijent fugacitivnosti komponente u pari. Taj je izraz dobiven iz definicije fugacitivnosti preko tlaka.

Fugacitivnost komponente  $i$  u kapljevitj fazi  $f_i^L$  može se prikazati kao umnožak fugacitivnosti standardnog stanja komponente u kapljevitj fazi  $f_i^{L^\circ}$  i aktivnosti komponente u kapljevitj fazi  $a_i$ .<sup>1</sup> Za standardno stanje komponente u kapljevitj fazi dogovorno se uzima stanje čiste kapljevine pri temperaturi i tlaku sustava. Aktivnost komponente jest umnožak molarnog udjela komponente u kapljevitj fazi  $x_i$  i koeficijenta aktivnosti  $\gamma_i$ :

$$f_i^L = f_i^{L^\circ} x_i \gamma_i. \quad (8)$$

Jednadžba (8) dobivena je iz najopćenitije definicije aktivnosti.

Fugacitivnost standardnog stanja komponente  $i$  u kapljevitj fazi može se prikazati kao umnožak ravnotežne fugacitivnosti komponente,  $f_i^*$ , pri temperaturi sustava i odgovarajućem ravnotežnom tlaku čiste komponente  $i$ ,  $p_i^*$ , te Poyntingova faktora  $PF$ .<sup>1</sup> Ta jednadžba dobivena je iz ovisnosti fugacitivnosti o tlaku pri stalnoj temperaturi. Korištenjem definicije fugacitivnosti napisat će se ravnotežna fugacitivnost komponente kao umnožak ravnotežnoga tlaka čiste komponente  $p_i^*$  i odgovarajućega ravnotežnoga koeficijenta fugacitivnosti  $\varphi_i^*$ :

$$f_i^{L^\circ} = p_i^* \varphi_i^* PF. \quad (9)$$

Poyntingov faktor definira se kao:

$$PF = \exp \left[ \frac{v_i^L (p - p_i^*)}{RT} \right]. \quad (10)$$

gdje je  $v_i^L$  molarni volumen čiste kapljevitj komponente pri temperaturi sustava. Izraz za Poyntingov faktor dobiven je uz pretpostavku da je molarni volumen čistih komponenata neovisan o tlaku što nije velika pogreška osim u slučaju da se komponente nalaze blizu kritične točke.

Izjednačavanjem jednadžbe (7) i (8) dobiva se:

$$y_i p \varphi_i^V = p_i^* \varphi_i^* x_i \gamma_i PF. \quad (11)$$

Jednadžba (11) predstavlja sasvim općenit izraz jednadžbe ravnoteže para-kapljevitj fazi koji se može iskoristiti, kao što je spomenuto, za proračun koeficijenata aktivnosti u eksperimentalnim uvjetima čime se dalje mogu odrediti parametri modela koeficijenta aktivnosti. Jednadžbu je moguće, uz odgovarajuća ograničenja i pretpostavke, pojednostaviti.

Zanemari li se neidealnost parne faze, vrijednosti koeficijenata fugacitivnosti postaju jedan. Takvu pretpostavku moguće je napraviti ako se ravnoteža para-kapljevitj fazi promatra pri niskim tlakovima jer se u tim uvjetima para vlada idealno. Poyntingov se faktor u većini slučajeva može zanemariti,

odnosno njegova vrijednost približno je jednaka jedinici zbog toga što je član  $v_i^l(p-p_i^*)$  puno manji od  $RT$ . U slučajevima u kojima ravnotežni tlak čiste komponente znatnije odstupa od tlaka sustava treba i Poyntingov faktor uzeti u obzir, a to će općenito vrijediti u sustavima u kojima se vrelišta čistih komponenata znatnije razlikuju pri niskim udjelima komponente u kapljevitofazi.

Uz prethodno navedena ograničenja može se napisati izraz za koeficijent aktivnosti komponente  $i$  u kapljevitofazi:

$$\gamma_i = \frac{y_i p}{x_i p_i^*} \quad (12)$$

Takav izraz pogodan je za računanje vrijednosti koeficijenata aktivnosti komponenata pri niskim tlakovima i bit će korišten u ovom radu.

## 2.2 Azeotropne smjese

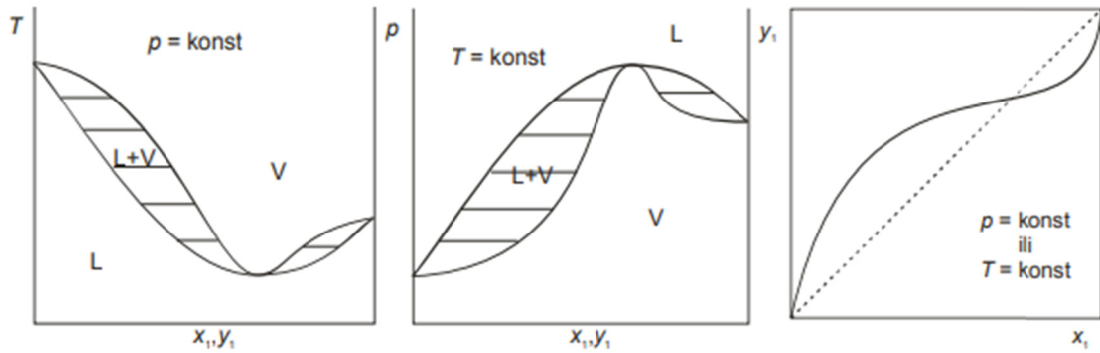
Azeotropne smjese su smjese koje za određene uvjete tlaka i temperature imaju jednak sastav parne i kapljevitofaze, pa se zbog toga komponente te smjese ne mogu u potpunosti odvojiti jednostavnom destilacijom. Azeotropija se pojavljuje u jako neidealnim sustavima i karakteristična je za sustave u kojima komponente imaju bliska vrelišta<sup>1</sup>. Neidealnost sustava očituje se u odstupanju ravnotežnog tlaka sustava od onog predviđenog Raoultovim zakonom, a opisuje se koeficijentom aktivnosti komponenata. Parcijalni tlak komponenata može se izračunati iz jednadžbe fazne ravnoteže pod uvjetom niskih tlakova i uz zanemarivanje Poyntingova faktora:

$$p_i = x_i \gamma_i p_i^* \quad (13)$$

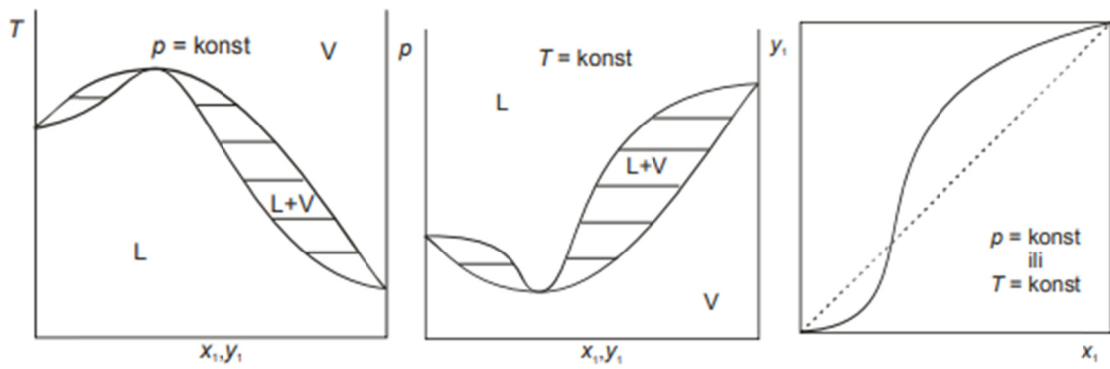
Ukupni ravnotežni tlak sustava zbroj je parcijalnih tlakova komponenata.

Neidealnost kapljevitofaze posljedica je razlike međudjelovanja molekula komponenata u kapljevitofazi. Kada su heterogena međudjelovanja nepovoljnija od homogenih, molekule teže prijeći iz kapljevitofaze, koja je energetski nepovoljno okružje, u paru jer su u pari udaljenosti između molekula, a time i međudjelovanja puno slabije izražena. Zbog težnje molekula da prijeđu u paru dolazi do povećanja tlaka para, a sustav pokazuje pozitivno odstupanje od Raoultova zakona. Suprotno tome, kada su heterogena međudjelovanja povoljnija od homogenih, što je slučaj za sustave u kojima postoje neka specifična povoljna međudjelovanja, molekule teže ostati u kapljevitofazi koja je energetski povoljno okružje. U tom je slučaju težnja molekula da prijeđu u paru smanjena što će se odraziti u sniženju tlaka para sustava. Sustav pokazuje negativno odstupanje od Raoultova zakona. Takvi sustavi rjeđi su od prvo navedenih što je i razumljivo s obzirom na to da su heterogena međudjelovanja obično nepovoljnija u odnosu na homogena, odnosno molekule se češće lakše povezuju s istovrsnim nego s različitim molekulama.

Na slici 1 i 2 prikazani su fazni dijagrami u dvokomponentnim (binarnim) sustavima s minimumom, odnosno maksimumom vrelišta, tj. s pozitivnim, odnosno negativnim odstupanjem od Raoultova zakona<sup>1</sup>.



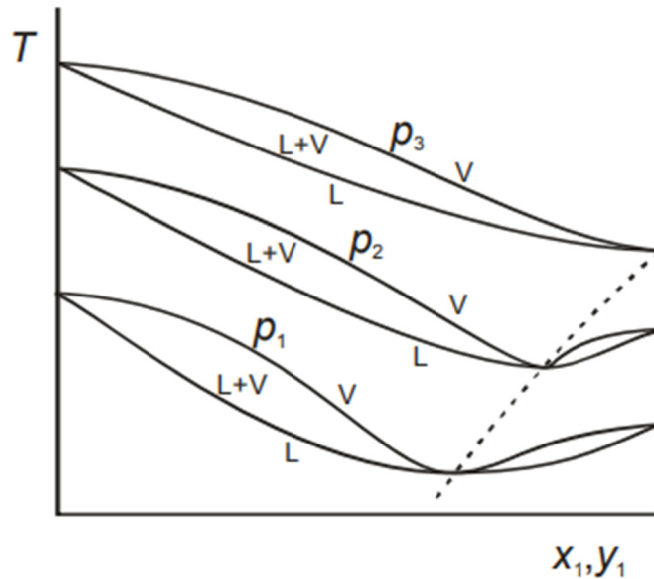
Slika 1. Prikaz faznih dijagrama za dvokomponentni azeotrop s pozitivnim odstupanjem od Raoultova zakona



Slika 2. Prikaz faznih dijagrama za dvokomponentni azeotrop s negativnim odstupanjem od Raoultova zakona

### 2.3 Razdvajanje azeotropa metodom promjene tlaka

Kao što je već spomenuto, azeotrope nije moguće u potpunosti razdvojiti jednostavnom destilacijom jer para i kapljevina u azeotropnoj točki imaju jednak sastav što znači da na vrhu ili dnu destilacijske kolone u kojoj se provodi separacija dolazi do stvaranja azeotropne smjese čiji se sastav dalje ne mijenja. Postoji više metoda koje se koriste za razdvajanje azeotropa, a ovaj će se rad baviti metodom promjene tlaka. Promjenom tlaka pri kojem se vrši destilacija dolazi do promjene faznog dijagrama sustava, a time i do pomicanja azeotropnog sastava prema rubu faznog dijagrama. Optimalno bi bilo naći tlak pri kojem azeotrop u potpunosti nestaje ili barem naći tlak pri kojem se dobiva zadovoljavajuća čistoća gornjeg ili donjeg produkta. Razdvajanje azeotropa metodom promjene tlaka moguće je shematski prikazati na faznom dijagramu nekog azeotropnog sustava, slika 3. <sup>1</sup> Vidi se da povećanjem tlaka dolazi do pomaka azeotropne točke udesno prema čistoj komponenti 1. Pri tlaku  $p_3$  azeotrop nestaje, a smjesu je moguće u potpunosti razdvojiti jednostavnom destilacijom.



Slika 3. Shematski prikaz razdvajanja azeotropa metodom promjene tlaka.

## 2.4 Taitova jednadžba

Taitova jednadžba je jednadžba stanja kapljevine koja daje ovisnost gustoće kapljevine o tlaku i temperaturi. To je empirijska jednadžba čiji se parametri za danu kapljevinu određuju računski, regresijskom analizom eksperimentalnih podataka. Prednost Taitove jednadžbe jest da je ona primjenjiva u širokom području tlakova i temperatura. Oblik Taitove jednadžbe korišten u ovom radu jest sljedeći:<sup>2</sup>

$$\frac{\rho - \rho_0}{\rho} = C \log \left( \frac{p + B}{p_0 + B} \right), \quad (14)$$

gdje je  $\rho$  gustoća kapljevine,  $p$  je tlak,  $p_0$  je referentni tlak od 1 bar,  $\rho_0$  je referentna gustoća pri tlaku od 1 bar dana kao funkcija temperature,  $B$  i  $C$  su parametri Taitove jednadžbe koji ovise o vrsti i sastavu kapljevine.  $C$  je za organske kapljevine neovisan o temperaturi dok je u članu  $B$  sadržana ovisnost gustoće o temperaturi. Ovisnosti  $\rho_0$  i  $B$  o temperaturi dane su sljedećim izrazima:<sup>2</sup>

$$\rho_0 = \sum_{i=0}^2 a_i T^i, \quad (15)$$

$$B = \sum_{i=0}^2 b_i T^i. \quad (16)$$

## 2.5 Stryjek-Verina modifikacija Peng-Robinsonove jednadžbe stanja

Peng-Robinsonova jednadžba stanja povezuje osnovne veličine stanja realnih fluida  $(p, T, v) = (\text{tlak}, \text{temperatura}, \text{volumen})$ . Peng-Robinsonova jednadžba je troparametarska u skladu sa načelom termodinamičke sličnosti koje predviđa da fluidi istog koeficijenta acentričnosti pri jednakim

vrijednostima reducirane temperature i tlaka imaju jednaku vrijednost koeficijenta kompresibilnosti. Parametri su kritična temperatura, kritični tlak i Pitzerov koeficijent acentričnosti. Kao i većina jednadžba stanja realnih fluida korištenih u kemijskom inženjerstvu, ta jednadžba eksplicitna je po tlaku, a za volumen i koeficijent kompresibilnosti,  $z$ , daje polinom trećeg stupnja. Izrazi te jednadžbe su sljedeći:<sup>1</sup>

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a\alpha}{v^2 + 2bv - b^2} \quad (17)$$

$$z^3 - (1 - B)z^2 + (A - 3B^2 - 2B)z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (18)$$

Varijable  $A$  i  $B$  uvedene su zbog jednostavnosti, a definiraju se kao:<sup>1</sup>

$$A = \frac{a\alpha p}{R^2 T^2} \quad (19)$$

$$B = \frac{bp}{RT} \quad (20)$$

Parametri  $a$  i  $b$  ovise o kritičnom tlaku i kritičnoj temperaturi,  $p_K$  odnosno  $T_K$ , a dani su izrazima:<sup>1</sup>

$$a = \frac{0,45724R^2 T_K^2}{p_K} \quad (21)$$

$$b = \frac{0,0778RT_K}{p_K} \quad (22)$$

Parametri imaju i fizikalni smisao. Parametar  $a$  je interakcijski član te kao takav korigira tlak realnog plina. Parametar  $b$  određuje veličinu čestica fluida i kao takav korigira volumen realnog plina.

Parametar  $\alpha$  određuje temperaturnu ovisnost korekcije tlaka i preko njega se uvodi Pitzerov koeficijent acentričnosti,  $\omega$ . Upravo se u tom članu krije Stryek-Verina modifikacija jednadžbe stanja koja predstavlja poboljšanje te jednadžbe blizu kritičnog područja gdje PR-jednadžba znatno griješi. Naime, PR-jednadžba predviđa da je pri kritičnoj temperaturi parametar  $\alpha$  neovisan o Pitzerovu koeficijentu acentričnosti i da je njegova vrijednost za sve fluide jednaka jedinici. Stryek-Verina modifikacija korigira tu pogrešku. Parametar  $\alpha$  prema Stryek-Verinoj modifikaciji glasi:<sup>1</sup>

$$\alpha = [1 + \kappa(1 - \sqrt{T_r}) + \kappa_1(1 - T_r)(0,7 - T_r)] \quad (23)$$

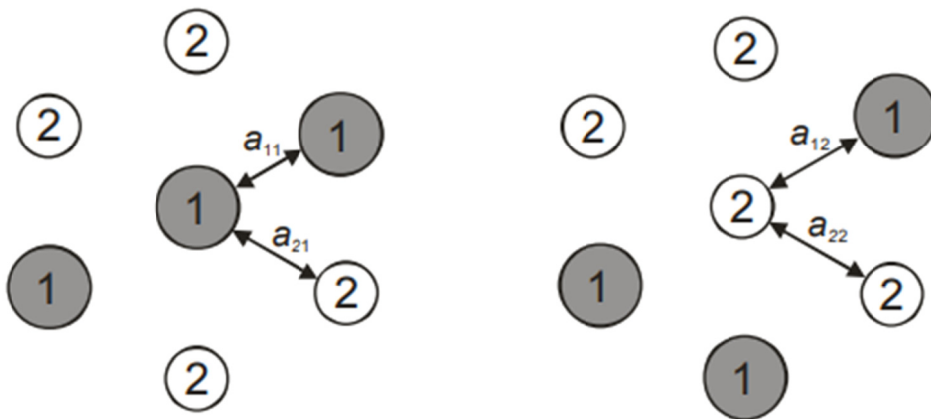
$T_r$  je reducirana temperatura, omjer temperature sustava i kritične temperature komponente, a  $\kappa$  je funkcija Pitzerova koeficijenta acentričnosti:<sup>1</sup>

$$\kappa = 0,37889 + 1,489715\omega - 0,17132\omega^2 + 0,019655\omega^3 \quad (24)$$

$\kappa_1$  je dopunski parametar karakterističan za svaki pojedini fluid, a određuje se iz eksperimentalnih podataka o krivulji isparavanja.<sup>1</sup>

## 2.6 Wilsonov model koeficijenta aktivnosti

Modeli koeficijenta aktivnosti su funkcije ovisnosti koeficijenta aktivnosti i veličina izvedenih iz koeficijenta aktivnosti o sastavu višekomponentnih sustava. Oni mogu biti sasvim empirijske prirode ili se mogu temeljiti na nekakvoj fizikalnoj slici kapljevite smjese. Wilsonov model temelji se na staničnom modelu kapljevite smjese prema kojem se lokalna koncentracija neke komponente razlikuje od one u masi kapljevine, tj. od ukupnoga sastava smjese. Stanični model temelji se na središnjoj čestici neke komponente oko koje se raspodjeljuju čestice drugih komponenata. Ovisno o tome koja je komponenta zastupljena kao središnja čestica postoje dvije vrste stanica. Lokalna koncentracija ovisit će osim o ukupnom sastavu smjese i o potencijalnoj energiji međudjelovanja čestica komponenata, odnosno njenoj minimalnoj vrijednosti, vidi sliku 4.<sup>1</sup>



Slika 4. Shematski prikaz dvije vrste stanica karakterističnih za Wilsonov model.

Ne ulazeći u izvod za izraz koeficijenta aktivnosti komponenata Wilsonova modela, vrijede sljedeće jednadžbe za dvokomponentni sustav, sastava definiranog molarnim udjelima komponenata,  $x_i$ :<sup>1</sup>

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left( \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right), \quad (25)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_1\Lambda_{21} + x_2) - x_1 \left( \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right). \quad (26)$$

Parametri Wilsonova modela su  $\Lambda_{12}$  i  $\Lambda_{21}$  te uključuju geometrijska svojstva (molarne volumene čistih komponenata) i interakcijska svojstva dvokomponentnog sustava (potencijalne energije međudjelovanja), a dani su sljedećim izrazima:<sup>1</sup>

$$\Lambda_{12} = \frac{v_2}{v_1} \exp\left(-\frac{\lambda_{12}}{RT}\right), \quad (27)$$

$$\Lambda_{21} = \frac{v_1}{v_2} \exp\left(-\frac{\lambda_{21}}{RT}\right), \quad (28)$$

gdje su  $\lambda_{12}$  i  $\lambda_{21}$ :<sup>1</sup>

$$\lambda_{12} = a_{21} - a_{11}, \quad (29)$$

$$\lambda_{21} = a_{12} - a_{22}. \quad (30)$$

$v_i$  su molarni volumeni kapljevitih komponenata. Glavna prednost Wilsonova modela jest njegova široka primjenjivost za opis neidealnosti raznolikih sustava, uključujući one sa polarnim komponentama. Model se zato često primjenjuje za opis ravnoteže para-kapljevine, ali ne i za opis ravnoteže kapljevine-kapljevine, što mu je glavni nedostatak, zbog toga što ne može predvidjeti djelomičnu mješljivost komponenata.<sup>1</sup>

## 2.7 Wong-Sandlerova pravila miješanja

Wong-Sandlerova pravila miješanja su termodinamički korektna pravila miješanja koja se danas povremeno koriste u kemijsko-inženjerskoj praksi u modeliranju ravnoteže para-kapljevine. Široko korištene jednadžbe stanja poput SRK i PR bile su ograničene empirijskim parametrom  $k_{ij}$  koji je bio nepoznata funkcija tlaka i temperature. Cilj Wonga i Sandlera bio je dati fizikalni smisao tom parametru povezujući ga sa neidealnošću kapljevitih faza.<sup>1</sup>

Wong-Sandlerova pravila miješanja dana su sljedećim jednadžbama:<sup>1</sup>

$$\frac{(a\alpha)_M}{RT} = Q \frac{D}{1-D}, \quad (31)$$

$$b_M = \frac{Q}{1-D}, \quad (32)$$

$$Q = \sum_i \sum_j x_i x_j \left[ b_{ij} - \frac{(a\alpha)_{ij}}{RT} \right], \quad (33)$$

$$D = \sum_i x_i \frac{(a\alpha)_i}{b_{ii}RT} + \frac{g_y^{\text{ex}}(T, x)}{CRT}, \quad (34)$$

$$b_{ij} - \frac{(a\alpha)_{ij}}{RT} = \sqrt{\left( b_{ii} - \frac{(a\alpha)_{ii}}{RT} \right) \left( b_{jj} - \frac{(a\alpha)_{jj}}{RT} \right)} (1 - k_{ij}). \quad (35)$$

Wong-Sandlerov parametar  $k_{ij}$  pojavljuje se u jednadžbi (35), a povezuje parametre komponenata s ukrštenim parametrima smjese.

### 3. LITERATURNI PODATCI

U ovom dijelu, u tablicama 1 do 7 navedeni su svi eksperimentalni podatci o razmatranome sustavu. Sustav koji se razmatra u ovom radu jest *n*-pentan(1) – metanol(2).

Tablica 1. Ovisnost gustoće kapljevita *n*-pentana o tlaku i temperaturi.

Podaci prema Byunu i suradnicima<sup>2</sup> odnosno Wuu.<sup>3</sup>

$\rho/$ (g cm <sup>-3</sup> )	$p/$ bar	$T/$ °C	$\rho/$ (g cm <sup>-3</sup> )	$p/$ bar	$T/$ °C	$\rho/$ (g cm <sup>-3</sup> )	$p/$ bar	$T/$ °C	$\rho/$ (g cm <sup>-3</sup> )	$p/$ bar	$T/$ °C
0,607	70,7	50	0,575	139,6	100	0,561	208,6	130	0,653	553	52,7
0,613	105,1	50	0,581	174,1	100	0,573	277,5	130	0,664	709	52,7
0,617	139,6	50	0,586	208,6	100	0,583	346,5	130	0,672	841	52,7
0,621	174,1	50	0,596	277,5	100	0,604	518,8	130	0,686	1102	52,7
0,625	208,6	50	0,604	346,5	100	0,621	689,5	130	0,7	1378	52,7
0,632	277,5	50	0,622	518,8	100	0,648	1034,2	130	0,714	1710	52,7
0,639	346,5	50	0,637	689,5	100	0,671	1380,7	130	0,727	2062	52,7
0,654	518,8	50	0,663	1034,2	100	0,69	1725,4	130	0,739	2395	52,7
0,666	689,5	50	0,683	1380,7	100	0,707	2070,1	130	0,75	2755	52,7
0,688	1034,2	50	0,701	1725,4	100	0,722	2414,9	130	0,553	286	149,9
0,707	1380,7	50	0,717	2070,1	100	0,503	70,7	150	0,57	437	149,9
0,723	1725,4	50	0,732	2414,9	100	0,516	105,1	150	0,592	568	149,9
0,737	2070,1	50	0,55	70,7	110	0,526	139,6	150	0,621	855	149,9
0,75	2414,9	50	0,559	105,1	110	0,536	174,1	150	0,645	1128	149,9
0,583	70,7	75	0,567	139,6	110	0,544	208,6	150	0,658	1370	149,9
0,591	105,1	75	0,573	174,1	110	0,558	277,5	150	0,676	1719	149,9
0,597	139,6	75	0,579	208,6	110	0,569	346,5	150	0,692	2094	149,9
0,602	174,1	75	0,589	277,5	110	0,592	518,8	150	0,702	2410	149,9
0,606	208,6	75	0,598	346,5	110	0,61	689,5	150	0,712	2766	149,9
0,615	277,5	75	0,617	518,8	110	0,639	1034,2	150	0,472	285	247,3
0,622	346,5	75	0,632	689,5	110	0,662	1380,7	150	0,507	431	247,3
0,638	518,8	75	0,658	1034,2	110	0,682	1725,4	150	0,526	549	247,3
0,653	689,5	75	0,679	1380,7	110	0,699	2070,1	150	0,562	871	247,3
0,676	1034,2	75	0,698	1725,4	110	0,715	2414,9	150	0,584	1127	247,3
0,695	1380,7	75	0,714	2070,1	110	0,595	18	52,7	0,603	1412	247,3
0,712	1725,4	75	0,728	2414,9	110	0,598	36	52,7	0,622	1747	247,3
0,727	2070,1	75	0,526	70,7	130	0,603	70	52,7	0,639	2096	247,3
0,741	2414,9	75	0,538	105,1	130	0,613	138	52,7	0,652	2411	247,3
0,558	70,7	100	0,546	139,6	130	0,63	289	52,7	0,665	2735	247,3
0,568	105,1	100	0,554	174,1	130	0,643	433	52,7			



Tablica 2. Ovisnost gustoće kapljevita metanola o tlaku i temperaturi.  
Podaci prema Abdulagatovu.<sup>4</sup>

$\rho/$ (g cm <sup>-3</sup> )	$p/$ MPa	$T/$ °C	$\rho/$ (g cm <sup>-3</sup> )	$p/$ MPa	$T/$ °C	$\rho/$ (g cm <sup>-3</sup> )	$p/$ MPa	$T/$ °C
0,78555	0,1	25	0,79161	30	50	0,73178	15	100
0,79077	5	25	0,79572	35	50	0,73798	20	100
0,79551	10	25	0,79964	40	50	0,74378	25	100
0,79999	15	25	0,73716	0,18	75	0,74923	30	100
0,80424	20	25	0,74358	5	75	0,75437	35	100
0,80829	25	25	0,74976	10	75	0,75924	40	100
0,81215	30	25	0,75552	15	75	0,68087	0,76	125
0,81585	35	25	0,76091	20	75	0,68918	5	125
0,81940	40	25	0,76600	25	75	0,69799	10	125
0,76197	0,1	50	0,77081	30	75	0,70596	15	125
0,76760	5	50	0,77538	35	75	0,71325	20	125
0,77297	10	50	0,77974	40	75	0,71999	25	125
0,77802	15	50	0,71054	0,39	100	0,72626	30	125
0,78279	20	50	0,71784	5	100	0,73213	35	125
0,78731	25	50	0,72510	10	100	0,73765	40	125

Tablica 3. Podaci o ravnoteži para-kapljevina u sustavu *n*-pentan(1) – metanol(2) dobiveni simulacijom iz programskoga paketa ChemCAD 6.5.7. pri 101325 Pa.

$x_1$	$y_1$	$T / K$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$g^{EX}/(RT)$
0	0	337,632	15,276	1	1
0,05000	0,62387	315,591	10,030	1,012	1,4629
0,10000	0,72494	309,492	7,147	1,040	1,6507
0,15000	0,76106	306,970	5,458	1,081	1,73755
0,20000	0,77849	305,709	4,377	1,134	1,7826
0,25000	0,78833	305,005	3,635	1,196	1,80575
0,30000	0,79446	304,583	3,099	1,271	1,8194
0,35000	0,79855	304,318	2,695	1,360	1,82725
0,40000	0,80141	304,146	2,381	1,465	1,8314
0,45000	0,80351	304,031	2,131	1,590	1,83345
0,50000	0,80509	303,954	1,927	1,742	1,8345
0,55000	0,80632	303,902	1,758	1,928	1,8345
0,60000	0,80731	303,866	1,615	2,162	1,8338
0,65000	0,80815	303,842	1,494	2,463	1,83315
0,70000	0,80890	303,826	1,389	2,864	1,8315
0,75000	0,80963	303,816	1,298	3,426	1,83
0,80000	0,81046	303,811	1,219	4,265	1,8282
0,85000	0,81165	303,814	1,148	5,649	1,82315
0,90000	0,81406	303,842	1,087	8,354	1,8137
0,95000	0,82261	304,021	1,034	15,797	1,77215
1	1	309,079	1	77,773	1

Tablica 4. Eksperimentalni podatci očitani iz dijagrama vrenja prema Tenu i Missenu<sup>5</sup> za sustav *n*-pentan(1) – metanol(2) pri 126656 Pa i odgovarajući koeficijenti aktivnosti komponenata.

$x_1$	$y_1$	$t/^\circ\text{C}$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$g^{\text{ex}}/(RT)$
0,000	0,000	64,1	-	1	0
0,003	0,049	62,2	7,05666	1,01917	1,03729
0,008	0,165	58,9	9,79567	1,02766	1,0978
0,013	0,250	56,1	9,91405	1,04129	1,15664
0,018	0,320	52,7	10,1463	1,09502	1,25795
0,023	0,402	49,1	11,1393	1,13055	1,36075
0,032	0,447	46,2	9,75033	1,19926	1,47289
0,036	0,473	44,6	9,65089	1,23295	1,536
0,043	0,504	42,1	9,33447	1,30967	1,65473
0,080	0,616	35,9	7,54273	1,41076	1,90132
0,140	0,698	32,1	5,57124	1,42783	2,00791
0,253	0,754	30,6	3,51159	1,44238	1,96589
0,799*	0,799*	30,1*	1,19946	4,49067	1,861
0,974	0,842	30,7	1,01499	26,4841	1,67719
0,984	0,859	31,1	1,01052	37,6495	1,59675
0,987	0,895	32,2	1,00973	32,6793	1,42143
0,991	0,947	33,7	1,00977	22,138	1,19993
0,995	0,976	34,6	1,00472	17,2726	1,08606
1,000	1,000	35,7	1	-	0

\*Azeotropna točka

Tablica 5. Podatci o ravnoteži para-kapljevina pri tlaku 141,3 kPa za sustav *n*-pentan(1) – metanol(2) prema A. M. Blanco.<sup>6</sup>

$T/\text{K}$	$x_2$	$y_2$	$\gamma_1$	$\gamma_2$
316,83	0,005	0,050	35,023	1,021
313,85	0,022	0,139	23,529	1,032
312,64	0,048	0,182	14,746	1,046
312,19	0,086	0,195	8,875	1,089
312,09	0,150	0,206	5,405	1,159
312,08	0,238	0,208	3,450	1,289
312,12	0,333	0,209	2,468	1,470
312,13	0,452	0,210	1,831	1,785
312,14	0,581	0,211	1,427	2,331
312,16	0,649	0,211	1,280	2,778
312,25	0,722	0,213	1,152	3,492
312,64	0,813	0,215	1,014	5,129
313,83	0,848	0,228	0,978	5,987
315,35	0,886	0,248	0,951	7,393
319,10	0,923	0,297	0,927	9,166
322,54	0,946	0,359	0,945	10,800
328,55	0,967	0,48	0,966	12,157
333,45	0,978	0,603	0,988	12,029
337,25	0,986	0,705	0,990	13,082
339,75	0,991	0,784	0,998	13,747
342,05	0,995	0,862	1,004	13,885
344,15	0,998	0,933	1,004	17,358

Tablica 6. Ovisnost ukupnog tlaka sustava o sastavu kapljevite faze za sustav *n*-pentan(1) – metanol(2) pri 303,15 K prema S. Thomas.<sup>7</sup>

$x_1$	$p/\text{kPa}$
0,0000	21,88
0,0257	52,38
0,0565	72,89
0,0960	86,19
0,1365	92,78
0,1769	96,02
0,2273	97,93
0,2779	98,77
0,2780	98,75
0,3374	99,17
0,3977	99,35
0,4572	99,42
0,5183	99,47
0,5778	99,50
0,6388	99,53
0,6999	99,58
0,7483	99,62
0,8018	99,63
0,8487	99,59
0,9022	99,31
0,9427	98,54
0,9694	97,10
0,9865	94,01
1,0000	82,01

Tablica 7. Podatci o ravnoteži para-kapljevina pri tri različite temperature za sustav *n*-pentan(1) – metanol(2) prema Wilsaku.<sup>8</sup>

<i>T</i> = 372,7 K				
<i>x</i> <sub>1</sub>	<i>y</i> <sub>1</sub>	<i>p</i> /kPa	ln <i>y</i> <sub>1</sub>	ln <i>y</i> <sub>2</sub>
0,000	0,000	347,1	-	-
0,012	0,224	450,9	2,749	0,003
0,064	0,458	627,4	2,056	0,011
0,164	0,585	777,0	1,521	0,065
0,290	0,610	821,9	1,034	0,221
0,523	0,635	842,5	0,500	0,579
0,643	0,655	845,6	0,325	0,820
0,776	0,669	840,8	0,152	1,243
0,887	0,710	815,6	0,051	1,777
0,956	0,795	745,0	0,012	2,309
1,000	1,000	587,1	-	-
<i>T</i> = 397,7 K				
<i>x</i> <sub>1</sub>	<i>y</i> <sub>1</sub>	<i>p</i> /kPa	ln <i>y</i> <sub>1</sub>	ln <i>y</i> <sub>2</sub>
0,000	0,000	729,5	-	-
0,045	0,298	1043,9	1,999	0,015
0,140	0,482	1339,6	1,502	0,050
0,218	0,528	1435,1	1,188	0,119
0,335	0,549	1485,1	0,816	0,270
0,497	0,587	1508,9	0,491	0,485
0,670	0,606	1511,7	0,222	0,867
0,809	0,646	1473,1	0,073	1,297
0,932	0,767	1307,9	0,009	1,843
0,975	0,888	1145,9	0,012	2,025
1,000	1,000	993,2	-	-
<i>T</i> = 422,6 K				
<i>x</i> <sub>1</sub>	<i>y</i> <sub>1</sub>	<i>p</i> /kPa	ln <i>y</i> <sub>1</sub>	ln <i>y</i> <sub>2</sub>
0,000	0,000	1374,8	-	-
0,033	0,187	1691,3	1,911	0,002
0,095	0,329	2059,1	1,523	0,046
0,258	0,467	2419,4	0,931	0,169
0,385	0,494	2500,0	0,596	0,339
0,525	0,539	2527,6	0,363	0,530
0,637	0,577	2515,9	0,222	0,725
0,784	0,642	2409,7	0,081	1,072
0,885	0,716	2213,2	0,008	1,431
0,940	0,819	1969,1	0,004	1,574
1,000	1,000	1571,3	-	-

U tablicama 8 i 9 dani su parametri Wagnerove jednadžbe ovisnosti ravnotežnoga tlaka čistih komponenata o temperaturi, odnosno parametri Peng-Robinsonove jednadžbe stanja prema Polingu i suradnicima (2000.). Wagnerova jednadžba glasi:<sup>9</sup>

$$\ln\left(\frac{p_i^*}{p_K}\right) = \left(\frac{T_K}{T}\right) [a\tau + b\tau^{1,5} + c\tau^3 + d\tau^6], \quad (36)$$

$$\tau = 1 - \frac{T}{T_K}. \quad (37)$$

Tablica 8. Parametri Wagnerove jednadžbe koja daje ovisnost ravnotežnog tlaka čistih komponenata o temperaturi.<sup>9</sup>

	<i>n</i> -pentan	metanol
$p_K$ / bar	33,75	80,92
$T_K$ / K	469,8	512,64
<i>a</i>	-7,30698	-8,63571
<i>b</i>	1,75845	1,17982
<i>c</i>	-2,1629	-2,4790
<i>d</i>	-2,9130	-1,0240

Tablica 9. Parametri Peng-Robinsonove jednadžbe stanja.<sup>9</sup>

	<i>n</i> -pentan	metanol
$p_K$ / bar	33,7	80,97
$T_K$ / K	469,7	512,64
$\omega$	0,252	0,565

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

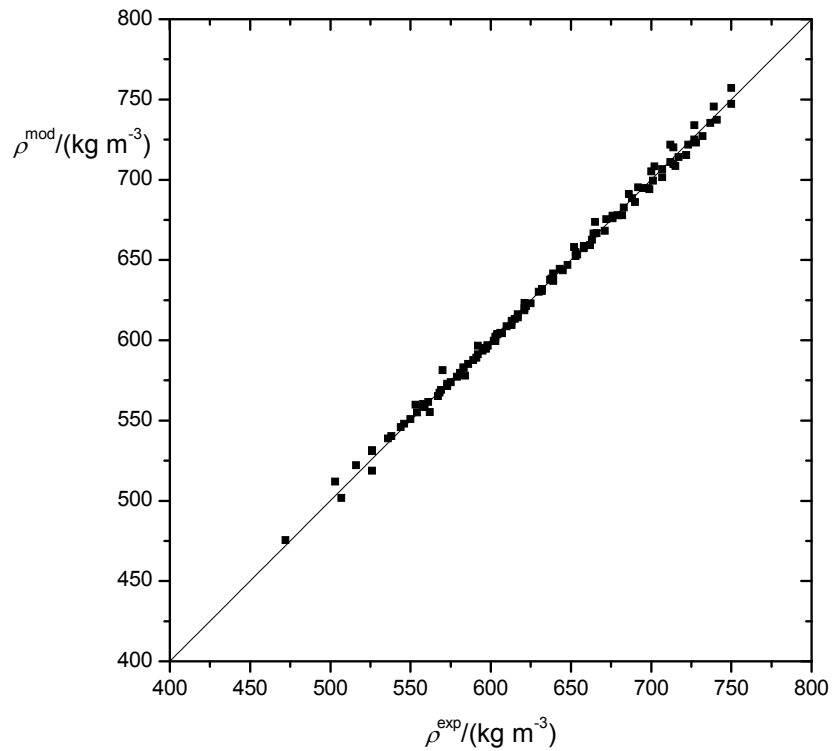
### 4.1 Određivanje parametara Taitove jednadžbe

Parametri Taitove jednadžbe određeni su nelinearnom regresijom literaturnih podataka. Taitova jednadžba je primijenjena jer molarni volumeni komponenata, a time i parametri Wilsonova modela, ovise o temperaturi tako da je potrebno poznavati ovisnost molarnog volumena odnosno gustoće komponenata o temperaturi. Literaturni podatci koji su pritom korišteni navedeni su u tablici 1 i tablici 2. Kao funkcija cilja ( $OF$ ) odabran je zbroj kvadrata odstupanja eksperimentalne,  $\rho^{\text{exp}}$ , i gustoće prema Taitovu modelu,  $\rho^{\text{mod}}$  za sve eksperimentalne točke, jednadžba (37). Cilj je pronaći minimum funkcije cilja, odnosno traže se takve vrijednosti parametara da model što točnije opisuje eksperimentalne podatke. Minimum funkcije cilja pronađen je ugrađenom funkcijom FindMinimum u programskom sustavu Mathematica u kojem je proveden cijeli proračun. U primijenjenoj varijanti dana je po jedna početna pretpostavka po parametru, što znači da funkcija primjenjuje gradijentnu metodu traženja minimuma funkcije (npr. Levenberg-Marquardtovu metodu). Optimalni parametri prikazani su u tablici 10. Slaganje eksperimentalnih i modelnih gustoća prikazano je na slikama 5 i 6, a ovisnost gustoće  $n$ -pentana i metanola o tlaku i temperaturi na slikama 7, odnosno 8.

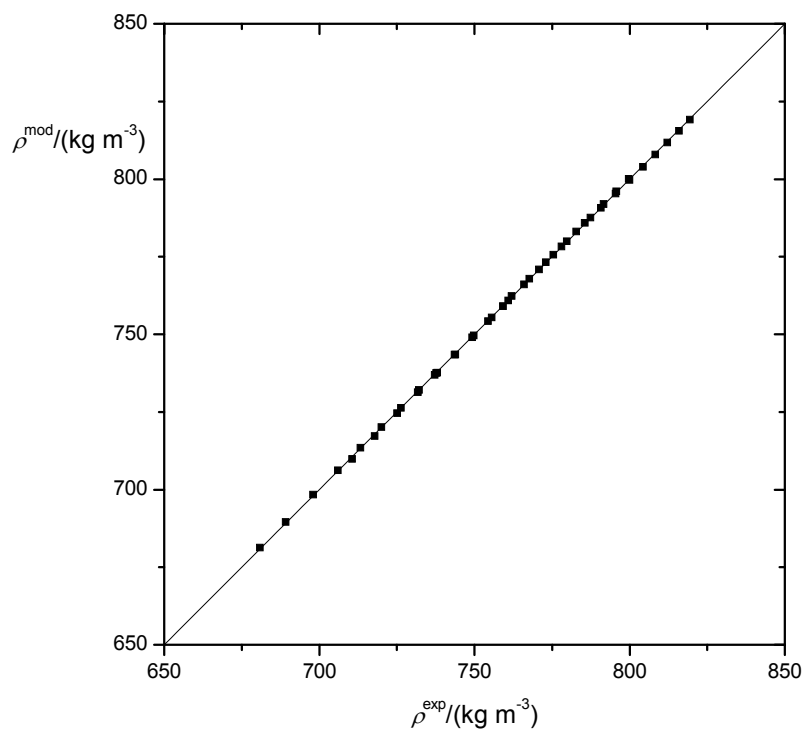
$$OF = \sum_{i=1}^n (\rho_i^{\text{exp}} - \rho_i^{\text{mod}})^2. \quad (38)$$

Tablica 10. Optimalni parametri Taitova modela i minimum funkcije cilja za obje komponente

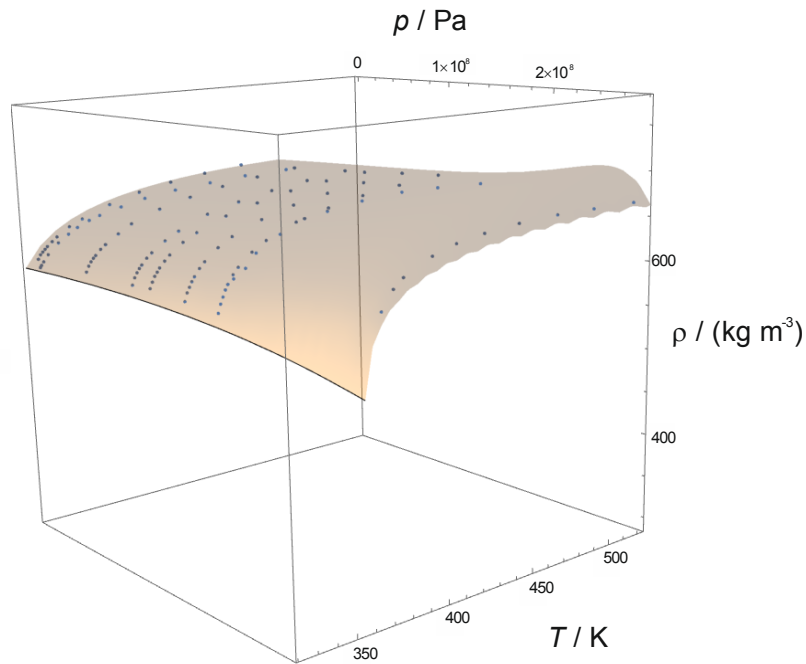
	$n$ -pentan	metanol
$OF$	1514,98	4,20155
$a_0$	692,047	918,402
$a_1$	0,287	0,016572
$a_2$	-0,00184	-0,00155
$b_0$	$2,06 \cdot 10^8$	$3,27 \cdot 10^8$
$b_1$	-778880	-1170820
$b_2$	741,832	1069,34
$C$	0,221521	0,213525



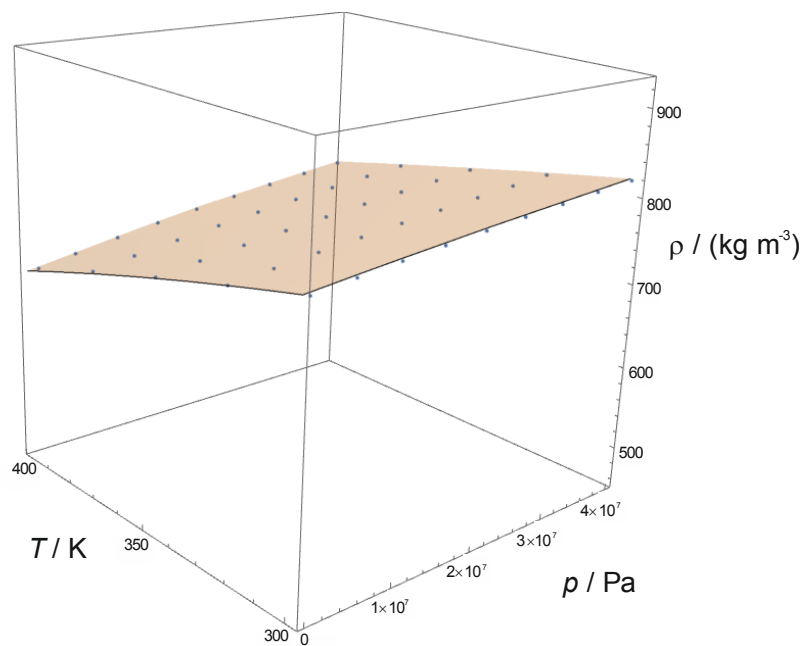
Slika 5. Grafički prikaz odstupanja eksperimentalnih i modelnih gustoća za *n-pentan* u svim eksperimentalnim točkama. Dijagonala (pravac  $y = x$ ) pokazuje rasipanje točaka, tj. odstupanje modela.



Slika 6. Grafički prikaz odstupanja eksperimentalnih i modelnih gustoća za *metanol* u svim eksperimentalnim točkama. Dijagonala (pravac  $y = x$ ) pokazuje rasipanje točaka, tj. odstupanje modela.



Slika 7. Ovisnost gustoće kapljevitog *n*-pentana o tlaku i temperaturi



Slika 8. Ovisnost gustoće kapljevitog *metanola* o tlaku i temperaturi

Rezultati pokazuju da Taitova jednadžba bolje opisuje metanol(2) nego *n*-pentan(1) što je vidljivo iz minimuma funkcije cilja koji je puno manji za metanol. Usporedbom slike 5 i slike 6 vidljivo je manje rasipanje točaka oko dijagonale u slučaju metanola iz čega se ponovno dolazi do istoga zaključka. Slika 7 pokazuje neprikladnost Taitove jednadžbe za *n*-pentan što je vidljivo iz nepravilnog oblika funkcije. Iz grafa se zaključuje da će, pri uvjetima visokog tlaka i niske temperature, Taitova jednadžba dati premale vrijednosti gustoće, odnosno u tom području vidljivo je najveće odstupanje.



Slika 8 pokazuje zadovoljavajuće slaganje Taitove jednačbe s eksperimentalnim podacima za metanol, iako treba imati na umu da je područje temperature manje i da su tlakovi pri kojima je provedeno mjerenje manji u odnosu na *n*-pentan što smanjuje mjernu pogrešku.

## 4.2 Određivanje Stryjek-Verina parametra

Stryek-Verin parametar  $\kappa_1$  određuje se nelinearnom regresijom eksperimentalnih podataka na krivulji isparavanja. Funkcija cilja definirana je sljedećom jednačbom<sup>1</sup> :

$$OF = \sum_{i=1}^{nd} (\ln\varphi_i^V - \ln\varphi_i^L)^2. \quad (39)$$

Odabir funkcije cilja je razumljiv. U stanju ravnoteže para-kapljevina jednokomponentnog sustava mora biti ispunjena jednakost koeficijenata fugacitivnosti komponente u kapljevitoj,  $\varphi^L$ , i parnoj fazi,  $\varphi^V$ . Minimum funkcije cilja određen je pomoću ugrađene funkcije FindMinimum. Koeficijenti fugacitivnosti i kompresibilnosti računati su iz PRSV-jednačbe stanja uz zadanu početnu pretpostavku vrijednosti parametra  $\kappa_1$ <sup>1</sup>:

$$\ln\varphi = \ln\frac{v}{v-b} - \frac{a\alpha}{bRT2\sqrt{2}} \ln\frac{v+b(1+\sqrt{2})}{v+b(1-\sqrt{2})} + z - 1 - \ln(z). \quad (40)$$

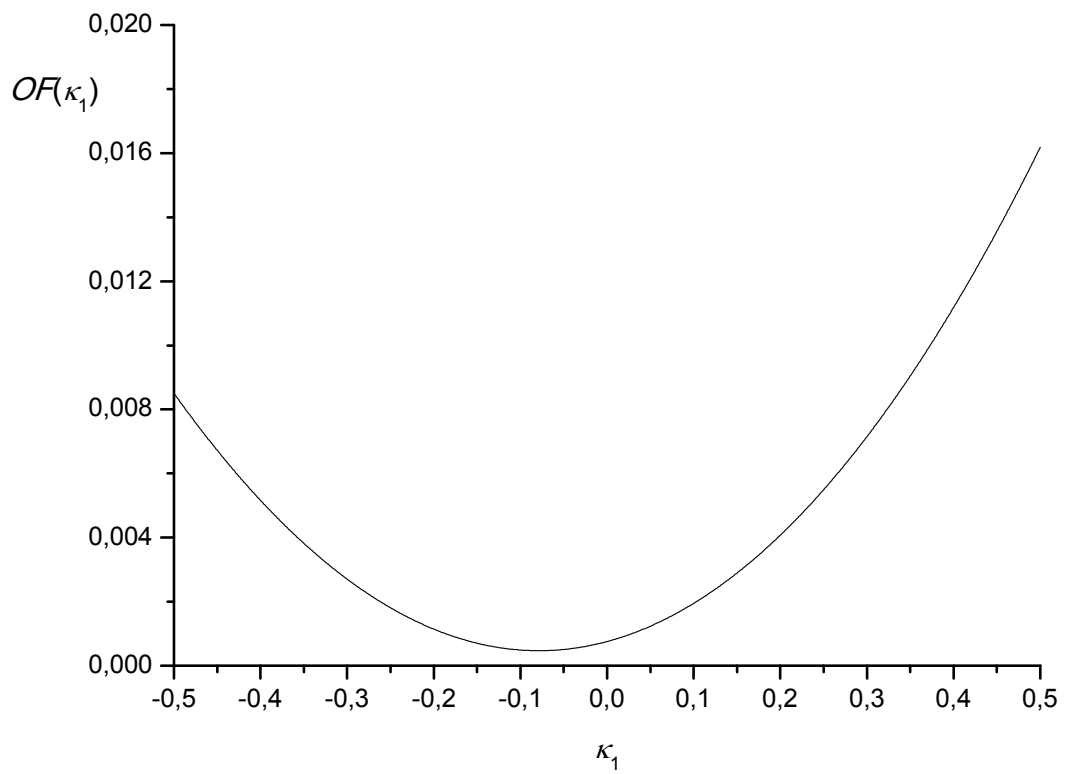
$$v = \frac{zRT}{p}. \quad (41)$$

Iterativnim proračunom nalazi se optimalna vrijednost parametra.

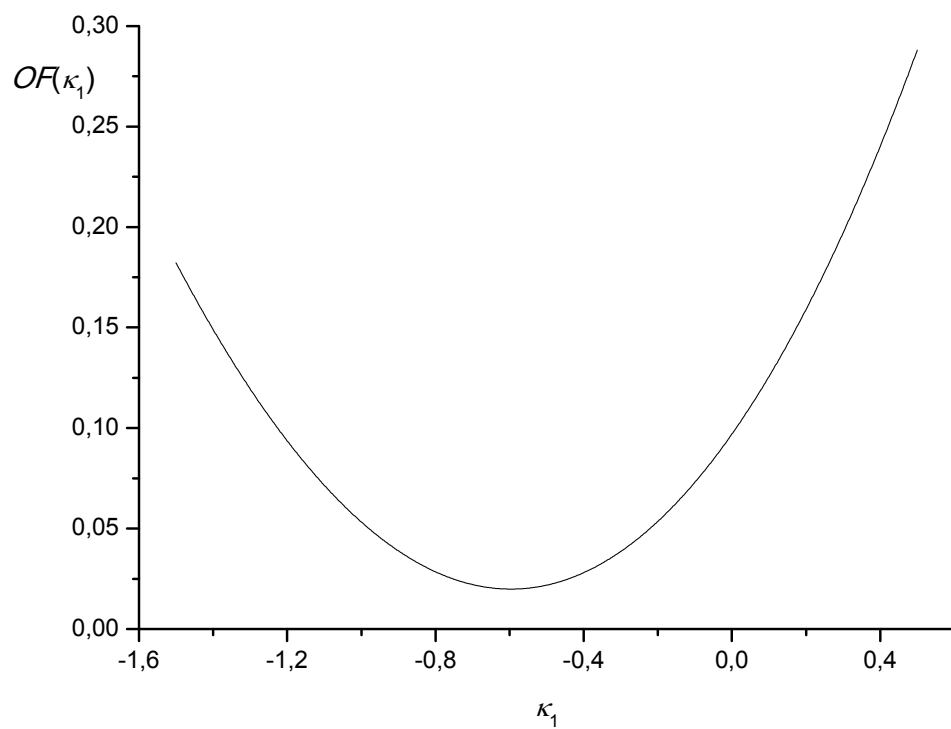
Optimalni parametri prikazani su u Tablici 11, a na slikama 9 i 10 prikazana je ovisnost funkcije cilja o vrijednosti parametra  $\kappa_1$ . Iz vrijednosti minimuma funkcije cilja vidi se da je taj minimum veći za metanol iz čega se zaključuje da PRSV-jednačba lošije opisuje metanol nego *n*-pentan što je i očekivano s obzirom na znatno veću polarnost metanola.

Tablica 11. Optimalni Stryjek-Verini parametri za obje komponente

	<i>n</i> -pentan	metanol
$\kappa_1$	-0,079	-0,596
<i>OF</i>	$4,68439 \times 10^{-4}$	$1,98994 \times 10^{-2}$



Slika 9. Ovisnost funkcije cilja o Stryjek-Verinu parametru  $\kappa_1$  za *n*-pentan



Slika 10. Ovisnost funkcije cilja o parametru  $\kappa_1$  za *metanol*

### 4.3 Određivanje parametara Wilsonova modela

Parametri Wilsonova modela  $\lambda_{12}$  i  $\lambda_{21}$  određeni su nelinearnom regresijom literaturnih podataka.

Parametri su važni za određivanje Wong-Sandlerova parametra sustava. Literaturni podatci korišteni pri ovom proračunu navedeni su u tablici 3. Funkcija cilja definirana je kao<sup>1</sup> :

$$OF = \frac{1}{nd} \sum_{i=1}^{nd} \left[ \left( \frac{g^{\text{ex}}}{RT} \right)_i^{\text{exp}} - \left( \frac{g^{\text{ex}}}{RT} \right)_i^{\text{mod}} \right]^2, \quad (42)$$

gdje je:

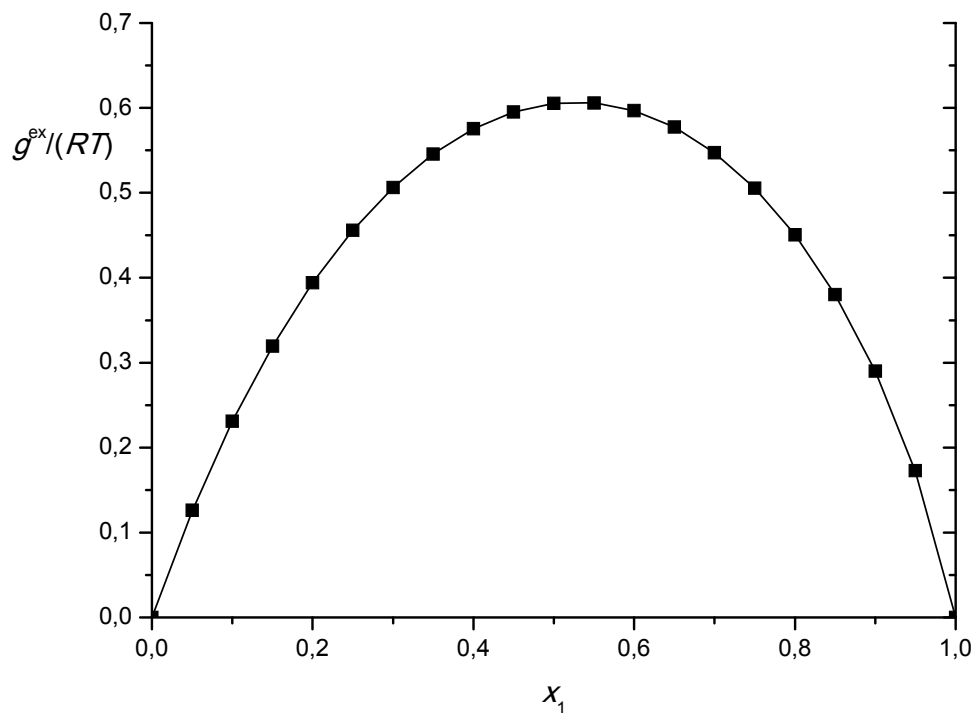
$$\frac{g^{\text{ex}}}{RT} = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2. \quad (43)$$

$g^{\text{ex}}$  je ekscesna Gibbsova energija sustava, a  $\gamma_i$  je koeficijent aktivnosti komponente. exp i mod označavaju vrijednosti određene eksperimentom, odnosno izračunate modelom.

Optimalni parametri prikazani su u Tablici 12, a na slici 11 prikazana je ekscesna Gibbsova energija sustava kao funkcija sastava.

Tablica 12. Optimalni parametri Wilsonova modela i odgovarajući minimum funkcije cilja

$\lambda_{12}$	1877,23 J mol <sup>-1</sup>
$\lambda_{21}$	12208,7 J mol <sup>-1</sup>
OF	9,36527×10 <sup>-8</sup>



Slika 11. Ovisnost reducirane ekscesne Gibbsove energije o sastavu. Wilsonov model prikazan je krivuljom, a točke predstavljaju eksperimentalne podatke.

#### 4.4 Određivanje Wong-Sandlerova parametra

Wong-Sandlerov parametar sustava  $k_{12}$  određuje se, kao i svi prijašnji parametri, nelinearnom regresijom literaturnih podataka. Literaturni podatci navedeni su u tablici 3. Funkcija cilja definirana je kao<sup>1</sup>:

$$OF = \frac{1}{nd} \sum_{i=1}^{nd} \left[ \left( \frac{a^{\text{ex}}}{RT} \right)_i^{\text{PRSV}} - \left( \frac{g^{\text{ex}}}{RT} \right)_i^{\text{Wilson}} \right]^2. \quad (44)$$

Odabir funkcije cilja temelji se na činjenici da je pri niskim tlakovima ekscena Helmholtzova energija,  $a^{\text{ex}}$ , izračunata jednadžbom stanja (PRSV) približno jednaka ekscenoj Gibbsovoj energiji,  $g^{\text{ex}}$ , izračunatoj modelom koeficijenta aktivnosti (Wilson), što je vidljivo iz jednadžbe (45)<sup>1</sup>:

$$g^{\text{ex}} = a^{\text{ex}} + pv^{\text{ex}}. \quad (45)$$

Pritom se želi naći optimalna vrijednost Wong-Sandlerova parametra koja će dati minimalno odstupanje dvaju načina opisivanja neidealnosti kapljevite faze, PRSV-jednadžbe i Wilsonova modela<sup>1</sup>.

Ekscena Helmholtzova energija računa se iz sljedećeg izraza, gdje oznaka EOS označava da se računa iz jednadžbe stanja (engl. *equation of state*)<sup>1</sup>:

$$\left( \frac{a^{\text{ex}}}{RT} \right)^{\text{EOS}} = x_1 \ln \left( \frac{\varphi_1}{\varphi_1^*} \right) + x_2 \ln \left( \frac{\varphi_2}{\varphi_2^*} \right). \quad (46)$$

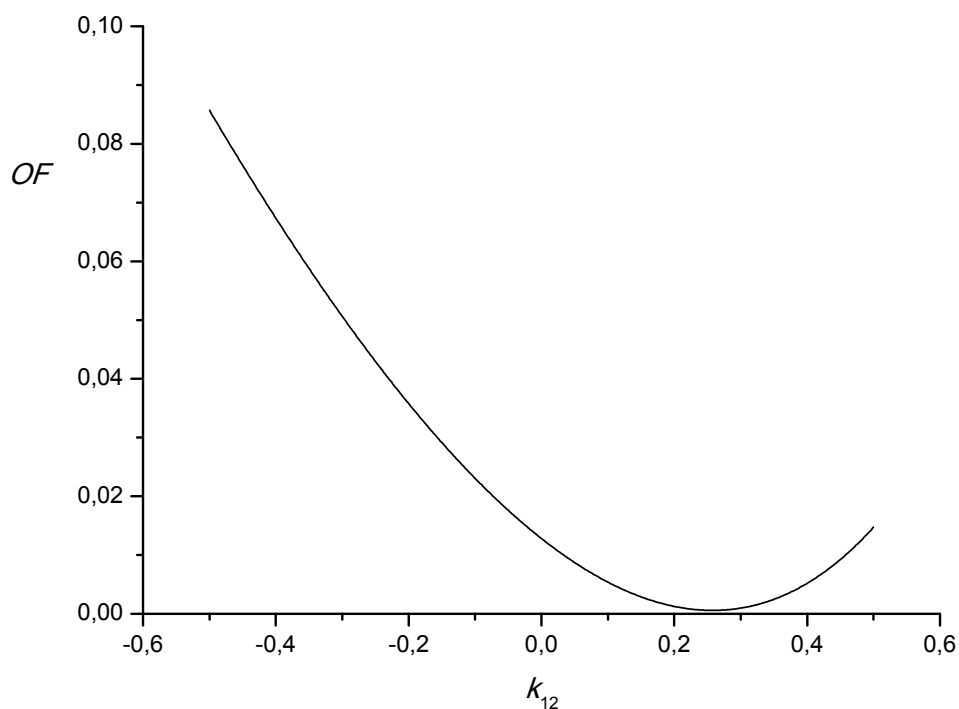
$\varphi$  je parcijalni koeficijent fugacitivnosti komponente u kapljevinu, a  $\varphi^*$  je standardni koeficijent fugacitivnosti komponente. Standardno stanje definirano je kao stanje čiste kapljevite komponente pri temperaturi i tlaku sustava. Koeficijenti fugacitivnosti računaju se iz PRSV-jednadžbe, a ovdje je zbog jednostavnosti dan samo izraz za standardni koeficijent fugacitivnosti<sup>1</sup>.

$$\ln \varphi^* = z^L - 1 - \ln(z^L - B) - \frac{A}{B2\sqrt{2}} \ln \left[ \frac{z^L + B(1 + \sqrt{2})}{z^L + B(1 - \sqrt{2})} \right]. \quad (47)$$

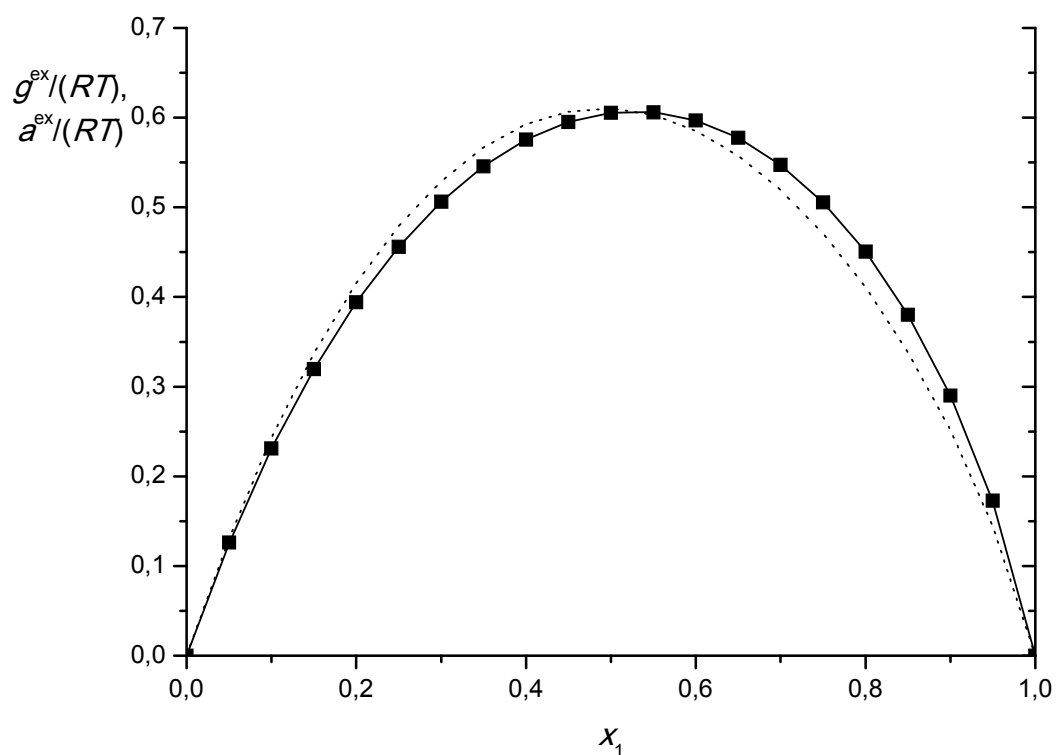
Optimalni parametar prikazan je u Tablici 13, a na slici 12 prikazana je ovisnost iznosa funkcije cilja o vrijednosti parametra  $k_{12}$ . Na slici 13 uspoređene su ekscena Gibbsova i Helmholtzova energija.

Tablica 13. Optimalna vrijednost Wong-Sandlerova parametra i minimum funkcije cilja

$k_{ij}$	0,258
$OF$	$5,80757 \times 10^{-4}$



Slika 12. Ovisnost funkcije cilja o Wong-Sandlerovu parametru  $k_{ij}$

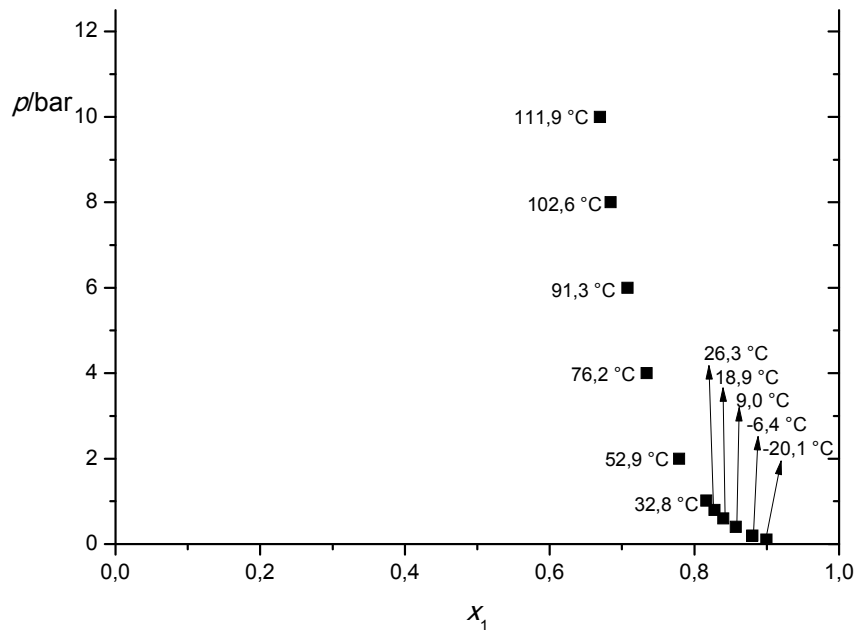


Slika 13. Ovisnost modelne i eksperimentalne reducirane ekscerne Gibbsove energije te reducirane ekscerne Helmholtzove energije o sastavu kapljevite faze. Točke predstavljaju eksperimentalne podatke, puna linija Wilsonov model, a iscrtkana linija ekscernu Helmholtzovu energiju računatu PRSV-jednadžbom stanja.

## 4.5 Pomicanje azeotropne točke s promjenom tlaka i temperature

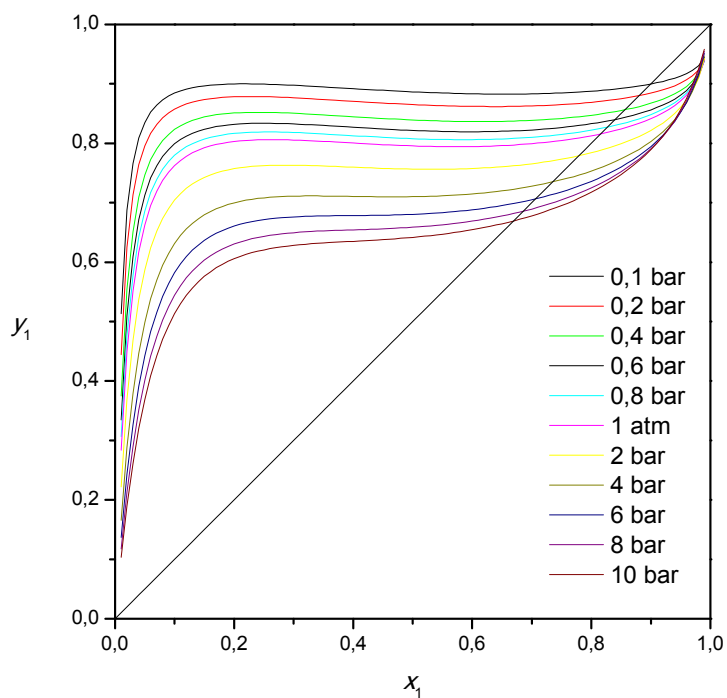
Nakon određivanja parametara  $\kappa_1$  i  $k_{12}$  te parametara Wilsonova modela može se primijeniti PRSV-jednadžba stanja uz Wong-Sandlerova pravila miješanja za izračunavanje izobarnih i izotermnih faznih dijagrama preko proračuna vrelišta za zadani sastav kapljevine, odnosno tlak i temperaturu. Time se može i vidjeti kako se pomiče azeotropna točka s promjenom tlaka odnosno temperature.

Pomak azeotropna prikazan je na slici 14.

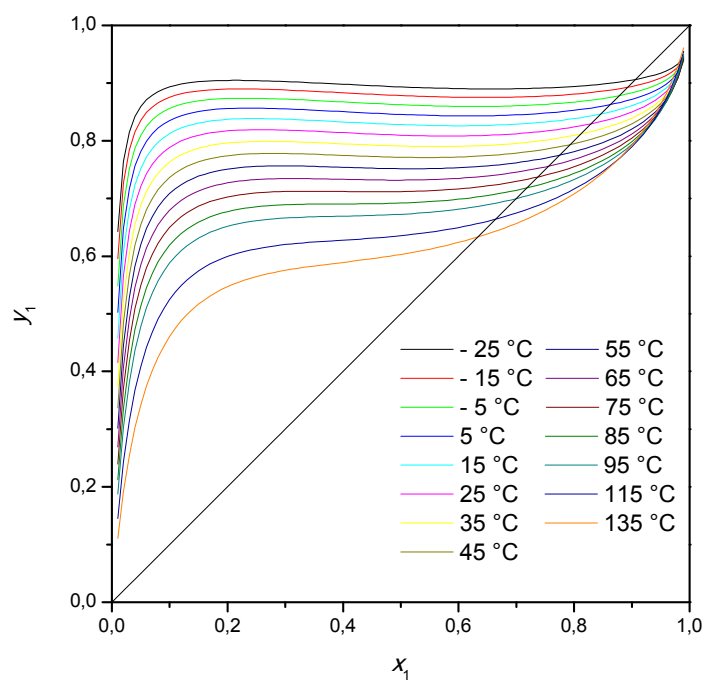


Slika 14. Ovisnost azeotropnog sastava i temperature o tlaku

Na slikama 15 i 16 prikazani su ravnotežni dijagrami pri stalnom tlaku, odnosno stalnoj temperaturi.



Slika 15. Ravnotežni dijagrami pri stalnom tlaku.



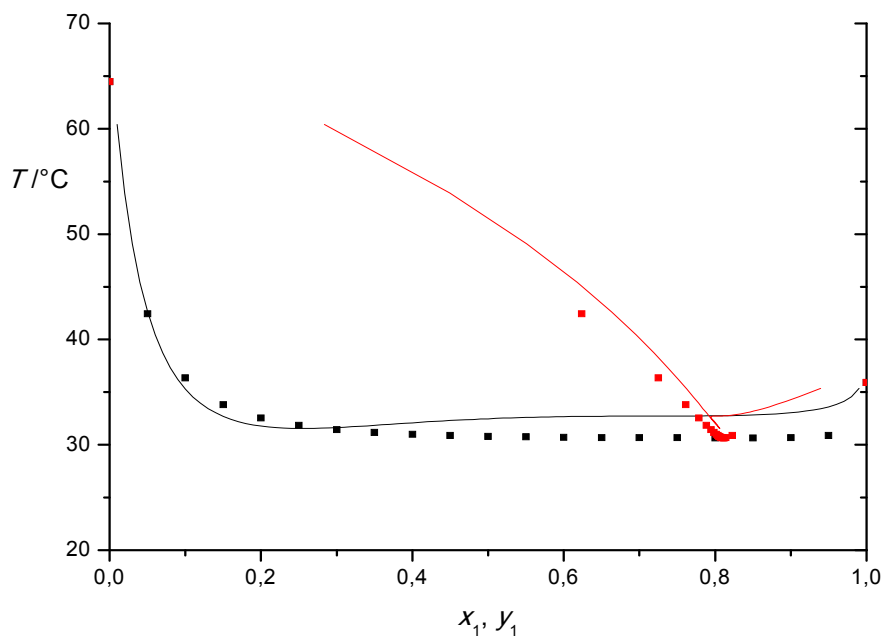
Slika 16. Ravnotežni dijagrami pri stalnoj temperaturi.

Rezultati pokazuju da se azeotropna točka sniženjem tlaka, pa tako i temperature, pomiče udesno, prema bližem rubu tj. prema čistom *n*-pentanu(1), u odnosu na azeotropni sastav pri atmosferskom tlaku. Ta činjenica upućuje na to da će pri dovoljno niskom tlaku biti moguće potpuno ukloniti azeotropnu točku i komponente razdvojiti jednostavnom destilacijom. Problem takvog pristupa jest u

tome da se sniženjem tlaka smanjuje mješljivost komponenata u kapljevini. Sustav *n*-pentan(1) – metanol(2) je pri atmosferskom tlaku u potpunosti mješljiv. Međutim, iz „platoa“ u ravnotežnom dijagramu vidljivo je da je sustav vrlo blizu djelomične mješljivosti te da bi zbog toga daljnjim sniženjem tlaka moglo doći do djelomične mješljivosti komponenata što bi dovelo do stvaranja heterogenog azeotropa i zbog toga bi jednostavna destilacija bila onemogućena. Slike 15 i 16 pokazuju da pri niskim tlakovima i temperaturama postoji područje u kojem s porastom udjela lakše hlapive komponente u kapljevitaj fazi dolazi do blagog pada njenog udjela u parnoj fazi, što je fizički nemoguće. To znači da je sustav došao u područje djelomične mješljivosti čime je proračunom potvrđeno da metoda razdvajanja azeotropa promjenom tlaka nije prikladna za separaciju ovog sustava. Takvo ponašanje sustava očekivano je, s obzirom na različitu kemijsku prirodu i polarnost komponenata.

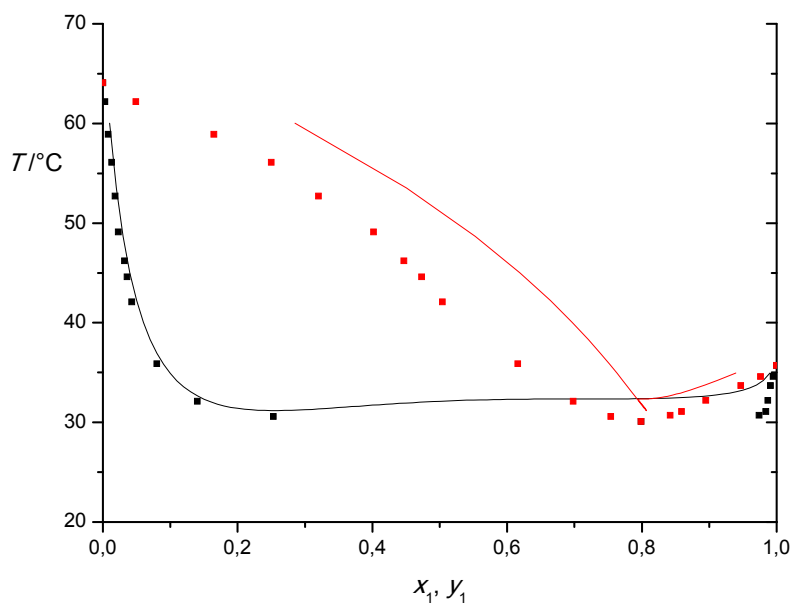
#### 4.6 Usporedba eksperimentalnih i računskih faznih dijagrama

Kako je već rečeno, primjenom PRSV-jednadžbe stanja uz Wong-Sandlerova pravila miješanja mogu se izračunati izobarni i izotermni fazni dijagrami preko proračuna vrelišta za zadani sastav kapljevine, odnosno tlak i temperaturu. Proračun je napravljen je u programskom sustavu Mathematica, a odgovarajući kod nalazi se u priložima. Na slikama 17 – 19 izračunati izobarni fazni dijagrami uspoređeni su s literaturnim eksperimentalnim (ili simuliranim) podacima.

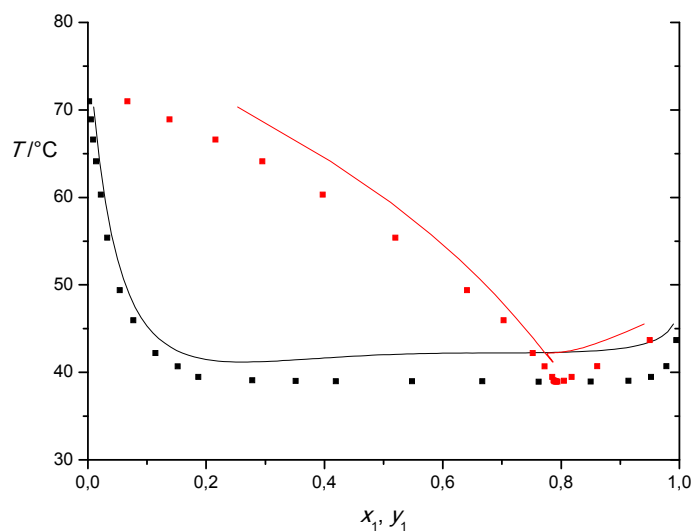


Slika 17. Usporedba faznog dijagrama dobivenog simulacijom iz programskog paketa ChemCAD 6.5.7. i računskog dijagrama pri tlaku 101325 Pa. Točke predstavljaju simulirane podatke, a linijama je predstavljen računski fazni dijagram.





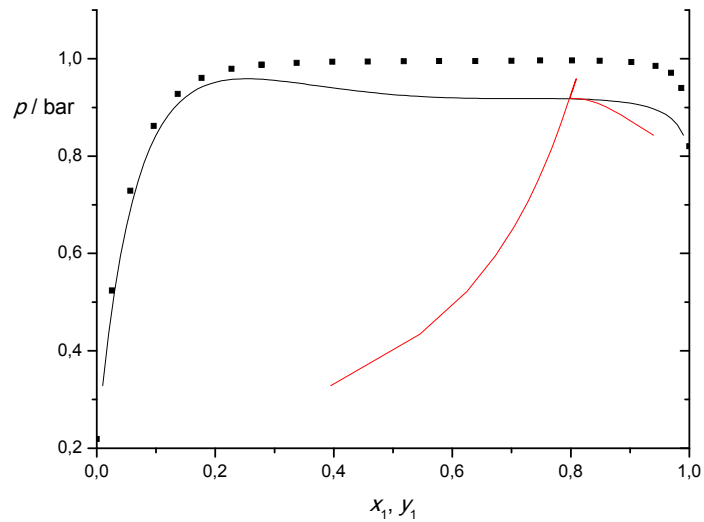
Slika 18. Usporedba eksperimentalnog faznog dijagrama prema Tenu i Missenu pri 750 mmHg te računskog faznog dijagrama. Točke predstavljaju eksperiment, a linije proračun.



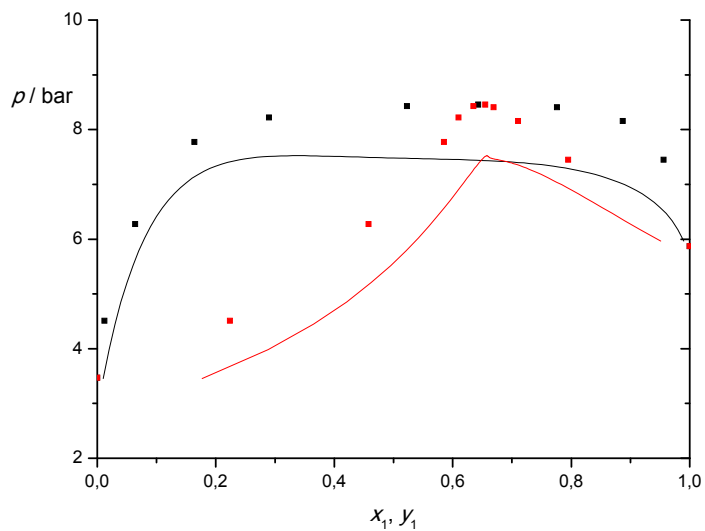
Slika 19. Usporedba eksperimentalnog faznog dijagrama prema Blancu i suradnicima pri tlaku 141,3 kPa. Točke predstavljaju eksperiment, a linije proračun.

Najbolje slaganje eksperimenta i proračuna glede temperature azeotropne točke pokazuje fazni dijagram pri 750 mmHg što je i najniži tlak pri kojem su računati fazni dijagrami, pa je najbolje slaganje i očekivano s obzirom na to da se para vlada idealnije pri nižim tlakovima. Međutim taj dijagram pokazuje veće odstupanje krivulje rosišta u usporedbi sa dijagramom pri 101325 Pa. Najveća su odstupanja dobivena pri najvišem tlaku od 141,3 kPa.

Na slikama 20 i 21 izračunati izotermni fazni dijagrami uspoređeni su s literaturnim eksperimentalnim podacima.



Slika 20. Usporedba eksperimentalnog faznog dijagrama prema Thomasu i suradnicima pri temperaturi 303,15 K i računskog dijagrama.



Slika 21. Usporedba eksperimentalnog faznog dijagrama prema Wilsaku i računskog dijagrama pri temperaturi 372,7 K.

Iz usporedbe faznih dijagrama vidi se da je veće odstupanje dobiveno pri višoj temperaturi što ne iznenađuje s obzirom na to da su pri višim temperaturama viši i tlakovi pri kojima se promatra ravnoteža para-kapljevina, pa će u skladu s time odstupanje pare od idealnog plina biti veće.

## 5. ZAKLJUČAK

Ovaj rad bavi se separacijom azeotropne smjese *n*-pentan(1) – metanol(2) metodom promjene tlaka. Iz eksperimentalnih podataka pronađenih u literaturi omogućen je proračun Stryek-Verinih parametara komponenata i Wong-Sandlerova parametra sustava. Ponašanje sustava pri različitim tlakovima predviđeno je korištenjem PRSV-jednadžbe uz Wong-Sandlerova pravila miješanja. Proračuni pokazuju da pri sniženim tlakovima sustav nije moguće razdvojiti jednostavnom zeotropnom destilacijom jer će u kapljevitaj fazi doći do djelomične mješljivosti čemu je razlog različita kemijska priroda i polarnost komponenata.

## 6. POPIS SIMBOLA

$a$	interakcijski parametar PR-jednadžbe stanja, Pa m <sup>6</sup> mol <sup>-2</sup>
$a$	parametar Wagnerove jednadžbe
$a_0, a_1, a_2$	parametri Taitove jednadžbe
$a_{11}, a_{12}, a_{22}$	potencijalne energije međudjelovanja Wilsonova modela, J mol <sup>-1</sup>
$a^{\text{ex}}$	eksces Helmholtzova energija, J mol <sup>-1</sup>
$a_{\text{EOS}}^{\text{ex}}$	ekscesna Helmholtzova energija izračunata jednadžbom stanja, J mol <sup>-1</sup>
$(a\alpha)_{ii}, (a\alpha)_{jj}$	parametri Peng-Robinsonove jednadžbe za čiste komponente, Pa m <sup>6</sup> mol <sup>-2</sup>
$(a\alpha)_{ij}$	ukršteni parametar smjese Peng-Robinsonove jednadžbe, Pa m <sup>6</sup> mol <sup>-2</sup>
$(a\alpha)_M$	parametar Peng-Robinsonove jednadžbe za smjesu, Pa m <sup>6</sup> mol <sup>-2</sup>
$A$	pomoćna varijabla Peng-Robinsonove jednadžbe stanja
$b$	parametar veličine čestica Peng-Robinsonove jednadžbe stanja, m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>
$b$	parametar Wagnerove jednadžbe
$b_0, b_1, b_2$	parametri Taitove jednadžbe
$b_{ii}, b_{jj}$	parametri Peng-Robinsonove jednadžbe stanja za čiste komponente, m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>
$b_{ij}$	ukršteni parametar Peng-Robinsonove jednadžbe stanja, m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>
$b_M$	parametar Peng-Robinsonove jednadžbe stanja za smjesu, m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>
$B$	pomoćna varijabla Peng-Robinsonove jednadžbe stanja
$B$	parametar Taitove jednadžbe, bar
$c$	parametar Wagnerove jednadžbe
$C$	parametar Wong-Sandlerovih pravila miješanja ovisan o jednadžbi stanja
$C$	parametar Taitove jednadžbe
$d$	parametar Wagnerove jednadžbe
$D$	pomoćna varijabla Wong-Sandlerovih pravila miješanja
$f_i$	fugacitivnost komponente $i$ , bar
$f_i^{\text{L}}$	fugacitivnost komponente $i$ u kapljevitost fazi, bar

$f_i^{L_0}$	standardna fugacitivnost kapljevite komponente $i$ , bar
$f_i^V$	fugacitivnost komponente $i$ u parnoj fazi, bar
$g^{\text{ex}}$	ekscena Gibbsova energija, $\text{J mol}^{-1}$
$g_{\text{exp}}^{\text{ex}}$	ekscena Gibbsova energija računata iz eksperimenta, $\text{J mol}^{-1}$
$g_{\gamma}^{\text{ex}}$	ekscena Gibbsova energija računata modelom, $\text{J mol}^{-1}$
$G$	Gibbsova energija sustava, J
$k_{ij}$	Wong-Sandlerov parametar sustava
$OF$	funkcija cilja
$p$	ukupni tlak sustava, bar
$p_i$	parcijalni tlak komponente $i$ u smjesi, bar
$p_i^*$	ravnotežni tlak čiste komponente $i$ , bar
$p_K$	kritični tlak, bar
$PF$	Poyntingov faktor
$Q$	pomoćna varijabla Wong-Sandlerovih pravila miješanja
$R$	opća plinska konstanta, $\text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$
$T$	apsolutna temperatura, K
$T_K$	kritična temperatura, K
$T_r$	reducirana temperatura
$v$	molarni volumen, $\text{m}^3\text{mol}^{-1}$
$v^{\text{ex}}$	eksceni volumen, $\text{m}^3\text{mol}^{-1}$
$v_i$	molarni volumen čiste komponente $i$
$x_i$	molarni udio komponente $i$ u kapljevitoj fazi
$y_i$	molarni udio komponente $i$ u parnoj fazi
$z$	koeficijent kompresibilnosti
$z^L$	koeficijent kompresibilnosti čiste komponente u kapljevini
$\alpha$	varijabla Peng-Robinsonove jednadžbe stanja
$\gamma_i$	koeficijent aktivnosti komponente $i$

$\kappa$	parametar Peng-Robinsonove enadžbe stanja
$\kappa_1$	dodatni parametar Peng-Robinson-Stryjek-Verine enadžbe stanja
$\lambda_{12}, \lambda_{21}$	parametri Wilsonova modela, J mol <sup>-1</sup>
$\Lambda_{12}, \Lambda_{21}$	temperaturno ovisni parametri Wilsonova modela
$\mu_i$	kemijski potencijal komponente $i$ , J mol <sup>-1</sup>
$\mu_i^L$	kemijski potencijal komponente $i$ u kapljevitj fazi, J mol <sup>-1</sup>
$\mu_i^V$	kemijski potencijal komponente $i$ u parnoj fazi, J mol <sup>-1</sup>
$\rho$	gustoća kapljevine, kg m <sup>-3</sup>
$\rho_0$	referentna gustoća kapljevine, kg m <sup>-3</sup>
$\tau$	pomoćna varijabla Wagnerove enadžbe
$\varphi_i^*$	standardni koeficijent fugacitivnosti komponente $i$
$\varphi_i^*$	ravnotežni koeficijent fugacitivnosti čiste komponente $i$
$\varphi_i^L$	koeficijent fugacitivnosti komponente $i$ u kapljevitj fazi
$\varphi_i^V$	koeficijent fugacitivnosti komponente $i$ u parnoj fazi
$\omega$	Pitzerov koeficijent acentričnosti

## 7. POPIS LITERATURE

- [1] M. Rogošić, Kemijsko-Inženjerska termodinamika, Nastavni tekstovi, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2013.
- [2] H. S. Byun, T. P. DiNoia, M. A. McHugh, High-pressure densities of ethane, pentane, pentane-d<sub>12</sub>, 25.5 wt % ethane in pentane-d<sub>12</sub>, 2.4 wt % deuterated poly(ethylene-co-butene) (PEB) in ethane, 5.3 wt % hydrogenated PEB in pentane, 5.1 wt % hydrogenated PEB in pentane-d<sub>12</sub>, and 4.9 wt % hydrogenated PEB in pentane-d<sub>12</sub> + 23.1 wt % ethane, J. Chem. Eng. Data 45 (2000) 810-814.
- [3] Y. Wu, High-Pressure and High-Temperature Density Measurements of *n*-Pentane, *n*-Octane, 2,2,4-Trimethylpentane, Cyclooctane, *n*-Decane and Toluene, magistarski (diplomski) rad, Virginia Commonwealth University, Richmond, Virginia, SAD, 2010.
- [4] I. M. Abdulgatov, A. Tekin, J. Safarov, A. Shahverdiyev, E. Hassel, High-pressure densities and derived volumetric properties (excess, apparent and partial molar volumes) of binary mixtures of methanol + [BMIM][PF<sub>6</sub>], J. Solution Chem. 37 (2008) 801-833.
- [5] F. G. Tenn, R. W. Missen, A study of the condensation of binary vapors of miscible liquids, Part 1: The equilibrium relations, Can. J. Chem. Eng. 41 (1963) 12-14.
- [6] A. M. Blanco, J. Ortega, Experimental study of miscibility, density and iso baric vapor-liquid equilibrium for mixtures of methanol in hydrocarbons (C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>), Fluid Phase Equilibr. 122 (1996) 207-222.
- [7] S. Thomas, V.R. Bhethanabotia, Scott W. Campbell, Total pressure measurements for *n*-pentane – methanol – 2-butanol at 303.15 K, J. Chem. Eng. Data 36 (1991) 374-378.
- [8] R. A. Wilsak, S. W. Campbell, G. Thodos, Vapor-liquid equilibrium measurements for the *n*-pentane – methanol system at 372.7, 397.7 and 422.6 K, Fluid Phase Equilibr. 33 (1987) 157-171.
- [9] B. E. Poling, J. M. Prausnitz, J. P. O'Connell, The Properties of Gases and Liquids, 5<sup>th</sup> ed., McGraw-Hill, Washington DC, SAD, 2001.

## 8. PRILOZI

### 8.1 Proračun parametara Taitove jednadžbe

```
(*Taitova jednadzba*)

ClearAll["Global`*"];

podaci = {{785.55/1000, 0.1, 25}, {790.77/1000, 5, 25}, {795.51/1000, 10, 25}, {799.99/1000, 15, 25}, {804.24/1000, 20, 25}, {808.29/1000, 25, 25},
{812.15/1000, 30, 25}, {815.85/1000, 35, 25}, {819.40/1000, 40, 25}, {761.97/1000, 0.1, 50}, {767.60/1000, 5, 50}, {772.97/1000, 10, 50}, {778.02/1000, 15, 50},
{782.79/1000, 20, 50}, {787.31/1000, 25, 50}, {791.61/1000, 30, 50}, {795.72/1000, 35, 50}, {799.64/1000, 40, 50}, {737.16/1000, 0.18, 75}, {743.58/1000, 5, 75},
{749.76/1000, 10, 75}, {755.52/1000, 15, 75}, {760.91/1000, 20, 75}, {766.00/1000, 25, 75}, {770.81/1000, 30, 75}, {775.38/1000, 35, 75}, {779.74/1000, 40, 75},
{710.54/1000, 0.39, 100}, {717.84/1000, 5, 100}, {725.10/1000, 10, 100}, {731.78/1000, 15, 100}, {737.98/1000, 20, 100}, {743.78/1000, 25, 100},
{749.23/1000, 30, 100}, {754.37/1000, 35, 100}, {759.24/1000, 40, 100}, {680.87/1000, 0.76, 125}, {689.18/1000, 5, 125}, {697.99/1000, 10, 125},
{705.96/1000, 15, 125}, {713.25/1000, 20, 125}, {719.99/1000, 25, 125}, {726.26/1000, 30, 125}, {732.13/1000, 35, 125}, {737.65/1000, 40, 125}};

ρ = Transpose[podaci][[1]] * 1000;
p = Transpose[podaci][[2]] * 10 * 100 000;
T = Transpose[podaci][[3]] + 273.15;

M = 32.04 / 1000;
v = M / ρ;

p0 = 100 000;
ρ0 = a0 + a1 T + a2 T2;
B = b0 + b1 T + b2 T2;

ρfun = 
$$\frac{\rho_0}{\left(1 - CC + \text{Log}10\left[\frac{p+B}{p_0+B}\right]\right)}$$
;
OF = 
$$\sum_{i=1}^{\text{Length}[\rho]} (\rho[[i]] - \rho\text{fun}[[i]])^2$$
;

rjes = FindMinimum[OF, {{a0, 100}, {a1, 1}, {a2, 0.01}, {b0, 100 000}, {b1, 1000}, {b2, 1}, {CC, 0.2}}];
Print[rjes];
a0 = rjes[[2, 1, 2]];
a1 = rjes[[2, 2, 2]];
a2 = rjes[[2, 3, 2]];
b0 = rjes[[2, 4, 2]];
b1 = rjes[[2, 5, 2]];
b2 = rjes[[2, 6, 2]];
CC = rjes[[2, 7, 2]];

ρcalc = ρfun;
ρerr = 
$$\frac{\rho\text{calc} - \rho}{\rho} * 100$$
;
result = Transpose[{ρ, ρcalc, ρerr}];
Print[result]

slikapodaci = Transpose[{p, T, ρ}];
slika00 = ListPointPlot3D[slikapodaci, BoxRatios -> {1, 1, 1}];
Clear[p];
Clear[T];
ρ0 = a0 + a1 T + a2 T2;
B = b0 + b1 T + b2 T2;

funkcija = 
$$\frac{\rho_0}{\left(1 - CC + \text{Log}10\left[\frac{p+B}{p_0+B}\right]\right)}$$
;

slika21 = Plot3D[funkcija, {p, 0, 300 000 000}, {T, 300, 550}, BoxRatios -> {1, 1, 1}, Mesh -> False, PlotStyle -> {Opacity[0.3]}];
Show[slika00, slika21]

p = 101 325;
T = 298.15;
Print["gustoća je ", funkcija, " kg m-3"];
Print["molarni volumen je ", M/funkcija, " m3mol-1"];

```



## 8.2 Proračun Stryjek-Verinih parametara

```

(*Sustav n-pentan (1)*)
(*Procjena Stryjek Vera parametara*)

ClearAll["Global`*"];

(*konstanta WS-FR modela*)
CC = -0.623;
(*opca plinska konstanta*)
R = 8.314;

(*Wagnerove konstante*)
Tc = 469.8;
a = -7.30698;
b = 1.75845;
c = -2.1629;
d = -2.9130;
pc = 33.75;
τ = 1 - T/Tc;

(*definiranje tocaka u zeljenom temperaturnom rasponu*)
T = Table[i, {i, 0, 190, 10}] + 273.15;
(*brojnost tocaka*)
nd = Length[T];

(*tlakovi para*)
psat = Exp[Log[pc] + (Tc/T) (a τ + b τ1.5 + c τ2.5 + d τ5)];

(*nove vrijednosti kritičnog tlaka i temperature za novu korelaciju*)
Tc = 469.7;
pc = 33.7;

(*Pitzerov koeficijent acentričnosti*)
ω = 0.252;

(*definiranje funkcije cilja*)
Offunkcija := (
  (*definiranje matrica logaritama koeficijenta fugacitivnosti*)
  lnφL = {};
  lnφV = {};
  Do[
    (*izracunavanje reducirane temperature*)
    Tred =  $\frac{T_{[i]}}{Tc}$ ;
    (*izracunavanje parametara PR-SV jednadzbe*)
    κ = 0.378893 + 1.4897153 ω + 0.17131848 ω2 + 0.0196554 ω3 + κ1 (1 + Tred0.5) (0.7 - Tred);
    α = (1 + κ (1 - Tred0.5))2;
    a =  $\frac{0.45724 R^2 Tc^2}{pc * 100\ 000}$ ;
    b =  $\frac{0.077796 R Tc}{pc * 100\ 000}$ ;
    A =  $\frac{a \alpha psat_{[i]} * 100\ 000}{R^2 (T_{[i]})^2}$ ;
    B =  $\frac{b psat_{[i]} * 100\ 000}{R T_{[i]}}$ ;
  ], {i, 1, nd}
);

```

```

(*definiranje i rjesavanje polinoma treceg stupnja po koeficijentu kompresibilnosti*)
zfun = z^3 - (1 - B) z^2 + (A - 3 B^2 - 2 B) z - (A B - B^2 - B^3);
rjesenje = NSolve[zfun == 0, z];
(*izbor minimalnog realnog rjesenja kao koeficijenta kompresibilnosti kapljevine*)
zL = Min[Select[{rjesenje[[1, 1, 2]], rjesenje[[2, 1, 2]], rjesenje[[3, 1, 2]]}, #1 ∈ Reals &]];
(*izbor maksimalnog realnog rjesenja kao koeficijenta kompresibilnosti pare*)
zV = Max[Select[{rjesenje[[1, 1, 2]], rjesenje[[2, 1, 2]], rjesenje[[3, 1, 2]]}, #1 ∈ Reals &]];
(*punjenje matrica logaritama koeficijenta fugacitivnosti*)
AppendTo[lnφL, zL - 1 - Log[zL - B] -  $\frac{A}{2\sqrt{2} B} \text{Log}\left[\frac{zL + 2.414 B}{zL - 0.414 B}\right]$ ];
AppendTo[lnφV, zV - 1 - Log[zV - B] -  $\frac{A}{2\sqrt{2} B} \text{Log}\left[\frac{zV + 2.414 B}{zV - 0.414 B}\right]$ ];
, {i, 1, nd}];
(*izracunavanje funkcije cilja*)
OF =  $\frac{1}{nd} \sum_{i=1}^{nd} (\ln\phi_{L[i]} - \ln\phi_{V[i]})^2$ 
);

(*graficki prikaz ovisnosti funkcije cilja o parametru κ1*)
OFlist = {};
κ1start = -0.5;
Do[
  κ1 = κ1start + i * 0.001;
  OFfunkcija;
  AppendTo[OFlist, {κ1, OF}];
, {i, 0, 1000}];
ListPlot[OFlist]

pozicija = Position[Transpose[OFlist][[2]], Min[Transpose[OFlist][[2]]][[1, 1]]];
rjesenje = OFlist[[pozicija]];
Print["{κ1,OF} = ", rjesenje]

```

## 8.3 Proračun parametara Wilsonova modela

```
(*cisćenje memorije*)
clearAll["Global`*"];
R = 8.314;
(*Temperature sustava /°C*)
t = {42.441, 36.342, 33.82, 32.559, 31.855, 31.433, 31.168, 30.996, 30.881, 30.804, 30.752, 30.716, 30.692, 30.676, 30.666, 30.661, 30.664, 30.692, 30.871};
(*Temperature sustava /K*)
T = t + 273.15;
(*brojnost mjerenja*)
nd = Length[t];

(*Wagnerove konstante*)
Tc = 469.8;
a = -7.30698;
b = 1.75945;
c = -2.1629;
d = -2.9130;
pc = 33.75;
tau = 1 - T/Tc;
psat1 = Exp[Log[pc] + (Tc/T) (a tau + b tau1.5 + c tau2.5 + d tau5)] * 100 000;

Tc = 512.64;
a = -8.63571;
b = 1.17982;
c = -2.4790;
d = -1.0240;
pc = 80.92;
tau = 1 - T/Tc;
psat2 = Exp[Log[pc] + (Tc/T) (a tau + b tau1.5 + c tau2.5 + d tau5)] * 100 000;

psat = Transpose[{psat1, psat2}];

(*ravnotežni tlak*)
p = 101325;
(*molni udjeli pentana u kapljevinu*)
x1 = {0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, 0.35, 0.4, 0.45, 0.5, 0.55, 0.6, 0.65, 0.7, 0.75, 0.8, 0.85, 0.9, 0.95};
(*molni udjeli metanola u kapljevinu*)
x2 = 1 - x1;
(*molni udjeli pentana u pari*)
y1 = {0.62387, 0.72494, 0.76106, 0.77849, 0.78833, 0.79446, 0.79855, 0.80141, 0.80351, 0.80509, 0.80532, 0.80731, 0.80815, 0.8089, 0.80963, 0.81046, 0.81165, 0.81406, 0.82261};
(*molni udjeli metanola u pari*)
y2 = 1 - y1;

(*eksperimentalni koeficijenti aktivnosti*)
ymj1 =  $\frac{y1 p}{x1 \text{Transpose}[psat][[1] ]}$ ;
ymj2 =  $\frac{y2 p}{x2 \text{Transpose}[psat][[2] ]}$ ;
(*logaritmi eksperimentalnih koeficijenta aktivnosti*)
lnymj1 = Log[ymj1];
lnymj2 = Log[ymj2];
(*eksperimentalne eksces Gibbsove energije*)
gExEksp = x1 lnymj1 + x2 lnymj2;
slikal = ListPlot[Transpose[{x1, gExEksp}]];

(*Molarni volumeni po Taitu*)

(*pentan*)
p0 = 100 000;
M = 72.15/1000;
a0T = 692.0473953883799`;
a1T = 0.2870004649732815`;
a2T = -0.0018373862023173231`;
b0T = 2.0602141727267757 *^8;
b1T = -778879.5638854438`;
b2T = 741.8315234191875`;
cCT = 0.22152107542300414`;
rho = a0T + a1T T + a2T T2;
BT = b0T + b1T T + b2T T2;
funkcija =  $\frac{\rho 0}{(1 - CCT * \text{Log}10[\frac{\rho BT}{p0 BT}])}$ ;
v1 = M / funkcija;

(*metanol*)
p0 = 100 000;
M = 32.04/1000;
a0T = 918.4016150356782`;
a1T = 0.01657184681955598`;
a2T = -0.0015456610754438392`;
b0T = 3.267715550382047 *^8;
b1T = -1.1708239318782787 *^6;
b2T = 1069.3426851857405`;
cCT = 0.21352455833861728`;
rho = a0T + a1T T + a2T T2;
BT = b0T + b1T T + b2T T2;
funkcija =  $\frac{\rho 0}{(1 - CCT * \text{Log}10[\frac{\rho BT}{p0 BT}])}$ ;
v2 = M / funkcija;

(*Wilsonovi parametri*)
A12 :=  $\frac{v2}{v1} \text{Exp}[-\frac{\lambda 12}{R T}]$ ;
A21 :=  $\frac{v1}{v2} \text{Exp}[-\frac{\lambda 21}{R T}]$ ;
```

```

lmyr1 := -Log[(1 - x2) + λ12 x2] + x2  $\left( \frac{\lambda_{12}}{(1 - x2) + \lambda_{12} x2} - \frac{\lambda_{21}}{\lambda_{21} (1 - x2) + x2} \right)$ ;
lmyr2 := -Log[λ21 (1 - x2) + x2] - (1 - x2)  $\left( \frac{\lambda_{12}}{(1 - x2) + \lambda_{12} x2} - \frac{\lambda_{21}}{\lambda_{21} (1 - x2) + x2} \right)$ ;
(*racunske eksces Gibbsove energije*)
gExWilson = x1 lmyr1 + x2 lmyr2;

OF =  $\frac{1}{nd} \sum_{i=1}^{nd} (gExEksp[[i]] - gExWilson[[i]])^2$ ;
rjes1 = FindMinimum[OF, {{λ12, 1000}, {λ21, 1000}}];

Print[rjes1];
λ12 = rjes1[[2, 1, 2]];
λ21 = rjes1[[2, 2, 2]];

slika2 = ListPlot[Transpose[{x1, gExWilson}], PlotStyle → Red, Joined → True];

Show[slika1, slika2]

```

## 8.4 Proračun Wong-Sandlerova parametra

```
(*Sustav n-PENTAN (1) - METANOL (2)*)
(*Procjena Wong-Sandler parametra*)

ClearAll["Global`*"];

(*eksperimentalni podaci*)
(*molni udjeli pentana u kapljevinu*)
x1 = {0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, 0.35, 0.4, 0.45, 0.5, 0.55, 0.6, 0.65, 0.7, 0.75, 0.8, 0.85, 0.9, 0.95};
(*molni udjeli metanola u kapljevinu*)
x2 = 1 - x1;
(*molni udjeli pentana u pari*)
y1 = {0.62387, 0.72494, 0.76106, 0.77849, 0.78833, 0.79446, 0.79855, 0.80141, 0.80351, 0.80509, 0.80632, 0.80731, 0.80815, 0.8089, 0.80963, 0.81046, 0.81165, 0.81406, 0.82261};
(*molni udjeli metanola u pari*)
y2 = 1 - y1;
(*tlakovi / Pa*)
p = 101325;
(*Temperature sustava / °C*)
t = {42.441, 36.342, 33.82, 32.559, 31.855, 31.433, 31.168, 30.996, 30.881, 30.804, 30.752, 30.716, 30.692, 30.676, 30.666, 30.661, 30.664, 30.692, 30.871};
(*Temperature sustava / K*)
T = t + 273.15;
(*brojnost mjerenja*)
nd = Length[t];

(*Wagnerove konstante*)
Tc = 469.8;
a = -7.30698;
b = 1.75845;
c = -2.1629;
d = -2.9130;
pc = 33.75;
tau = 1 - T/Tc;
psat1 = Exp[Log[pc] + (Tc/T) (a tau + b tau^1.5 + c tau^2.5 + d tau^5)] * 100000;

Tc = 512.64;
a = -8.63571;
b = 1.17982;
c = -2.4790;
d = -1.0240;
pc = 80.92;
tau = 1 - T/Tc;
psat2 = Exp[Log[pc] + (Tc/T) (a tau + b tau^1.5 + c tau^2.5 + d tau^5)] * 100000;

psat = Transpose[{psat1, psat2}];

(*eksperimentalni koeficijenti aktivnosti*)
ymj1 =  $\frac{y1 p}{x1 \text{Transpose}[psat][[1] ]}$ ;
ymj2 =  $\frac{y2 p}{x2 \text{Transpose}[psat][[2] ]}$ ;
(*logaritmi eksperimentalnih koeficijenta aktivnosti*)
lnymj1 = Log[ymj1];
lnymj2 = Log[ymj2];
(*eksperimentalne eksces Gibbsove energije*)
gExkExp = x1 lnymj1 + x2 lnymj2;

(*Molarni volumeni po Taitu*)

(*pentan*)
p0 = 100000;
M = 72.15/1000;
a0T = 692.0473953883799';
a1T = 0.2870004649732815';
a2T = -0.0018373862023173231';
b0T = 2.0602141727267757 *^8;
b1T = -778879.5638854438';
b2T = 741.8315234191875';
cct = 0.22152107542300414';
rho = a0T + a1T T + a2T T^2;
BT = b0T + b1T T + b2T T^2;
funkcija =  $\frac{\rho_0}{(1 - cct * \text{Log}10[\frac{\rho_0 BT}{p_0 * BT}])}$ ;
v1 = M / funkcija;

(*metanol*)
p0 = 100000;
M = 32.04/1000;
a0T = 918.4016150356782';
a1T = 0.01657184681955598';
a2T = -0.0015456610754438392';
b0T = 3.267715550382047 *^8;
b1T = -1.1708239318782787 *^6;
b2T = 1069.3426851857405';
cct = 0.21352455833861728';
rho = a0T + a1T T + a2T T^2;
BT = b0T + b1T T + b2T T^2;
funkcija =  $\frac{\rho_0}{(1 - cct * \text{Log}10[\frac{\rho_0 BT}{p_0 * BT}])}$ ;
v2 = M / funkcija;

(*Wilson parametri*)
lambda12 = 1977.2277254478531'; lambda21 = 12208.671595639535';
lambda12 :=  $\frac{v2}{v1} \text{Exp}[-\frac{\lambda12}{R T}]$ ;
lambda21 :=  $\frac{v1}{v2} \text{Exp}[-\frac{\lambda21}{R T}]$ ;
```

```

(*racunski logaritmi koeficijenata aktivnosti*)
lnyr1 := -Log[(1 - x2) + A12 x2] + x2  $\left( \frac{A12}{(1 - x2) + A12 x2} - \frac{A21}{A21 (1 - x2) + x2} \right)$ ;
lnyr2 := -Log[A21 (1 - x2) + x2] - (1 - x2)  $\left( \frac{A12}{(1 - x2) + A12 x2} - \frac{A21}{A21 (1 - x2) + x2} \right)$ ;
(*racunske eksces Gibbsove energije*)
gEWilson = x1 lnyr1 + x2 lnyr2;

(*konstanta WS-FR modela*)
CC = -0.623;
(*opca plinska konstanta*)
R = 8.314;

(*kriticna temperatura*)
Tc = {469.7, 512.64};
(*kriticni tlakovi*)
pc = {33.7, 80.97} * 100 000;
(*Fitzerovi koeficijenti acentricnosti*)
w = {0.252, 0.565};

(*reducirane temperature*)
Tred = Table[T/Tc[i], {i, 1, 2}];

(*PR-SV parametri*)
b =  $\frac{0.077796 R Tc}{pc}$ ;
x1 = {-0.079, -0.596};
k = 0.378893 + 1.4897153 w + 0.17131848 w^2 + 0.0196554 w^3 + x1 (1 + Tred^0.5) (0.7 - Tred);
a = (1 + k (1 - Tred^0.5))^2;
a =  $\frac{0.45724 R^2 pc^2}{pc} a$ ;
a1 = a[i1];
a2 = a[i2];
B = Transpose[Table[Table[ $\frac{b_{E1j} P}{R T_{E1j}}$ , {j, 1, 2}], {i, 1, nd}]];
A = Transpose[Table[Table[ $\frac{a_{E1j} P}{R^2 T_{E1j}^2}$ , {j, 1, 2}], {i, 1, nd}]];

(*definiranje funkcije cilja*)
OFFfunkcija := {
  (*varijable WS pravila mjesanja*)
  QQ = x1^2  $\left( b_{E11} - \frac{a1}{R T} \right) + x2^2 \left( b_{E22} - \frac{a2}{R T} \right) + 2 x1 x2 \left( \frac{1}{2} (b_{E12} + b_{E21}) - \frac{\sqrt{a1 a2}}{R T} (1 - k12) \right)$ ;
  DD =  $\frac{1}{R T} \left( \frac{x1 a1}{b_{E11}} + \frac{x2 a2}{b_{E22}} + \frac{x1 lnyr1 + x2 lnyr2}{CC} \right)$ ;
  bm =  $\frac{QQ}{1 - DD}$ ;
  am =  $R T \frac{QQ DD}{1 - DD}$ ;

  (*definiranje matrica koeficijenta kompresibilnosti*)
  zLm = {}; zL1 = {}; zL2 = {};

  (*petlja za izracunavanje koeficijenta kompresibilnosti*)
  Do[
    (*rjesavanje polinoma treceg stupnja po koeficijentu kompresibilnosti za smjesu*)
    rjesenje1 = Solve[z^3 +  $\left( b_{E11} \frac{P}{R T_{E11}} - 1 \right) z^2 + \left( a_{E11} \frac{P}{R^2 T_{E11}^2} - 3 b_{E11}^2 \frac{P^2}{R^2 T_{E11}^2} - 2 \frac{b_{E11} P}{R T_{E11}} \right) z - \left( -b_{E11}^3 \frac{P^3}{R^3 T_{E11}^3} - b_{E11}^2 \frac{P^2}{R^2 T_{E11}^2} + a_{E11} b_{E11} \frac{P^2}{R^3 T_{E11}^3} \right) = 0, z]$ ;
    (*izbor rjesenja za koeficijent kompresibilnosti kapljevine*)
    AppendTo[zLm, rjesenje1[[1, 1, 2]]];
    (*rjesavanje polinoma treceg stupnja po koeficijentu kompresibilnosti za komponentu 1*)
    rjesenje1 = Solve[z^3 +  $\left( b_{E11} \frac{P}{R T_{E11}} - 1 \right) z^2 + \left( a_{E11} \frac{P}{R^2 T_{E11}^2} - 3 b_{E11}^2 \frac{P^2}{R^2 T_{E11}^2} - 2 \frac{b_{E11} P}{R T_{E11}} \right) z - \left( -b_{E11}^3 \frac{P^3}{R^3 T_{E11}^3} - b_{E11}^2 \frac{P^2}{R^2 T_{E11}^2} + a_{E11} b_{E11} \frac{P^2}{R^3 T_{E11}^3} \right) = 0, z]$ ;
    (*izbor rjesenja za koeficijent kompresibilnosti kapljevine*)
    AppendTo[zL1, rjesenje1[[1, 1, 2]]];
    (*rjesavanje polinoma treceg stupnja po koeficijentu kompresibilnosti za komponentu 2*)
    rjesenje1 = Solve[z^3 +  $\left( b_{E22} \frac{P}{R T_{E22}} - 1 \right) z^2 + \left( a_{E22} \frac{P}{R^2 T_{E22}^2} - 3 b_{E22}^2 \frac{P^2}{R^2 T_{E22}^2} - 2 \frac{b_{E22} P}{R T_{E22}} \right) z - \left( -b_{E22}^3 \frac{P^3}{R^3 T_{E22}^3} - b_{E22}^2 \frac{P^2}{R^2 T_{E22}^2} + a_{E22} b_{E22} \frac{P^2}{R^3 T_{E22}^3} \right) = 0, z]$ ;
    (*izbor rjesenja za koeficijent kompresibilnosti kapljevine*)
    AppendTo[zL2, rjesenje1[[1, 1, 2]]];
    , {i, 1, nd}];

  (*izracunavanje parcijalnih derivacija u okviru FR-WS modela*)
  delNDdelN1 =  $\frac{a1}{b_{E11} R T} + \frac{lnyr1}{CC}$ ;
  delNDdelN2 =  $\frac{a2}{b_{E22} R T} + \frac{lnyr2}{CC}$ ;
  delN2QdelN1 = 2 x1  $\left( b_{E11} - \frac{a1}{R T} \right) + 2 x2 \left( \frac{1}{2} (b_{E12} + b_{E21}) - \frac{\sqrt{a1 a2}}{R T} (1 - k12) \right)$ ;
  delN2QdelN2 = 2 x1  $\left( \frac{1}{2} (b_{E12} + b_{E21}) - \frac{\sqrt{a1 a2}}{R T} (1 - k12) \right) + 2 x2 \left( b_{E22} - \frac{a2}{R T} \right)$ ;
  delNBdelN1 =  $\frac{delN2QdelN1}{1 - DD} - \frac{QQ}{(1 - DD)^2} (1 - delNDdelN1)$ ;
  delNBdelN2 =  $\frac{delN2QdelN2}{1 - DD} - \frac{QQ}{(1 - DD)^2} (1 - delNDdelN2)$ ;
  delN2AdeN1 = R T DD delNBdelN1 + R T bm delNDdelN1;
  delN2AdeN2 = R T DD delNBdelN2 + R T bm delNDdelN2;

```

```

(*izracunavanje parcijalnih koeficijenata fugacitivnosti*)
lnp1 =  $\frac{1}{bm} \text{delNBdelN1} (zLm - 1) - \text{Log}\left[zLm - \frac{bm P}{R T}\right] - \frac{am}{2 \sqrt{2} bm R T} \left(\frac{1}{am} \text{delN2AdelN1} - \frac{1}{bm} \text{delNBdelN1}\right) \text{Log}\left[\frac{zLm + \left(1 + \sqrt{2}\right) \frac{bm P}{R T}}{zLm + \left(1 - \sqrt{2}\right) \frac{bm P}{R T}}\right];$ 
lnp2 =  $\frac{1}{bm} \text{delNBdelN2} (zLm - 1) - \text{Log}\left[zLm - \frac{bm P}{R T}\right] - \frac{am}{2 \sqrt{2} bm R T} \left(\frac{1}{am} \text{delN2AdelN2} - \frac{1}{bm} \text{delNBdelN2}\right) \text{Log}\left[\frac{zLm + \left(1 + \sqrt{2}\right) \frac{bm P}{R T}}{zLm + \left(1 - \sqrt{2}\right) \frac{bm P}{R T}}\right];$ 
(*izracunavanje koeficijenata fugacitivnosti za ciste kapljevine*)
lnpwt1 = Table[zL1[1] - 1 - Log[zL1[1] - B[1,1]] -  $\frac{A[1,1]}{2 \sqrt{2} B[1,1]} \text{Log}\left[\frac{zL1[1] + \left(1 + \sqrt{2}\right) B[1,1]}{zL1[1] + \left(1 - \sqrt{2}\right) B[1,1]}\right]$ , {1, 1, nd}];
lnpwt2 = Table[zL2[1] - 1 - Log[zL2[1] - B[2,1]] -  $\frac{A[2,1]}{2 \sqrt{2} B[2,1]} \text{Log}\left[\frac{zL2[1] + \left(1 + \sqrt{2}\right) B[2,1]}{zL2[1] + \left(1 - \sqrt{2}\right) B[2,1]}\right]$ , {1, 1, nd}];
(*izracunavanje eksces Helmholtzovih energija*)
aEXEOS = x1 (lnp1 - lnpwt1) + x2 (lnp2 - lnpwt2);
(*izracunavanje funkcije cilja*)
OF =  $\frac{1}{nd} \sum_{i=1}^{nd} (aEXEOS_{i1} - gEXWilson_{i1})^2$ ;
};

(*graficki prikaz eksperimentalne eksces Gibbsove energije*)
slika1 = ListPlot[Transpose[{x1, gEXKsp}], PlotStyle -> {Black}];

(*graficki prikaz racunske eksces Gibbsove energije*)
slika2 = ListPlot[Transpose[{x1, gEXWilson}], PlotStyle -> {Black}, Joined -> True];

(*graficki prikaz ovisnosti funkcije cilja o parametru x1*)
OFlist = {};
k12start = -0.5;
Do[
  k12 = k12start + 1 * 0.001;
  OFfunkcija;
  AppendTo[OFlist, {k12, OF}];
  , {1, 0, 1000}];
ListPlot[OFlist];

pozicija = Position[Transpose[OFlist][[2]], Min[Transpose[OFlist][[2]]]][[1, 1]];
rjesenje = OFlist[[pozicija]];
Print["{k12,OF} = ", rjesenje];

(*za crtanje krivulje Helmholtzove energije*)
k12 = 0.250;
(*varijable WS pravila mjesanja*)
QQ =  $x1^2 \left(b_{11} - \frac{a1}{R T}\right) + x2^2 \left(b_{22} - \frac{a2}{R T}\right) + 2 x1 x2 \left(\frac{1}{2} (b_{11} + b_{22}) - \frac{\sqrt{a1 a2}}{R T} (1 - k12)\right);$ 
DD =  $\frac{1}{R T} \left(\frac{x1 a1}{b_{11}} + \frac{x2 a2}{b_{22}} + \frac{x1 lnyx1 + x2 lnyx2}{CC}\right);$ 
bm =  $\frac{QQ}{1 - DD};$ 
am =  $R T \frac{QQ DD}{1 - DD};$ 

(*definiranje matrica koeficijenta kompresibilnosti*)
zLm = {}; zL1 = {}; zL2 = {};

(*petlja za izracunavanje koeficijenta kompresibilnosti*)
Do[
  (*rjesavanje polinoma treceg stupnja po koeficijentu kompresibilnosti za smjesu*)
  rjesenje1 = solve[z^3 +  $\left(b_{m[1]} \frac{P}{R T_{i1}} - 1\right) z^2 + \left(a_{m[1]} \frac{P}{R^2 T_{i1}^2} - 3 b_{m[1]} \frac{P^2}{R^2 T_{i1}^2} - 2 \frac{b_{m[1]} P}{R T_{i1}}\right) z - \left(-b_{m[1]}^3 \frac{P^3}{R^3 T_{i1}^3} - b_{m[1]} \frac{P^2}{R^2 T_{i1}^2} + a_{m[1]} b_{m[1]} \frac{P^2}{R^3 T_{i1}^3}\right) = 0, z];$ 
  (*izbor rjesenja za koeficijent kompresibilnosti kapljevine*)
  AppendTo[zLm, rjesenje1[[1, 1, 2]]];
  (*rjesavanje polinoma treceg stupnja po koeficijentu kompresibilnosti za komponentu 1*)
  rjesenje1 = solve[z^3 +  $\left(b_{[1]} \frac{P}{R T_{i1}} - 1\right) z^2 + \left(a_{[1]} \frac{P}{R^2 T_{i1}^2} - 3 b_{[1]} \frac{P^2}{R^2 T_{i1}^2} - 2 \frac{b_{[1]} P}{R T_{i1}}\right) z - \left(-b_{[1]}^3 \frac{P^3}{R^3 T_{i1}^3} - b_{[1]} \frac{P^2}{R^2 T_{i1}^2} + a_{[1]} b_{[1]} \frac{P^2}{R^3 T_{i1}^3}\right) = 0, z];$ 
  (*izbor rjesenja za koeficijent kompresibilnosti kapljevine*)
  AppendTo[zL1, rjesenje1[[1, 1, 2]]];
  (*rjesavanje polinoma treceg stupnja po koeficijentu kompresibilnosti za komponentu 2*)
  rjesenje1 = solve[z^3 +  $\left(b_{[2]} \frac{P}{R T_{i1}} - 1\right) z^2 + \left(a_{[2]} \frac{P}{R^2 T_{i1}^2} - 3 b_{[2]} \frac{P^2}{R^2 T_{i1}^2} - 2 \frac{b_{[2]} P}{R T_{i1}}\right) z - \left(-b_{[2]}^3 \frac{P^3}{R^3 T_{i1}^3} - b_{[2]} \frac{P^2}{R^2 T_{i1}^2} + a_{[2]} b_{[2]} \frac{P^2}{R^3 T_{i1}^3}\right) = 0, z];$ 
  (*izbor rjesenja za koeficijent kompresibilnosti kapljevine*)
  AppendTo[zL2, rjesenje1[[1, 1, 2]]];
  , {1, 1, nd}];

(*izracunavanje parcijalnih derivacija u okviru FR-WS modela*)
delNDDelN1 =  $\frac{a1}{b_{11} R T} + \frac{lnyx1}{CC};$ 

```

```

delNDdelN2 =  $\frac{a2}{b_{F21} R T} + \frac{\ln \gamma_2}{CC}$ ;
delN2QdelN1 =  $2 x1 \left( b_{F11} - \frac{a1}{R T} \right) + 2 x2 \left( \frac{1}{2} (b_{F11} + b_{F21}) - \frac{\sqrt{a1 a2}}{R T} (1 - k12) \right)$ ;
delN2QdelN2 =  $2 x1 \left( \frac{1}{2} (b_{F11} + b_{F21}) - \frac{\sqrt{a1 a2}}{R T} (1 - k12) \right) + 2 x2 \left( b_{F21} - \frac{a2}{R T} \right)$ ;
delNBdelN1 =  $\frac{delN2QdelN1}{1 - DD} - \frac{QQ}{(1 - DD)^2} (1 - delNDdelN1)$ ;
delNBdelN2 =  $\frac{delN2QdelN2}{1 - DD} - \frac{QQ}{(1 - DD)^2} (1 - delNDdelN2)$ ;
delN2AdelN1 = R T DD delNBdelN1 + R T bm delNDdelN1;
delN2AdelN2 = R T DD delNBdelN2 + R T bm delNDdelN2;

(*izracunavanje parcijalnih koeficijenata fugacitivnosti*) ln $\phi_1 = \frac{1}{bm} delNBdelN1 (zLm - 1) - \text{Log} \left[ zLm - \frac{bm p}{R T} \right] - \frac{am}{2 \sqrt{2} bm R T} \left( \frac{1}{am} delN2AdelN1 - \frac{1}{bm} delNBdelN1 \right) \text{Log} \left[ \frac{zLm + (1 + \sqrt{2}) \frac{bm p}{R T}}{zLm + (1 - \sqrt{2}) \frac{bm p}{R T}} \right]$ ;

ln $\phi_2 = \frac{1}{bm} delNBdelN2 (zLm - 1) - \text{Log} \left[ zLm - \frac{bm p}{R T} \right] - \frac{am}{2 \sqrt{2} bm R T} \left( \frac{1}{am} delN2AdelN2 - \frac{1}{bm} delNBdelN2 \right) \text{Log} \left[ \frac{zLm + (1 + \sqrt{2}) \frac{bm p}{R T}}{zLm + (1 - \sqrt{2}) \frac{bm p}{R T}} \right]$ ;

ln $\phi_{s1} = zL1 - 1 - \text{Log} [zL1 - B_{F11}] - \frac{a_{F11}}{2 \sqrt{2} B_{F11}} \text{Log} \left[ \frac{zL1 + (1 + \sqrt{2}) B_{F11}}{zL1 + (1 - \sqrt{2}) B_{F11}} \right]$ ;

ln $\phi_{s2} = zL2 - 1 - \text{Log} [zL2 - B_{F21}] - \frac{a_{F21}}{2 \sqrt{2} B_{F21}} \text{Log} \left[ \frac{zL2 + (1 + \sqrt{2}) B_{F21}}{zL2 + (1 - \sqrt{2}) B_{F21}} \right]$ ;

aExEOS = x1 (ln $\phi_1 - \ln\phi_{s1}$ ) + x2 (ln $\phi_2 - \ln\phi_{s2}$ );

(*graficki prikaz racunske eksces Gibbsove energije*)
slika3 = ListPlot[Transpose[{x1, aExEOS}], PlotStyle -> {Red}, Joined -> True];

Show[slika1, slika2, slika3, AxesLabel -> {"x2", " $\left(\frac{g^{EX}}{RT}\right)_{exp}$ ", " $\left(\frac{g^{EX}}{RT}\right)_{HRTL}$ ", " $\left(\frac{a^{EX}}{RT}\right)_{PRSV}$ "}, PlotRange -> {{0, 1}, {-0.02, 1}}]

```



## 8.5 Konstrukcija izobarnoga faznoga dijagrama

```
(*Sustav n-PENTAN (1) - METANOL (2)*)
(*Konstrukcija izobarnoga faznoga dijagrama s pomocu PR-SV WS jednadzbe stanja*)

ClearAll["Global`*"];

(*brojnost komponenta*)
nk = 2;

(*konstante*)

(*konstanta WS-PR modela*)
CC = -0.623;
(*opca plinska konstanta*)
R = 8.314;
(*kriticni parametri*)
Tc = {469.7, 512.64};
pc = {33.7, 80.57} * 100000;
zc = {0.268, 0.224};
(*Pitzerov koeficijent acentricnosti*)
omega = {0.252, 0.565};
(*Stryjek Vera parametri*)
x1 = {-0.079, -0.596};
(*Wong Sandler parametar*)
k12 = 0.258;

(*Antoineove konstante*)
AntA = {3.97786, 5.20277};
AntB = {1064.840, 1580.080};
AntC = {232.014, 239.500};

(*Taitovi parametri*)
p0 = 100000;
M = {72.15/1000, 32.04/1000};
a0T = {692.0473953883799, 918.4016150356782};
a1T = {0.2870004649732815, 0.01657184681955598};
a2T = {-0.0018373862023173231, -0.0015456610754438392};
b0T = {2.0602141727267757 *^8, 3.267715550382047 *^8};
b1T = {-778879.5638854438, -1.1708239318782787 *^6};
b2T = {741.8315234191875, 1069.3426851857405};
CCT = {0.22152107542300414, 0.21352455833861728};

(*Wilsonovi parametri*)
lambda12 = 1877.2277254478531; lambda21 = 12208.671595639535;

(*Magnesove konstante*)
TCW = {469.8, 512.64};
aM = {-7.30690, -8.63571};
bM = {1.75845, 1.17982};
cM = {-2.1629, -2.4790};
dM = {-2.9130, -1.0240};
pcM = {33.75, 80.92};

(*Peng Robinson parametar*)
b = (0.077796 R Tc) / pc;

(*Eksperimentalni tlak*)
pi = 101325;

(*procedura za izracunavanje koeficijenta kompresibilnosti*)
Zfunkcija := {
  (*reducirana temperatura*)
  Tred = T / Tc;
  (*Peng Robinson Stryjek Vera parametri*)
  kappa = 0.378893 + 1.4897153 omega + 0.17131848 omega^2 + 0.0196554 omega^3 + x1 (1 + Tred^0.5) (0.7 - Tred);
  alpha = (1 + kappa (1 - Tred^0.5))^2;
  a = (0.45724 R^2 Tc^2) / pc alpha;

  (*molarni volumeni po Taitu*)
  rho0 = a0T + a1T T + a2T T^2;
  BT = b0T + b1T T + b2T T^2;
  funkcija = (rho0) / (1 - CCT + Log10[ (rho0 BT) / (pi v1 v2) ]);
  vvvv = M / funkcija;
  {v1, v2} = vvvv;

  (*logaritmi koeficijenata aktivnosti po Wilsonu*)
  lambda12 = (v2 / v1) Exp[- (lambda12) / (R T)];
  lambda21 = (v1 / v2) Exp[- (lambda21) / (R T)];
  lnyr1 = -Log[(1 - x2) + lambda12 x2] + x2 ( (lambda12) / ((1 - x2) + lambda12 x2) - (lambda21) / ((1 - x2) + x2) );
  lnyr2 = -Log[lambda21 (1 - x2) + x2] - (1 - x2) ( (lambda12) / ((1 - x2) + lambda12 x2) - (lambda21) / ((1 - x2) + x2) );

  (*varijable WS pravila mijesanja*)
  QQ = x1^2 ( (b11) - (a11) / (R T) ) + x2^2 ( (b22) - (a22) / (R T) ) + 2 x1 x2 ( (1/2) (b12 + b21) - (sqrt(a11 a22)) / (R T) (1 - k12) );
  DD = (1 / (R T)) ( (x1 a11) / (b11) + (x2 a22) / (b22) + (x1 lnyr1 + x2 lnyr2) / cc );
  hm = (QQ) / (1 - DD);
  am = R T (QQ DD) / (1 - DD);
  (*zjesavanje polinoma treceg stupnja po koeficijentu kompresibilnosti za smjesu*)
  z = Solve[ z^3 + ( (hm P) / (R T) - 1 ) z^2 + ( (am P) / (R^2 T^2) - 3 hm^2 P^2 / (R^2 T^2) - 2 (hm P) / (R T) ) z - ( (hm^3 P^3) / (R^3 T^3) - hm^2 P^2 / (R^2 T^2) + am hm P^2 / (R^3 T^3) ) = 0, z ];
};
```

```

(*procedura za izracunavanje parcijalnih fugacitivnosti*)

ffunkcija := (
  (*izracunavanje parcijalnih derivacija u okviru PR-WS modela*)
  delNBdelM1 =  $\frac{a_{f1j}}{b_{f1j} R T} + \frac{lmyr1}{CC}$ ;
  delNBdelM2 =  $\frac{a_{f2j}}{b_{f2j} R T} + \frac{lmyr2}{CC}$ ;
  delN2QdelM1 =  $2 x1 \left( b_{f1j} - \frac{a_{f1j}}{R T} \right) + 2 x2 \left( \frac{1}{2} (b_{f1j} + b_{f2j}) - \frac{\sqrt{a_{f1j} a_{f2j}}}{R T} (1 - k12) \right)$ ;
  delN2QdelM2 =  $2 x1 \left( \frac{1}{2} (b_{f1j} + b_{f2j}) - \frac{\sqrt{a_{f1j} a_{f2j}}}{R T} (1 - k12) \right) + 2 x2 \left( b_{f2j} - \frac{a_{f2j}}{R T} \right)$ ;
  delNBdelM1 =  $\frac{delN2QdelM1}{1 - DD} - \frac{QQ}{(1 - DD)}$ ; (1 - delNBdelM1);
  delNBdelM2 =  $\frac{delN2QdelM2}{1 - DD} - \frac{QQ}{(1 - DD)}$ ; (1 - delNBdelM2);
  delN2AdeM1 =  $R T DD delNBdelM1 + R T bm delNBdelM1$ ;
  delN2AdeM2 =  $R T DD delNBdelM2 + R T bm delNBdelM2$ ;

  (*izracunavanje parcijalnih koeficijenata fugacitivnosti*)
  lnφ1 =  $\frac{1}{bm} delNBdelM1 (zm - 1) - \log \left[ zm - \frac{bm p}{R T} \right] - \frac{am}{2 \sqrt{2} bm R T} \left( \frac{1}{am} delN2AdeM1 - \frac{1}{bm} delNBdelM1 \right) \log \left[ \frac{zm + \left( 1 + \sqrt{2} \right) \frac{bm p}{R T}}{zm + \left( 1 - \sqrt{2} \right) \frac{bm p}{R T}} \right]$ ;
  lnφ2 =  $\frac{1}{bm} delNBdelM2 (zm - 1) - \log \left[ zm - \frac{bm p}{R T} \right] - \frac{am}{2 \sqrt{2} bm R T} \left( \frac{1}{am} delN2AdeM2 - \frac{1}{bm} delNBdelM2 \right) \log \left[ \frac{zm + \left( 1 + \sqrt{2} \right) \frac{bm p}{R T}}{zm + \left( 1 - \sqrt{2} \right) \frac{bm p}{R T}} \right]$ ;

  (*izracunavanje parcijalnih fugacitivnosti*)
  f = {Exp[lnφ1] x1 p, Exp[lnφ2] x2 p};
);

(*definiranje listi za graficki prikaz rezultata*)
Txlist = {};
Tylist = {};
xylist = {};

(*otvaranje petlje sastava*)
xlstart = 0.01;

Do[
  Print[];
  (*definiranje sastava*)
  x1 = xlstart + j * 0.01;
  x2 = 1 - x1;
  x = {x1, x2};

  (*izracunavanje pocetne pretpostavke temperature*)
  Tsat =  $\frac{AntB}{AntA - \log \left[ 10, \frac{psat}{100000} \right]} - AntC + 273.15$ ;
  T =  $\sum_{i=1}^{n_k} Tsat_{f,i} x_{f,i}$ ;

  (*postavljanje inicijalne vrijednosti testa tlaka*)
  test3 = 100;

  (*otvaranje petlje temperature*)
  While[Abs[test3] > 0.001,

    (*ravnotezni tlakovi*)
    τ = 1 - T / TcW;
    psat = Exp[Log[pcW] + (TcW / T) (aW τ + bW τ1.5 + cW τ2.5 + dW τ3)] * 100000;
    (*izracunavanje pocetne pretpostavke tlaka*)
    P =  $\sum_{i=1}^{n_k} x_{f,i} psat_{f,i}$ ;

    (*izracunavanje pocetne pretpostavke koeficijenta raspodjele*)
    K =  $\frac{psat}{P}$ ;
    (*izracunavanje sastava parne faze*)
    y = K x;

    (*postavljanje inicijalne vrijednosti testa materijalne bilance parne faze*)
    test2 = 100;

    (*otvaranje petlje materijalne bilance parne faze*)
    While[test2 > 0.000001,

      (*izracunavanje koeficijenta kompresibilnosti kapljevine*)
      {x1, x2} = x;
      Zfunkcija;
      ZL = Min[Select[{Z[[1, 1, 2]], Z[[2, 1, 2]], Z[[3, 1, 2]]}, #1 ∈ Reals &]];

      (*izracunavanje parcijalnih fugacitivnosti kapljevine*)
      zm = ZL;
      ffunkcija;
      fl = f;

      (*postavljanje inicijalne vrijednosti testa ravnoteze*)
      test1 = 100;

      (*otvaranje petlje testa ravnoteze*)
      While[test1 > 0.0000001,

        (*izracunavanje koeficijenta kompresibilnosti pare*)
        {x1, x2} = y;
        Zfunkcija;
        ZV = Max[Select[{Z[[1, 1, 2]], Z[[2, 1, 2]], Z[[3, 1, 2]]}, #1 ∈ Reals &]];
      ];
    ];
  ];
];

```

```

(*Izracunavanje parcijalnih fugalitvosti pare*)
zm = ZV;
ffunkcija;
fV = f;

(*izracunavanje novog sastava pare*)
ynovi =  $\frac{fL}{fV} y$ ;

(*izracunavanje testa ravnoteze*)
test1 =  $\sum_{i=1}^{nk} \text{Abs}[ynovi_{f[i]} - y_{f[i]}]$ ;

(*novi sastav pare postaje starim*)
y = ynovi;

(*zatvaranje petlje testa ravnoteze*)
];

(*izracunavanje testa materijalne bilance parne faze*)
test2 =  $\text{Abs}[-1 + \sum_{i=1}^{nk} y_{f[i]}]$ ;

(*korigiranje tlaka sustava*)
P =  $p \sum_{i=1}^{nk} y_{f[i]}$ ;

(*zatvaranje petlje materijalne bilance parne faze*)
];

(*testiranje tlaka sustava*)
test3 =  $\frac{P - pi}{pi}$ ;
(*korigiranje temperature sustava*)
If[P > pi, T = T - 0.01, T = T + 0.01];

(*zatvaranje petlje temperature*)
];

(*ispis rezultata*)
Print["Temperatura sustava, T = ", T];
Print["Fugalitvosti komponenta u kapljevini, fL = ", fL];
Print["Fugalitvosti komponenta u pari, fV = ", fV];
Print["Sastav kapljevine, x = ", x];
Print["Sastav pare, y = ", y];
Print[];
(*punjenje listi za graficki prikaz rezultata*)
AppendTo[Txlist, {x[i], T}];
AppendTo[Tylist, {y[i], T}];
AppendTo[xylist, {x[i], y[i]}];

(*zatvaranje petlje sastava*)
, {j, 0, 98}];

(*graficki prikaz rezultata proracuna*)
ListPlot[xylist, AspectRatio -> 1, PlotRange -> {{0, 1}, {0, 1}}, Frame -> True, PlotJoined -> True, AxesLabel -> {"x1", "y1"}];
slika1 = ListPlot[Txlist, AspectRatio -> 1, PlotRange -> {{0, 1}, {Min[Transpose[Txlist][[2]] - 2, Max[Transpose[Txlist][[2]] + 2]}}, Frame -> True, PlotJoined -> True, DisplayFunction -> Identity];
slika2 = ListPlot[Tylist, AspectRatio -> 1, PlotRange -> {{0, 1}, {Min[Transpose[Tylist][[2]] - 2, Max[Transpose[Tylist][[2]] + 2]}}, Frame -> True, PlotJoined -> True, DisplayFunction -> Identity];
Show[slika1, slika2, DisplayFunction -> $DisplayFunction]

```

## 8.6 Konstrukcija izoternoga faznoga dijagrama

```
(*Sustav n-PENTAN (1) - METANOL (2)*)
(*Konstrukcija izoternog faznog dijagrama s pomocu PR-SV WS jednadzbe stanja*)

ClearAll["Global`*"];

(*brojnost komponenata*)
nk = 2;

(*konstante*)

(*konstanta WS-PR modela*)
CC = -0.623;
(*opca plinska konstanta*)
R = 8.314;
(*kriticni parametri*)
Tc = {469.7, 512.64};
pc = {33.7, 80.97} * 100000;
zc = {0.268, 0.224};
(*Pitzerov koeficijent acentricnosti*)
omega = {0.252, 0.565};
(*Stryjek Vera parametri*)
x1 = {-0.079, -0.596};
(*Wong Sandler parametar*)
k12 = 0.258;

(*Eksperimentalna temperatura*)
t = 25;
T = t + 273.15;

(*Peng Robinson Stryjek Vera parametri*)
b =  $\frac{0.077796 R T_c}{p_c}$ ;
(*reducirana temperatura*)
Tred = T / Tc;

x = 0.378893 + 1.4897153 omega + 0.17131848 omega^2 + 0.0196554 omega^3 + x1 (1 + Tred^0.5) (0.7 - Tred);
a = (1 + x (1 - Tred^0.5))^2;
a =  $\frac{0.45724 R^2 T_c^2}{p_c} a$ ;

(*Taitovi parametri*)
p0 = 100000;
M = {72.15 / 1000, 32.04 / 1000};
a0T = {692.0473953883799, 918.4016150356782};
a1T = {0.2870004649732815, 0.01657184681955598};
a2T = {-0.0018373862023173231, -0.0015456610754438392};
b0T = {2.0602141727297797 * 10^8, 3.26713550392047 * 10^8};
b1T = {-778879.5638854438, -1.1708239318782787 * 10^6};
b2T = {741.8315234191875, 1069.3426851857405};
c0T = {0.22152107542300414, 0.21352455833861728};
(*molarni volumeni po Taitu*)
rho = a0T + a1T T + a2T T^2;
vT = b0T + b1T T + b2T T^2;
funkcija =  $\frac{\rho_0}{(1 - c0T + \text{Log}10[\frac{\rho_0 vT}{p_0^2 b0T}])}$ ;
vvv = M / funkcija;
{v1, v2} = vvv;

(*Wilsonovi parametri*)
lambda12 = 1877.2277254478531; lambda21 = 12208.671595639535;
A12 =  $\frac{v2}{v1} \text{Exp}[-\frac{\lambda12}{R T}]$ ;
A21 =  $\frac{v1}{v2} \text{Exp}[-\frac{\lambda21}{R T}]$ ;

(*Wagnerove konstante*)
TcW = {469.8, 512.64};
aW = {-7.30698, -8.63571};
bW = {1.75845, 1.17982};
cW = {-2.1629, -2.4790};
dW = {-2.9130, -1.0240};
pcW = {33.75, 80.92};

(*ravnotezni tlakovi*)
t = 1 - T / TcW;
psat = Exp[Log[pcW] + (TcW / T) (aW t + bW t^1.5 + cW t^2.5 + dW t^5)] * 100000;

(*procedura za izracunavanje koeficijenta kompresibilnosti*)
Zfunkcija := {
  (*logaritmi koeficijenata aktivnosti po Wilsonu*)
  lnyr1 = -Log[(1 - x2) + A12 x2] + x2  $\left(\frac{A12}{(1 - x2) + A12 x2} - \frac{A21}{A21 (1 - x2) + x2}\right)$ ;
  lnyr2 = -Log[A21 (1 - x2) + x2] - (1 - x2)  $\left(\frac{A12}{(1 - x2) + A12 x2} - \frac{A21}{A21 (1 - x2) + x2}\right)$ ;
  (*varijable WS pravila mjesanja*)
  QQ = x1^2  $\left(b_{11} - \frac{a_{11}}{R T}\right) + x2^2 \left(b_{22} - \frac{a_{22}}{R T}\right) + 2 x1 x2 \left(\frac{1}{2} (b_{12} + b_{21}) - \frac{\sqrt{a_{11} a_{22}}}{R T} (1 - k12)\right)$ ;
  DD =  $\frac{1}{R T} \left(\frac{x1 a_{11}}{b_{11}} + \frac{x2 a_{22}}{b_{22}} + \frac{x1 lnyr1 + x2 lnyr2}{cc}\right)$ ;
  bm =  $\frac{QQ}{1 - DD}$ ;
  am =  $R T \frac{QQ DD}{1 - DD}$ ;
  (*izjesavanje polinoma treceg stupnja po koeficijentu kompresibilnosti za smjesu*)
  z = Solve[z^3 + (bm  $\frac{p}{R T} - 1$ ) z^2 + (am  $\frac{p}{R^2 T^2} - 3 bm^2 \frac{p^2}{R^2 T^2} - 2 \frac{bm p}{R T}$ ) z - (bm^3  $\frac{p^3}{R^3 T^3} - bm^2 \frac{p^2}{R^2 T^2} + am bm \frac{p^2}{R^3 T^3}) = 0, z$ ];
};
```

```

(*procedura za izracunavanje parcijalnih fugacitvnosti*)

ffunkcija := (
  (*izracunavanje parcijalnih derivacija u okviru PR-WS modela*)
  delNBdelM1 =  $\frac{a_{f1}}{b_{f1} R T} + \frac{\ln \gamma_1}{CC}$ ;
  delNBdelM2 =  $\frac{a_{f2}}{b_{f2} R T} + \frac{\ln \gamma_2}{CC}$ ;
  delN2QdelM1 =  $2 \times 1 \left( b_{f1} - \frac{a_{f1}}{R T} \right) + 2 \times 2 \left( \frac{1}{2} (b_{f1} + b_{f2}) - \frac{\sqrt{a_{f1} a_{f2}}}{R T} (1 - k_{12}) \right)$ ;
  delN2QdelM2 =  $2 \times 1 \left( \frac{1}{2} (b_{f1} + b_{f2}) - \frac{\sqrt{a_{f1} a_{f2}}}{R T} (1 - k_{12}) \right) + 2 \times 2 \left( b_{f2} - \frac{a_{f2}}{R T} \right)$ ;
  delNBdelM1 =  $\frac{delN2QdelM1}{1 - DD} - \frac{QQ}{(1 - DD)^2} (1 - delNBdelM1)$ ;
  delNBdelM2 =  $\frac{delN2QdelM2}{1 - DD} - \frac{QQ}{(1 - DD)^2} (1 - delNBdelM2)$ ;
  delN2AdelM1 =  $R T DD delNBdelM1 + R T bm delNBdelM1$ ;
  delN2AdelM2 =  $R T DD delNBdelM2 + R T bm delNBdelM2$ ;

  (*izracunavanje parcijalnih koeficijenata fugacitvnosti*)
  lnφ1 =  $\frac{1}{bm} delNBdelM1 (zm - 1) - \log \left[ zm - \frac{bm p}{R T} \right] - \frac{am}{2 \sqrt{2} bm R T} \left( \frac{1}{am} delN2AdelM1 - \frac{1}{bm} delNBdelM1 \right) \log \left[ \frac{zm + \left(1 + \sqrt{2}\right) \frac{bm p}{R T}}{zm + \left(1 - \sqrt{2}\right) \frac{bm p}{R T}} \right]$ ;
  lnφ2 =  $\frac{1}{bm} delNBdelM2 (zm - 1) - \log \left[ zm - \frac{bm p}{R T} \right] - \frac{am}{2 \sqrt{2} bm R T} \left( \frac{1}{am} delN2AdelM2 - \frac{1}{bm} delNBdelM2 \right) \log \left[ \frac{zm + \left(1 + \sqrt{2}\right) \frac{bm p}{R T}}{zm + \left(1 - \sqrt{2}\right) \frac{bm p}{R T}} \right]$ ;

  (*izracunavanje parcijalnih fugacitvnosti*)
  f = {Exp[lnφ1] x1 p, Exp[lnφ2] x2 p};
);

(*definiranje listi za graficki prikaz rezultata*)
pxlist = {};
pylist = {};
xylis = {};

(*otvaranje petlje sastava*)
xlistart = 0.01;

Do[
  Print[];
  (*definiranje sastava*)
  x1 = xlistart + j * 0.01;
  x2 = 1 - x1;
  x = {x1, x2};

  (*izracunavanje pocetne pretpostavke tlaka*)
  p =  $\sum_{i=1}^{nk} x_{i1} psat_{i1}$ ;
  (*izracunavanje pocetne pretpostavke koeficijenta raspodjele*)
  K =  $\frac{psat}{p}$ ;
  (*Izracunavanje sastava parne faze*)
  y = K x;

  (*postavljanje inicijalne vrijednosti testa materijalne bilance parne faze*)
  test2 = 100;

  (*otvaranje petlje materijalne bilance parne faze*)
  While[test2 > 0.00000001,

    (*izracunavanje koeficijenta kompresibilnosti kapljevine*)
    {x1, x2} = x;
    Zfunkcija;
    ZL = Min[Select[{Z[[1, 1, 2]], Z[[2, 1, 2]], Z[[3, 1, 2]]}, #1 ∈ Reals &]];

    (*izracunavanje parcijalnih fugacitvnosti kapljevine*)
    zm = ZL;
    ffunkcija;
    fL = f;

    (*postavljanje inicijalne vrijednosti testa ravnoteze*)
    test1 = 100;

    (*otvaranje petlje testa ravnoteze*)
    While[test1 > 0.00000001,

      (*izracunavanje koeficijenta kompresibilnosti pare*)
      {x1, x2} = y;
      Zfunkcija;
      ZV = Max[Select[{Z[[1, 1, 2]], Z[[2, 1, 2]], Z[[3, 1, 2]]}, #1 ∈ Reals &]];

      (*izracunavanje parcijalnih fugacitvnosti pare*)
      zm = ZV;
      ffunkcija;
      fV = f;

      (*izracunavanje novog sastava pare*)
      ynovi =  $\frac{fL}{fV} y$ ;

      (*izracunavanje testa ravnoteze*)
      test1 =  $\sum_{i=1}^{nk} Abs[ynovi_{i1} - y_{i1}]$ ;

      (*novi sastav pare postaje starim*)
      y = ynovi;

      (*zatvaranje petlje testa ravnoteze*)
    ];

  ];

  (*izracunavanje testa materijalne bilance parne faze*)

```

```

(*izracunavanje testa materijalne bilance parne faze*)
test2 = Abs[-1 + Sum[y[i], {i, 1, n}]];

(*korigiranje tlaka sustava*)
p = p Sum[y[i], {i, 1, n}];

(*zatvaranje petlje materijalne bilance parne faze*)
];

(*ispis rezultata*)
Print["Tlak sustava, p = ", p];
Print["Fugacitivnosti komponenata u kapljevini, fl = ", fl];
Print["Fugacitivnosti komponenata u pari, fv = ", fv];
Print["Sastav kapljevine, x = ", x];
Print["Sastav pare, y = ", y];
Print[];
(*punjenje listi za graficki prikaz rezultata*)
AppendTo[pxlist, {x[i], p}];
AppendTo[pylist, {y[i], p}];
AppendTo[xylist, {x[i], y[i]}];

(*zatvaranje petlje sastava*)
, {j, 0, 98}];

(*graficki prikaz rezultata proracuna*)
ListPlot[xylist, AspectRatio -> 1, PlotRange -> {{0, 1}, {0, 1}}, Frame -> True, PlotJoined -> True, AxesLabel -> {"x1", "y1"}]
slika1 = ListPlot[pxlist, AspectRatio -> 1, PlotRange -> {{0, 1}, {Min[Transpose[pxlist][[2]]] * 0.8, Max[Transpose[pxlist][[2]] * 1.1]}}, Frame -> True, PlotJoined -> True, DisplayFunction -> Identity];
slika2 = ListPlot[pylist, AspectRatio -> 1, PlotRange -> {{0, 1}, {Min[Transpose[pylist][[2]]] * 0.8, Max[Transpose[pylist][[2]] * 1.1]}}, Frame -> True, PlotJoined -> True, DisplayFunction -> Identity];
Show[slika1, slika2, DisplayFunction -> $DisplayFunction]

```

## 9. ŽIVOTOPIS

████████████████████ Pohađao sam Osnovnu školu Julija Klovića u Zagrebu te Gornjogradsku gimnaziju u Zagrebu. Nakon toga sam upisao Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu na kojem kanim završiti diplomski studij.