

Razdvajanje azeotropnih smjesa promjenom tlaka

Blažanović, Marko

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:530388>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-14**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Marko Blažanović

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, Rujan 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Marko Blažanović

RAZDVAJANJE AZEOTROPNIH SMJESA PROMJENOM TLAKA

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Marko Rogošić

Članovi ispitnog povjerenstva: Prof. dr. sc. Marko Rogošić
Prof. dr. sc. Aleksandra Sander
Izv. prof. dr. sc. Šime Ukić

Zagreb, Rujan 2018

ZAHVALA

Zahvaljujem mentoru prof. dr. sc. Marku Rogošiću koji mi je puno pomogao savjetima pri izradi ovog završnog rada, te što je imao strpljenja i odgovore za moje upite. Također zahvaljujem obitelji i prijateljima koji su mi bili podrška tijekom studija.

SAŽETAK

Kako azeotropne smjese nije moguće u potpunosti separirati jednostavnom destilacijom, traže se načini kako bi se separacija poboljšala. Jedna od mogućnosti je pomicanje azeotropne točke promjenom tlaka. Na taj se način azeotrop pomiče prema rubu faznog dijagrama, a u ovom slučaju za sustav toluen(1) – piridin(2) smanjenjem tlaka potpuno nestaje. Za predviđanje ponašanja te dvokomponentne smjese pri ravnoteži para-kapljevina pri različitim tlakovima korištena je Stryjek-Verina modifikacija Peng-Robinsonove jednadžbe stanja u kombinaciji s Wong-Sandlerovim pravilima miješanja, koja u sebi uključuju i model NRTL. Provedeni su Heringtonov i Van Nessov test za provjeru termodinamičke konzistentnosti eksperimentalnih podataka.

ABSTRACT

Separation of azeotropic mixtures by changing pressure

Azeotropic mixtures cannot be fully separated using atmospheric distillation. One of possibilities to shift or completely expel azeotropes is by changing pressure. In that way the azeotrope shifts to the edge of phase diagram, and in this case for the toluene(1) – pyridine(2) system the azeotrope is completely removed. For the prediction of behavior of this two-component mixture the Stryjek-Vera modification of Peng-Robinson equation of state was used in combination with Wong-Sandler mixing rules that use NRTL model to determine the activity coefficients. Herington and Van Ness consistency tests were run to determine the consistency of experimental data.

SADRŽAJ

	str.
1. Uvod	1
2. Opći dio	2
2.1 Azeotropne smjese	2
2.2 Odvajanje azeotropa promjenom tlaka	3
2.3 Wong-Sandlerova pravila miješanja	4
2.4 Peng-Robinsonova jednadžba stanja	6
2.4.1 Peng-Robinson-Stryjek-Verina jednadžba	7
2.5 Model koeficijenta aktivnosti NRTL	8
2.6 Test konzistentnosti	9
3. Računski dio	11
3.1 Izbor sustava	11
3.2 Elementi proračuna	12
4. Rezultati	14
4.1 Test konzistentnosti	14
4.2 Određivanje parametara modela NRTL	15
4.3 Određivanje Stryjek-Verinog parametra	17
4.4 Određivanje Wong-Sandlerova parametra	18
4.5 Pomicanje azeotropa promjenom tlaka	20
5. Zaključak	22
6. Popis simbola	23
7. Popis literature	25
8. Prilozi	26
8.1 Prilog 1	26
8.2 Prilog 2	29
8.3 Prilog 3	32
8.4 Prilog 4	35
8.5 Prilog 5	43
9. Životopis	50

1 UVOD

U nizu industrija nailazi se na ravnotežu para-kapljevina, a jedan od najvažnijih tehnoloških procesa u kojem se ta ravnoteža susreće je destilacija. Destilacija je toplinski separacijski proces razdvajanja višekomponentnih smjesa na temelju različitih temperatura vrenja komponenata, a procesi destilacije jedni su od najvećih potrošača energije u svijetu. U kemijskoj i naftnoj industriji gotovo 60 % ukupno potrošene energije otpada na destilacijske procese¹. Procesu destilacije nisu uvijek efikasni, ali se koriste zbog svoje jednostavnosti u većini separacija. Upravo zbog toga traže se nova rješenja kako bi se smanjili troškovi, a povećala efikasnost procesa separacije. Budući da azeotropne smjese nije moguće potpuno separirati jednostavnom destilacijom, jedno od mogućih rješenja je pomak položaja azeotropa u sustavu. To se može postići promjenom uvjeta u kojima se radi, ekstraktivnom destilacijom i azeotropnom destilacijom. Ovaj se rad fokusira na razdvajanje azeotropa promjenom tlaka. Cilj je azeotrop pomaknuti što je više moguće prema rubu faznoga dijagrama ili ga čak i potpuno ukloniti kako bi se smjesa mogla u potpunosti separirati. Odabrani sustav za razdvajanje azeotropa promjenom tlaka je dvokomponentni sustav toluen(1) – piridin(2). Odabrani način izračunavanja ravnoteže para-kapljevina u sustavu uključuje opis neidealnosti parne i kapljevite faze pomoću jednadžbe stanja Peng-Robinson-Stryjek-Vera uz primjenu Wong-Sandlerovih pravila miješanja.

2 OPĆI DIO

2.1 Azeotropne smjese

Azeotropi su smjese koje vriju konstantnim sastavom, tj. pri određenom sastavu azeotropne otopine sastav pare isti je kao i sastav kapljevine. Pokazuju pozitivno ili negativno odstupanje od Raoultova zakona što je vidljivo na dijagramu vrenja gdje imaju maksimum ili minimum ravnotežnoga tlaka. To odstupanje od Raoultova zakona posljedica je međudjelovanja čestica, tj. neidealnosti kapljevine smjese.

Parcijalni tlak komponenata iznad otopine računa se pomoću Raoultova zakona:

$$p_i = x_i * p_i^* \quad (1)$$

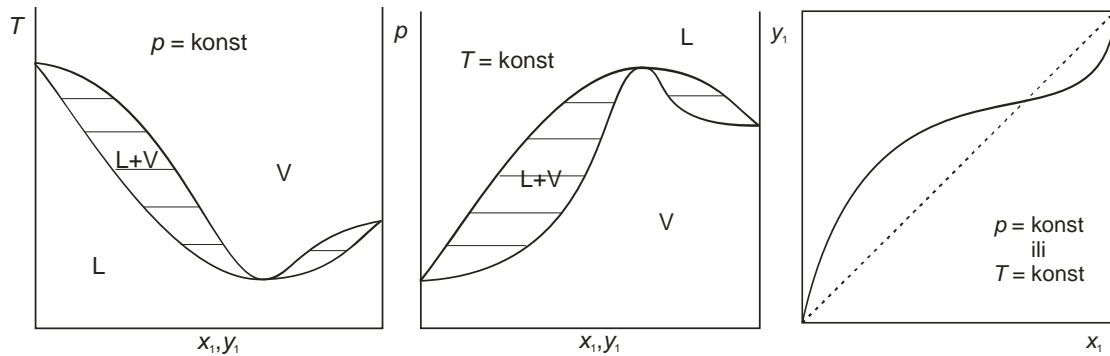
Ukupni ravnotežni tlak smjese računa se kao zbroj ravnotežnih tlakova, p_i^* , svake komponente:

$$p = x_1 * p_1^* + x_2 * p_2^* \quad (2)$$

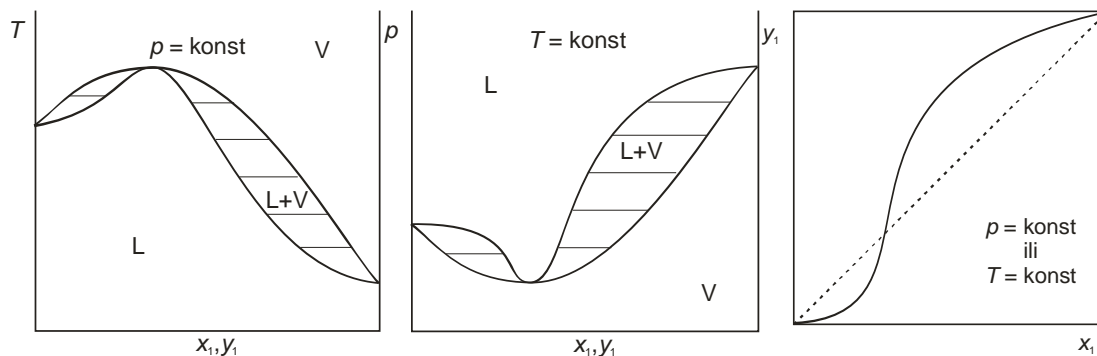
x_i je množinski udio komponente i u smjesi. Kod neidealnih kapljevitih smjesa kao što su azeotropi, uz uvjet ukupnog niskog tlaka i uz zanemarivanje Poyntingova faktora, ravnotežni tlak računa se jednadžbom:

$$p = x_1 * p_1^* * \gamma_1 + x_2 * p_2^* * \gamma_2, \quad (3)$$

gdje je γ_i koeficijent aktivnosti komponente i kojim se opisuje neidealnost kapljevine faze. Ovisno o koeficijentu aktivnosti odstupanje od idealnog vladanja bit će pozitivno ili negativno. Ukoliko je koeficijent aktivnosti manji od 1, odstupanje od Raoultova zakona je negativno. Kao što je vidljivo na slici 1, azeotropna točka ima najmanju vrijednost na dijagramu tlaka, a kako su tlak i temperatura obrnuto proporcionalni, ima najvišu vrijednost na dijagramu vrenja. Ukoliko je koeficijent aktivnosti veći od 1, odstupanje je pozitivno i situacija je obrnuta kao što je i vidljivo na slici 2.



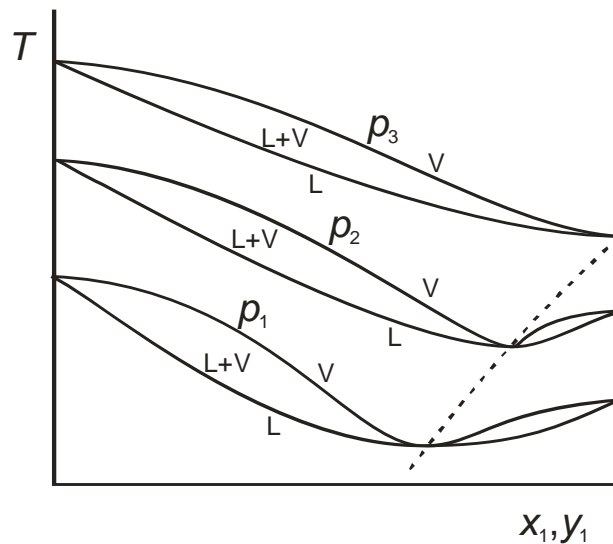
Slika 1. Prikaz faznih dijagrama za dvokomponentne azeotrope s minimumom vrelišta odnosno maksimumom tlaka para (pozitivno odstupanje od Raoultova zakona)²



Slika 2. Prikaz faznih dijagrama za dvokomponentne azeotrope s maksimumom vrelišta odnosno minimumom tlaka para (negativno odstupanje od Raoultova zakona)²

2.2 Odvajanje azeotropa promjenom tlaka

Jednostavnom destilacijom nije moguće u potpunosti razdvojiti azeotropnu smjesu jer se kao lakše ili teže hlapljiva frakcija na vrhu ili na dnu destilacijske kolone javlja azeotropna smjesa s maksimumom ili minimumom vrelišta. Potrebno je pomaknuti azeotrop prema rubu faznog dijagrama ili ga u potpunosti ukloniti. Jedan od načina je i odvajanje promjenom tlaka. Na slici 3 vidi se da će se povećavanjem tlaka sastav prikazanoga azeotropa pomicati prema većim udjelima komponente 1 i pri zadnjem tlaku p_3 azeotrop će se u potpunosti ukloniti. Kako se bude povisivao tlak tako će rasti i vrelište pa se ta metoda ne može primjenjivati za razdvajanje termolabilnih komponenata.



Slika 3. Shematski prikaz uklanjanja azeotropa promjenom tlaka³

2.3 Wong-Sandlerova pravila miješanja

Wong-Sandlerova pravila miješanja⁴⁻⁶ služe za predviđanje fazne ravnoteže para-kapljevina. Autori su se fokusirali na primjenljivost jednadžbe stanja za proračun neidealnosti obiju faza u širokom području temperatura i tlakova. Dotadašnje troparametarske jednadžbe kao što su Peng-Robinson (PR) i Soave-Redlich-Kwong (SRK) bile su ograničene empirijskim parametrom k_{ij} koji je bio nepoznata funkcija tlaka i temperature. Najčešće primjenjivane troparametarske jednadžbe stanja (SRK i PR) svojim dvama parametrima, a i b , mogu načelno zadovoljiti dva granična uvjeta:

1. U graničnom slučaju niskih tlakova mora vrijediti egzaktna virijalna jednadžba stanja, okrnjena nakon kvadratnog člana. Za drugi virijalni koeficijent mora vrijediti pravilo miješanja:

$$B_M(T, x) = \sum_i \sum_j x_i x_j B_{ij}(T), \quad (4)$$

gdje je B_M drugi virijalni koeficijent smjese, a B_{ij} su drugi virijalni koeficijenti komponenti odnosno ukršteni drugi virijalni koeficijenti.

Kada se uspoređi virijalnu s troparametarskom jednadžbom:

$$B(T) = b - \frac{(a\alpha)(T)}{RT}, \quad (5)$$

iz toga slijedi:

$$b_M - \frac{(a\alpha)_M}{RT} = \sum_i \sum_j y_i y_j \left[b_{ij} - \frac{(a\alpha)_{ij}}{RT} \right]. \quad (6)$$

b_M i $a\alpha_M$ su dimenzijski, odnosno interakcijski parametar smjese, y_i i x_i su molarni udjeli komponenata u parnoj, odnosno kapljevitoj fazi, T je apsolutna temperatura, a a i b su parametri u PR-jednadžbi stanja

2. U drugom graničnom uvjetu kod beskonačnog tlaka eksces Helmholtzova energija, a^{ex} , koja je izračunata preko jednadžbe stanja, mora biti jednaka onoj izračunatoj preko modela koeficijenta aktivnosti. Helmholtzova energija koristi se umjesto Gibbsove energije jer se ne mijenja s tlakom, a pri niskim vrijednostima tlaka ima jednaku vrijednost kao i eksces Gibbsova energija. Eksces Gibbsova g^{ex} i eksces Helmholtzova a^{ex} energija povezane su preko eksces volumena, v^{ex} , izrazom:

$$g^{\text{ex}} = a^{\text{ex}} + pv^{\text{ex}}. \quad (7)$$

Iz svega napisanog vrijedi:

$$a_{\text{EOS}}^{\text{ex}}(T, p \rightarrow \infty, x) = a_V^{\text{ex}}(T, p \rightarrow \infty, x) = a_V^{\text{ex}}(T, p = 1\text{bar}, x) = g_V^{\text{ex}}(T, p = 1\text{bar}, x). \quad (8)$$

Kada tlak teži beskonačnom vrijedi:

$$\lim_{p \rightarrow \infty} v_i = b_i. \quad (9)$$

$$\lim_{p \rightarrow \infty} v_M = b_M. \quad (10)$$

Pri beskonačnom tlaku izraz za eksces Helmholtzovu energiju bit će:

$$a_{\text{EOS}}^{\text{ex}} = C \left[\frac{(a\alpha)_M}{b_M} - \sum_i x_i \frac{(a\alpha)_i}{b_i} \right]. \quad (11)$$

Konstanta C ovisi o jednadžbi stanja koja je primijenjena. Za Peng-Robinsonovu jednadžbu iznositi će $-0,623^4$.

Iz svih navedenih izraza dolazi se do izraza za Wong-Sandlerova pravila miješanja:

$$\frac{(a\alpha)_M}{RT} = Q \frac{D}{1-D}, \quad (12)$$

$$b_M = \frac{Q}{1-D}, \quad (13)$$

$$Q = \sum_i \sum_j x_i x_j \left[b_{ij} - \frac{(a\alpha)_{ij}}{RT} \right], \quad (14)$$

$$D = \sum_i x_i \frac{(a\alpha)_i}{b_i RT} + \frac{g_V^{\text{ex}}(T, x)}{CRT}, \quad (15)$$

$$b_{ij} - \frac{(a\alpha)_{ij}}{RT} = \sqrt{\left(b_{ii} - \frac{(a\alpha)_{ii}}{RT} \right) \left(b_{jj} - \frac{(a\alpha)_{jj}}{RT} \right) (1 - k_{ij})}. \quad (16)$$

Parametar k_{ij} karakterističan je za svaki par komponenata, a opisuje neidealnost sustava. Vrijedi u širokom području tlakova i temperatura.

U prethodnim izrazima v_i je molarni volumen komponenta, v_M je molarni volumen smjese, Q i D su pomoćne varijable u WS-pravilima miješanja, indeks EOS označava jednadžbu stanja (engl. *equation of state*), a indeks γ označava koeficijent aktivnosti.

2.4 Peng-Robinsonova jednadžba stanja

Peng-Robinsonova jednadžba stanja vrlo je slična jednadžbi SRK i s gotovo jednakom točnošću opisuje volumetrijska svojstva realnih fluida, ali daje nešto bolje rezultate za gustoću kapljevite faze, pogotovo za nepolarne fluide kao što su ugljikovodici. Zbog tog razloga česta je njena primjena upravo u naftnoj industriji. Prednost PR-jednadžbe u odnosu na SRK-jednadžbu je i da u blizini kritične točke ima manje pogreške. PR je troparameterska jednadžba stanja usklađena s načelom termodinamičke sličnosti, a parametri a i b izračunavaju se iz:

$$a = \frac{\Omega_a R^2 T_k^2}{p_k}, \quad (17)$$

$$b = \frac{\Omega_b RT_k}{p_k}, \quad (18)$$

gdje su T_k kritična temperatura, p_k kritični tlak, a konstante PR jednadžbe Ω_a i Ω_b su:

$$\Omega = 13 + 16\sqrt{2}, \quad (19)$$

$$\Omega_b = \frac{1}{32} \left(3\Omega^{\frac{1}{3}} - \frac{21}{\Omega^{\frac{1}{3}}} - 1 \right) = 0,07780, \quad (20)$$

$$\Omega_a = \left(\frac{3\Omega^{\frac{1}{3}} - 30\Omega_b^2 - 3\Omega_b - 1}{27\Omega_b} \right) = 0,45724. \quad (21)$$

Osnovni izrazi za PR-jednadžbu su:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a\alpha}{v^2 + 2bv - b^2}, \quad (22)$$

$$z^3 - (1-B)z^2 + (A - 3B^2 - 2B)z - (AB - B^2 - B^3) = 0, \quad (23)$$

gdje su A i B :

$$A = \frac{a\alpha p}{R^2 T^2} = \frac{\Omega_a \alpha p_r}{T_r^2}, \quad (24)$$

$$B = \frac{bp}{RT} = \frac{\Omega_b p_r}{T_r}, \quad (25)$$

T_r i p_r su reducirana temperatura i reducirani tlak, z je koeficijent kompresibilnosti, Ω su bezdimenzijske konstante u PR-jednadžbi, A je parametar PR-jednadžbe, a B drugi virijalni koeficijent. Pitzerov koeficijent acentričnosti ω uvodi se u parametar α koji se računa prema:

$$\alpha = [1 + \kappa(1 - \sqrt{T_r})]^2. \quad (26)$$

Izraz za κ je:

$$\kappa = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2. \quad (27)$$

2.4.1 Peng-Robinson-Stryjek-Verina jednadžba

Stryjek-Verina modifikacija PR-jednadžbe (PRSV) uvodi se kao modifikacija za temperature različite od kritične. Kritični koeficijent kompresibilnosti z iznosi 0,3074⁷. PRSV je za razliku od PR četveroparametarska, a parametri su kritična temperatura T_k , kritični tlak p_k , Pitzerov koeficijent acentričnosti ω i dopunski parametar κ_1 . Parametar α računa se prema:

$$\alpha = (1 + \kappa(1 - \sqrt{T_r}) + \kappa_1(1 - T_r)(0,7 - T_r))^2, \quad (28)$$

gdje je κ :

$$\kappa = 0,378893 + 1,4897153\omega - 0,17131848\omega^2 + 0,0196554\omega^3. \quad (29)$$

Dopunski parametar κ_1 karakteristika je svakog pojedinog fluida i određuje se prilagodbom jednadžbe volumetrijskim podacima.

2.5 Model koeficijenta aktivnosti NRTL

Model koeficijenta aktivnosti NRTL⁸ (engl. *non-random two-liquid*) intenzitet međudjelovanja čestica opisuje Gibbsovom energijom. Koncept NRTL zasniva se na tome da su interakcije s molekulama iste vrste g_{ii} i molekulama druge vrste g_{ij} različite. NRTL ima tri neovisna parametra α_{12} , τ_{12} , τ_{21} . Parametar α_{12} naziva se parametar neslučajnosti i dopušta odstupanje od slučajne (statističke) raspodjele određene koncentracijama tvari i međudjelovanjima. Odstupanje je posljedica nespacificiranih razloga kao što su npr. razlika u veličini ili obliku čestica. Fizikalni smisao parametra neslučajnosti je inverzna vrijednost koordinacijskog broja rešetke. Parametri τ_{12} i τ_{21} su interakcijske prirode, a kako se interakcije opisuju Gibbsovim energijama, parametri se sastoje od entalpijske i entropijske komponente.

Izrazi za koeficijente aktivnosti su:

$$\ln\gamma_1 = x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_1 G_{12} + x_2)^2} \right], \quad (30)$$

$$\ln\gamma_2 = x_1^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_2 G_{21} + x_1)^2} \right], \quad (31)$$

gdje su pomoćne varijable modela NRTL, G_{12} i G_{21} :

$$G_{12} = \exp(-\alpha_{12}\tau_{12}), \quad (32)$$

$$G_{21} = \exp(-\alpha_{21}\tau_{21}). \quad (33)$$

Parametri τ_{12} i τ_{21} računaju se prema:

$$\tau_{12} = \frac{g_{12} - g_{22}}{RT}, \quad (34)$$

$$\tau_{21} = \frac{g_{21} - g_{11}}{RT}, \quad (35)$$

gdje je R opća plinska konstanta, T apsolutna temperatura, a g_{ij} Gibbsova energije međudjelovanja.

2.6 Test konzistentnosti

Provodi se kako bi se vidjelo jesu li eksperimentalni podaci u skladu s osnovnim termodinamičkim zakonima. Test konzistentnosti nije zadovoljen ako pri eksperimentalnom određivanju nije postignuta fazna ravnoteža ili mjerenje sadrži sustavnu pogrešku, a mjerenja se u tom slučaju trebaju odbaciti. Postoje različiti testovi konzistentnosti. Najviše se koristi integralni (Heringtonov) test konzistentnosti⁹. On je nužan, ali uz njega se koristi i dopunski Van Nessov¹⁰ test.

Integralni test konzistentnosti izvodi se iz poopćene Gibbs-Duhemove jednadžbe i ima oblik:

$$\int_{x_1=0}^{x_1=1} d\left(\frac{g^{ex}}{RT}\right) = \int_{x_1=0}^{x_1=1} \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1. \quad (36)$$

Integral s lijeve strane je jednak nuli, jer je eksces Gibbsova energija g^{ex} za čiste komponente kao granice integrala po definiciji nula. Iz toga osnovna jednadžba integralnog testa konzistentnosti ima oblik:

$$\int_{x_1=0}^{x_1=1} \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 = 0. \quad (37)$$

Vrijednosti koeficijenta aktivnosti γ_1 i γ_2 računaju se iz eksperimentalnih podataka. Test je zadovoljen kada je integral ispod krivulje približno jednak nuli.

Test konzistentnosti po Van Nessu je dopunski test konzistentnosti, termodinamički je egzaktan, a da bi se mogao primijeniti potrebno je odabrati prikladan model koeficijenta aktivnosti. Test se može primjenjivati i na izotermne i na izobarne podatke pod uvjetom da se parametri modela mogu prikazati kao funkcije temperature. Prikaz testa konzistentnosti po Van Nessu temelji se na crtanju ovisnosti $\ln(\gamma_2/\gamma_1)_{exp} - \ln(\gamma_2/\gamma_1)_{rač}$ o x_1 , a test je zadovoljen kada se podaci slučajno rasipaju oko 0.

3 RAČUNSKI DIO

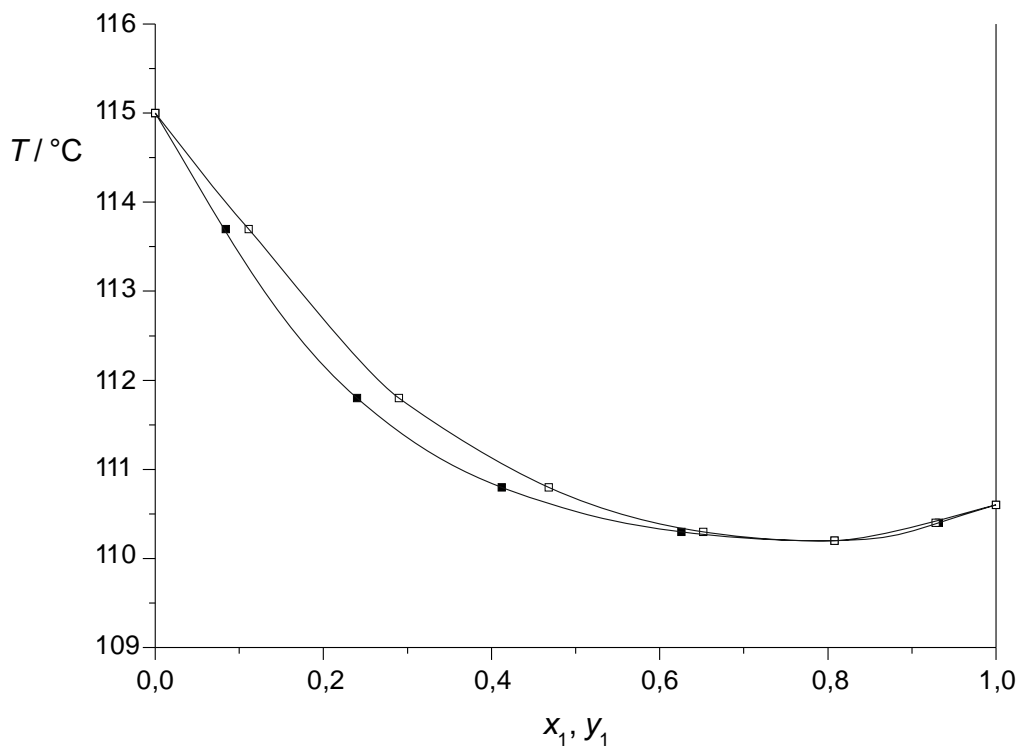
3.1 Izbor sustava

Za ilustraciju istjerivanja azeotropa iz sustava odabran je sustav toluen(1) – piridin(2).

Potrebni eksperimentalni podaci Holloa i Lengyela pronađeni su u literaturi¹¹ i prikazani su u tablici 1. Na slici 4 prikazan je odgovarajući fazni dijagram T - x - y .

Tablica 1. Eksperimentalno određeni ravnotežni sustavi u ovisnosti o temperaturi za sustav toluen(1) – piridin(2) prema podacima Holloa i Lengyela¹¹

$t/^\circ\text{C}$	x_1	y_1
113,7	0,084	0,111
111,8	0,240	0,290
110,8	0,412	0,468
110,3	0,626	0,652
110,2	0,808	0,808
110,4	0,932	0,928

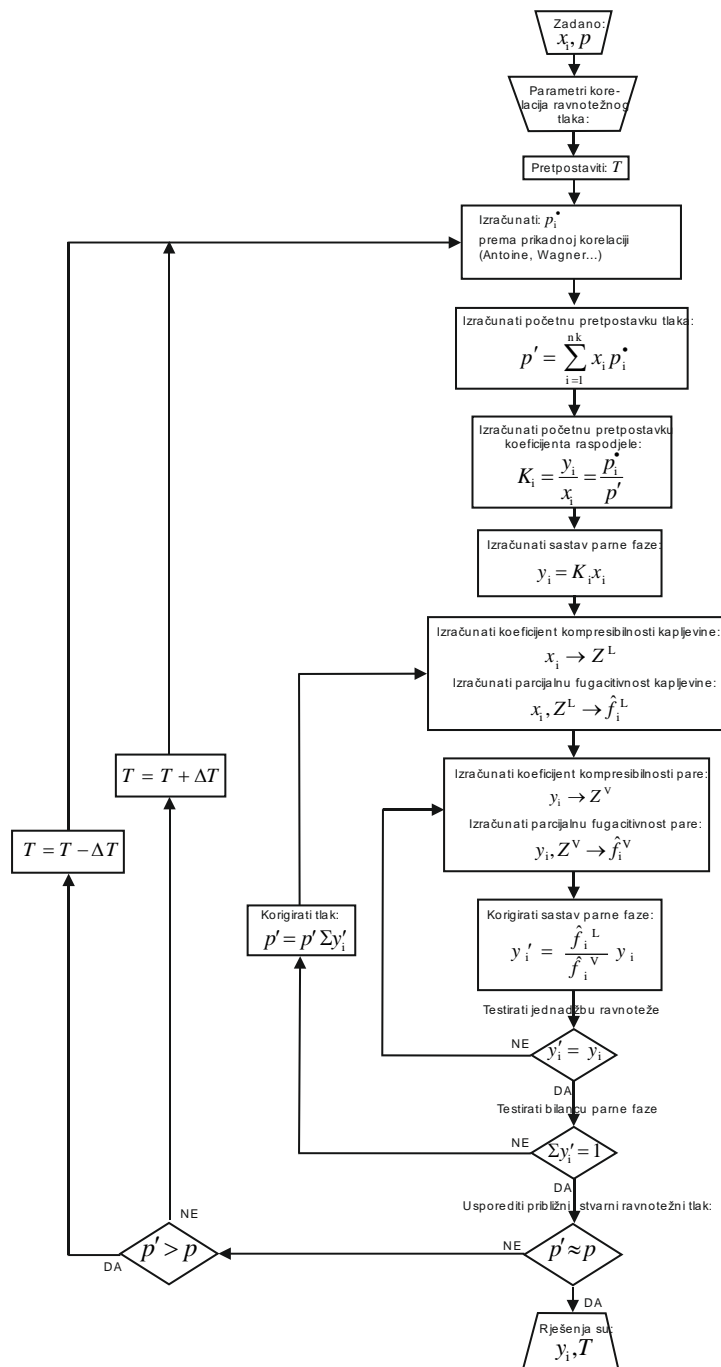


Slika 4. Prikaz ravnotežnog sustava faza u ovisnosti o temperaturi za sustav toluen(1) – piridin(2) pri atmosferskom tlaku za rezultate Holloa i Lengyela¹¹

3.2 Elementi proračuna

Proračun je izrađen u programskom paketu *Mathematica*. Unutar njega izrađeni su programi za:

- a) Provođenje integralnog testa konzistentnosti (prilog 1)
- b) Provođenje Van Nessova testa konzistentnosti (prilog 1)
- c) Procjenu NRTL-parametara koji se određuju ugrađenom metodom sekante uz naredbu FindMinimum (prilog 2)
- d) Procjenu Stryjek-Verina parametara (prilog 3)
- e) Procjenu Wong-Sandlerova parametara (prilog 4)
- f) Konstrukciju izobarnog faznog dijagrama s pomoću jednadžbe stanja Peng-Robinson-Stryjek-Vera uz pravila miješanja po Wong-Sandleru (prilog 5). Dijagram toka proračuna za izračunavanje jedne točke izobarnog faznog dijagrama nalazi se na slici 5.



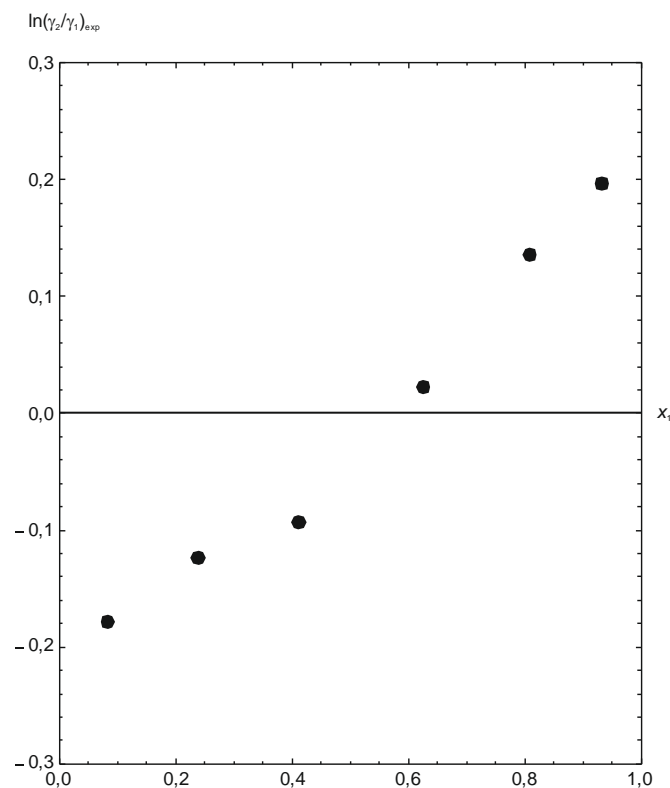
Slika 5. Dijagram toka proračuna vrelišta uz izobarne uvjete

4 REZULTATI

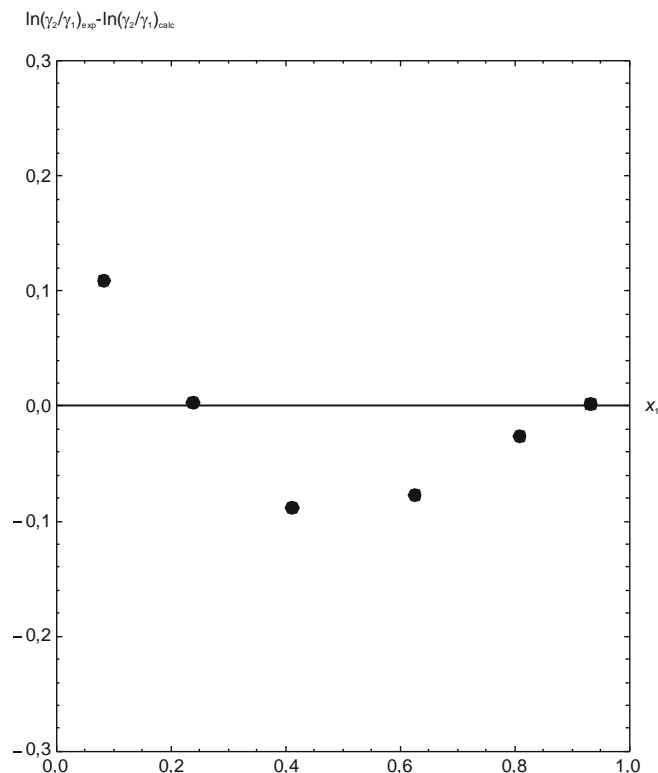
4.1 Test konzistentnosti

Test konzistentnosti provodi se kako bi se vidjelo jesu li eksperimentalni podaci u skladu s osnovnim termodinamičkim zakonitostima. Test konzistentnosti neće biti zadovoljen ukoliko nije postignuta ravnoteža ili je došlo do pogreške pri mjerenju. Takva mjerenja trebala bi se odbaciti. Postoje različiti načini ispitivanja konzistentnosti podataka, a u slučaju opisanom u ovom radu koriste se integralni test i dopunski Van Nessov test.

Grafički prikazi rezultata integralnog i Van Nessova testa konzistentnosti dani su za podatke Holloa i Lengyela¹¹, na slici 6 odnosno 7. Na integralnom testu konzistentnosti integral ispod krivulje približno je jednak nuli, što upućuje na konzistentnost podataka. Dopunski Van Nessov test pokazuje da se podaci (izračunati iz eksperimentalnih podataka) ne rasipaju slučajno oko nule, već slijede trend, prvo silazni, a zatim uzlazni. To može upućivati na određenu sustavnu pogrešku prisutnu u mjerenju, ali i na neprikladnost primijenjenog modela NRTL na opis neidealnosti u konkretnom sustavu.



Slika 6. Integralni test konzistentnosti za sustav toluen(1) – piridin(2) pri atmosferskom tlaku za rezultate Holloa i Lengyela¹¹



Slika 6. Van Nessov test konzistentnosti za sustav toluen(1) – piridin(2) pri atmosferskom tlaku za rezultate Holloa i Lengyela¹¹

4.2 Određivanje parametara modela NRTL

Koeficijenti aktivnosti γ računaju se iz eksperimentalnih podataka o ravnoteži para-kapljevina uz pretpostavku idealnosti parne faze koja podrazumijeva niske tlakove i pretpostavku malog odstupanja tlaka sustava od ravnotežnog tlaka čiste komponente, izrazom:

$$\gamma_i = \frac{py_i}{p_i^* x_i} \quad (38)$$

Iz dobivenog koeficijenta aktivnosti računaju se i molarna eksces Gibbsova energija g^{ex} i molarna Gibbsova energija miješanja g^{M} :

$$\frac{g^{\text{ex}}}{RT} = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2, \quad (39)$$

$$\frac{g^{\text{M}}}{RT} = x_1 \ln(x_1 \gamma_1) + x_2 \ln(x_2 \gamma_2). \quad (40)$$

Koeficijent aktivnosti također se može izračunati i modelom, u ovom slučaju NRTL-modelom.

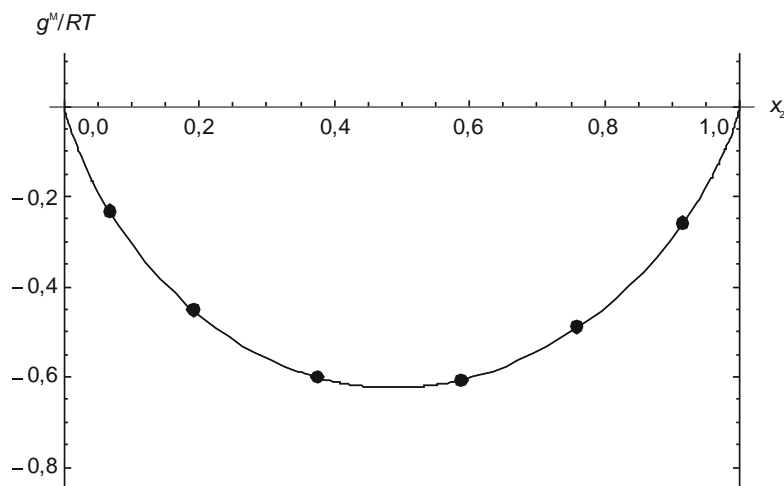
Parametri modela NRTL, τ_{12} , τ_{21} i α_{12} određuju se traženjem minimuma funkcije:

$$OF = \sum_{i=1}^{nd} \left[\left(\frac{g^{ex}}{RT} \right)_{\text{exp}} - \left(\frac{g^{ex}}{RT} \right)_{\text{mod}} \right]^2. \quad (41)$$

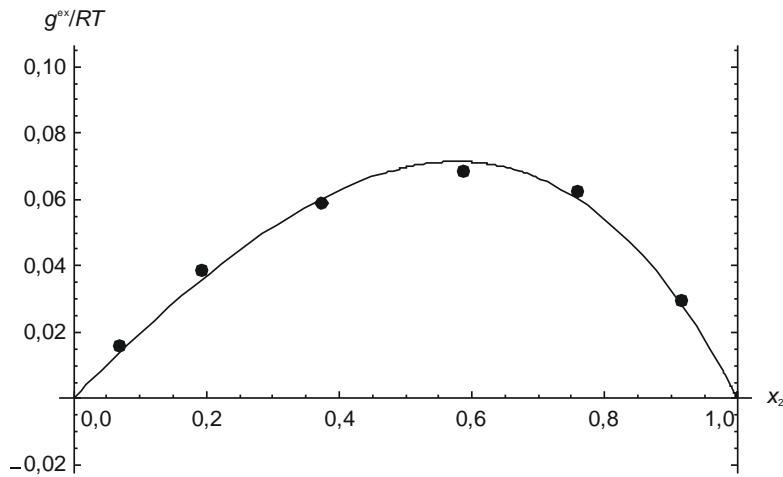
gdje je $(g^{ex}/RT)_{\text{exp}}$ eksperimentalno određena molarna eksces Gibbsova energija, a $(g^{ex}/RT)_{\text{mod}}$ modelom određena molarna eksces Gibbsova energija. nd je broj eksperimentalnih podataka (veznih linija) na dijagramu vrenja.

Minimum funkcije određen je ugrađenom metodom sekante (naredba FindMinimum).

NRTL-parametri iznose $\tau_{12} = -0,560007$; $\tau_{21} = 1,04939$; a parametar α_{12} fiksiran je prema literaturi¹² na vrijednost $\alpha_{12}=0,3$. Grafički prikaz usporedbe eksperimentalno određene Gibbsove energije miješanja u usporedbi s NRTL-modelom dan je na slici 7., a grafički prikaz usporedbe eksperimentalno određene eksces Gibbsove energije u usporedbi s NRTL-modelom na slici 8.



Slika 7. Grafički prikaz eksperimentalno određene Gibbsove energije miješanja za podatke Holloa i Lengyela¹¹ u usporedbi s NRTL-modelom; simboli su eksperimentalne točke, a linija označava model.



Slika 8. Grafički prikaz eksperimentalno određene eksces Gibbsove energije za podatke Holloa i Lengyela¹¹ u usporedbi s NRTL-modelom; simboli su eksperimentalne točke, a linija označava model.

4.3 Određivanje Stryjek-Verinog parametra

Ravnoteža para-kapljevina u neidealnim sustavima opisuje se različitim jednadžbama stanja, u ovom slučaju PRSV-jednadžbom stanja uz primjenu Wong-Sandlerovih pravila miješanja.

Stryjek-Verin (SV) parametar κ_1 karakterističan je za svaku komponentu, a izračunava se iz krivulje isparavanja koja se u slučaju piridina opisuje empirijskim¹³ izrazom:

$$\log_{10}(p^*/\text{bar}) = A - \frac{B}{(T/K)+C-273,15} + 0,43429x^n + Ex^8 + Fx^{12}, \quad (42)$$

$$x = (T/K - t_0 - 273,15)/T_k, \quad (43)$$

a u slučaju toluena empirijskim izrazom¹²:

$$\ln(p^*/\text{bar}) = \ln(p_k/\text{bar}) + (T_k/T)(a\tau + b\tau^{1,5} + c\tau^{2,5} + d\tau^5), \quad (44)$$

$$\tau = 1 - T/T_k. \quad (45)$$

Parametri u prethodnim jednadžbama iznose: za piridin $A = 4,16750$; $B = 1373,030$; $C = 214,690$; $T_k = 620,00$; $t_0 = 127,00$; $n = 2,71070$; a za toluen $T_k = 591,80$, $a = -7,31600$; $b = 1,59425$; $c = -1,93165$; $d = -3,72220$; $p_k = 31,24$.

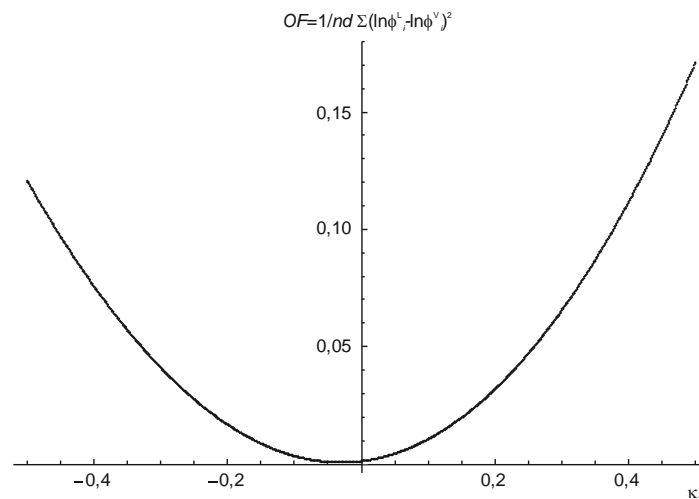
Izračun funkcije cilja OF radi se po jednadžbi:

$$OF = \frac{1}{nd} \sum_{i=1}^{nd} (\ln \varphi_i^L - \ln \varphi_i^V)^2, \quad (46)$$

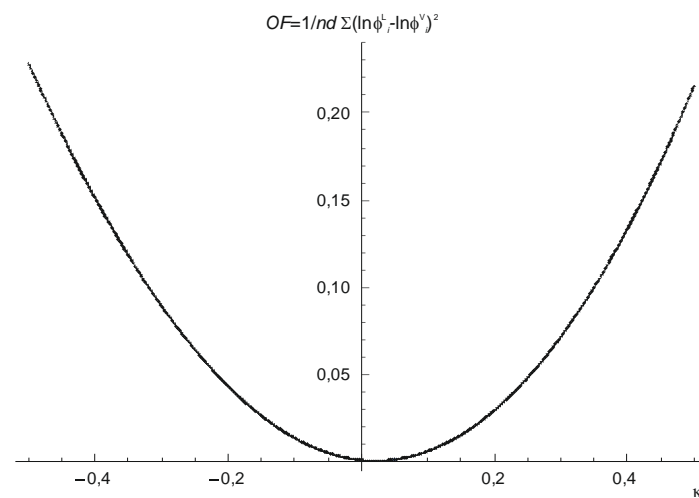
gdje su φ_i^L i φ_i^V koeficijenti fugacitivnosti za kapljevitu i parnu fazu, izračunati jednadžbom stanja Peng-Robinson-Stryjek-Vere za odabran skup točaka na krivulji isparavanja. Traži se vrijednost parametra κ_1 koja će dati najmanju razliku koeficijenata fugacitivnosti u širokom području temperatura, odnosno tlakova. nd je broj točaka na krivulji isparavanja koji se uzima u obzir za proračun.

Izračunati SV-parametri iznose za toluen $\kappa_1 = -0,031$ i za piridin $\kappa_1 = 0,022$.

Grafički prikaz ovisnosti funkcije cilja OF o parametru κ_1 dan je za toluen na slici 8, a za piridin na slici 9.



Slika 8. Grafički prikaz ovisnosti funkcije cilja OF o parametru κ_1 za toluen(1)



Slika 9. Grafički prikaz ovisnosti funkcije cilja OF o parametru κ_1 za piridin(2)

4.4 Određivanje Wong-Sandlerova parametra

Wong-Sandlerov parametar κ_{12} karakterističan je za svaki par komponenata i opisuje neidealnost sustava.

Određuje se traženjem minimuma funkcije cilja OF koja je razlika eksces Helmholtzove energije izračunate pomoću Peng-Robinson-Stryjek-Verine jednadžbe stanja za kapljevitu fazu pri niskom (atmosferskom tlaku) i eksces Gibbsove energije koja je za iste uvjete i istu fazu izračunata modelom NRTL:

$$OF = \frac{1}{nd} \sum_{i=1}^{nd} \left(\frac{a_{EOS}^{ex}}{RT} - \frac{g_{NRTL}^{ex}}{RT} \right)^2. \quad (47)$$

a_{EOS}^{ex} je eksces Helmholtzova energija, indeks EOS označava jednadžbu stanja (engl. *equation of state*), a g_{NRTL}^{ex} je eksces Gibbsova energija, gdje indeks NRTL označava model po kojem je računata.

Eksces Helmholtzova energija računa se prema izrazu:

$$\frac{a_{EOS}^{ex}}{RT} = x_1 (\ln \varphi_1 - \ln \varphi_1^*) + x_2 (\ln \varphi_2 - \ln \varphi_2^*), \quad (48)$$

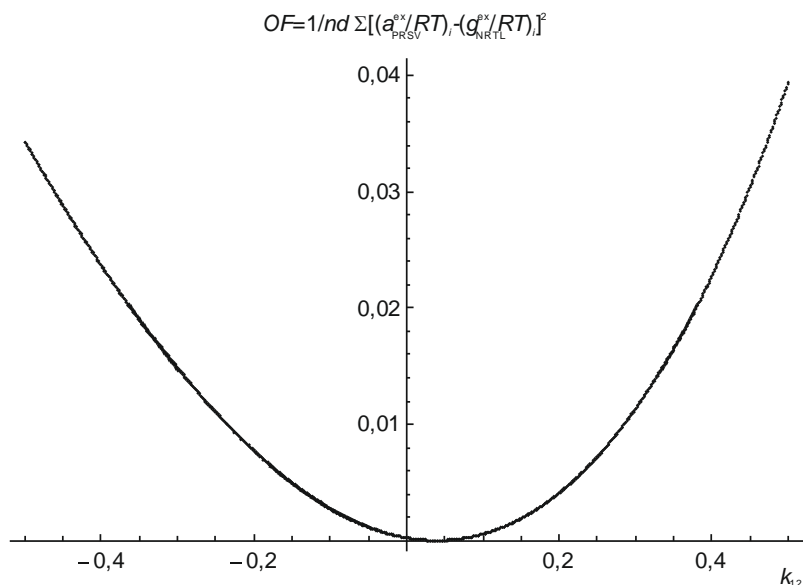
Gdje je $\ln \varphi_i^*$ koeficijent fugacitivnosti komponente i za standardno stanje, tj. za čistu tvar:

$$\ln \varphi^* = z^L - 1 - \ln(z^L - B) - \frac{A}{2\sqrt{2} * B} \ln \left[\frac{z^L + (1 + \sqrt{2})B}{z^L + (1 - \sqrt{2})B} \right], \quad (49)$$

a A i B računaju se iz izraza (24) i (25).

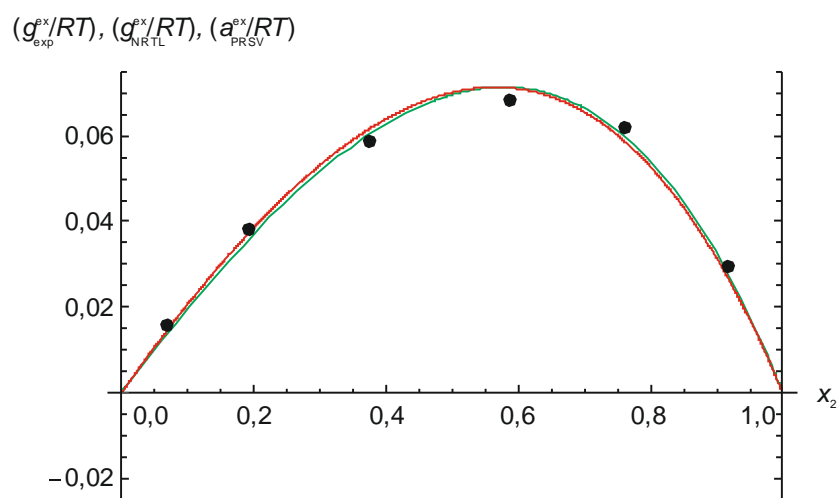
U ovom slučaju Wong-Sandlerov parametar iznosi $\kappa_{12} = 0,041$.

Grafički prikaz ovisnosti funkcije cilja OF o Wong-Sandlerovu parametru κ_{12} prikazan je na slici 10.



Slika 10. Grafički prikaz ovisnosti funkcije cilja OF o parametru κ_{12} za sustav toluen(1) – piridin(2)

Na slici 11 uspoređena je eksperimentalno određena eksces Gibbsova energija za sustav toluen(1) – piridin(2) s njenim opisom pomoću NRTL-modela koeficijenta aktivnosti i PRSV-WS jednadžbe stanja.



Slika 11. Eksperimentalno određena eksces Gibbsova energija miješanja u usporedbi s NRTL-modelom te eksces Helmholtzovom energijom miješanja po Peng-Robinson-Stryjek-Verinoj jednadžbi stanja i Wong-Sandlerovim pravilima miješanja; simboli su eksperimentalne vrijednosti izračunate prema podacima Holloa i Lengyela¹¹, crvena linija označava PRSV-WS-model, a zelena NRTL-model.

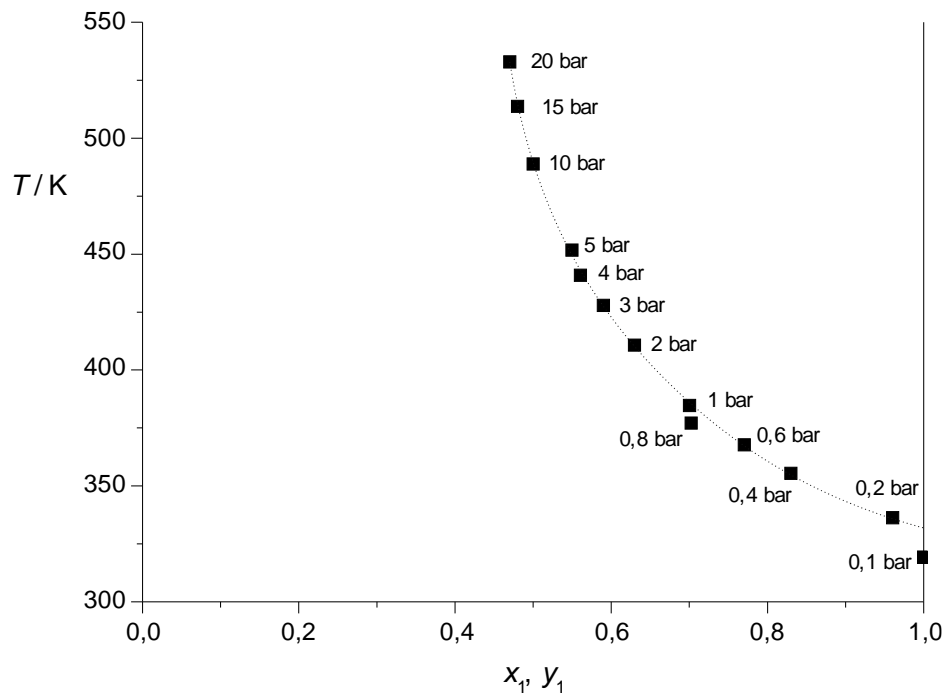
4.5 Pomicanje azeotropa promjenom tlaka

Izobarni fazni dijagrami izračunati su za sustav toluen(1) – piridin(2) za različite tlakove pomoću jednadžbe stanja PRSV-WS. Azeotropne točke pri različitim tlakovima opisane su azeotropnim sastavom i karakterističnom temperaturom i nalaze se u tablici 3.

Tablica 3. Azeotropne točke izračunate jednadžbom stanja PRSV-WS pri različitim tlakovima za sustav toluen(1) – piridin(2)

x_1	T/K	p/bar
1	319,3	0,1
0,9600	336,3	0,2
0,8302	355,4	0,4
0,7701	367,8	0,6
0,7026	377,1	0,8
0,7004	384,8	1,0
0,6297	410,8	2,0
0,5898	427,8	3,0
0,5604	440,9	4,0
0,5496	451,6	5,0
0,5001	488,9	10,0
0,4802	513,7	15,0
0,4703	532,9	20,0

Iz rezultata se vidi da se smanjenjem tlaka azeotropna točka pomiče prema rubu faznog dijagrama i pri tlaku od 0,1 bar se u potpunosti uklanja. Proračun pokazuje da je sustav toluen(1) – piridin(2) moguće u potpunosti razdvojiti vakuumskom destilacijom pri tlaku od 0,1 bar. Grafički prikaz rezultata dan je na slici 12.



Slika 12. Prikaz pomicanja azeotropne točke promjenom tlaka

5 ZAKLJUČAK

Ovaj rad istražuje uklanjanje azeotropa promjenom tlaka za dvokomponentni sustav toluen(1) – piridin(2). Stryjek-Verina modifikacija Peng-Robinsonove jednadžbe i model NRTL korišteni su uz Wong-Sandlerova pravila miješanja. Parametri modela su uz eksperimentalne podatke služili za predviđanje ponašanja neidealnoga sustava toluen(1) – piridin(2) uz izobarne uvjete pri različitim tlakovima. Promjenom tlaka sustava moguće je potpuno ukloniti azeotropnu točku za sustav toluen(1) – piridin(2). Iz rezultata se vidi da pri tlaku od 0,1 bara azeotrop nestaje. Separaciju sustava treba stoga provoditi vakuumskom destilacijom koja se već primjenjuje u naftnoj industriji pri još nižim tlakovima od onoga koji je potreban za separaciju ovog dvokomponentnog sustava.

6 POPIS SIMBOLA

$a_{\text{EOS}}^{\text{ex}}$	ekscs Helmholtzova energija dobivena jednadžbom stanja, J mol^{-1}
a_{γ}^{ex}	ekscs Helmholtzova energija dobivena iz koeficijenta aktivnosti, J mol^{-1}
g_{γ}^{ex}	ekscs Gibbsova energija dobivena iz koeficijenta aktivnosti, J mol^{-1}
a	parametar u PR-jednadžbi stanja, $\text{Pa m}^6 \text{ mol}^{-2}$
a	korelacijski parametar za računanje ravnotežnoga tlaka
A	parametar u PR-jednadžbi stanja
A	parametar empirijske korelacije ravnotežnoga tlaka
a^{ex}	ekscs molarna Helmholtzova energija, J mol^{-1}
B	parametar u PR-jednadžbi stanja
B	parametar empirijske korelacije ravnotežnoga tlaka, K
b	konstanta u PR-jednadžbi stanja, $\text{m}^3 \text{ mol}^{-1}$
b	korelacijski parametar za računanje ravnotežnoga tlaka
B_{M}	drugi virijalni koeficijent smjese, $\text{m}^3 \text{ mol}^{-1}$
b_{M}	parametar smjese, $\text{m}^3 \text{ mol}^{-1}$
c	korelacijski parametar za računanje ravnotežnoga tlaka
C	konstanta za PR-jednadžbu
C	korelacijski parametar za računanje ravnotežnoga tlaka, K
d	korelacijski parametar za računanje ravnotežnoga tlaka
D	pomoćni parametar u WS-pravilima miješanja
E	korelacijski parametar za računanje ravnotežnoga tlaka
F	korelacijski parametar za računanje ravnotežnoga tlaka
G_{ij}	Pomoćna varijabla NRTL-modela
g_{ij}	Parametri interakcije između komponenti i i j , J mol^{-1}
g^{ex}	ekscs molarna Gibbsova energija, J mol^{-1}
k_{ij}	empirijski parametar PR-jednadžbe stanja
OF	funkcija cilja
p^*	ravnotežni tlak čiste komponente, bar
p_i	parcijalni tlak komponente i , bar
p_{k}	kritični tlak, bar
p_{r}	reducirani tlak
Q	pomoćni parametar u WS-pravilima miješanja

R	opća plinska konstanta, $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
T	apsolutna temperatura, K
t_0	parametar empirijske korelacije ravnotežnoga tlaka, K
T_k	kritična temperatura, K
T_r	reducirana temperatura
v^{ex}	eksczes molarni volumen, $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
x_i	molarni udio komponente u kapljevitoy fazi
x	pomoćna varijabla empirijske korelacije ravnotežnoga tlaka
y_i	molarni udio komponente u kapljevitoy fazi
z	koeficijent kompresibilnosti
z^{L}	koeficijent kompresibilnosti kapljevite faze
α	parametar u PR-jednadžbi stanja
α_{ij}	NRTL-parametar neslučajnosti
γ	koeficijent aktivnosti
κ	konstanta u PR-jednadžbi stanja
κ_1	dopunski parametar PRSV-jednadžbe
κ_{12}	parametar WS-pravila miješanja
τ	pomoćna varijabla empirijske korelacije za računanje ravnotežnoga tlaka
τ_{ij}	NRTL-parametri interakcijske prirode
φ_i^*	standardni koeficijent fugacitivnosti
φ_i^{L}	koeficijent fugacitivnosti kapljevite faze
φ_i^{V}	koeficijent fugacitivnosti parne faze
Ω	konstanta u PR-jednadžbi stanja
ω	Pitzerov koeficijent acentričnosti
Ω_a, Ω_b	konstanta u PR-jednadžbi stanja

7 POPIS LITERATURE

- [1] M. Rogošić, Kemijsko inženjerska termodinamika, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zavod za fizikalnu kemiju, Zagreb, 2013., str.237.
- [2] M. Rogošić, Kemijsko inženjerska termodinamika, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zavod za fizikalnu kemiju, Zagreb, 2013., str.258.
- [3] M. Rogošić, Kemijsko inženjerska termodinamika, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zavod za fizikalnu kemiju, Zagreb, 2013., str.366.
- [4] H. Orbey, S.I. Sandler, A comparison of various cubic equation of state mixing rules for the simultaneous description of excess enthalpies and vapor-liquid equilibria, *Fluid Phase Equilibria*, 121 (1996) 67-83
- [5] D.S.H. Wong, S.I.Sandler, A theoretically correct mixing rule for cubic equations of state, *AIChE Journal*, 38 (1992) 671-680
- [6] P. Coutsikos, N.S. Kalospiros, D.P. Tassios, Capabilities and limitations of the Wong-Sandler mixing rules, *Fluid Phase Equilibria*, 108 (1995) 59-78
- [7] H.Orbey, S.I. Sandler, Reformulation of Wong-Sandler mixing rule for cubic equations of state, *AIChE Journal*, 41 (1995) 683-690
- [8] H. Renon, J.M. Prausnitz, Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures, *AIChE Journal* 14 (1968) 135-144
- [9] E.F.G. Herington, A thermodynamic test for the internal consistency of experimental data on volatility ratios, *Nature*, 160 (1947) 610-611
- [10] H.C. Van Ness, Thermodynamics in the treatment of vapor/liquid equilibrium (VLE) Data, *Pure and Applied Chemistry* 67 (1995) 859-872.
- [11] J. Hollo, T. Lengyel, Investigations on the vapour-liquid equilibrium of binary homoazeotropes, *Periodica Polytechnica* 2 (1958) 173-177
- [12] S.M. Walas, *Phase Equilibria in Chemical Engineering*, Elsevier, Amsterdam, 1985.
- [13] B.E. Poling, J.M. Prausnitz, J.P. O'Connell, *The Properties of Gases and Liquids* 5th edition, McGraw-Hill, Washington DC, 2001.

8 PRILOZI

8.1 Prilog 1.

```
(*Sustav TOLUEN (1) - PIRIDIN (2)*)
(*Test konzistentnosti*)

Clear["Global`*"];

(*Podaci J. Hollo, T. Lengyel*)

(*molni udjeli toluena u pari*)
y1 = {0.111, 0.290, 0.468, 0.652, 0.808, 0.928};
(*molni udjeli toluena u kapljevini*)
x1 = {0.084, 0.240, 0.412, 0.626, 0.808, 0.932};
(*Temperature sustava /°C*)
t = {113.7, 111.8, 110.8, 110.3, 110.2, 110.4};

(*molni udjeli piridina u pari*)
y2 = 1 - y1;

(*molni udjeli piridina u kapljevini*)
x2 = 1 - x1;

(*temperature sustava /K*)
T = t + 273.15;

(*tlakovi /mmHg*)
p = 101325 / 100000;

(*brojnost mjerenja*)
nD = Length[t];

(*ravnotezni tlakovi komponenata pri izmjerenim temperaturama*)

(*Wagnerove konstante*)
Tc = 591.80;
a = -7.316;
b = 1.59425;
c = -1.93165;
d = -3.72220;
pc = 41.06;
tau = 1 - T / Tc;
psat1 = Exp[Log[pc] + (Tc / T) (a tau + b tau1.5 + c tau2.5 + d tau5)];
```



```

(*Antoineove konstante*)
A = 4.16750; B = 1373.030; CC = 214.690; Tc = 620; to = 127; n = 2.71070;
EE = -45.881;
F = 3987.76;
xx = (T - to - 273.15) / Tc;
psat2 = 10 ^ ( A -  $\frac{B}{T + CC - 273.15}$  (*+0.43429 xxn+EE xx8+F xx12*) );

psat = Transpose[{psat1, psat2}];

(*Ravnotezne temperature čistih tvari pri atmosferskom tlaku*)
T1 = 383.79; T2 = 388.37;
t1 = T1 - 273.15; t2 = T2 - 273.15;

(*Koeficijenti aktivnosti - mjereni*)
 $\gamma_{mj1} = \frac{y1 p}{x1 psat1}$ ;
 $\gamma_{mj2} = \frac{y2 p}{x2 psat2}$ ;

(*izracunavanje Wilsonovih parametara*)
(*definiranje funkcije cilja*)
ln $\gamma_{1m}$  = Log[ $\gamma_{mj1}$ ];
ln $\gamma_{2m}$  = Log[ $\gamma_{mj2}$ ];
ln $\gamma_{1r}$ [A12_, A21_] :=
  -Log[x1[[i]] + A12 x2[[i]]] + x2[[i]] (  $\frac{A12}{x1[[i]] + A12 x2[[i]]} - \frac{A21}{A21 x1[[i]] + x2[[i]]}$  );
ln $\gamma_{2r}$ [A12_, A21_] :=
  -Log[A21 x1[[i]] + x2[[i]]] - x1[[i]] (  $\frac{A12}{x1[[i]] + A12 x2[[i]]} - \frac{A21}{A21 x1[[i]] + x2[[i]]}$  );
OF[A12_, A21_] :=
   $\sum_{i=1}^{nD} ((x1[[i]] ln\gamma_{1m}[[i]] + x2[[i]] ln\gamma_{2m}[[i]]) -$ 
    (x1[[i]] ln $\gamma_{1r}$ [A12, A21] + x2[[i]] ln $\gamma_{2r}$ [A12, A21])) ^ 2;

```

```
(*nalazenje optimalnih parametara*)
rjesenje = FindMinimum[OF[ $\Lambda_{12}$ ,  $\Lambda_{21}$ ], { $\Lambda_{12}$ , 0.1}, { $\Lambda_{21}$ , 0.1}];
 $\Lambda_{12}$  = rjesenje[[2, 1, 2]];  $\Lambda_{21}$  = rjesenje[[2, 2, 2]];
Print[];
Print[" $\Lambda_{12}$  = ",  $\Lambda_{12}$ ];
Print[" $\Lambda_{21}$  = ",  $\Lambda_{21}$ ];
Print[];
```

```
(*graficki prikaz Heringtonovog testa konzistentnosti*)
```

```
ln $\gamma_{21m}$  = Log[ $\frac{\gamma_{mj2}}{\gamma_{mj1}}$ ];
points25 = Transpose[{x1, ln $\gamma_{21m}$ )];
graf25 = ListPlot[points25, PlotStyle -> {PointSize[0.025]}, Axes -> True,
  PlotRange -> {{0, 1}, {-0.3, 0.3}}, AspectRatio -> 1.2, Frame -> True,
  AxesLabel -> {"x1", "(ln  $\frac{\gamma_2}{\gamma_1}$ )exp"}]
```

```
(*izracunavanje varijabli Van Nessovog testa konzistentnosti*)
```

```
ln $\gamma_{1r}$  = -Log[x1 +  $\Lambda_{12}$  x2] + x2 ( $\frac{\Lambda_{12}}{x1 + \Lambda_{12} x2}$  -  $\frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21} x1 + x2}$ );
ln $\gamma_{2r}$  = -Log[ $\Lambda_{21}$  x1 + x2] - x1 ( $\frac{\Lambda_{12}}{x1 + \Lambda_{12} x2}$  -  $\frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21} x1 + x2}$ );
ln $\gamma_{21r}$  = ln $\gamma_{2r}$  - ln $\gamma_{1r}$ ;
OF2 =  $\sum_{i=1}^{nD} ((\text{ln}\gamma_{21m}[[i]] - \text{ln}\gamma_{21r}[[i]])^2)$ ;
RMS = (OF2 / nD) ^ (1 / 2);
Print[];
Print["RMS=", RMS];
Print[];
```

```
(*graficki prikaz Van Nessovog testa konzistentnosti*)
```

```
delln $\gamma$  = Table[ln $\gamma_{21m}[[i]]$  - ln $\gamma_{21r}[[i]]$ , {i, 1, nD}];
points35 = Transpose[{x1, delln $\gamma$ )];
graf35 = ListPlot[points35, PlotStyle -> {PointSize[0.025]}, Axes -> True,
  PlotRange -> {{0, 1}, {-0.3, 0.3}}, AspectRatio -> 1.2, Frame -> True,
  AxesLabel -> {"x1", "(ln  $\frac{\gamma_2}{\gamma_1}$ )exp - (ln  $\frac{\gamma_2}{\gamma_1}$ )calc"}]
```

8.2 Prilog 2.

```
(*Sustav TOLUEN (1) - PIRIDIN (2)*)  
(*Procjena NRTL parametara*)
```

```
ClearAll["Global`*"];
```

```
(*Podaci J. Hollo, T. Lengyel*)
```

```
(*molni udjeli toluena u pari*)
```

```
y1 = {0.111, 0.290, 0.468, 0.652, 0.808, 0.928};
```

```
(*molni udjeli toluena u kapljevini*)
```

```
x1 = {0.084, 0.240, 0.412, 0.626, 0.808, 0.932};
```

```
(*Temperature sustava /°C*)
```

```
t = {113.7, 111.8, 110.8, 110.3, 110.2, 110.4};
```

```
(*molni udjeli piridina u pari*)
```

```
y2 = 1 - y1;
```

```
(*molni udjeli piridina u kapljevini*)
```

```
x2 = 1 - x1;
```

```
(*temperature sustava /K*)
```

```
T = t + 273.15;
```

```
(*tlakovi /mmHg*)
```

```
p = 101325 / 100000;
```

```
(*brojnost mjerenja*)
```

```
nD = Length[t];
```

```
(*ravnotezni tlakovi komponenata pri izmjerenim temperaturama*)
```

```
(*Wagnerove konstante*)
```

```
Tc = 591.80;
```

```
a = -7.316;
```

```
b = 1.59425;
```

```
c = -1.93165;
```

```
d = -3.72220;
```

```
pc = 41.06;
```

```
 $\tau = 1 - T / Tc;$ 
```

```
psat1 = Exp[Log[pc] + (Tc / T) (a  $\tau$  + b  $\tau^{1.5}$  + c  $\tau^{2.5}$  + d  $\tau^5$ )];
```

```

(*Antoineove konstante*)
A = 4.16750; B = 1373.030; CC = 214.690; Tc = 620; to = 127; n = 2.71070;
EE = -45.881;
F = 3987.76;
xx = (T - to - 273.15) / Tc;
psat2 = 10 ^ ( A -  $\frac{B}{T + CC - 273.15}$  (**+0.43429 xxn+EE xx8+F xx12*) );

psat = Transpose[{psat1, psat2}];

(*Ravnotezne temperature čistih tvari pri atmosferskom tlaku*)
T1 = 383.79; T2 = 388.37;
t1 = T1 - 273.15; t2 = T2 - 273.15;

(*Koeficijenti aktivnosti - mjereni*)
 $\gamma_{mj1} = \frac{y1 p}{x1 psat1}$ ;
 $\gamma_{mj2} = \frac{y2 p}{x2 psat2}$ ;
ln $\gamma_{mj1}$  = Log[ $\gamma_{mj1}$ ];
ln $\gamma_{mj2}$  = Log[ $\gamma_{mj2}$ ];

(*definiranje funkcije cilja za procjenu parametara NRTL modela*)
G12 := Exp[- $\alpha_{12} \tau_{12}$ ];
G21 := Exp[- $\alpha_{12} \tau_{21}$ ];
ln $\gamma_{r1}$  := x2 ^ 2 (( $\tau_{21} G_{21}$  ^ 2 / (x1 + x2 G21) ^ 2) + ( $\tau_{12} G_{12}$  / (x2 + x1 G12) ^ 2));
ln $\gamma_{r2}$  := x1 ^ 2 (( $\tau_{12} G_{12}$  ^ 2 / (x2 + x1 G12) ^ 2) + ( $\tau_{21} G_{21}$  / (x1 + x2 G21) ^ 2));
OF :=
 $\sum_{i=1}^{nD} ((x1[[i]] ln\gamma_{mj1}[[i]] + x2[[i]] ln\gamma_{mj2}[[i]]) -$ 
 $(x1[[i]] ln\gamma_{r1}[[i]] + x2[[i]] ln\gamma_{r2}[[i]]))^2$ ;

(*fiksiranje parametra alpha prema Walasu*)
 $\alpha_{12} = 0.3$ ;

(*procjena parametara - traženje minimuma funkcije cilja*)
(*fizikalno smislene vrijednosti parametara?*)
rjesenje = FindMinimum[OF, { $\tau_{12}$ , {1, 1.1}}, { $\tau_{21}$ , {1, 1.1}}];

```



```

(*pridruzivanje vrijednosti parametara*)
τ12 = rjesenje[[2, 1, 2]];
τ21 = rjesenje[[2, 2, 2]];
G12 = Exp[-α12 τ12];
G21 = Exp[-α12 τ21];
Print[];
Print["τ12 = ", τ12];
Print["τ21 = ", τ21];

(*eksperimentalna Gibbsova energija mijesanja*)
gmixRTexp = x1 (Log[x1] + lnγmj1) + x2 (Log[x2] + lnγmj2);

(*eksperimentalna eksces Gibbsova energija*)
gexRTexp = x1 lnγmj1 + x2 lnγmj2;

(*graficki prikaz*)
podaci1 = Transpose[{x2, gmixRTexp}];
slika1 = ListPlot[podaci1, PlotStyle → {PointSize[0.02]},
  DisplayFunction → Identity, AxesLabel → {"x2", " $\frac{g^m}{RT}$ "}];
podaci2 =
  (1 - xx2) (Log[1 - xx2] + xx2^2 (
     $\frac{\tau_{21} G_{21}^2}{(1 - xx2 + xx2 G_{21})^2} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(xx2 + (1 - xx2) G_{12})^2}$ 
  )) +
  xx2 (Log[xx2] + (1 - xx2)^2 (
     $\frac{\tau_{12} G_{12}^2}{(xx2 + (1 - xx2) G_{12})^2} + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(1 - xx2 + xx2 G_{21})^2}$ 
  ));
slika2 = Plot[podaci2, {xx2, 0, 1}, DisplayFunction → Identity];
podaci3 = Transpose[{x2, gexRTexp}];
slika3 = ListPlot[podaci3, PlotStyle → {PointSize[0.02]},
  DisplayFunction → Identity, AxesLabel → {"x2", " $\frac{g^{ex}}{RT}$ "}];
podaci4 = (1 - xx2) (
   $xx2^2 \left( \frac{\tau_{21} G_{21}^2}{(1 - xx2 + xx2 G_{21})^2} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(xx2 + (1 - xx2) G_{12})^2} \right)$ 
) +
   $xx2 \left( (1 - xx2)^2 \left( \frac{\tau_{12} G_{12}^2}{(xx2 + (1 - xx2) G_{12})^2} + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(1 - xx2 + xx2 G_{21})^2} \right) \right)$ ;
slika4 = Plot[podaci4, {xx2, 0, 1}, DisplayFunction → Identity];
Show[slika1, slika2, DisplayFunction → $DisplayFunction,
  PlotRange → {{0, 1}, {-0.8, 0.1}}]
Show[slika3, slika4, DisplayFunction → $DisplayFunction,
  PlotRange → {{0, 1}, {-0.02, 0.1}}]

```

8.3 Prilog 3. Procjena Stryjek-Verina parametra

```
(*Sustav TOLUEN (1)*)
(*Procjena Stryjek Vera parametara*)

ClearAll["Global`*"];

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

(*Wagnerove konstante*)
Tc = 591.80;
a = -7.316;
b = 1.59425;
c = -1.93165;
d = -3.72220;
pc = 41.06;
 $\tau = 1 - T / Tc$ ;

(*definiranje tocaka u zeljenom temperaturnom rasponu*)
T = Table[i, {i, 0, 310, 10}] + 273.15;
(*brojnost tocaka*)
nd = Length[T];

(*tlakovi para*)
psat = Exp[Log[pc] + (Tc / T) (a  $\tau$  + b  $\tau^{1.5}$  + c  $\tau^{2.5}$  + d  $\tau^5$ )];

(*nove vrijednosti kritičnog tlaka i temperature za novu korelaciju*)
Tc = 591.75;
pc = 41.08;

(*Pitzerov koeficijent acentričnosti*)
 $\omega = 0.264$ ;

(*definiranje funkcije cilja*)
Offunkcija := (
  (*definiranje matrica logaritama koeficijenta fugacitivnosti*)
  ln $\phi$ L = {};
  ln $\phi$ V = {};
  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 =  $\frac{b psat_{[i]} * 100\,000}{R T_{[i]}}$ ;

(*definiranje i rjesavanje polinoma treceg stupnja po
koeficijentu kompresibilnosti*)
zfunk = z3 - (1 - B) z2 + (A - 3 B2 - 2 B) z - (A B - B2 - B3);
rjesenjel = NSolve[zfunk == 0, z];
(*izbor minimalnog realnog rjesenja kao koeficijenta
kompresibilnosti kapljevine*)
zL = Min[Select[{rjesenjel[[1, 1, 2]], rjesenjel[[2, 1, 2]],
    rjesenjel[[3, 1, 2]]}, #1 ∈ Reals &]];
(*izbor maksimalnog realnog rjesenja kao koeficijenta
kompresibilnosti pare*)
zV = Max[Select[{rjesenjel[[1, 1, 2]], rjesenjel[[2, 1, 2]],
    rjesenjel[[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  $\kappa_1$ *)
OFlist = {};
 $\kappa_1$ start = -0.5;
Do[
   $\kappa_1$  =  $\kappa_1$ start + i*0.001;
  OFfunkcija;
  AppendTo[OFlist, { $\kappa_1$ , OF}];
  , {i, 0, 1000}];
ListPlot[OFlist]

pozicija = Position[Transpose[OFlist][[2]], Min[Transpose[OFlist][[2]]]][[
  1, 1]];
rjesenje = OFlist[[pozicija]];
Print["{ $\kappa_1$ , OF} = ", rjesenje]

```


8.4 Prilog 4.

```
(*Sustav TOLUEN (1) - PIRIDIN (2)*)
(*Procjena Wong-Sandler parametra*)

ClearAll["Global`*"];

(*eksperimentalni podaci*)
(*molni udjeli toluema u kapljevini*)
x1 = {0.084, 0.240, 0.412, 0.626, 0.808, 0.932};
(*molni udjeli piridina u kapljevini*)
x2 = 1 - x1;
(*molni udjeli toluena u pari*)
y1 = {0.111, 0.290, 0.468, 0.652, 0.808, 0.928};
(*molni udjeli piridina u pari*)
y2 = 1 - y1;
(*Tlakovi / Pa*)
p = 101325;
(*Temperature sustava /°C*)
t = {113.7, 111.8, 110.8, 110.3, 110.2, 110.4};
(*Temperature sustava /K*)
T = t + 273.15;
(*brojnost mjerenja*)
nd = Length[t];

(*Wagnerove konstante*)
Tc = 591.80;
a = -7.316;
b = 1.59425;
c = -1.93165;
d = -3.72220;
pc = 41.06;
 $\tau = 1 - T / Tc;$ 
psat1 = Exp[Log[pc] + (Tc / T) (a  $\tau$  + b  $\tau^{1.5}$  + c  $\tau^{2.5}$  + d  $\tau^5$ )] * 100000;

(*Antoineove konstante*)
A = 4.16750; B = 1373.030; CC = 214.690; Tc = 620; to = 127; n = 2.71070;
EE = -45.881;
F = 3987.76;
psat2 = {};
```

```

Do[
  psatAnt = 10 ^ ( A -  $\frac{B}{T[[i]] + CC - 273.15}$  (*+0.43429 xx^n+EE xx^8+F xx^12*) ) * 100 000;
  If[psatAnt > 200 000, xx = (T[[i]] - to - 273.15) / Tc;
  psatAnt = 10 ^ ( A -  $\frac{B}{T[[i]] + CC - 273.15}$  + 0.43429 xx^n + EE xx^8 + F xx^12 ) * 100 000 ];
  AppendTo[psat2, psatAnt];
  , {i, 1, nd} ];
psat = Transpose[{psat1, psat2}];

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

(*kriticne temperature*)
Tc = {591.75, 620};
(*kriticni tlakovi*)
pc = {41.08, 56.70} * 100 000;
(*Pitzerovi koeficijenti acentricnosti*)
omega = {0.264, 0.242};

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

(*PR-SV parametri*)
b =  $\frac{0.077796 R Tc}{pc}$ ;
kappa1 = {-0.031, 0.022};
kappa = 0.378893 + 1.4897153 omega + 0.17131848 omega^2 + 0.0196554 omega^3 + kappa1 (1 + Tred^0.5) (0.7 - Tred);
alpha = (1 + kappa (1 - Tred^0.5))^2;
a =  $\frac{0.45724 R^2 Tc^2}{pc}$  alpha;
a1 = a[[1]];
a2 = a[[2]];
B = Transpose[Table[Table[ $\frac{b[[j]] P}{R T[[i]]}$ , {j, 1, 2}], {i, 1, nd}]];
A = Transpose[Table[Table[ $\frac{a[[j, i]] P}{R^2 T[[i]]^2}$ , {j, 1, 2}], {i, 1, nd}]];

```

```

(*eksperimentalni koeficijenti aktivnosti*)

$$\gamma_{mj1} = \frac{y1 p}{x1 \text{Transpose}[\text{psat}][[1]]};$$


$$\gamma_{mj2} = \frac{y2 p}{x2 \text{Transpose}[\text{psat}][[2]]};$$

(*logaritmi eksperimentalnih koeficijenta aktivnosti*)
ln $\gamma_{mj1}$  = Log[ $\gamma_{mj1}$ ];
ln $\gamma_{mj2}$  = Log[ $\gamma_{mj2}$ ];
(*eksperimentalne eksces Gibbsove energije*)
gExEksp = x1 ln $\gamma_{mj1}$  + x2 ln $\gamma_{mj2}$ ;

(*NRTL parametri*)
 $\alpha_{12} = 0.3$ ;  $\tau_{12} = -0.560007$ ;  $\tau_{21} = 1.04939$ ;
G12 = Exp[- $\alpha_{12} \tau_{12}$ ];
G21 = Exp[- $\alpha_{12} \tau_{21}$ ];
(*racunski logaritmi koeficijenata aktivnosti*)
ln $\gamma_{r1}$  := x2^2 (( $\tau_{21} G_{21}^2 / (x1 + x2 G_{21})^2$ ) + ( $\tau_{12} G_{12} / (x2 + x1 G_{12})^2$ ));
ln $\gamma_{r2}$  := x1^2 (( $\tau_{12} G_{12}^2 / (x2 + x1 G_{12})^2$ ) + ( $\tau_{21} G_{21} / (x1 + x2 G_{21})^2$ ));
(*racunske eksces Gibbsove energije*)
gExNRTL = x1 ln $\gamma_{r1}$  + x2 ln $\gamma_{r2}$ ;
(*definiranje funkcije cilja*)

Offunkcija := (
(*varijable WS pravila mijesanja*)

$$QQ = x1^2 \left( b_{[1]} - \frac{a1}{R T} \right) + x2^2 \left( b_{[2]} - \frac{a2}{R T} \right) + 2 x1 x2 \left( \frac{1}{2} (b_{[1]} + b_{[2]}) - \frac{\sqrt{a1 a2}}{R T} (1 - k12) \right);$$


$$DD = \frac{1}{R T} \left( \frac{x1 a1}{b_{[1]}} + \frac{x2 a2}{b_{[2]}} + \frac{x1 \ln \gamma_{r1} + x2 \ln \gamma_{r2}}{CC} \right);$$


$$bm = \frac{QQ}{1 - DD};$$


$$am = R T \frac{QQ DD}{1 - DD};$$

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

(*petlja za izracunavanje koeficijenta kompresibilnosti*)
Do [
(*rjesavanje polinoma treceg stupnja po koeficijentu kompresibilnosti
za smjesu*)
rjesenje1 =

$$\text{Solve} \left[ z^3 + \left( \frac{bm_{[i]}}{R T_{[i]}} \frac{p}{R T_{[i]}} - 1 \right) z^2 + \left( \frac{am_{[i]}}{R^2 T_{[i]}^2} \frac{p}{R T_{[i]}} - 3 \frac{bm_{[i]}^2}{R^2 T_{[i]}^2} \frac{p^2}{R T_{[i]}^2} - 2 \frac{bm_{[i]} p}{R T_{[i]}} \right) z - \left( -\frac{bm_{[i]}^3}{R^3 T_{[i]}^3} \frac{p^3}{R^3 T_{[i]}^3} - \frac{bm_{[i]}^2}{R^2 T_{[i]}^2} \frac{p^2}{R^2 T_{[i]}^2} + \frac{am_{[i]} bm_{[i]}}{R^3 T_{[i]}^3} \frac{p^2}{R^3 T_{[i]}^3} \right) = 0, z \right];$$


```

(*izbor rjesenja za koeficijent kompresibilnosti kapljevine*)

AppendTo[zLm, rjesenje1[[1, 1, 2]]];

(*rjesavanje polinoma treceg stupnja po koeficijentu kompresibilnosti za komponentu 1*)

rjesenje1 =

$$\text{Solve}\left[z^3 + \left(b_{[1]} \frac{p}{R T_{[i]}} - 1\right) z^2 + \left(a1_{[i]} \frac{p}{R^2 T_{[i]}^2} - 3 b_{[1]}^2 \frac{p^2}{R^2 T_{[i]}^2} - 2 \frac{b_{[1]} p}{R T_{[i]}}\right) z - \left(-b_{[1]}^3 \frac{p^3}{R^3 T_{[i]}^3} - b_{[1]}^2 \frac{p^2}{R^2 T_{[i]}^2} + a1_{[i]} b_{[1]} \frac{p^2}{R^3 T_{[i]}^3}\right) = 0, z\right];$$

(*izbor rjesenja za koeficijent kompresibilnosti kapljevine*)

AppendTo[zL1, rjesenje1[[1, 1, 2]]];

(*rjesavanje polinoma treceg stupnja po koeficijentu kompresibilnosti za komponentu 2*)

rjesenje1 =

$$\text{Solve}\left[z^3 + \left(b_{[2]} \frac{p}{R T_{[i]}} - 1\right) z^2 + \left(a2_{[i]} \frac{p}{R^2 T_{[i]}^2} - 3 b_{[2]}^2 \frac{p^2}{R^2 T_{[i]}^2} - 2 \frac{b_{[2]} p}{R T_{[i]}}\right) z - \left(-b_{[2]}^3 \frac{p^3}{R^3 T_{[i]}^3} - b_{[2]}^2 \frac{p^2}{R^2 T_{[i]}^2} + a2_{[i]} b_{[2]} \frac{p^2}{R^3 T_{[i]}^3}\right) = 0, z\right];$$

(*izbor rjesenja za koeficijent kompresibilnosti kapljevine*)

AppendTo[zL2, rjesenje1[[1, 1, 2]]];

, {i, 1, nd}];

(*izracunavanje parcijalnih derivacija u okviru PR-WS modela*)

$$\text{delNDdelN1} = \frac{a1}{b_{[1]} R T} + \frac{\ln \gamma r1}{CC};$$

$$\text{delNDdelN2} = \frac{a2}{b_{[2]} R T} + \frac{\ln \gamma r2}{CC};$$

$$\text{delN2QdelN1} = 2 x1 \left(b_{[1]} - \frac{a1}{R T}\right) + 2 x2 \left(\frac{1}{2} (b_{[1]} + b_{[2]}) - \frac{\sqrt{a1 a2}}{R T} (1 - k12)\right);$$

$$\text{delN2QdelN2} = 2 x1 \left(\frac{1}{2} (b_{[1]} + b_{[2]}) - \frac{\sqrt{a1 a2}}{R T} (1 - k12)\right) + 2 x2 \left(b_{[2]} - \frac{a2}{R T}\right);$$

$$\text{delNBdelN1} = \frac{\text{delN2QdelN1}}{1 - DD} - \frac{QQ}{(1 - DD)^2} (1 - \text{delNDdelN1});$$

$$\text{delNBdelN2} = \frac{\text{delN2QdelN2}}{1 - DD} - \frac{QQ}{(1 - DD)^2} (1 - \text{delNDdelN2});$$

$$\text{delN2AdelN1} = R T DD \text{delNBdelN1} + R T b_m \text{delNDdelN1};$$

$$\text{delN2AdelN2} = R T DD \text{delNBdelN2} + R T b_m \text{delNDdelN2};$$

(*izracunavanje parcijalnih koeficijenata fugacitivnosti*)

$$\ln\phi_1 = \frac{1}{b_m} \text{delNBdelN1} (z_{Lm} - 1) - \text{Log} \left[z_{Lm} - \frac{b_m p}{R T} \right] -$$

$$\frac{a_m}{2 \sqrt{2} b_m R T} \left(\frac{1}{a_m} \text{delN2Ade1N1} - \frac{1}{b_m} \text{delNBde1N1} \right) \text{Log} \left[\frac{z_{Lm} + (1 + \sqrt{2}) \frac{b_m p}{R T}}{z_{Lm} + (1 - \sqrt{2}) \frac{b_m p}{R T}} \right];$$

$$\ln\phi_2 = \frac{1}{b_m} \text{delNBde1N2} (z_{Lm} - 1) - \text{Log} \left[z_{Lm} - \frac{b_m p}{R T} \right] -$$

$$\frac{a_m}{2 \sqrt{2} b_m R T} \left(\frac{1}{a_m} \text{delN2Ade1N2} - \frac{1}{b_m} \text{delNBde1N2} \right) \text{Log} \left[\frac{z_{Lm} + (1 + \sqrt{2}) \frac{b_m p}{R T}}{z_{Lm} + (1 - \sqrt{2}) \frac{b_m p}{R T}} \right];$$

(*izracunavanje koeficijenata fugacitivnosti za ciste kapljevine*)

$$\ln\phi_{st1} = \text{Table} \left[z_{L1}[[i]] - 1 - \text{Log} [z_{L1}[[i]] - B_{[1,i]}] - \frac{A_{[1,i]}}{2 \sqrt{2} B_{[1,i]}} \text{Log} \left[\frac{z_{L1}[[i]] + (1 + \sqrt{2}) B_{[1,i]}}{z_{L1}[[i]] + (1 - \sqrt{2}) B_{[1,i]}} \right], \right.$$

$$\left. \{i, 1, nd\} \right];$$

$$\ln\phi_{st2} = \text{Table} \left[z_{L2}[[i]] - 1 - \text{Log} [z_{L2}[[i]] - B_{[2,i]}] - \frac{A_{[2,i]}}{2 \sqrt{2} B_{[2,i]}} \text{Log} \left[\frac{z_{L2}[[i]] + (1 + \sqrt{2}) B_{[2,i]}}{z_{L2}[[i]] + (1 - \sqrt{2}) B_{[2,i]}} \right], \right.$$

$$\left. \{i, 1, nd\} \right];$$

(*izracunavanje eksces Helmholtzovih energija*)

$$aExEOS = x_1 (\ln\phi_1 - \ln\phi_{st1}) + x_2 (\ln\phi_2 - \ln\phi_{st2});$$

(*izracunavanje funkcije cilja*)

$$OF = \frac{1}{nd} \sum_{i=1}^{nd} (aExEOS[[i]] - gExNRTL[[i]])^2$$

(*graficki prikaz ovisnosti funkcije cilja o parametru k1*)

```
OFlist = {};
k12start = -0.5;
Do[
  k12 = k12start + i * 0.001;
  OFfunkcija;
  AppendTo[OFlist, {k12, OF}];
  , {i, 0, 1000}];
ListPlot[OFlist]
```

```

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

(*graficki prikaz eksperimentalne eksces Gibbsove energije*)
slika3 = ListPlot[Transpose[{x2, gExEksp}], PlotStyle -> {PointSize[0.02]};

Clear[x1, x2];
x1 := 1 - x2;
slika1 = Plot[x1 lnγr1 + x2 lnγr2, {x2, 0.001, 0.999}];

T = Mean[T];

aExEOSFun = {};
k12 = 0.041;
Do[
  (*reducirane temperature*)
  Tred = Table[T/Tc[[i]], {i, 1, 2}];
  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 =  $\frac{0.45724 R^2 Tc^2}{pc} \alpha$ ;
  a1 = a[[1]];
  a2 = a[[2]];
  B = Table[ $\frac{b[[j]] P}{R T}$ , {j, 1, 2}];
  A = Table[ $\frac{a[[j]] P}{R^2 T^2}$ , {j, 1, 2}];

  (*varijable WS pravila mijesanja*)
  QQ = x12 (b[[1]] -  $\frac{a1}{R T}$ ) + x22 (b[[2]] -  $\frac{a2}{R T}$ ) + 2 x1 x2 (  $\frac{1}{2}$  (b[[1]] + b[[2]]) -  $\frac{\sqrt{a1 a2}}{R T}$  (1 - k12) );
  DD =  $\frac{1}{R T}$  (  $\frac{x1 a1}{b[[1]]}$  +  $\frac{x2 a2}{b[[2]]}$  +  $\frac{x1 \ln\gamma r1 + x2 \ln\gamma r2}{cc}$  );
  bm =  $\frac{QQ}{1 - DD}$ ;
  am =  $R T \frac{QQ DD}{1 - DD}$ ;

  (*rjesavanje polinoma treceg stupnja po koeficijentu kompresibilnosti
  za smjesu*)
  rjesenje1 =
  Solve[  $z^3 + \left( bm \frac{P}{R T} - 1 \right) z^2 + \left( am \frac{P}{R^2 T^2} - 3 bm^2 \frac{P^2}{R^2 T^2} - 2 \frac{bm P}{R T} \right) z -$ 
     $\left( -bm^3 \frac{P^3}{R^3 T^3} - bm^2 \frac{P^2}{R^2 T^2} + am bm \frac{P^2}{R^3 T^3} \right) = 0, z ]$ ;
  zLm = rjesenje1[[1, 1, 2]];

```

(*rjesavanje polinoma treceg stupnja po koeficijentu kompresibilnosti za komponentu 1*)

rjesenje1 =

$$\text{Solve}\left[z^3 + \left(b_{[1]} \frac{p}{R T} - 1\right) z^2 + \left(a1 \frac{p}{R^2 T^2} - 3 b_{[1]}^2 \frac{p^2}{R^2 T^2} - 2 \frac{b_{[1]} p}{R T}\right) z - \left(-b_{[1]}^3 \frac{p^3}{R^3 T^3} - b_{[1]}^2 \frac{p^2}{R^2 T^2} + a1 b_{[1]} \frac{p^2}{R^3 T^3}\right) = 0, z\right];$$

zL1 = rjesenje1[[1, 1, 2]];

(*rjesavanje polinoma treceg stupnja po koeficijentu kompresibilnosti za komponentu 2*)

rjesenje1 =

$$\text{Solve}\left[z^3 + \left(b_{[2]} \frac{p}{R T} - 1\right) z^2 + \left(a2 \frac{p}{R^2 T^2} - 3 b_{[2]}^2 \frac{p^2}{R^2 T^2} - 2 \frac{b_{[2]} p}{R T}\right) z - \left(-b_{[2]}^3 \frac{p^3}{R^3 T^3} - b_{[2]}^2 \frac{p^2}{R^2 T^2} + a2 b_{[2]} \frac{p^2}{R^3 T^3}\right) = 0, z\right];$$

zL2 = rjesenje1[[1, 1, 2]];

(*izracunavanje parcijalnih derivacija u okviru PR-WS modela*)

$$\text{delNDdelN1} = \frac{a1}{b_{[1]} R T} + \frac{\ln \gamma r1}{CC};$$

$$\text{delNDdelN2} = \frac{a2}{b_{[2]} R T} + \frac{\ln \gamma r2}{CC};$$

$$\text{delN2QdelN1} = 2 x1 \left(b_{[1]} - \frac{a1}{R T}\right) + 2 x2 \left(\frac{1}{2} (b_{[1]} + b_{[2]}) - \frac{\sqrt{a1 a2}}{R T} (1 - k12)\right);$$

$$\text{delN2QdelN2} = 2 x1 \left(\frac{1}{2} (b_{[1]} + b_{[2]}) - \frac{\sqrt{a1 a2}}{R T} (1 - k12)\right) + 2 x2 \left(b_{[2]} - \frac{a2}{R T}\right);$$

$$\text{delNBdelN1} = \frac{\text{delN2QdelN1}}{1 - DD} - \frac{QQ}{(1 - DD)^2} (1 - \text{delNDdelN1});$$

$$\text{delNBdelN2} = \frac{\text{delN2QdelN2}}{1 - DD} - \frac{QQ}{(1 - DD)^2} (1 - \text{delNDdelN2});$$

$$\text{delN2AdelN1} = R T DD \text{delNBdelN1} + R T b_m \text{delNDdelN1};$$

$$\text{delN2AdelN2} = R T DD \text{delNBdelN2} + R T b_m \text{delNDdelN2};$$

(*izracunavanje parcijalnih koeficijenata fugacitivnosti*)

$$\ln \phi 1 = \frac{1}{b_m} \text{delNBdelN1} (zLm - 1) - \text{Log}\left[zLm - \frac{b_m p}{R T}\right] -$$

$$\frac{a_m}{2 \sqrt{2} b_m R T} \left(\frac{1}{a_m} \text{delN2AdelN1} - \frac{1}{b_m} \text{delNBdelN1}\right) \text{Log}\left[\frac{zLm + (1 + \sqrt{2}) \frac{b_m p}{R T}}{zLm + (1 - \sqrt{2}) \frac{b_m p}{R T}}\right];$$

$$\ln\phi_2 = \frac{1}{b_m} \text{delNBdelN2} (z_{Lm} - 1) - \text{Log} \left[z_{Lm} - \frac{b_m p}{R T} \right] -$$

$$\frac{a_m}{2 \sqrt{2} b_m R T} \left(\frac{1}{a_m} \text{delN2AdelN2} - \frac{1}{b_m} \text{delNBdelN2} \right) \text{Log} \left[\frac{z_{Lm} + \left(1 + \sqrt{2}\right) \frac{b_m p}{R T}}{z_{Lm} + \left(1 - \sqrt{2}\right) \frac{b_m p}{R T}} \right];$$

$$\ln\phi_{st1} = z_{L1} - 1 - \text{Log} [z_{L1} - B_{[1]}] - \frac{A_{[1]}}{2 \sqrt{2} B_{[1]}} \text{Log} \left[\frac{z_{L1} + \left(1 + \sqrt{2}\right) B_{[1]}}{z_{L1} + \left(1 - \sqrt{2}\right) B_{[1]}} \right];$$

$$\ln\phi_{st2} = z_{L2} - 1 - \text{Log} [z_{L2} - B_{[2]}] - \frac{A_{[2]}}{2 \sqrt{2} B_{[2]}} \text{Log} \left[\frac{z_{L2} + \left(1 + \sqrt{2}\right) B_{[2]}}{z_{L2} + \left(1 - \sqrt{2}\right) B_{[2]}} \right];$$

`aExEOS = x1 (lnφ1 - lnφst1) + x2 (lnφ2 - lnφst2);`

`AppendTo[aExEOSFun, {x2, aExEOS}];`

`, {x2, 0.001, 0.999, 0.001}];`

(*graficki prikaz eksperimentalne eksces Gibbsove energije*)

`slika2 = ListPlot[aExEOSFun, PlotStyle -> {Red}, Joined -> True];`

`Show[slika1, slika2, slika3, AxesLabel -> {"x2", " $\left(\frac{g^{ex}}{RT}\right)_{exp}$ ", " $\frac{g^{ex}}{RT}$ "NRTL, " $\frac{a^{ex}}{RT}$ "PRSV"}],`
`PlotRange -> {{0, 1}, {-0.02, 0.07}}]`

8.5 Prilog 5.

(*Sustav TOLUEN (1) - PIRIDIN (2)*)
(*Konstrukcija izobarnog 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 = {591.75, 620};
```

```
pc = {41.08, 56.70} * 100 000;
```

```
zc = {0.264, 0.267};
```

(*Pitzerov koeficijent acentricnosti*)

```
w = {0.264, 0.242};
```

(*Stryjek Vera parametri*)

```
κ1 = {-0.031, 0.022};
```

(*Wong Sandler parametar*)

```
k12 = 0.041;
```

(*NRTL parametri*)

```
α12 = 0.3; τ12 = -0.560007; τ21 = 1.04939;
```

```
G12 = Exp[-α12 τ12];
```

```
G21 = Exp[-α12 τ21];
```

(*Antoineove konstante*)

```
AntA = {4.05043, 4.16749};
```

```
AntB = {1327.62, 1373.026};
```

```
AntC = {217.625, 214.690};
```

(*Peng Robinson parametar*)

```
b =  $\frac{0.077796 R T_c}{p_c}$ ;
```

(*Eksperimentalni tlak*)

```
pi = 101 325;
```

(*procedura za izracunavanje koeficijenta kompresibilnosti*)

Zfunkcija := $\left($

(*reducirana temperatura*)

$T_{red} = T / T_c;$

(*Peng Robinson Stryjek Vera parametri*)

$\kappa = 0.378893 + 1.4897153 \omega + 0.17131848 \omega^2 + 0.0196554 \omega^3 +$
 $\kappa_1 (1 + T_{red}^{0.5}) (0.7 - T_{red});$

$\alpha = (1 + \kappa (1 - T_{red}^{0.5}))^2;$

$a = \frac{0.45724 R^2 T_c^2}{p_c} \alpha;$

(*logaritmi koeficijenata aktivnosti po NRTL-u*)

$\ln \gamma_{r1} = x_2^2 ((\tau_{21} G_{21}^2 / (x_1 + x_2 G_{21})^2) + (\tau_{12} G_{12} / (x_2 + x_1 G_{12})^2));$
 $\ln \gamma_{r2} = x_1^2 ((\tau_{12} G_{12}^2 / (x_2 + x_1 G_{12})^2) + (\tau_{21} G_{21} / (x_1 + x_2 G_{21})^2));$

(*varijable WS pravila mijesanja*)

$QQ = x_1^2 \left(b_{[1]} - \frac{a_{[1]}}{R T} \right) + x_2^2 \left(b_{[2]} - \frac{a_{[2]}}{R T} \right) +$
 $2 x_1 x_2 \left(\frac{1}{2} (b_{[1]} + b_{[2]}) - \frac{\sqrt{a_{[1]} a_{[2]}}}{R T} (1 - k_{12}) \right);$

$DD = \frac{1}{R T} \left(\frac{x_1 a_{[1]}}{b_{[1]}} + \frac{x_2 a_{[2]}}{b_{[2]}} + \frac{x_1 \ln \gamma_{r1} + x_2 \ln \gamma_{r2}}{CC} \right);$

$bm = \frac{QQ}{1 - DD};$

$am = R T \frac{QQ DD}{1 - DD};$

(*rjesavanje polinoma treceg stupnja po koeficijentu kompresibilnosti za smjesu*)

$Z =$

$Solve \left[z^3 + \left(bm \frac{p}{R T} - 1 \right) z^2 + \left(am \frac{p}{R^2 T^2} - 3 bm^2 \frac{p^2}{R^2 T^2} - 2 \frac{bm p}{R T} \right) z - \right.$
 $\left. \left(-bm^3 \frac{p^3}{R^3 T^3} - bm^2 \frac{p^2}{R^2 T^2} + am bm \frac{p^2}{R^3 T^3} \right) = 0, z \right];$

$\left. \right);$

(*procedura za izracunavanje parcijalnih fugacitivnosti*)

ffunkcija := (

(*izracunavanje parcijalnih derivacija u okviru PR-WS modela*)

$$\text{delNDdelN1} = \frac{a_{[1]}}{b_{[1]} R T} + \frac{\ln \gamma r_1}{CC};$$

$$\text{delNDdelN2} = \frac{a_{[2]}}{b_{[2]} R T} + \frac{\ln \gamma r_2}{CC};$$

$$\text{delN2QdelN1} = 2 x_1 \left(b_{[1]} - \frac{a_{[1]}}{R T} \right) +$$

$$2 x_2 \left(\frac{1}{2} (b_{[1]} + b_{[2]}) - \frac{\sqrt{a_{[1]} a_{[2]}}}{R T} (1 - k_{12}) \right);$$

$$\text{delN2QdelN2} = 2 x_1 \left(\frac{1}{2} (b_{[1]} + b_{[2]}) - \frac{\sqrt{a_{[1]} a_{[2]}}}{R T} (1 - k_{12}) \right) + 2 x_2 \left(b_{[2]} - \frac{a_{[2]}}{R T} \right);$$

$$\text{delNBdelN1} = \frac{\text{delN2QdelN1}}{1 - DD} - \frac{QQ}{(1 - DD)^2} (1 - \text{delNDdelN1});$$

$$\text{delNBdelN2} = \frac{\text{delN2QdelN2}}{1 - DD} - \frac{QQ}{(1 - DD)^2} (1 - \text{delNDdelN2});$$

$$\text{delN2Ade1N1} = R T DD \text{delNBdelN1} + R T b_m \text{delNDdelN1};$$

$$\text{delN2Ade1N2} = R T DD \text{delNBdelN2} + R T b_m \text{delNDdelN2};$$

(*izracunavanje parcijalnih koeficijenata fugacitivnosti*)

$$\ln \phi_1 = \frac{1}{b_m} \text{delNBdelN1} (z_m - 1) - \text{Log} \left[z_m - \frac{b_m p}{R T} \right] -$$

$$\frac{a_m}{2 \sqrt{2} b_m R T} \left(\frac{1}{a_m} \text{delN2Ade1N1} - \frac{1}{b_m} \text{delNBdelN1} \right) \text{Log} \left[\frac{z_m + (1 + \sqrt{2}) \frac{b_m p}{R T}}{z_m + (1 - \sqrt{2}) \frac{b_m p}{R T}} \right];$$

$$\ln \phi_2 = \frac{1}{b_m} \text{delNBdelN2} (z_m - 1) - \text{Log} \left[z_m - \frac{b_m p}{R T} \right] -$$

$$\frac{a_m}{2 \sqrt{2} b_m R T} \left(\frac{1}{a_m} \text{delN2Ade1N2} - \frac{1}{b_m} \text{delNBdelN2} \right) \text{Log} \left[\frac{z_m + (1 + \sqrt{2}) \frac{b_m p}{R T}}{z_m + (1 - \sqrt{2}) \frac{b_m p}{R T}} \right];$$

(*izracunavanje parcijalnih fugacitivnosti*)

$$f = \{ \text{Exp}[\ln \phi_1] x_1 p, \text{Exp}[\ln \phi_2] x_2 p \};$$

);

```

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

(*otvaranje petlje sastava*)
xlstart = 0.01;

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

  (*izracunavanje pocetne pretpostavke temperature*)
  Tsat = 
$$\frac{\text{AntB}}{\text{AntA} - \text{Log}\left[10, \frac{p_i}{100000}\right]} - \text{AntC} + 273.15;$$

  T = 
$$\sum_{i=1}^{nk} \text{Tsat}_{[i]} x_{[i]};$$


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

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

    (*ravnotezni tlakovi*)
    psat = 
$$10^{\text{AntA} - \frac{\text{AntB}}{\text{AntC} + T - 273.15}} 100000;$$

    (*izracunavanje pocetne pretpostavke tlaka*)
    p = 
$$\sum_{i=1}^{nk} x_{[i]} \text{psat}_{[i]};$$

    (*izracunavanje pocetne pretpostavke koeficijenta raspodjele*)
    K = 
$$\frac{\text{psat}}{p};$$


```

```

(*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 > 0.0000001,

(*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 fugacitivnosti pare*)
zm = ZV;
ffunkcija;
fV = f;

```

(*izracunavanje novog sastava pare*)

$$y_{\text{novi}} = \frac{f_L}{f_V} y;$$

(*izracunvanje testa ravnoteze*)

$$\text{test1} = \sum_{i=1}^{nk} \text{Abs}[y_{\text{novi}}[i] - y[i]];$$

(*novi sastav pare postaje starim*)

$$y = y_{\text{novi}};$$

(*zatvaranje petlje testa ravnoteze*)

];

(*izracunavanje testa materijalne bilance parne faze*)

$$\text{test2} = \text{Abs}\left[-1 + \sum_{i=1}^{nk} y[i]\right];$$

(*korigiranje tlaka sustava*)

$$p = p \sum_{i=1}^{nk} y[i];$$

(*zatvaranje petlje materijalne bilance parne faze*)

];

(*testiranje tlaka sustava*)

$$\text{test3} = \frac{p - p_i}{p_i};$$

(*korigiranje temperature sustava*)

If[p > p_i, T = T - 0.01, T = T + 0.01];

(*zatvaranje petlje temperature*)

];


```

(*ispis rezultata*)
Print["Temperatura sustava, T = ", T];
Print["Fugacitivnosti komponenata u kapljevine, 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[Txlist, {x[[1]], T}];
AppendTo[Tylist, {y[[1]], T}];
AppendTo[xylist, {x[[1]], y[[1]]}];

(*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]

```

9 ŽIVOTOPIS

████████████████████ Osnovnu školu pohađao sam u OŠ bana Josipa Jelačića u Podsusedu, a srednju školu u Klasičnoj gimnaziji u Zagrebu. Nakon toga upisujem Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu. U srpnju 2018. odradio sam stručnu praksu u PLIVA d.o.o pod mentorstvom Morisa Mihovilovića, mag. appl. chem.