

Ravnoteža para-kapljevina u sustavu aceton - cikloheksan

Draganjac, Melani

Undergraduate thesis / Završni rad

2021

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:149:633368>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-22**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Melani Draganjac

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2021.

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

Kandidatkinja Melani Draganjac

Predala je izrađen završni rad dana: 14. rujna 2021.

Povjerenstvo u sastavu:

Prof. dr. sc. Marko Rogošić, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Dr. sc. Kristina Zagajski Kučan, poslijedoktorand, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Izv. prof. dr. sc. Krunoslav Žižek, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Izv. prof. dr. sc. Šime Ukić, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, zamjena

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

Završni ispit održat će se dana: 17. rujna 2021.

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

Melani Draganjac

RAVNOTEŽA PARA-KAPLJEVINA U SUSTAVU ACETON – CIKLOHEKSAN

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Marko Rogošić

Članovi povjerenstva:

prof. dr. sc. Marko Rogošić

dr. sc. Kristina Zagajski Kučan

izv. prof. dr. sc. Krunoslav Žižek

Zagreb, rujan 2021.

Sažetak

Ravnoteža para-kapljevina u sustavu aceton(1) – cikloheksan(2) određena je pri atmosferskom tlaku primjenom Hunsmanne metode. Dobiveni fazni dijagram upućuje na azeotrop s minimumom vrelišta. Eksperimentalni podaci su prema Van Nessovu testu konzistentnosti nekonzistentni. Usporedbom eksperimentalnih podataka s podacima drugih autora vidi se odstupanje: udio cikloheksana u parnoj fazi je veći, a u kapljevitoj fazi manji kod eksperimentalnih podataka. Podaci su korelirani s parametrima modela koeficijenta aktivnosti Wilson, NRTL i UNIQUAC. Parametri u modelima su temperaturno ovisni, a kod modela NRTL fiksirana je vrijednost parametra neslučajnosti, $\alpha_{12} = 0,3$. Funkcija cilja je kriterij kojim se provjerava koji model koeficijenta aktivnosti najbolje opisuje sustav. U ovom slučaju je to model NRTL koji ima najnižu vrijednost funkcije cilja.

Ključne riječi: ravnoteža para-kapljevina, aceton, cikloheksan, Wilsonov model, NRTL, UNIQUAC

Abstract

Vapor-liquid equilibrium of the acetone – cyclohexane system

Vapor-liquid equilibrium data of the acetone(1) – cyclohexane(2) system have been determined at atmospheric pressure, using Hunsman's method. The resulting phase diagram is an azeotrope with a minimum boiling point. Experimental data are inconsistent according to the Van Ness consistency test. A comparison of the experimental data with the data of other authors shows a deviation: the share of cyclohexane in the vapor phase is higher, and in the liquid phase it is lower in the experimental data. Data were correlated with parameters obtained by Wilson, NRTL, and UNIQUAC activity coefficient models. The parameters in the models are temperature dependent, and in the NRTL model the value of the non-randomness parameter is fixed, $\alpha_{12} = 0.3$. The objective function is a criterion to determine which activity coefficient model best describes the system. In this case, it is the NRTL model with the lowest objective function value.

Key words: vapor-liquid equilibria, acetone, cyclohexane, Wilson model, NRTL, UNIQUAC

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO	2
2.1. Ravnoteža para – kapljevina	2
<i>2.1.1. Osnovni termodinamički zakoni</i>	2
2.2. Jednadžba ravnoteže para-kapljevina preko koeficijenta fugacitivnosti	3
2.3. Mješoviti oblik jednadžbe ravnoteže para – kapljevina	5
2.4. Jednadžba ravnoteže para-kapljevina pri niskim tlakovima	8
2.5. Proračun jednokratnog isparavanja uz stalan tlak i temperature	9
2.6. Modeli koeficijenta aktivnosti	12
<i>2.6.1 Wilsonov model koeficijenta aktivnosti</i>	13
<i>2.6.2. Model koeficijenta aktivnosti NRTL</i>	15
<i>2.6.3. Model koeficijenta aktivnosti UNIQUAC</i>	16
2.7. Fazni dijagrami	18
<i>2.7.1. Zeotropne smjese</i>	18
<i>2.7.2. Azeotropne smjese</i>	19
2.8. Test konzistentnosti	21
<i>2.8.1. Van Nessov test konzistentnosti</i>	23
3. EKSPERIMENTALNI DIO	25
3.1. Kemikalije	25
3.2. Određivanje baždarnog dijagrama	25
3.3. Određivanje parametara ravnoteže para – kapljevina	26
4. REZULTATI	29
4.1. Određivanje baždarnog dijagrama	29
4.2. Određivanje fazne ravnoteže para – kapljevina	31
5. PRORAČUN S RASPRAVOM	33
5.1. Dijagram vrenja – usporedba s literaturnim podacima	33

5.2. Van Nesso test konzistentnosti	34
5.3. Određivanje parametara modela Wilson, NRTL, UNIQUAC na osnovi vlastitih eksperimentalnih podataka	35
5.4. Određivanje parametara iz izotermnih modelnih podataka i ekscesnih entalpija ...	43
6. ZAKLJUČAK	72
7. POPIS OZNAKA	73
8. LITERATURA	77
9. ŽIVOTOPIS	79

1. UVOD

Fazna ravnoteža para-kapljevina osnova je brojnih operacija kao što su destilacija, vlaženje i sušenje, isparavanje i ukapljivanje, apsorpcija plinova u kapljevina itd. Među njima najvažnija je destilacija. Destilacija je proces razdvajanja kapljevih smjesa na čiste komponente ili smjese određenih sastava na osnovi razlika u vrelištima tih komponenata. Ovdje će se razmatrati termodinamičke osnove fazne ravnoteže para-kapljevina s kemijsko-inženjerskoga pogleda.

Aceton je osnovni i najvažniji alifatski keton strukturne formule CH_3COCH_3 . Ima karakterističan miris, bezbojan je i lako hlapiv. Široko se primjenjuje u laboratorijima i industriji. Uobičajeno služi kao sredstvo za čišćenje masti, ulja, smole, tinte, trajnog markera, ljepila i boje. Aceton se također može ograničeno rabiti u proizvodima za kućanstvo, uključujući kozmetiku i proizvode za osobnu njegu, primjerice u formulaciji sredstava za skidanje lakova za nokte. Aceton se također često upotrebljava u medicini za čišćenje i sterilizaciju medicinskih alata i opreme. Primjenjuje se kao reagens u proizvodnji plastike, vlakana, lijekova i drugih kemikalija te kao otapalo.

Cikloheksan je aliciklički ugljikovodik koji sadrži prsten od šest ugljikovih atoma, molekulske formule C_6H_{12} . Sirovina je u proizvodnji najlona. Napolarno je otapalo. Cikloheksan je hlapljivi organski spoj. Primjenjuje se kao standard u laboratorijskim analizama zbog svojih specifičnih kemijskih svojstava i strukture.

U završnome radu eksperimentalno će se odrediti parametri ravnotežnoga stanja, sastav pare, kapljevine te temperatura u sustavu aceton(1) – cikloheksan(2), pri stalnom, atmosferskom, tlaku. Zatim, odredit će se parametri modela koeficijenta aktivnosti Wilson, NRTL i UNIQUAC i procijeniti njihova uspješnost pri opisu eksperimentalnih podataka. Pri procjeni uspješnosti modela primijenit će se proračun za jednokratno isparavanje pri stalnome tlaku i temperaturi. Također, pomoću eksperimentalnih podataka pronađenih u radovima drugih autora odredit će se parametri modela iz izotermnih podataka i ekscesnih entalpija te će se izabrati najbolje vrijednosti tih parametara s kojima će se ponoviti proračun i dobiveni rezultati usporediti s eksperimentom.

2. OPĆI DIO

2.1. Ravnoteža para-kapljevina

Ravnoteža para-kapljevina je fazna ravnoteža koja je osnova brojnih operacija kemijske industrije. U sustavima u kojima se ne odvijaju nikakve kemijske ili elektrokemijske reakcije potrebno je zadovoljiti osnovne termodinamičke zakone.

2.1.1. Osnovni termodinamički zakoni

Svi osnovni termodinamički zakoni moraju biti zadovoljeni u stanju ravnoteže.

Nulti zakon termodinamike daje uvjet termičke ravnoteže. Temperature parne i jedne ili više kapljevutih faza jednake su u stanju termodinamičke ravnoteže:

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

Slovo L označava kapljevitu fazu (engl. *liquid*), a slovo V parnu fazu (engl. *vapor*).

Prvi zakon termodinamike povezan je s bilančnim jednadžbama za tvar i energiju sustava koji se istražuju. Ukupna bilanca tvari za višekomponentni sustav s po jednom parnom i kapljevitom fazom u stanju ravnoteže iskazuje se jednadžbom:

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

gdje je: nk brojnost komponenti, n_i množina komponente i , a slovom F označen je sustav u cjelini, odnosno početno stanje sustava koje može biti i neravnotežno. Nakon uspostavljanja ravnoteže, izdvaja se jedna parna i jedna ili više kapljevutih faza.

U sustavu se ne odvijaju kemijske ili elektrokemijske reakcije te zbog toga bilanca tvari mora vrijediti i za svaku prisutnu komponentu pa se može postaviti nk bilančnih jednadžbi oblika:

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

gdje se s x_i označavaju molarni udjeli komponenata u kapljevini, s y_i molarni udjeli komponenata u pari i sa z_i molarni udjeli komponenata u sustavu kao cjelini.

Proračun fazne ravnoteže često se provodi na način da se izračunavaju molarni udjeli komponenti u parnoj i kapljevitoj fazi tako da se zbroj molarnih udjela komponenata izjednači s jedinicom:

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

Energijske bilance mogu se pisati na više načina. Za izolirane sustave može se pisati:

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

a za zatvorene sustave pri uvjetima stalne temperature i tlaka:

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

gdje je H entalpija, a Q toplina koja se izmjenjuje s okolinom.

Drugi zakon termodinamike govori o tome kako u izoliranom sustavu entropija poprima maksimalni iznos u stanju ravnoteže:

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

Tom kriteriju jednakovrijedan je skup kriterija:

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

za jednokomponentne sustave, a u višekomponentnim se sustavima posljednja jednadžba zamjenjuje skupom od nk jednadžbi koje govore o jednakosti kemijskih potencijala komponenata u prisutnim fazama:

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

2.2. Jednadžba ravnoteže para-kapljevina preko koeficijenta fugacitivnosti

Jednadžba fazne ravnoteže para-kapljevina može se iskazati i jednakošću parcijalnih fugacitivnosti komponenata pomoću izraza koji povezuje kemijski potencijal i parcijalni koeficijent fugacitivnosti:

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

i uvjeta fazne ravnoteže iz čega slijedi:

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

odnosno:

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

U stanju ravnoteže parcijalne fugacitivnosti komponenata jednake su u parnoj i kapljevitoj fazi.

Uvođenjem izraza za parcijalni koeficijent fugacitivnosti:

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

dolazi se do:

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

Parcijalni tlakovi komponenata produkt su ravnotežnog tlaka, p , i molarnih udjela, x i y :

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

Slijedi:

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

odnosno:

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

Prikladno je uvesti koeficijent raspodjele što označava omjer molarnog udjela komponente u parnoj i kapljevitoj fazi:

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

Iz prethodne jednadžbe preinakom slijedi izraz:

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

Navedeni izraz je također jednadžba fazne ravnoteže para-kapljevina, jer je izvedena iz uvjeta jednakosti kemijskog potencijala.

2.3. Mješoviti oblik jednadžbe ravnoteže para-kapljevina

Česti su sustavi u kojima se neidealnost kapljevite faze ne može opisati jednadžbom stanja pa se tada samo parna faza opisuje takvom jednadžbom, a kapljevita modelom koeficijenta aktivnosti. Polazi se od jednakosti parcijalnih fugacitivnosti komponenata u stanju ravnoteže (12).

Za parnu fazu uzima se:

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

Aktivnost komponente u kapljevini je:

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

Uvodi se koeficijent aktivnosti:

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

i dobiva se:

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

Jednadžba fazne ravnoteže glasi:

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

Kao referentno stanje za kapljevitu komponentu uzima se čista kapljevina pri temperaturi, T , i tlaku sustava, p . Standardnu fugacitivnost kapljevine potrebno je izračunati iz fugacitivnosti referentnog stanja fazne ravnoteže para-kapljevina za čistu komponentu pri temperaturi sustava prema izrazu:

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

odnosno:

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

Eksponecijalni član prikazuje Poyntingov faktor koji opisuje promjenu fugacitivnosti čiste kapljevine i pri kompresiji od ravnotežnog tlaka čiste komponente p_i^\bullet , do tlaka sustava p ; v_i^L je molarni volumen čiste kapljevine; f_i^\bullet je ravnotežna fugacitivnost kapljevine pri temperaturi sustava T i ravnotežnom tlaku p_i^\bullet . Ravnotežne fugacitivnosti pare i kapljevine su jednake i mogu se izračunati iz jednadžbe stanja, primjenom odgovarajućih izraza za koeficijent fugacitivnosti:

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

Nakon uvrštavanja u jednadžbu fazne ravnoteže dobiva se:

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

a u obliku koeficijenta raspodjele:

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

Ako se kapljevine smatraju nestlačivima dobiva se izraz:

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

Za primjenu mješovitog oblika jednadžbe fazne ravnoteže para-kapljevine potrebno je:

1. poznavati molarni volumen, v_i^L , ili gustoću, $\rho_i^L = M/v_i^L$, komponenta pri temperaturi sustava T ,
2. odabrati jednadžbu stanja za izračunavanje ravnotežnog koeficijenta fugacitivnosti, φ_i^\bullet , čistih komponenta odnosno parcijalnih koeficijenata fugacitivnosti u smjesi, $\hat{\varphi}_i^V$; potrebni termodinamički podaci za npr. Soave-Redlich-Kwongovu ili Peng-Robinsonovu jednadžbu stanja su kritična temperatura, T_K , kritični tlak, p_K , i Pitzerov koeficijent acentričnosti, ω , komponenta,
3. odabrati model za izračunavanje koeficijenata aktivnosti (NRTL, UNIQUAC, Wilson, UNIFAC, ...) i pribaviti parametre modela,
4. poznavati ravnotežne tlakove komponenta pri temperaturi sustava, $p_i^\bullet(T)$.

Teorijsku ovisnost ravnotežnog tlaka o temperaturi daje Clausius-Clapeyronova jednadžba¹:

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

gdje je Δh^{LV} molarna entalpija isparavanja. Integriranjem se dobije:

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

odnosno:

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

gdje su A i B konstante svakog pojedinog fluida.

U kemijsko-inženjerskoj praksi upotrebljava se Antoineova jednažba², koja je slična prethodnoj jednadžbi:

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

ili Wagnerova jednažba³ u jednom od dva oblika:

$$\ln \frac{p^{\bullet}}{p_K} = \left(\frac{T_K}{T} \right) \left[a \left(1 - \frac{T}{T_K} \right) + b \left(1 - \frac{T}{T_K} \right)^{1.5} + c \left(1 - \frac{T}{T_K} \right)^3 + d \left(1 - \frac{T}{T_K} \right)^6 \right], \quad (35)$$

$$\ln \frac{p^{\bullet}}{p_K} = \left(\frac{T_K}{T} \right) \left[a \left(1 - \frac{T}{T_K} \right) + b \left(1 - \frac{T}{T_K} \right)^{1.5} + c \left(1 - \frac{T}{T_K} \right)^{2.5} + d \left(1 - \frac{T}{T_K} \right)^5 \right]. \quad (36)$$

Mješoviti oblik jednadžbe ravnoteže para-kapljevina može se pisati pojednostavljeno kada se ravnotežni tlak sustava p malo razlikuje od ravnotežnih tlakova komponentata, p_i^{\bullet} i tada je:

$$v_i^{\text{L}} (p - p_i^{\bullet}) \ll RT; \quad (37)$$

Poyntingov faktor približan je jedinici:

$$PF_i = \exp \left[\frac{v_i^{\text{L}} (p - p_i^{\bullet})}{RT} \right] \rightarrow 1. \quad (38)$$

Jednadžba fazne ravnoteže tada poprima oblik:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i^L \varphi_i^\bullet p_i^\bullet}{p \hat{\varphi}_i^V}, \quad (39)$$

a ako vrijedi Lewis-Randallovo pravilo, oblik:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i^L \varphi_i^\bullet p_i^\bullet}{p \varphi_i^\circ}. \quad (40)$$

Standardno stanje za komponentu i u ovom slučaju je čista tvar pri temperaturi i tlaku sustava. Sljedeća jednadžba može poslužiti za izračunavanje koeficijenata aktivnosti komponenata u kapljevinu na osnovi eksperimentalnih podataka o ravnoteži para-kapljevine pri visokim tlakovima:

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

gdje se koeficijenti fugacitivnosti izračunavaju jednadžbama stanja.

2.4. Jednadžba ravnoteže para-kapljevine pri niskim tlakovima

Izvod jednadžbe polazi od jednakosti kemijskih potencijala komponenata u objema fazama (9).

Neidealnost objiju faza opisat će se modelom koeficijenata aktivnosti. Nakon uvođenja izraza:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i, \quad a_i = x_i \gamma_i, \quad (42)$$

slijedi:

$$\mu_i^{V^\circ} + RT \ln(\gamma_i^V y_i) = \mu_i^{L^\circ} + RT \ln(\gamma_i^L x_i), \quad (43)$$

Ili u obliku koeficijenata raspodjele:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i^L}{\gamma_i^V} \exp\left(\frac{\mu_i^{L^\circ} - \mu_i^{V^\circ}}{RT}\right). \quad (44)$$

U eksponencijalnom izrazu na desnoj strani pojavljuje se razlika standardnih kemijskih potencijala kapljevine i pare. Standardna stanja su čista kapljevine te čista para pri temperaturi i tlaku sustava. Za izračunavanje navedene razlike razmatrat će se trostupanjski imaginarni termodinamički proces prevođenja čiste kapljevine u čistu paru pri temperaturi i tlaku sustava.

Taj iznos neće ovisiti o putu promjene jer je kemijski potencijal veličina stanja. Proces se sastoji od:

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

Ukupna promjena kemijskog potencijala je suma triju doprinosa:

$$\mu_i^{L^\circ} - \mu_i^{V^\circ} = v_i^L (p_i^\bullet - p) + RT \ln \frac{p}{p_i^\bullet} - \int_{p_i^\bullet}^p \left(\frac{RT}{p} - v_i^V \right) dp, \quad (45)$$

slijedi:

$$\exp\left(\frac{\mu_i^{L^\circ} - \mu_i^{V^\circ}}{RT}\right) = \frac{p_i^\bullet}{p} \exp\left[\frac{v_i^L (p - p_i^\bullet)}{RT}\right] \exp\left[\frac{1}{RT} \int_{p_i^\bullet}^p \left(\frac{RT}{p} - v_i^V\right) dp\right]. \quad (46)$$

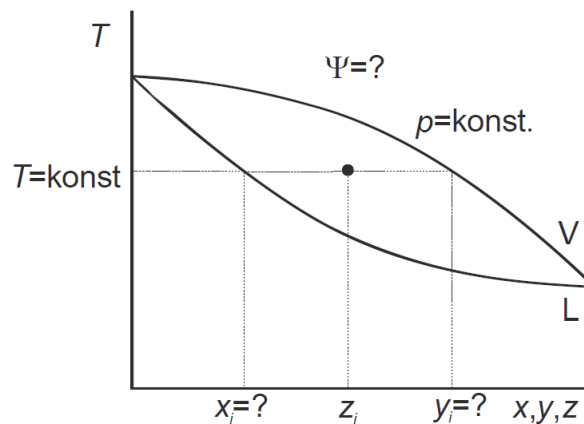
Jednadžba fazne ravnoteže para-kapljevina u obliku izraza za koeficijent raspodjele jest:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i^L p_i^\bullet}{\gamma_i^V p} \exp\left[\frac{v_i^L (p - p_i^\bullet)}{RT}\right] \exp\left[\frac{1}{RT} \int_{p_i^\bullet}^p \left(\frac{RT}{p} - v_i^V\right) dp\right]. \quad (47)$$

2.5. Proračun jednokratnog isparavanja uz stalan tlak i temperaturu

Engleski naziv ovog proračuna je *isothermal flash problem* što se na hrvatski kolokvijalno prevodi kao „izotermni *flash*“. Proračun se susreće kada se struja kapljevine poznatog sastava, z_i , preko redukcijskog ventila prevede na niži tlak, p , i uvede u procesnu posudu, djelomični isparivač. U posudi dolazi do isparavanja lakše hlapive komponente ili komponenata i nastajanja parne faze. Uvjet izoternosti ostvaruje se ovisno o vremenu zadržavanja dvofazne smjese para-kapljevina u isparivaču. Vrijeme zadržavanja mora biti dovoljno dugo da se uspostavi fazna ravnoteža i izmijeni toplina s okolinom do uspostavljanja konačne temperature, T . Da bi ispario dio kapljevine, potrebno je utrošiti određenu količinu topline približno jednaku zbroju entalpija isparavanja komponenata. Potrebna toplina se može uzeti iz okoliša (izotermni uvjeti – „izotermni *flash*“) ili iz kapljevine (adijabatski uvjeti – „adijabatski *flash*“).

Za proračun u izotermno-izobarnim uvjetima nije bitno agregatno stanje ulazne smjese, nego njezin ukupni sastav. Problem se može shematski ilustrirati na T - x - y -dijagramu, *slika 2.1*.



Slika 2.1 Shematski prikaz problema proračuna jednokratnoga isparavanja uz stalan tlak i temperaturu na T - x - y -dijagramu dvokomponentnoga sustava.

Problem jednokratnog isparavanja formulira se kao:

$$p, T, z_i \rightarrow x_i, y_i, \Psi. \quad (48)$$

Ukupan broj nepoznanica je $2nk+1$, od čega nk molarnih udjela u parnoj fazi, y_i , nk molarnih udjela u kapljevitoj fazi, x_i i udio parne faze u sustavu Ψ . Za rješavanje problema treba postaviti nk ravnotežnih jednadžbi:

$$K_i(p, T, x_i, y_i) = \frac{y_i}{x_i}, \quad (49)$$

i nk bilančnih jednadžbi za sve komponente:

$$n_i^F = n_i^L + n_i^V, \quad (50)$$

odnosno:

$$z_i n_i^F = x_i n_i^L + y_i n_i^V. \quad (51)$$

Dijeljenjem s ukupnom količinom tvari dobiva se:

$$z_i = (1 - \Psi) x_i + \Psi y_i. \quad (52)$$

Preostala jednadžba može biti bilo bilančni uvjet za parnu fazu:

$$\sum_{i=1}^{nk} y_i = 1, \quad (53)$$

bilo bilančni uvjet za kapljevitu fazu:

$$\sum_{i=1}^{nk} x_i = 1, \quad (54)$$

bilo kombinirani bilančni uvjet Rachforda i Ricea:

$$\sum_{i=1}^{nk} y_i - \sum_{i=1}^{nk} x_i = 0. \quad (55)$$

Bilančne jednadžbe za komponente mogu se kombinirati s ravnotežnim, te se zamjenom x_i s y_i/K_i dobiva:

$$z_i = (1 - \Psi) \frac{y_i}{K_i} + \Psi y_i, \quad (56)$$

a nakon sređivanja:

$$y_i = \frac{z_i K_i}{1 + \Psi (K_i - 1)}, \quad (57)$$

Zamjenom y_i s $K_i x_i$ dobiva se:

$$x_i = \frac{z_i}{1 + \Psi (K_i - 1)}. \quad (58)$$

Uvrštavanjem u bilančni uvjet za kapljevitu fazu dobiva se:

$$f(\Psi) = -1 + \sum_{i=1}^{nk} \frac{z_i}{1 + \Psi (K_i - 1)} = 0, \quad (59)$$

a uvrštavanjem u kombinirani bilančni uvjet Rachforda i Ricea dolazi se do:

$$f(\Psi) = -1 + \sum_{i=1}^{nk} \frac{z_i (K_i - 1)}{1 + \Psi (K_i - 1)} = 0. \quad (60)$$

Rješavanjem bilo koje od prethodnih dviju jednadžbi može se odrediti ravnotežni udio parne faze u sustavu, Ψ . Jednadžbe su nelinearne, zato se primjenjuju iterativni postupci rješavanja.

2.6. Modeli koeficijenta aktivnosti

Modeli koeficijenta aktivnosti su prikladne matematičke funkcije koje opisuju ovisnost termodinamičkih svojstava otopina o temperaturi, tlaku i sastavu. Cilj uvođenja modela koeficijenta aktivnosti jest eksperimentalne podatke u obliku tablica ili dijagrama zamijeniti skupom funkcija pogodnim za ugradnju u numeričke kemijsko-inženjerske proračune.

Modeli u prvom redu opisuju koeficijente aktivnosti, te s njima izravno povezanu ekscesnu Gibbsovu energiju:

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

Ekscesne veličine iskazuju razliku termodinamičke veličine idealne i realne otopine:

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

Iznos koeficijenta aktivnosti ovisit će o odabranoj definiciji idealnog vladanja. Idealna otopina imat će volumen:

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

entalpiju:

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

i entropiju:

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

Idealna Gibbsova energija otopine je:

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

Iznos Gibbsove energije realne otopine računa se izrazom:

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

odnosno prema:

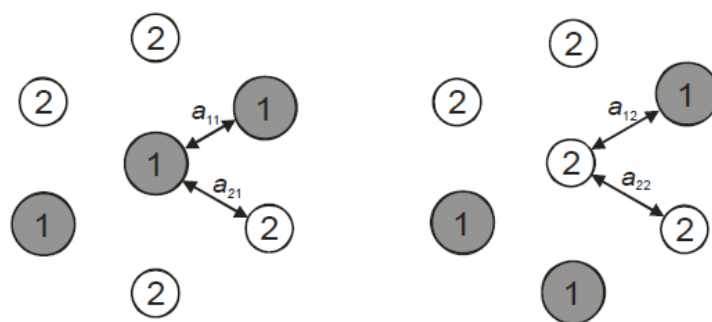
$$g = \sum x_i g_i^{\bullet} + RT \sum x_i \ln x_i + RT \sum x_i \ln \gamma_i . \quad (68)$$

U jednadžbama (63), (64), (65) i (66) veličine v_i^\bullet , h_i^\bullet , s_i^\bullet i g_i^\bullet označavaju molarni volumen, entalpiju, entropiju i Gibbsovu energiju čiste komponente i .

Za potpuno definiranje Gibbsove energije otopine nije dovoljno poznavati samo koeficijente aktivnosti, već i iznose Gibbsovih energija čistih komponenata. Određuju se eksperimentalno, određenim korelacijama, a koeficijenti aktivnosti opisuju neidealnost otopine.

2.6.1 Wilsonov model koeficijenta aktivnosti

Wilsonov model⁴ zasniva se na Scottovoj teoriji dvokomponentnih kapljevitih smjesa. Prema Scottu⁵, dvokomponentna se kapljevita otopina može opisati staničnim modelom. Takav se model kapljevine naziva engl. *two-liquid* ili *two-fluid* model i prikazan je na slici 2.2.



Slika 2.2 Stanični model kapljevine prema Wilsonovu modelu. Lijevo je stanica sa središnjom česticom komponente 1, a desno stanica sa središnjom česticom komponente 2

Prema slici 2.2, oko središnje čestice raspodjeljuju se istovrsne ili drugovrsne čestice. Lokalna koncentracija čestica ovisit će o ukupnom sastavu otopine, ali i o potencijalnim energijama međudjelovanja istovrsnih, a_{ii} , i raznovrsnih čestica, a_{ij} :

$$\frac{x_{21}}{x_{11}} = \frac{x_2 \exp(-a_{21}/RT)}{x_1 \exp(-a_{11}/RT)}, \quad \frac{x_{12}}{x_{22}} = \frac{x_1 \exp(-a_{12}/RT)}{x_2 \exp(-a_{22}/RT)}. \quad (69)$$

Prethodni izrazi omogućuju definiranje lokalnih volumena udjela:

$$\xi_1 = \frac{v_1^\bullet x_{11}}{v_1^\bullet x_{11} + v_2^\bullet x_{21}}, \quad \xi_2 = \frac{v_2^\bullet x_{22}}{v_1^\bullet x_{12} + v_2^\bullet x_{22}}, \quad (70)$$

gdje su v_i^\bullet molarni volumeni čistih komponenata. Nakon uvrštavanja izraza za omjere lokalnih molarnih udjela i sređivanja, dobiva se:

$$\xi_1 = \frac{x_1}{x_1 + \Lambda_{12}x_2}, \quad \xi_2 = \frac{x_2}{\Lambda_{21}x_1 + x_2}. \quad (71)$$

Λ_{12} i Λ_{21} su parametri Wilsonova modela koji uključuju geometrijska i interakcijska svojstva dvokomponentnog sustava:

$$\Lambda_{12} = \frac{v_2}{v_1} \exp\left(-\frac{a_{21} - a_{11}}{RT}\right), \quad \Lambda_{21} = \frac{v_1}{v_2} \exp\left(-\frac{a_{12} - a_{22}}{RT}\right). \quad (72)$$

Razlike interakcijskih energija, $a_{ij} - a_{jj}$ prikazuju se jednim simbolom:

$$\lambda_{12} = a_{21} - a_{11}, \quad \lambda_{21} = a_{12} - a_{22}, \quad (73)$$

$$\Lambda_{12} = \frac{v_2}{v_1} \exp\left(-\frac{\lambda_{12}}{RT}\right), \quad \Lambda_{21} = \frac{v_1}{v_2} \exp\left(-\frac{\lambda_{21}}{RT}\right). \quad (74)$$

Wilsonov model podrazumijeva simetričnost međudjelovanja:

$$a_{12} = a_{21}. \quad (75)$$

Za izračunavanje Gibbsove energije miješanja, Wilson uzima Flory-Hugginsov izraz za kombinatoriku te nastaje izraz:

$$g^M = RT(x_1 \ln \xi_1 + x_2 \ln \xi_2). \quad (76)$$

U idealnim otopinama vrijedi:

$$g^{M,\text{id}} = RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2), \quad (77)$$

pa je ekscena Gibbsova energija:

$$\frac{g^{\text{ex}}}{RT} = \frac{g^M}{RT} - \frac{g^{M,\text{id}}}{RT} = RT \left(x_1 \ln \frac{\xi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\xi_2}{x_2} \right), \quad (78)$$

Nakon uvrštavanja ξ_1 i ξ_2 slijedi:

$$\frac{g^{\text{ex}}}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) - x_2 \ln(\Lambda_{21}x_1 + x_2). \quad (79)$$

Iz jednakosti:

$$\ln \gamma_1 = \frac{g^{\text{ex}}}{RT} + x_2 \frac{\partial(g^{\text{ex}} / RT)_{p,T}}{\partial x_1}, \quad \ln \gamma_2 = \frac{g^{\text{ex}}}{RT} + x_1 \frac{\partial(g^{\text{ex}} / RT)_{p,T}}{\partial x_2}, \quad (80)$$

dobivaju se izrazi za koeficijente aktivnosti u dvokomponentnoj kapljevitij otropini:

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right), \quad (81)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) + x_1 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right). \quad (82)$$

Wilsonov model primjenjuje se za opis neidealnosti kapljevitih otopina različitih svojstava. Koristi se za opis ravnoteže para-kapljevina i kapljevina-krutina.

2.6.2. Model koeficijenta aktivnosti NRTL

Prema Prausnitzu i Renonu⁶, osnovni fizički model kapljevine je također stanični, ali intenzitet međudjelovanja čestica opisuje se Gibbsovom, umjesto potencijalnom energijom. Umjesto a_{ij} rabe se g_{ij} .

Ukupna Gibbsova energija međudjelovanja središnjih čestica u dvjema vrstama stanica jednaka je sumi homogenih i heterogenih međudjelovanja, uzimajući u obzir lokalne molarne udjele komponenata. Ekscesna Gibbsova energija razlika je Gibbsove energije realne i idealne otopine te pojednostavljeni izraz glasi:

$$g^{\text{ex}} = x_1x_{21}(g_{21} - g_{11}) + x_2x_{12}(g_{12} - g_{22}). \quad (83)$$

Izrazi za omjere lokalnih molarnih udjela slični su onima kod Wilsonova modela:

$$\frac{x_{21}}{x_{11}} = \frac{x_2 \exp(-\alpha_{12}g_{21}/RT)}{x_1 \exp(-\alpha_{12}g_{11}/RT)}, \quad \frac{x_{12}}{x_{22}} = \frac{x_1 \exp(-\alpha_{12}g_{12}/RT)}{x_2 \exp(-\alpha_{12}g_{22}/RT)}. \quad (84)$$

Razlika je samo u parametru α_{12} , koji se naziva parametar neslučajnosti kapljevitih smjese.

Nakon uvrštavanja u izraz za ekscesnu Gibbsovu energiju (83) dobiva se:

$$g^{\text{ex}} = x_1x_2 \left[\frac{\tau_{21}G_{21}}{x_1 + x_2G_{21}} + \frac{\tau_{12}G_{12}}{x_1G_{12} + x_2} \right], \quad (85)$$

gdje je:

$$\tau_{12} = (\Delta g_{12})/RT, \quad \tau_{21} = (\Delta g_{21})/RT, \quad (86)$$

$$G_{12} = \exp(-\alpha_{12}\tau_{12}), \quad G_{21} = \exp(-\alpha_{12}\tau_{21}). \quad (87)$$

Jednadžba za ekscesnu Gibbsovu energiju (85) diferenciranjem se transformira u izraze za koeficijente aktivnosti:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_1 G_{12} + x_2)^2} \right], \quad (88)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_1 G_{12} + x_2} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right]. \quad (89)$$

Model NRTL prikladan je za primjenu u širokom rasponu sustava kao što su sustavi s polarnim i nepolarnim komponentama, uključujući potpuno i djelomično mješljive kapljevine smjese. Model se koristi kod ravnoteže para-kapljevine, ali također se koristi kod ravnoteže kapljevine-kapljevine te ravnoteže kapljevine-krutina.

2.6.3. Model koeficijenta aktivnosti UNIQUAC

Model UNIQUAC je skraćenica od engl. *UNI*versal *QU*asi – *C*hemical theory. Razvili su ga Abrams i Prausnitz⁷. U osnovi modela UNIQUAC razabire se načelo rastavljanja doprinosa. Ekscesna Gibbsova energija i logaritmi koeficijenta aktivnosti suma su dvaju doprinosa, kombinatornog i rezidualnog:

$$g^{\text{ex}} = g^{\text{C}} + g^{\text{R}}, \quad (90)$$

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{\text{C}} + \ln \gamma_i^{\text{R}}, \quad (91)$$

$$\gamma_i = \gamma_i^{\text{C}} \gamma_i^{\text{R}}. \quad (92)$$

Kombinatorni doprinos je entropijske prirode:

$$g^{\text{ex,C}} = s^{\text{ex,C}}. \quad (93)$$

Izračunava se prema:

$$\frac{g^{\text{ex,C}}}{RT} = \sum_{i=1}^{nk} x_i \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_{i=1}^{nk} q_i x_i \ln \frac{\Theta_i}{\Phi_i}. \quad (94)$$

Izraz (94) sastoji se od dva dijela. Prva suma desno je Flory-Hugginsov doprinos koji opisuje miješanje čestica različite veličine. Druga suma uzima u obzir utjecaj razlika u obliku čestica na kombinatornu eksces entropiju. Površinski i volumni udio izračunavaju se iz površinskih i volumnih parametara komponenata, q , odnosno r , izrazima:

$$\Theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_{j=1}^{nk} x_j q_j}, \quad (95)$$

$$\Phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_{j=1}^{nk} x_j r_j}. \quad (96)$$

Njihov omjer jest:

$$\frac{\Theta_i}{\Phi_i} = \frac{q_i \sum_{j=1}^{nk} x_j r_j}{r_i \sum_{j=1}^{nk} x_j q_j}. \quad (97)$$

EksPLICITNO se pojavljuje omjer površinskog i volumnog parametra komponente: minimalan je za potpuno sferične čestice.

Izraz za kombinatorni doprinos koeficijentu aktivnosti komponente dobiva se diferenciranjem jednadžbe za kombinatornu ekscesnu Gibbsovu energiju i glasi:

$$\ln \gamma_i^c = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\Theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_{j=1}^{nk} x_j l_j. \quad (98)$$

l je pomoćna varijabla te se izračunava prema:

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1). \quad (99)$$

Rezidualni doprinos opisuje ostatnu neidealnost otopine koja ne potječe od razlika u veličini i obliku čestica komponenata. Izvodi se iz staničnog modela.

Izraz za rezidualnu ekscesnu Gibbsovu energiju dvokomponentne otopine glasi:

$$\frac{g^{\text{ex,R}}}{RT} = -q_1 x_1 \ln(\Theta_1 + \Theta_2 \tau_{21}) - q_2 x_2 \ln(\Theta_2 + \Theta_1 \tau_{12}). \quad (100)$$

2.7. Fazni dijagrami

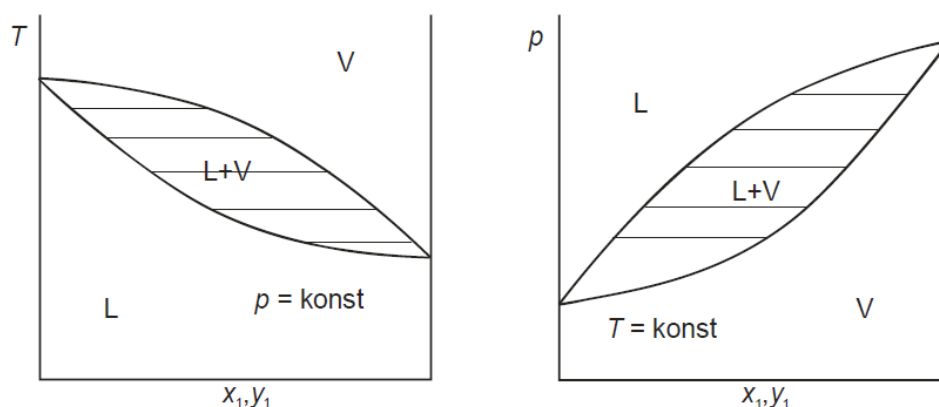
Faznim dijagramima se u kemijskom inženjerstvu, između ostalog, prikazuje ravnoteža para-kapljevina. Fazni dijagrami su grafički zapisi na kojima je prikazan utjecaj temperature, tlaka i sastava na vrste i brojnost faza u međusobnoj ravnoteži.

Dijagrami vrenja grafički se prikazuju na dva načina: kao zavisnost ravnotežnog tlaka od sastava pri izotermnim uvjetima, p - x - y -fazni dijagram, te kao zavisnost ravnotežne temperature od sastava pri izobarnim uvjetima, T - x - y -fazni dijagram. Fazni dijagrami izvode se iz trodimenzijskog faznog dijagrama gdje se prikazuju područja stabilne parne, odnosno kapljevite faze, te područja fazne separacije u ovisnosti o tlaku, temperaturi i sastavu dvokomponentne smjese.

Dva su osnovna tipa dijagrama vrenja: *azeotropni* i *zeotropni*.

2.7.1. Zeotropne smjese

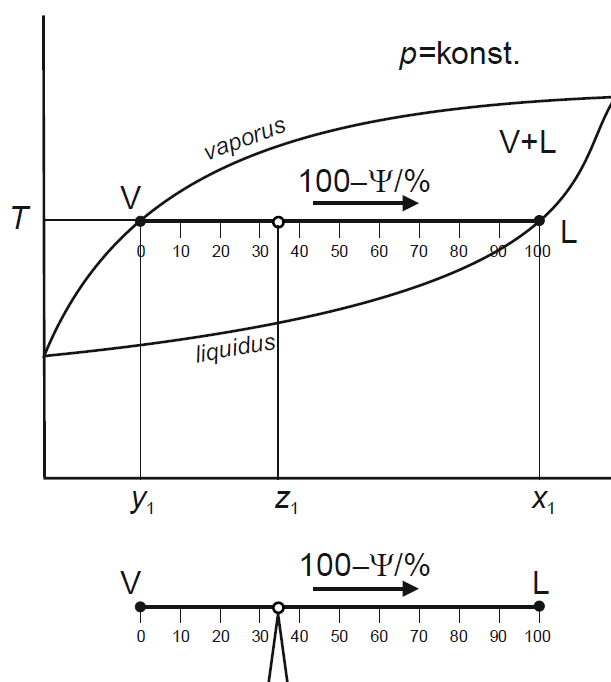
Pod zeotropnom smjesom podrazumijeva se kapljevita smjesa kojoj vrelišta leže između vrelišta čistih komponenata. Smjesa se može destilacijom razdvojiti na čiste komponente. Sastav pare smjese ni pri kojim uvjetima nije jednak sastavu kapljevine, a vrelište postupno raste povećanjem udjela teže hlapive komponente.



Slika 2.3 Zeotropni fazni dijagrami za ravnotežu para-kapljevina

Na slici 2.3 lijevo je prikazan T - x - y -dijagram uz stalan tlak, a desno p - x - y -dijagram uz stalnu temperaturu. Prikazano je područje stabilne pare, V, područje stabilne kapljevine, L, te nestabilno područje, V+L. Nestabilno područje omeđuju krivulje *vaporusa* i *liquidusa*. Krivulje povezuju ravnotežne sastave pare, odnosno kapljevine pri stalnom tlaku ili stalnoj temperaturi.

Na T - x - y - i p - x - y -faznim dijagramima ravnoteže para-kapljevina mogu se očitati ravnotežni sastavi pare, x_i , i kapljevine, y_i , za zadani ukupni sastav smjese, z_i . Pravilom poluge omogućuje se očitavanje molarnog udjela pare, Ψ , odnosno kapljevine, $1-\Psi$. Primjena pravila poluge prikazana je slikom 2.4.



Slika 2.4 Ilustracija pravila poluge

2.7.2. Azeotropne smjese

Pod azeotropnom smjesom podrazumijeva se smjesa koja za određene množinske udjele ima vrelišta niža odnosno viša od vrelišta čistih komponenata. Takva smjesa destilacijom se ne razdvaja na čiste komponente, nego se produkt vrha ili dna destilacijske kolone približava smjesi koja ima minimalnu, odnosno maksimalnu temperaturu vrelišta. Točka u kojoj se dodiruju krivulje *liquidusa* i *vaporusa* naziva se azeotropnom točkom (binarnim azeotropom).

Pojava azeotropije u dvokomponentnom sustavu posljedica je međudjelovanja čestica, odnosno neidealnosti kapljevite smjese, a kada je kapljevita smjesa idealna (pri niskim tlakovima), ravnotežni tlak pare može se izračunati uz pomoć Raoultova zakona. Parcijalni tlak komponenata iznad otopine izračunava se prema:

$$p_i = x_i p_i^{\bullet}, \quad (101)$$

a ukupni ravnotežni tlak je zbroj parcijalnih tlakova dviju komponenata:

$$p = x_1 p_1^{\bullet} + x_2 p_2^{\bullet}. \quad (102)$$

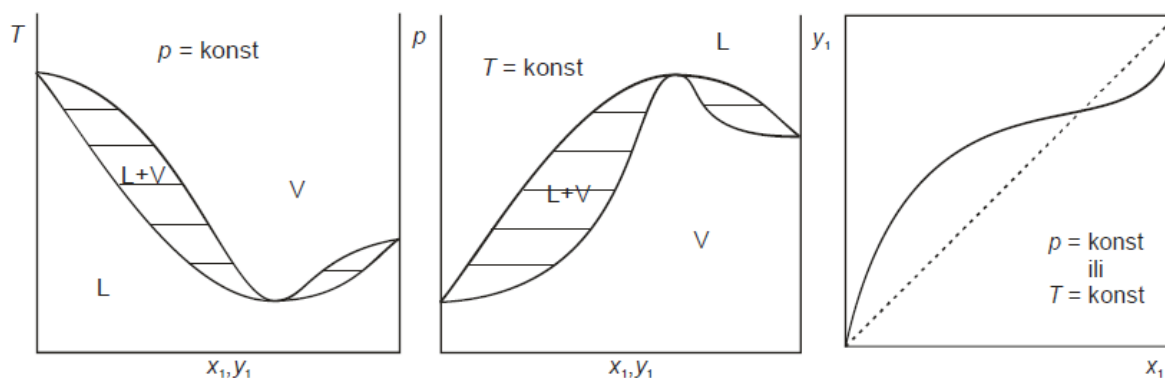
Kod neidealnih kapljevutih smjesa, uz uvjet niskog tlaka i zanemarivanje Poyntingova faktora, parcijalni tlak komponentata iznad otopine može se izračunati jednadžbom:

$$p_i = x_i p_i^{\bullet} \gamma_i, \quad (103)$$

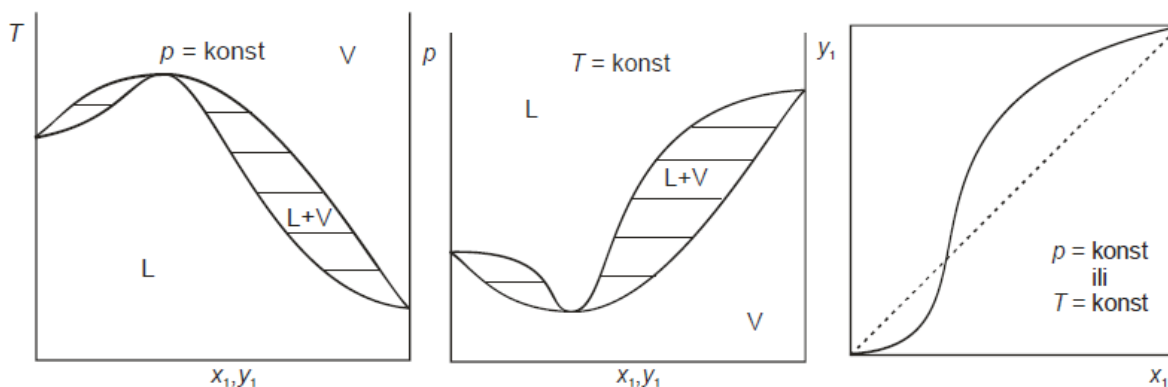
a ravnotežni tlak izrazom:

$$p = x_1 p_1^{\bullet} \gamma_1 + x_2 p_2^{\bullet} \gamma_2. \quad (104)$$

Dvokomponentni azeotropni sustavi dijele se na sustave s maksimumom tlaka para (minimumom vrelišta) i sustave s minimumom tlaka para (maksimumom vrelišta). Pojavu azeotropnih sastava treba očekivati u jako neidealnim kapljevitim sustavima komponentata bliskih vrelišta. Na slici 2.5 i slici 2.6 prikazani su shematski p - x - y , T - x - y i x - y -dijagrami azeotropnih dvokomponentnih smjesa.



Slika 2.5 Azeotropni fazni dijagram s minimumom vrelišta, odnosno maksimumom tlaka para



Slika 2.6 Azeotropni fazni dijagram s maksimumom vrelišta, odnosno minimumom tlaka para

2.8. Test konzistentnosti

Test konzistentnosti provodi se kako bi se utvrdilo jesu li eksperimentalni podaci u skladu s osnovnim termodinamičkim zakonitostima. Podaci su nekonzistentni ako pri eksperimentalnom određivanju nije postignuta fazna ravnoteža ili mjerenje sadrži sistematsku pogrešku. Navode se različiti oblici testa konzistentnosti, ali se svi izvode iz tzv. poopćene Gibbs-Duhemove jednadžbe. Promjena Gibbsove energije višekomponentnog sustava kao funkcija tlaka, temperature i količine tvari jest:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,n} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,n} dT + \sum_{i=1}^{nk} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_{j \neq i}} dn_i, \quad (105)$$

odnosno:

$$dG = Vdp - SdT + \sum_{i=1}^{nk} \mu_i dn_i. \quad (106)$$

Gibbsova energija višekomponentnog sustava u ovisnosti o sastavu jest:

$$G = \sum_{i=1}^{nk} n_i \mu_i. \quad (107)$$

Totalni diferencijal prethodnog izraza jest:

$$dG = \sum_{i=1}^{nk} n_i d\mu_i + \sum_{i=1}^{nk} \mu_i dn_i. \quad (108)$$

Poopćena Gibbs-Duhemova jednađzba za Gibbsovu energiju glasi:

$$Vdp - SdT - \sum_{i=1}^{nk} n_i d\mu_i = 0, \quad (109)$$

koja daje međuovisnost varijacije kemijskog potencijala, tlaka i temperature u višekomponentnom sustavu. Dijeljenjem s ukupnom količinom tvari dobiva se također jedan oblik poopćene Gibbs-Duhemove jednađzbe:

$$vdp - sdT - \sum_{i=1}^{nk} x_i d\mu_i = 0. \quad (110)$$

Sličan izraz može se izvesti i za ekscesnu Gibbsovu energiju:

$$\left(\frac{\partial g^{\text{ex}}}{\partial p}\right)_{T, n_j} dp + \left(\frac{\partial g^{\text{ex}}}{\partial T}\right)_{p, n_j} dT - \sum_{i=1}^{nk} x_i d\bar{g}_i^{\text{ex}} = 0. \quad (111)$$

Modifikacijom drugog člana dobiva se:

$$\left(\frac{\partial g^{\text{ex}}}{\partial p}\right)_{T, n_j} dp - T \left(\frac{\partial (g^{\text{ex}} / T)}{\partial T}\right)_{p, n_j} dT - \sum_{i=1}^{nk} x_i d\bar{g}_i^{\text{ex}} = 0, \quad (112)$$

te nakon zamjene diferencijalnih kvocijenata:

$$v^{\text{ex}} dp - T \frac{h^{\text{ex}}}{T^2} dT - \sum_{i=1}^{nk} x_i d\bar{g}_i^{\text{ex}} = 0. \quad (113)$$

Nakon dijeljenja s $-RT$ slijedi:

$$\frac{h^{\text{ex}}}{RT^2} dT - \frac{v^{\text{ex}}}{RT} dp + \sum_{i=1}^{nk} x_i d(\bar{g}_i^{\text{ex}} / RT) = 0. \quad (114)$$

Izraz u zagradama u posljednjem pribrojniku je $\ln \gamma_i$:

$$\frac{h^{\text{ex}}}{RT^2} dT - \frac{v^{\text{ex}}}{RT} dp + \sum_{i=1}^{nk} x_i d \ln \gamma_i = 0. \quad (115)$$

Za dvokomponentni sustav vrijedi izraz:

$$\frac{h^{\text{ex}}}{RT^2} dT - \frac{v^{\text{ex}}}{RT} dp + x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = 0. \quad (116)$$

Izrazi (115) i (116) oblici su poopćene Gibbs-Duhemove jednadžbe za ekscesnu Gibbsovu energiju.

Ekscesna Gibbsova energija dvokomponentnog sustava računa se prema izrazu (61).

2.8.1. Van Nessov test konzistentnosti

Van Nessov test konzistentnosti⁸ moguće je primijeniti ako se odabere prikladan model koeficijenta aktivnosti. Test je primjenjiv za izotermne i izobarne podatke, pod uvjetom da se parametri modela mogu prikazati kao funkcije temperature (Wilson, NRTL, UNIQUAC, ...).

Van Ness optimira parametre modela, uzimajući kao funkciju cilja sumu kvadrata odstupanja eksperimentalnih i izračunatih ekscesnih Gibbsovih energija sustava.

$$OF = \sum_{j=1}^{nd} \delta r_j^2 = \sum_{j=1}^{nd} \left[\left(\frac{g^{\text{ex}}}{RT} \right)_{\text{exp}} - \left(\frac{g^{\text{ex}}}{RT} \right)_{\text{mod}} \right]^2 = \sum_{j=1}^{nd} \left[\left(\frac{x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2}{RT} \right)_{\text{exp}} - \left(\frac{x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2}{RT} \right)_{\text{mod}} \right]^2 \quad (117)$$

nd je brojnost eksperimentalnih točaka. U tom slučaju za termodinamički konzistentna mjerenja dokazuje da se odstupanja:

$$\delta \gamma = \left(\ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right)_{\text{exp}} - \left(\ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right)_{\text{mod}}, \quad (118)$$

moraju slučajno rasipati oko nule.

Optimiranje se može provesti i uz funkciju cilja:

$$OF = \sum_{j=1}^{nd} \delta \gamma_j^2 = \sum_{j=1}^{nd} \left[\left(\ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right)_{\text{exp}} - \left(\ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right)_{\text{mod}} \right]^2. \quad (119)$$

Dobiveni parametri modela uz tu funkciju cilja drugačiji su od onih u prvom dijelu testa. Razlog tome je različita funkcija cilja. Grafički dio testa za oba tipa je prikaz ovisnosti $\delta \gamma$ o x_1 . Podaci su nekonzistentni kad postoji trend neslučajne raspodjele $\delta \gamma$ -vrijednosti.

Mjera razvrstavanja termodinamičkih podataka u deset razreda termodinamičke konzistentnosti je drugi korijen srednjeg kvadratnog odstupanja, podijeljen s brojem eksperimentalnih podataka, takozvana RMS-vrijednost:

$$RMS(\delta\gamma) = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^{nd} \delta\gamma_j^2}{nd}} \quad (120)$$

U *tablici 2.1*, prikazani su razredi konzistentnosti. Oznaka 1 predstavlja najbolje podatke.

Tablica 2.1 Razredi termodinamičke konzistentnosti po Van Nessu⁸

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

3. EKSPERIMENTALNI DIO

Cilj eksperimenta bio je odrediti parametre ravnotežnoga stanja, sastav pare, kapljevine te temperaturu, pri stalnom, atmosferskom, tlaku. Određivala se ravnoteža para-kapljevina u sustavu aceton(1) – cikloheksan(2) u cijelom području sastava (0 – 100 %).

3.1. Kemikalije

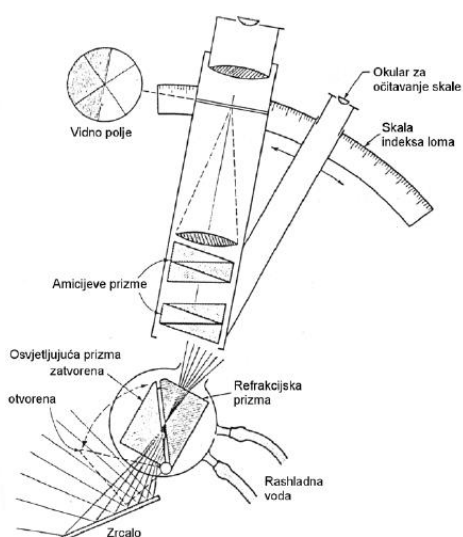
Popis korištenih kemikalija se nalazi u *tablici 3.1*.

Tablica 3.1 Korištene kemikalije

komponenta	proizvođač	čistoća	gustoća (kg L ⁻¹)	M (g mol ⁻¹)	CAS-broj
aceton	Gram-mol	p.a.	784	58,08	67-64-1
cikloheksan	Lach:ner	p.a.	779	84,16	110-82-7

3.2. Određivanje baždarnog dijagrama

Da bi se nepoznatim uzorcima parne i kapljevite faze iz indeksa loma mogao odrediti sastav, potrebno je prirediti baždarni dijagram. Za pripremu baždarnog dijagrama koristio se Abbeov refraktometar marke Kern ORT 1RS, preciznosti $\pm 0,0002$. To je optički instrument kojim se mjeri indeks loma kapljevine i shematski je prikazan na *slici 3.1*.



Slika 3.1 Shematski prikaz Abbeova refraktometra

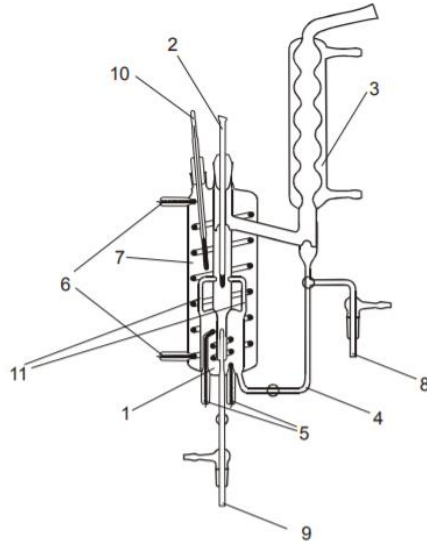
Termostat održava prizmu refraktometra na radnoj temperaturi od 25 °C. Termostatiranje se provodi jer je indeks loma funkcija temperature. Termostat ima kontaktni termometar na kojem

se odabire temperatura. Stvarnu temperaturu vode koja iz termostata cirkulira kroz prizmu refraktometra pokazuje njegov digitalni termometar. Cirkulacija vode održava se pomoću električne pumpe.

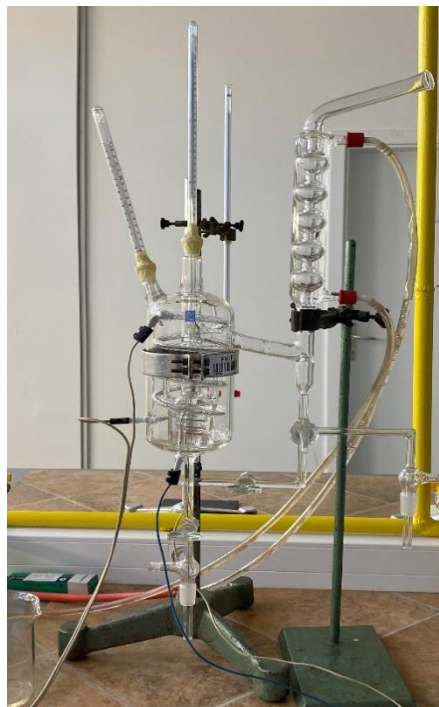
Za baždarni dijagram pripreme se dvokomponentne otopine poznatoga sastava (udjela acetona i cikloheksana). Izmjere se indeksi loma otopina poznatih sastava i pripremi baždarna krivulja koja dalje služi za određivanje indeksa loma za uzorke nepoznatog sastava. Pri mjerenju indeksa loma, prizma refraktometra očisti se vatom natopljenom acetonom. Pomoću kapaljke uzme se pripremljeni uzorak, jednoliko se nanese sloj uzorka na površinu prizme i brzo se zatvori poklopcem prizme kako bi se spriječilo isparavanje hlapljivog organskog uzorka i promjena njegova sastava. Lijevim vijkom pomiče se granica loma dok ne uđe u vidno polje i namjesti se točno na križište dviju dijagonala, a desnim vijkom po potrebi se izoštrava slika u vidnom polju. Na donjoj ljestvici u vidnom polju refraktometra očita se indeks loma s točnošću do treće decimale, dok je četvrtu potrebno procijeniti. Indeks loma za svaku pripremljenu otopinu očitava se tri puta te se uzima srednja vrijednost očitanih indeksa loma za daljnji proračun. Grafički se prikazuju izmjerene vrijednosti indeksa loma u ovisnosti o množinskom udjelu komponente (cikloheksana) i dobivena baždarna krivulja služi za određivanje udjela parne i kapljevite faze uzoraka nepoznatog sastava pomoću određenih indeksa loma.

3.3. Određivanje parametara ravnoteže para-kapljevina

Pod parametrima ravnoteže para-kapljevina podrazumijevaju se ravnotežni sastavi parne i kapljevite faze te ravnotežna temperatura. Ravnotežna temperatura smjese aceton(1) – cikloheksan(2) te ravnotežni sastavi pare određuju se u uređaju prema Hunsmanu prikazanom na slikama 3.2. i 3.3. Ravnotežni sastavi parne i kapljevite faze određuju se refraktometrijski. Mjerenje se provodi pri atmosferskom tlaku. Tlak se očitava na živinu barometru.



Slika 3.2 Uređaj za ispitivanje ravnoteže para-kapljevina prema Hunsmannu. 1 – posuda za vrenje, 2 – unutrašnji termometar (očitanje ravnotežne temperature), 3 – povratno hladilo, 4 – cijev za povrat kondenzata, 5 – unutrašnje grijalo, 6 – vanjsko grijalo, 7 – plašt, 8 – otvor za uzorkovanje kondenzata pare, 9 – otvor za uzorkovanje kapljevite faze, 10 – vanjski termometar, 11 – kapilare za usmjeravanje parne faze.



Slika 3.3 Fotografija Hunsmannove aparature

Kemikalije se u posudu za vrenje ulijevaju kroz otvor povratnog hladila. Eksperiment započinje čistom komponentom, odnosno jednom od dviju komponenata istraživanih sustava. Većinom

se kreće s komponentom koja je manje hlapiva, u ovom slučaju to je cikloheksan. Zatim se u posudu za vrenje dodaje mala količina druge komponente (acetona) sve dok se ne popuni cijelo područje mjerenja sastava (0 – 100 %).

Posuda za vrenje puni se do razine početka kapilara. Kapljevina u posudi za vrenje zagrijava se pomoću unutarnjeg grijača.

Tijekom zagrijavanja dolazi do isparavanja pri čemu para vrije kroz kapilare koje vode do lukovice unutarnjeg termometra.

Tijekom vrenja para i dio kapljevine prolazi kroz kapilare pomoću kojih se navlažuje lukovica termometra kako bi termometar mjerio ravnotežnu temperaturu. Suha lukovica unutarnjeg termometra značila bi da se mjeri temperatura pregrijane pare.

Kapljevina s lukovice termometra cijedi se natrag, a para odlazi kroz bočni prolaz prema povratnom hladilu. Kondenzirana para iz povratnoga hladila struji natrag prema posudi za vrenje.

Nakon nekog vremena, kada se ustali temperatura unutarnjeg termometra, uključuje se vanjski grijač da bi se izbjeglo gubljenje topline prema okolini. Kada se izjednače temperature vanjskog i unutarnjeg termometra smatra se da je sustav u termodinamičkoj ravnoteži.

Prekida se zagrijavanje i kreće određivanje sastava parne i kapljevite faze. U prvu staklenu kivetu ispušta se uzorak kondenzata parne faze, a u drugu staklenu kivetu uzorak kapljevite faze nepoznatog sastava. Bočice se zatvore staklenim čepom kako ne bi došlo do isparavanja komponenti.

Princip određivanja indeksa loma isti je kao kod određivanja baždarnog dijagrama. Preko izmjerenih indeksa loma uz pomoć dobivene baždarne krivulje izračunaju se udjeli komponenti u fazi nepoznatih uzoraka. U dobivenu jednadžbu uvrsti se određeni indeks loma uzorka nepoznatog sastava te se izračuna molarni udio komponente (cikloheksana) kako za parnu fazu tako i za kapljevitu fazu.

4. REZULTATI

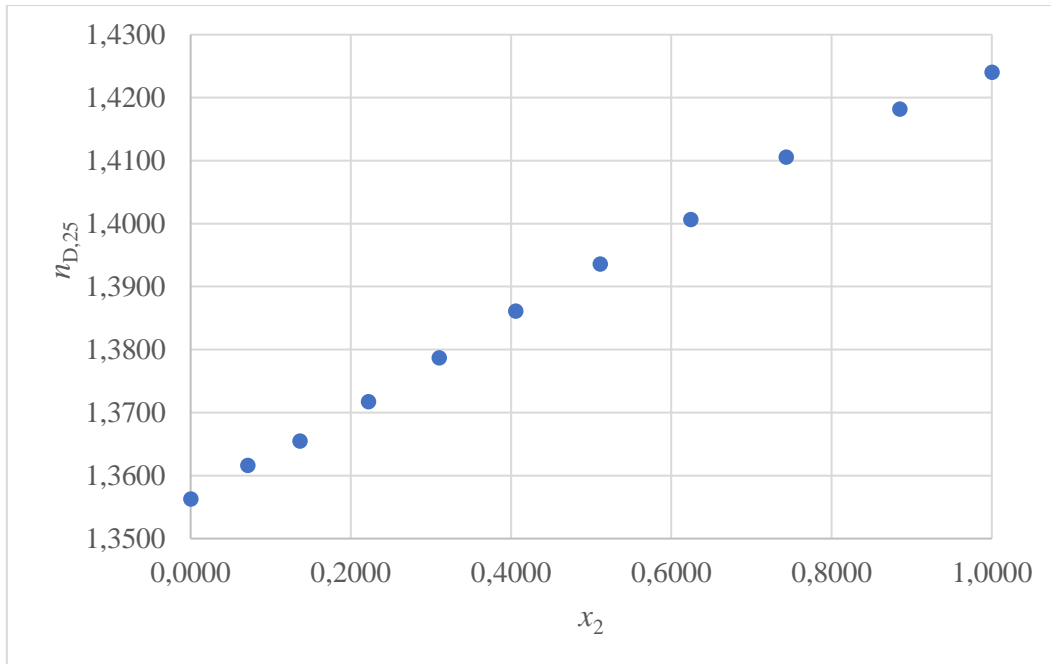
4.1. Određivanje baždarnog dijagrama

U *tablici 4.1* prikazani su eksperimentalno određeni indeksi loma za otopine odabranih sastava sustava aceton(1) – cikloheksan(2). Za svaki sastav uzima se indeks loma koji je srednja vrijednost triju mjerenja.

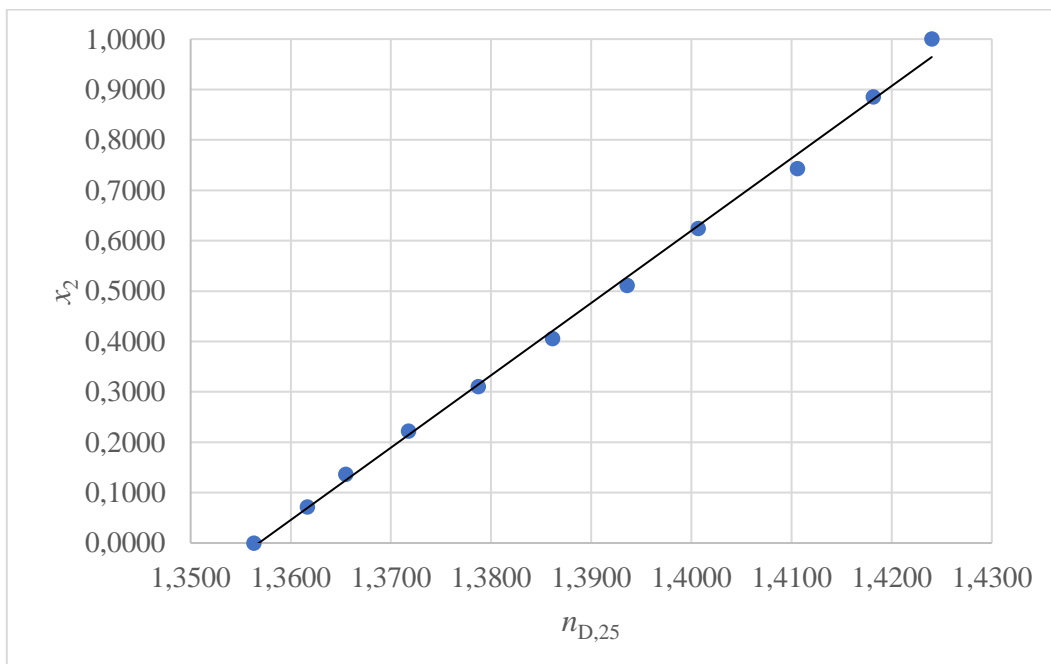
Na *slici 4.1* grafički je prikazana ovisnost izmjerenog indeksa loma o sastavu istraženog sustava, a na *slici 4.2* prikazan je baždarni dijagram.

Tablica 4.1 Vrijednosti eksperimentalno određenih indeksa loma

x_2	$n_{D,25}$
0,0000	1,3563
0,0713	1,3616
0,1363	1,3655
0,2218	1,3717
0,3103	1,3787
0,4057	1,3861
0,5110	1,3936
0,6241	1,4007
0,7432	1,4106
0,8851	1,4182
1,0000	1,4240



Slika 4.1 Ovisnost indeksa loma u sustavu aceton(1) – cikloheksan(2) o sastavu otopine



Slika 4.2 Baždarni dijagram u sustavu aceton(1) – cikloheksan(2); sastav otopine kao funkcija indeksa loma. Točkama su označeni eksperimentalni podaci, a linija je baždarna krivulja jednadžbe: $x_2 = 14,353n_{D,25} - 19,474$

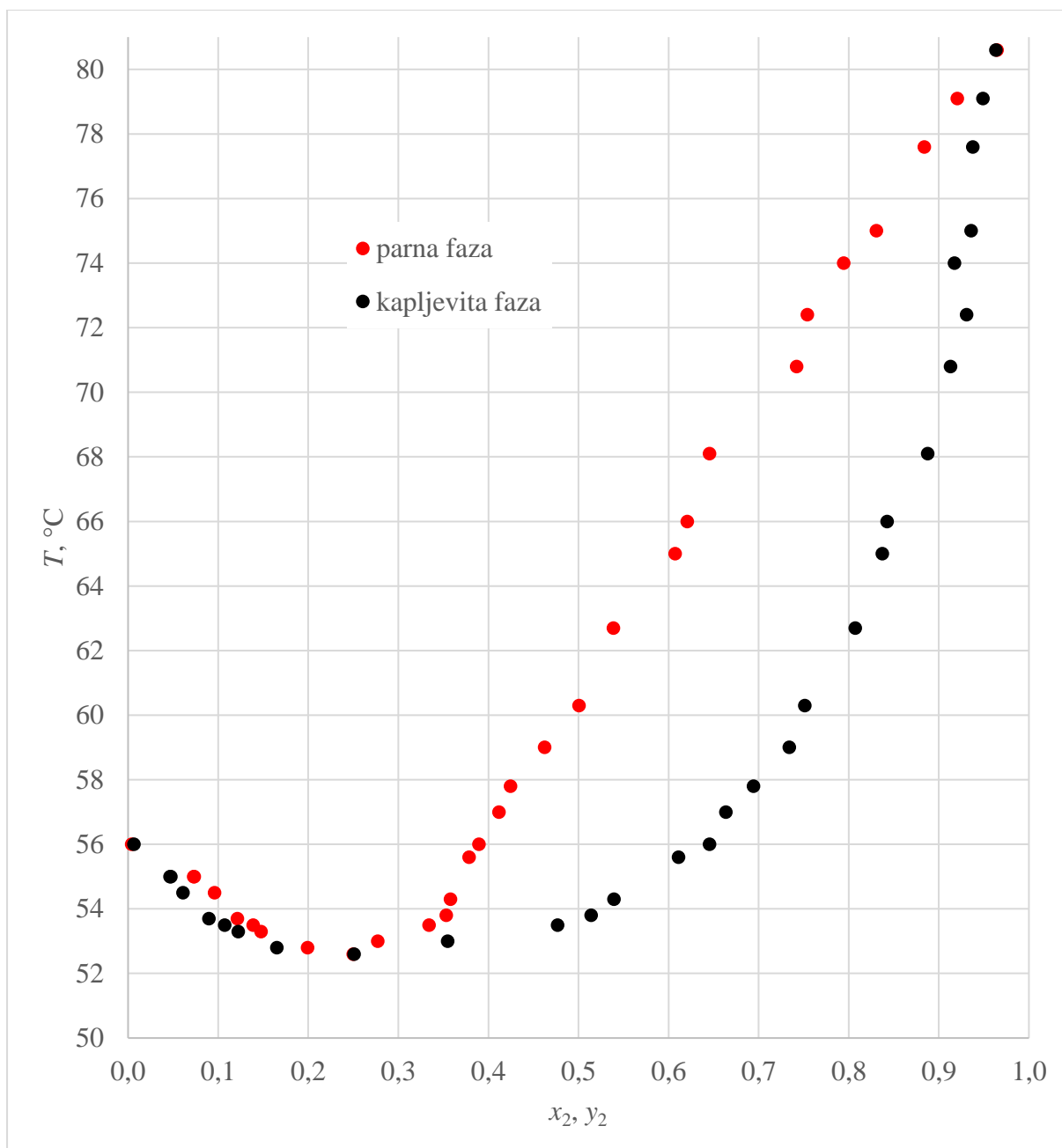
4.2. Određivanje fazne ravnoteže para-kapljevina

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

Tablica 4.2 Eksperimentalno određeni parametri fazne ravnoteže para-kapljevina

p , mmHg	T , °C	x_2	y_2	$n_D(x)$	$n_D(y)$
752,4	56,0	0,0064	0,0040	1,3572	1,3571
743,4	55,0	0,0466	0,0734	1,3600	1,3619
743,4	55,0	0,0475	0,0729	1,3601	1,3619
743,4	54,5	0,0609	0,0958	1,3610	1,3635
740,4	53,7	0,0896	0,1212	1,3630	1,3652
740,4	53,5	0,1073	0,1389	1,3643	1,3665
740,4	53,3	0,1222	0,1475	1,3653	1,3671
740,4	52,8	0,1652	0,1992	1,3683	1,3707
740,4	52,6	0,2508	0,2499	1,3743	1,3742
740,4	53,0	0,3547	0,2772	1,3815	1,3761
740,4	53,5	0,4767	0,3341	1,3900	1,3801
740,4	53,8	0,5140	0,3532	1,3926	1,3814
740,4	54,3	0,5393	0,3580	1,3944	1,3817
752,9	55,6	0,6111	0,3786	1,3994	1,3832
741,4	56,0	0,6456	0,3896	1,4018	1,3839
741,4	57,0	0,6637	0,4116	1,4030	1,3855
741,4	57,8	0,6944	0,4245	1,4052	1,3864
750,2	59,0	0,7341	0,4623	1,4079	1,3890
740,4	60,3	0,7513	0,5006	1,4091	1,3917
740,4	62,7	0,8073	0,5389	1,4130	1,3943
750,2	65,0	0,8374	0,6073	1,4151	1,3991
741,4	66,0	0,8427	0,6207	1,4155	1,4000
741,4	68,1	0,8876	0,6456	1,4186	1,4018
750,2	70,8	0,9130	0,7422	1,4204	1,4085
750,2	74,0	0,9173	0,7944	1,4207	1,4121
741,4	72,4	0,9307	0,7542	1,4216	1,4093
750,2	75,0	0,9360	0,8307	1,4220	1,4147
750,2	77,6	0,9379	0,8838	1,4221	1,4184
750,2	79,1	0,9489	0,9207	1,4229	1,4209
753,2	80,6	0,9632	0,9647	1,4239	1,4240

Na *slici 4.3* prikazan je eksperimentalni fazni dijagram za dvokomponentni sustav aceton(1) – cikloheksan(2).



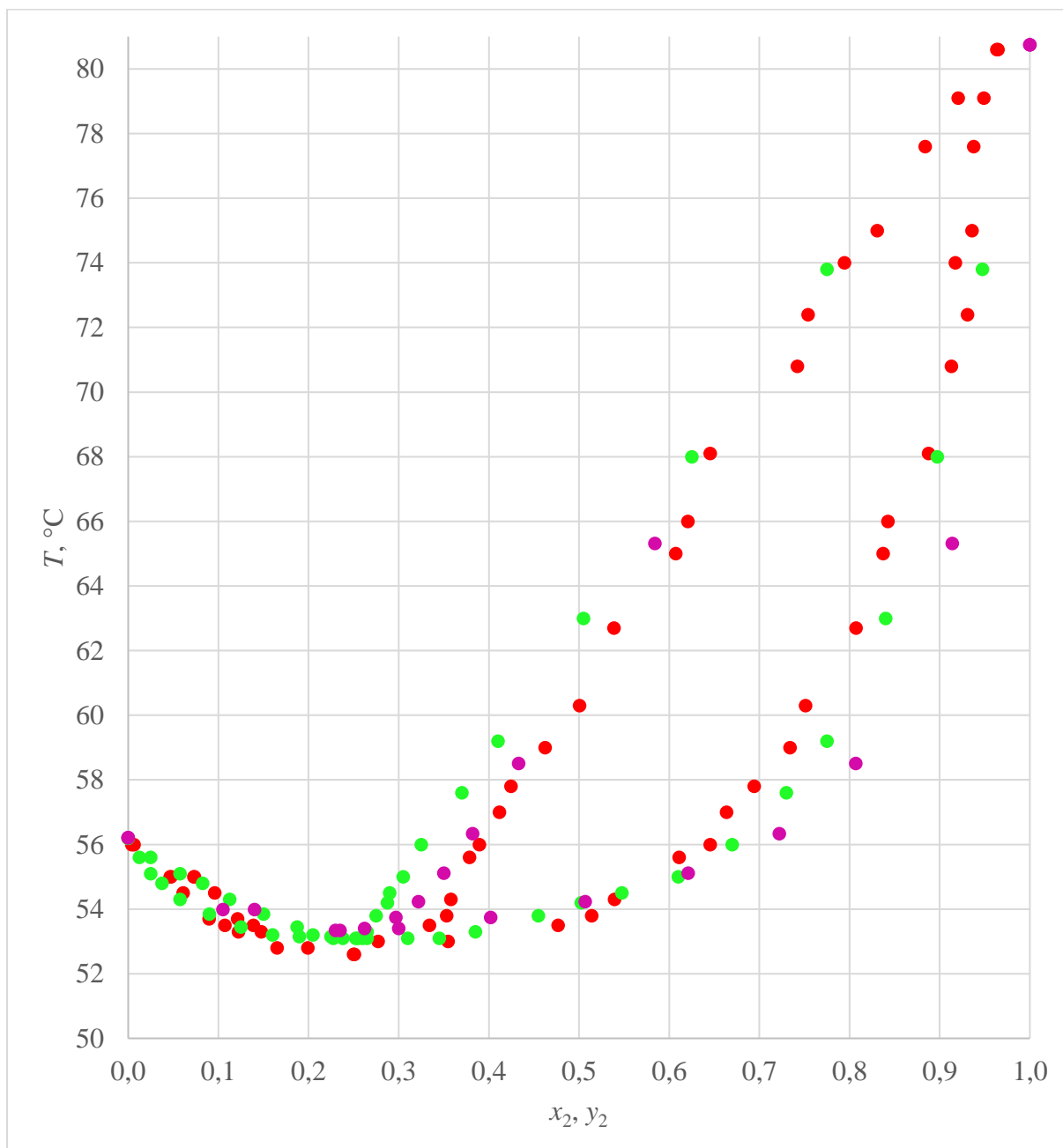
Slika 4.3 Eksperimentalni fazni dijagram za dvokomponentni sustav
 aceton(1) – cikloheksan(2)

5. PRORAČUN S RASPRAVOM

Cijeli proračun proveden je u programskom paketu *Wolfram Mathematica*.

5.1. Dijagram vrenja – usporedba s literaturnim podacima

Na slici 5.1 prikazana je usporedba literaturnih i eksperimentalnih podataka.



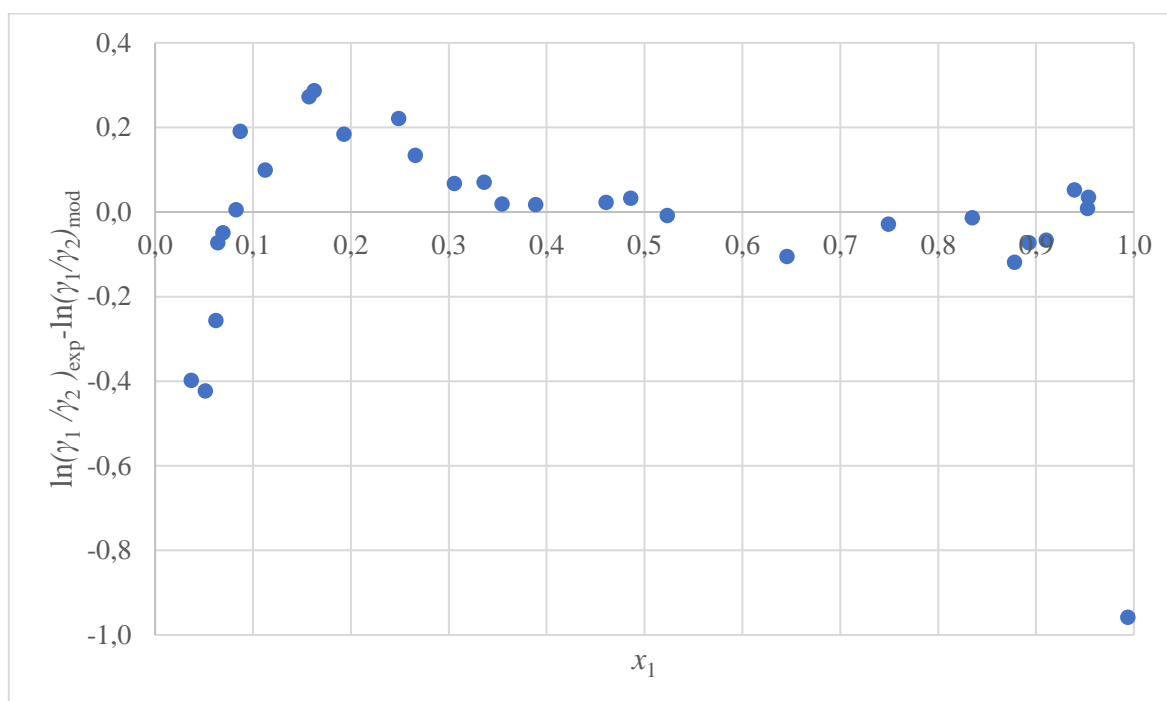
Slika 5.1 Fazni dijagram za sustav aceton(1) – cikloheksan(2); usporedba s literaturnim podacima. Crvene točke prikazuju eksperimentalne podatke, zelene podatke prema Kurmanadharaou i sur.⁹, a ljubičaste prema Mariničevu i Susarjevu¹⁰.

Na slici 5.1 vidi se odstupanje eksperimentalnih podataka od literaturnih, ali i međusobno odstupanje dvaju nizova literaturnih podataka. Općenito, vidi se da u parnoj fazi udio cikloheksana veći, a u kapljevitoj fazi manji kod eksperimentalnih točaka nego kod literaturnih podataka.

5.2. Van Nesson test konzistentnosti

Za koreliranje eksperimentalnih podataka primjenjuje se Wilsonov model. Parametri se prikazuju kao funkcije temperature prikazane jednačbom (74).

Na slici 5.2 grafički su prikazani rezultati Van Nessonova testa konzistentnosti.



Slika 5.2 Razlika logaritama eksperimentalnog i modelnog omjera koeficijenta aktivnosti u sustavu aceton(1) – cikloheksan(2) pri atmosferskom tlaku. Model je Wilsonov s temperaturno ovisnim parametrima; interakcijski parametri su:

$$\Lambda_{12} = 108,75/73,94 \exp[-(2,20403 \times 10^6 - 13356 T + 20,2848 T^2)/(RT)]$$

$$\Lambda_{21} = 73,94/108,75 \exp[-(-3,79726 \times 10^5 + 2466,41 T - 3,98643 T^2)/(RT)]$$

Drugi korijen srednjeg kvadratnog odstupanja, podijeljen s brojem eksperimentalnih podataka, takozvana RMS-vrijednost iznosi 0,236953 što ih svrstava u desetu klasu termodinamičke konzistentnosti, pa podaci nisu primjereni za određivanje relevantnih termodinamičkih parametara istraživanog sustava. Na slici 5.2 uočava se neslučajni trend rasipanja; podaci vjerojatno sadrže sistematsku eksperimentalnu pogrešku.

5.3. Određivanje parametara modela Wilson, NRTL, UNIQUAC na osnovi vlastitih eksperimentalnih podataka

Za određivanje parametara modela potrebno je najprije izračunati eksperimentalne koeficijente aktivnosti:

$$\gamma_i^L = \frac{y_i P}{x_i p_i^*} \quad (121)$$

Ravnotežni tlakovi čistih komponenata, p_i^* , računaju se pomoću Antoineove jednadžbe:

$$\log(p_i^* / \text{bar}) = A - \frac{B}{T / \text{K} + C - 273,15} \quad (122)$$

Za računanje p_i^* potrebne su Antoineove konstante koje su prikazane u *tablici 5.1*.

Tablica 5.1 Konstante Antoineove jednadžbe¹¹ za čisti aceton, odnosno cikloheksan

	A	B	C
aceton	4,2184	1197,01	228,06
cikloheksan	3,93002	1182,774	220,618

Primijenjena je sljedeća funkcija cilja:

$$OF = \sum_{i=1}^{nd} \left[\left(\frac{g^{\text{ex}}}{RT} \right)_{\text{model}} - \left(\frac{g^{\text{ex}}}{RT} \right)_{\text{exp}} \right]^2 \quad (123)$$

Eksperimentalne ekscesne Gibbsove energije se računaju izrazom:

$$\left(\frac{g^{\text{ex}}}{RT} \right)_{\text{exp}} = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2, \quad (124)$$

a pomoću Wilsonova modela izrazom (78).

gdje su korištene jednadžbe (74) i:

$$\lambda_{12} = a_{10} + a_{11}T + a_{12}T^2, \quad \lambda_{21} = a_{20} + a_{21}T + a_{22}T^2 \quad (125)$$

Pomoću modela NRTL ekscesne Gibbsove energije računaju se izrazima (85), (86), (87) i jednadžbom:

$$\Delta g_{12} = a_{10} + a_{11}T + a_{12}T^2, \quad \Delta g_{21} = a_{20} + a_{21}T + a_{22}T^2 \quad (126)$$

Fiksirana vrijednost α iznosi 0,3.

Pomoću modela UNIQUAC ekscesne Gibbsove energije računaju se na sljedeći način: kombinatorni dio računa se izrazima (94), (95) i (96), a rezidualni dio izrazom (100),

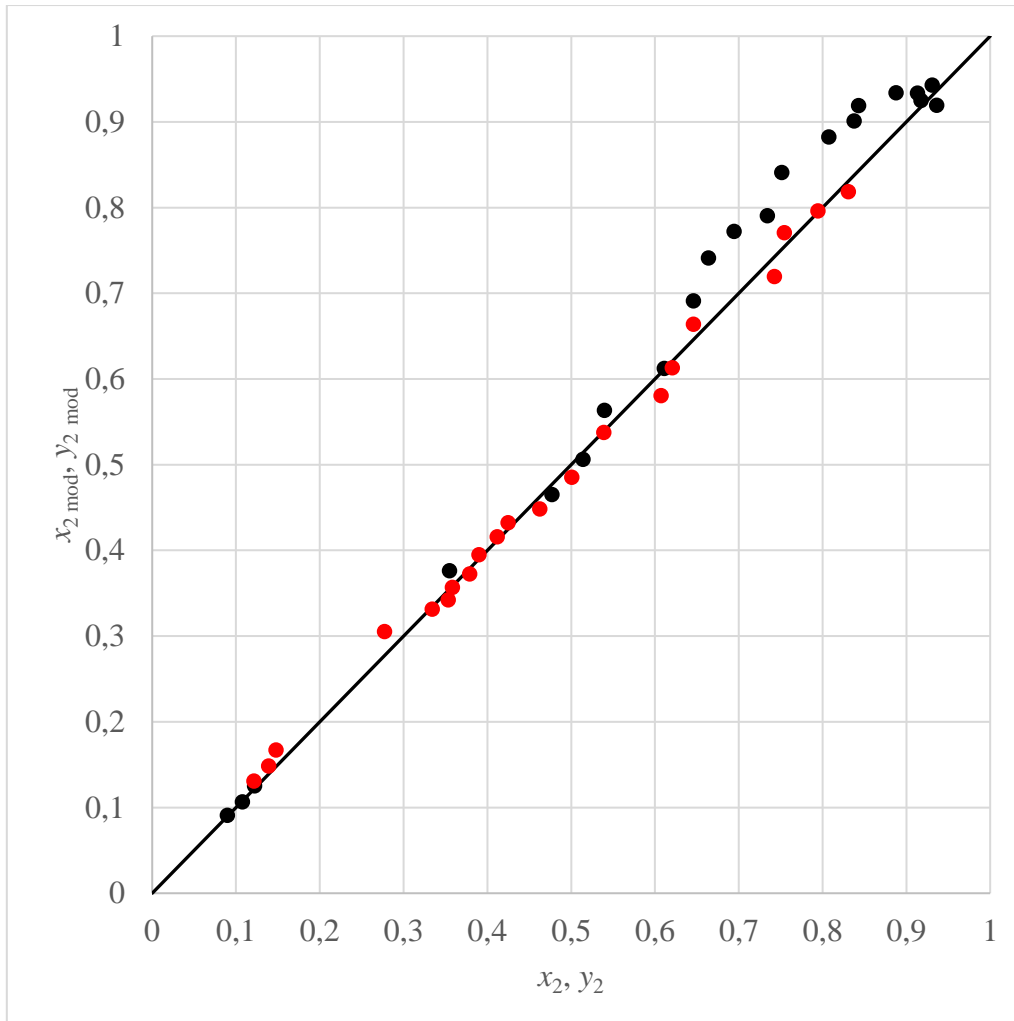
gdje je:

$$\tau_{12} = \exp\left(-\frac{\Delta g_{12}}{RT}\right), \quad \tau_{21} = \exp\left(-\frac{\Delta g_{21}}{RT}\right), \quad (127)$$

$$\Delta g_{12} = a_{10} + a_{11}T + a_{12}T^2, \quad \Delta g_{21} = a_{20} + a_{21}T + a_{22}T^2. \quad (128)$$

Za izračun primijenjen je program za jednokratno isparavanje pri stalnome tlaku i temperaturi.

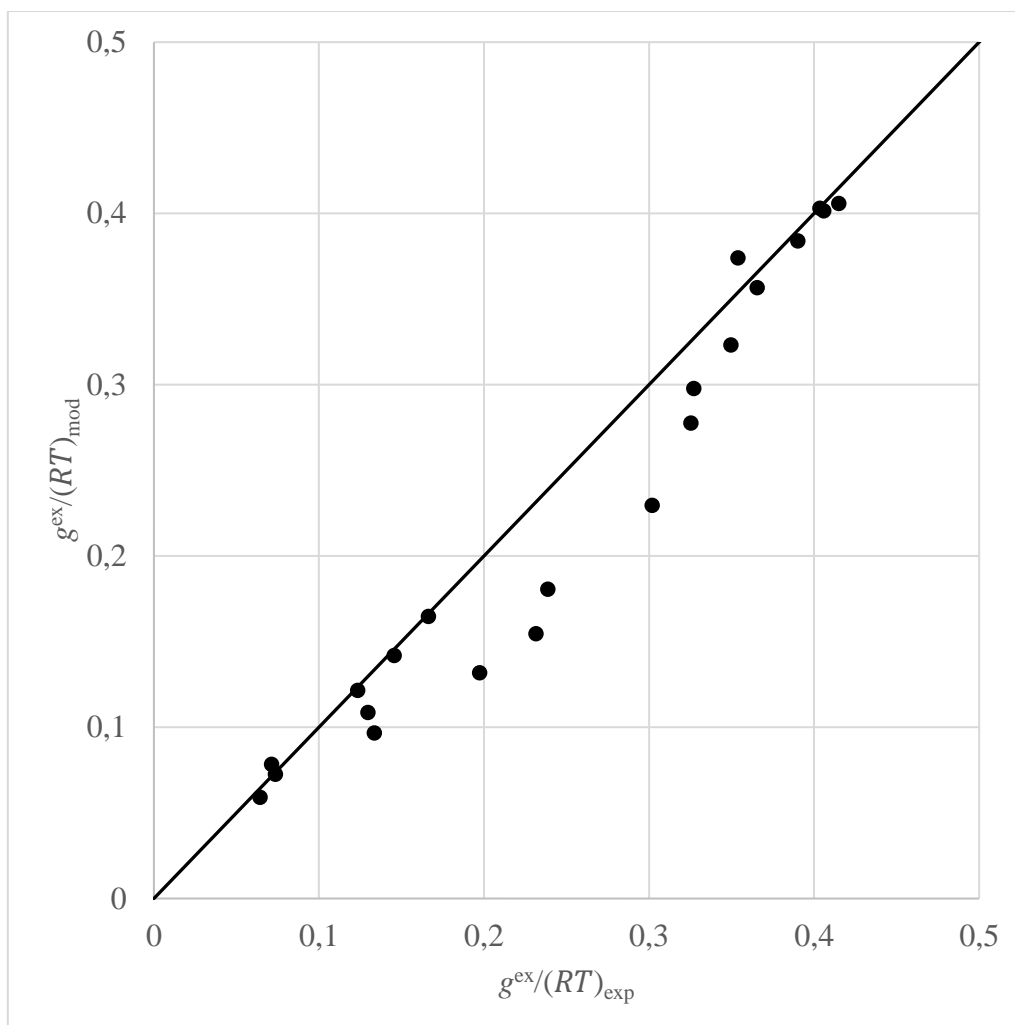
Na *slici 5.3* prikazana je usporedba sastava parne i kapljevite faze, iskazanih množinskim udjelom komponente 2 – cikloheksana, dobivenih eksperimentom i Wilsonovim modelom.



Slika 5.3 Usporedba sastava parne i kapljevite faze (iskazanih množinskim udjelom komponente 2 – cikloheksana) dobivenih eksperimentom i Wilsonovim modelom. Crne točke predstavljaju kapljevitu fazu, x_2 , a crvene paru fazu, y_2 .

Na slici 5.3 vidi se da Wilsonov model bolje opisuje eksperimentalni sastav parne faze nego eksperimentalni sastav kapljevite faze.

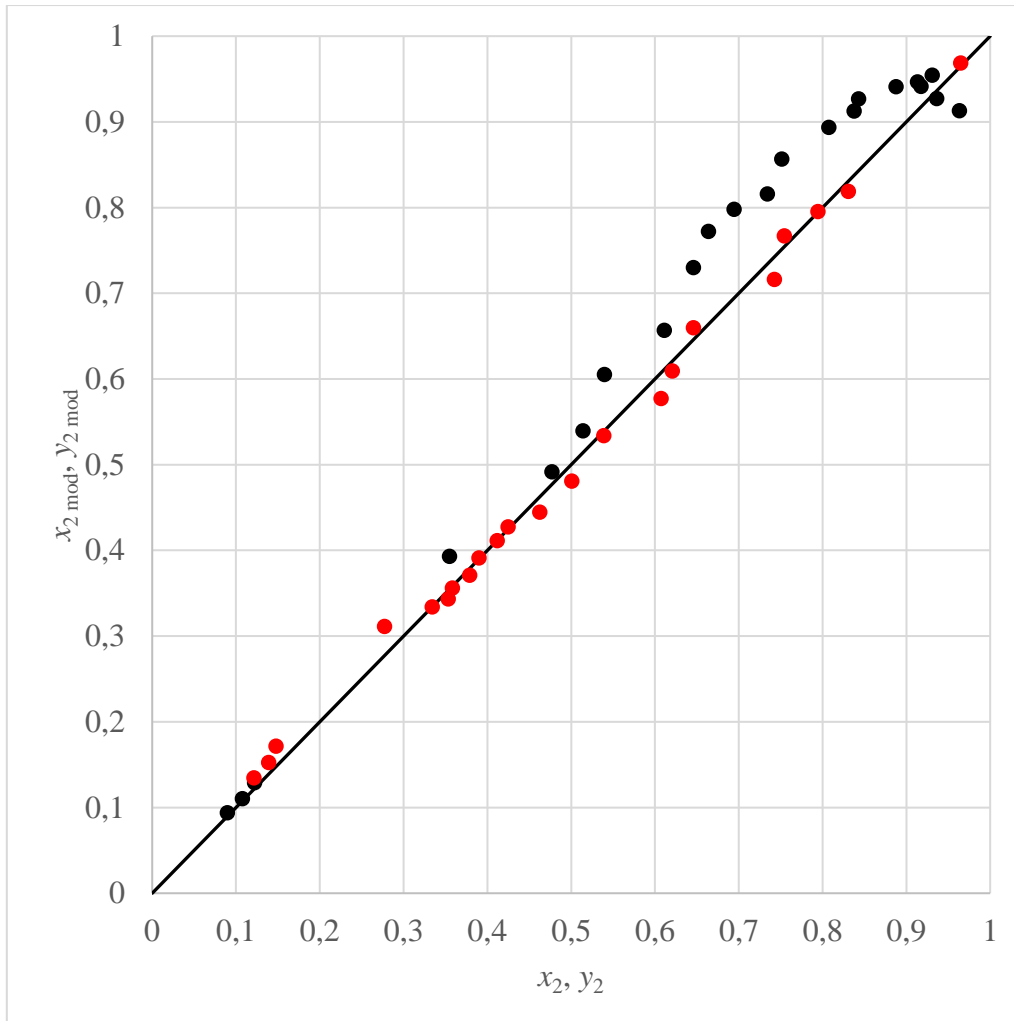
Slika 5.4 prikazuje usporedbu eksperimentalnih i Wilsonovim modelom dobivenih ekscenih Gibbsovih energija.



Slika 5.4 Usporedba eksperimentalnih ekscesnih Gibbsovih energija, $g^{\text{ex}}/(RT)_{\text{exp}}$, s onima dobivenim Wilsonovim modelom, $g^{\text{ex}}/(RT)_{\text{mod}}$

Na slici 5.4 vidi se da su eksperimentalne ekscesne Gibbsove energije u pravilu nešto veće od vrijednosti dobivenih Wilsonovim modelom.

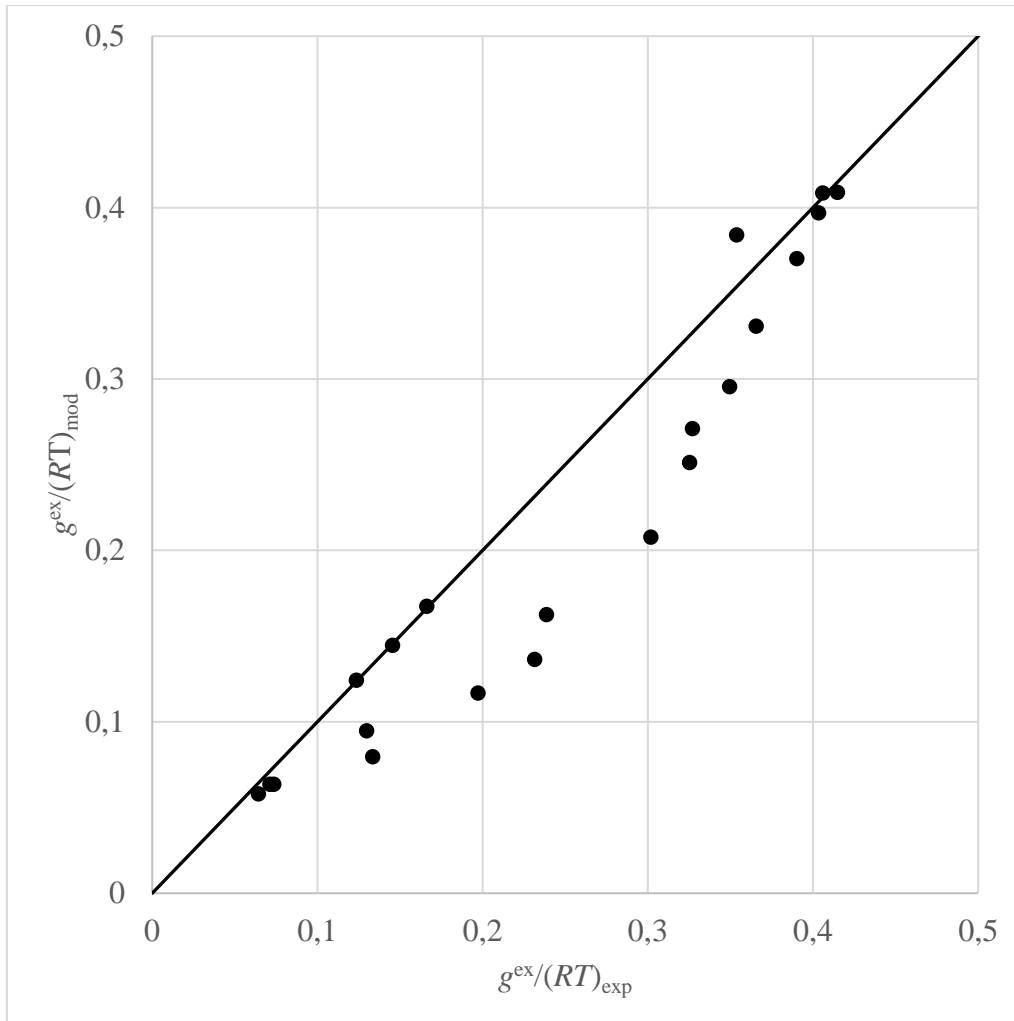
Na slici 5.5 prikazana je usporedba sastava parne i kapljevite faze, iskazanih množinskim udjelom komponente 2 – cikloheksana, dobivenih eksperimentom i modelom NRTL.



Slika 5.5 Usporedba sastava parne i kapljevite faze (iskazanih množinskim udjelom komponente 2 – cikloheksana) dobivenih eksperimentom i modelom NRTL. Crne točke predstavljaju kapljevitu fazu, x_2 , a crvene paru fazu, y_2 .

Na slici 5.5 vidi se sličan trend odstupanja kao i kod Wilsonova modela.

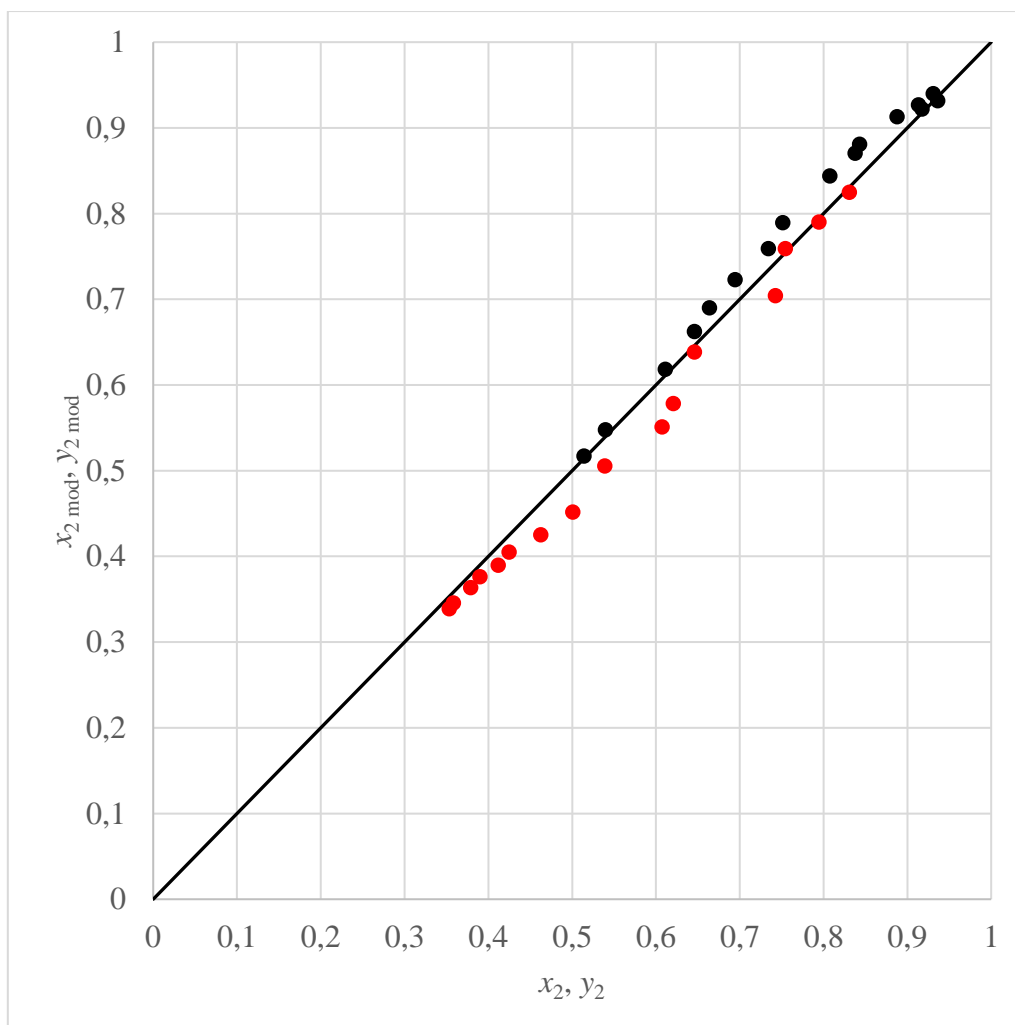
Na slici 5.6 prikazana je usporedba eksperimentalnih i modelom NRTL dobivenih ekscesnih Gibbsovih energija.



Slika 5.6 Usporedba eksperimentalnih ekscenih Gibbsovih energija, $g^{\text{ex}}/(RT)_{\text{exp}}$, s onima dobivenim modelom NRTL, $g^{\text{ex}}/(RT)_{\text{mod}}$

Na slici 5.6 vidi se da su eksperimentalne vrijednosti Gibbsovih energija u pravilu veće od vrijednosti dobivenih modelom NRTL.

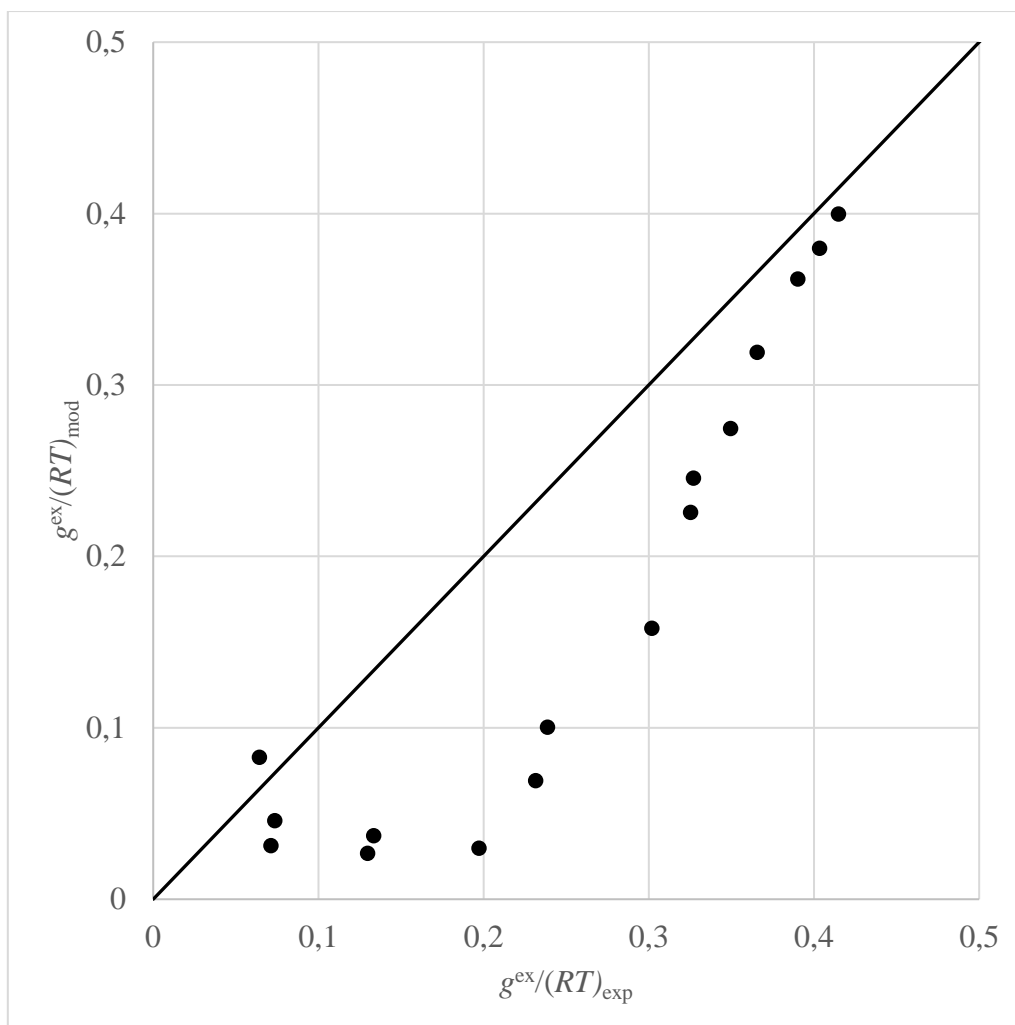
Na slici 5.7 prikazana je usporedba sastava parne i kapljevite faze, iskazanih množinskim udjelom komponente 2 – cikloheksana, dobivenih eksperimentom i modelom UNIQUAC.



Slika 5.7 Usporedba sastava parne i kapljevite faze (iskazanih množinskim udjelom komponente 2 – cikloheksana) dobivenih eksperimentom i modelom UNIQUAC. Crne točke predstavljaju kapljevitu fazu, x_2 , a crvene paru fazu, y_2 .

Na slici 5.7 vidi se da su odstupanja kapljevite faze manja za model UNIQUAC, nego ona za modele NRTL (slika 5.5) i Wilson (slika 5.3).

Na slici 5.8 prikazana je usporedba eksperimentalnih i modelom UNIQUAC dobivenih ekscesnih Gibbsovih energija. Eksperimentalne vrijednosti ekscesnih Gibbsovih energija veće su od vrijednosti dobivenih modelom UNIQUAC.



Slika 5.8 Usporedba eksperimentalnih ekscenih Gibbsovih energija, $g^{\text{ex}}/(RT)_{\text{exp}}$, s onima dobivenim modelom UNIQUAC, $g^{\text{ex}}/(RT)_{\text{mod}}$

Parametri modela određeni su na osnovi odstupanja eksperimentalne i modelne Gibbsove energije svih točaka. Tako određeni parametri modela jasno definiraju dvofazno područje sustava. S druge pak strane, eksperimentalni ravnotežni sastavi pare i kapljevine sadrže određenu pogrešku, pa se može dogoditi da iz njih izračunati početni sastavi smjese, s kojima se ulazi u proračun jednokratnoga isparavanja, izlaze iz definiranoga dvofaznoga područja sustava. U tom slučaju proračun javlja pogrešku i ne može izračunati modelne ravnotežne sastave pare i kapljevine. Takva situacija desila se kod modela NRTL za osam eksperimentalnih točaka, kod modela Wilson za njih devet, a kod modela UNIQUAC za njih čak 14. To znači da se eksperimentalni podaci dosta rasipaju, ali i da je model UNIQUAC najmanje robustan pri opisu takvih rasutih podataka.

Sva tri modela slijede sličan trend odstupanja eksperimentalnih podataka i podataka dobivenih proračunom. Pomoću iznosa funkcije cilja određuje se koji model najbolje opisuje eksperimentalne podatke. U *tablici 5.2* prikazane su dobivene vrijednosti parametara modela koeficijenta aktivnosti te iznos funkcije cilja za svaki model.

Tablica 5.2 Vrijednosti parametara modela koeficijenta aktivnosti dobivenih postupkom optimiranja iz eksperimentalnih podataka

	<i>OF</i>	a_{10}	a_{11}	a_{12}	a_{20}	a_{21}	a_{22}
Wilson	0,0032461	2106220	-12766,7	19,4025	-395919,	2563,92	-4,13261
NRTL	0,00319724	-779584,	4912,62	-7,72153	2030660	-12412,4	19,0081
UNIQUAC	0,00321989	-350203,	2187,19	-3,41959	1039060	-6363,1	9,76996

Funkcija cilja je najmanja za model NRTL i iznosi $OF = 0,00319724$, što znači da taj model najbolje opisuje istraživani sustav.

5.4. Određivanje parametara modela iz literaturnih podataka o izotermnim dijagramima vrenja i ekscenim entalpijama

Za istraživani sustav aceton(1) – cikloheksan(2) provedeno je pretraživanje literature i pronađeni su radovi sljedećih autora: Mariničev i Susarjev¹⁰, Crespo Colin i sur.¹², Goral i sur.¹³, Oracz i sur.¹⁴, Puri i sur.¹⁵, Tasić i sur.¹⁶, Löwen i Schultz¹⁷, Campbell i Anand¹⁸, Handa i Fenby¹⁹ te Nagata i sur.²⁰. Podaci iz navedenih radova korišteni su u daljnjem proračunu.

Opća funkcija cilja prema Gmehlingu i sur.²¹ glasi:

$$OF = A_1 \sum_{j=1}^{nd} \frac{\delta \tilde{g}_j^2}{B_{1j}} + A_2 \sum_{j=1}^{nd} \frac{\delta \gamma_j^2}{B_{2j}} + A_3 \sum_{j=1}^{nd} \frac{\delta T_j^2}{B_{3j}} + A_4 \sum_{j=1}^{nd} \frac{\delta p_j^2}{B_{4j}} + A_5 \sum_{j=1}^{nd} \sum_{i=1}^{nk} \frac{\delta x_{ij}^2}{B_{5ij}} + A_6 \sum_{j=1}^{nd} \sum_{i=1}^{nk} \frac{\delta y_{ij}^2}{B_{6ij}} \quad (129)$$

i uključuje razne vrste eksperimentalnih podataka povezane s koeficijentima aktivnosti. Za određivanje parametara iz dvije vrste podataka: izotermnih dijagrama vrenja i ekscenim entalpija potrebno je zadržati dva člana funkcije cilja. Odabrana funkcija tada može glasiti:

$$OF = Q_1 \sum_{j=1}^{nd} \left(\frac{p_{\text{exp}} - p_{\text{model}}}{p_{\text{exp}}} \right)^2 + Q_2 \sum_{j=1}^{nd} \left(\frac{h_{\text{exp}}^{\text{ex}} - h_{\text{model}}^{\text{ex}}}{h_{\text{exp}}^{\text{ex}}} \right)^2, \quad (130)$$

gdje su Q_1 i Q_2 težinske funkcije koje pridaju veću važnost dijagramu vrenja ili ekscesnim entalpijama.

Modelni tlak u funkciji cilja izračunava se prema:

$$p_{\text{model}} = x_1 \gamma_1 p_1^* + x_2 \gamma_2 p_2^*, \quad (131)$$

gdje se ravnotežni tlakovi računaju pomoću Antoineove jednadžbe (127).

Koeficijenti aktivnosti računaju se po jednadžbama modela. Za Wilsonov model koriste se jednadžbe (76), (83) i (84), te se uvodi sljedeća temperaturna ovisnost parametara:

$$\lambda_{12} = a_{10} + a_{11}T, \quad \lambda_{21} = a_{20} + a_{21}T. \quad (132)$$

Parametri su a_{10} , a_{11} , a_{20} , a_{21} .

Za model NRTL koriste se jednadžbe za računanje koeficijenta aktivnosti (86), (87), (88) i (89).

Također, uvodi se nova temperaturna ovisnost parametara:

$$\Delta g_{12} = a_{10} + a_{11}T, \quad \Delta g_{21} = a_{20} + a_{21}T. \quad (133)$$

Parametri su a_{10} , a_{11} , a_{20} , a_{21} .

Za izračun koeficijenta aktivnosti za model UNIQUAC potrebne su jednadžbe (94), (95), (96) za kombinatorni dio i rezidualni dio (100).

Uvedena je sljedeća temperaturna ovisnost parametara:

$$\Delta g_{12} = a_{10} + a_{11}T, \quad \Delta g_{21} = a_{20} + a_{21}T. \quad (134)$$

Parametri su a_{10} , a_{11} , a_{20} , a_{21} .

Drugi član funkcije cilja (130) sadrži ekscesne entalpije; jednadžba za računanje modelne ekscesne entalpije neće se dati eksplicitno već u sljedećem obliku:

$$h^{\text{ex}} = -T^2 \frac{\partial (g^{\text{ex}} / T)}{\partial T}. \quad (135)$$

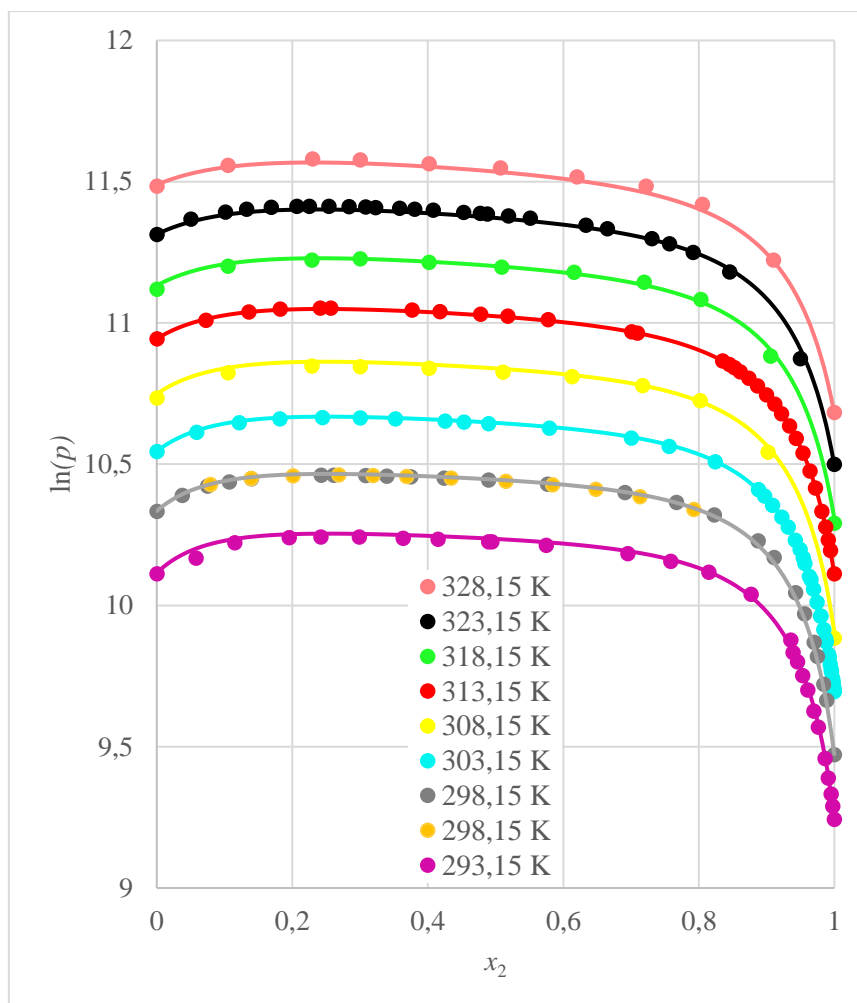
Za sva tri modela izraz za ekscesnu Gibbsovu energiju uz temperaturnu ovisnost parametara (132), (133) i (134) diferencira se prema jednadžbi (135) i uvrštava u funkciju cilja. Diferenciranje se provodi izravno u programskom paketu *Wolfram Mathematica*.

Za svaki model proračun je proveden za tri para težinskih funkcija:

1. $Q_1 = 1000$ $Q_2 = 1$
2. $Q_1 = 1$ $Q_2 = 1$
3. $Q_1 = 1$ $Q_2 = 1000$

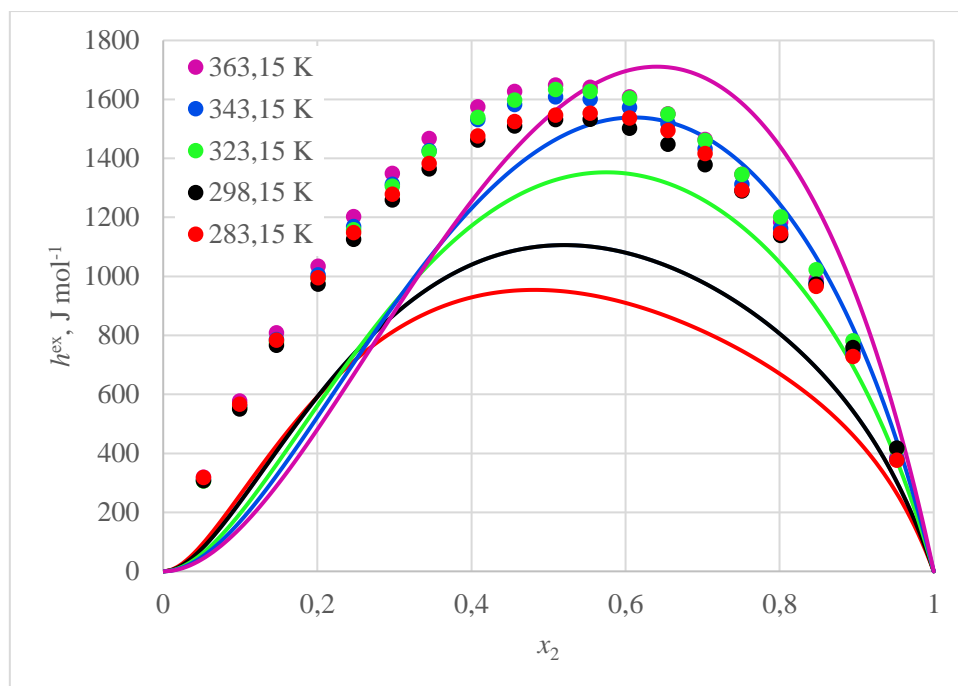
Prvi par pridaje znatno veću važnost dijagramima vrenja, a treći ekscesnim entalpijama. Drugi par ujednačava doprinose dvaju mjerenih svojstava.

Na slici 5.9 prikazana je ovisnost logaritma ravnotežnog tlaka o sastavu otopine acetona(1) – cikloheksana(2) za Wilsonov model s prvom kombinacijom težinskih funkcija ($Q_1 = 1000$, $Q_2 = 1$).

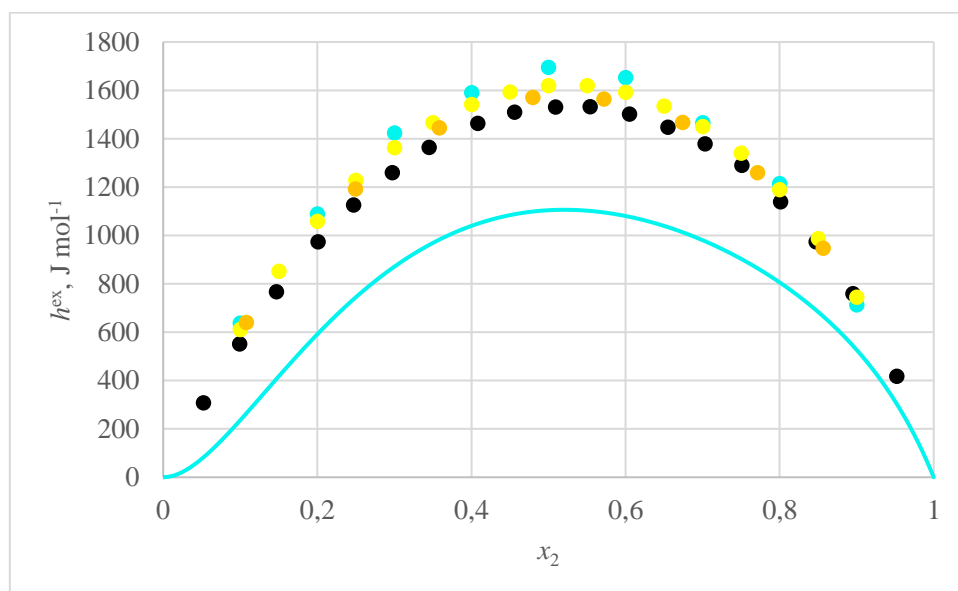


Slika 5.9 Ovisnost logaritma ravnotežnog tlaka o sastavu otopine aceton(1) – cikloheksan(2) iskazanom množinskim udjelom cikloheksana za literaturne podatke^{10, 12-16} kod različitih temperatura i njen opis Wilsonovim modelom. Primijenjena je kombinacija težinskih funkcija $Q_1 = 1000$, $Q_2 = 1$.

Na slikama 5.10 i 5.11 prikazana je ovisnost ekscerne entalpije u sustavu aceton(1) – cikloheksan(2) o sastavu iskazanom množinskim udjelom cikloheksana za Wilsonov model s prvom kombinacijom težinskih funkcija ($Q_1 = 1000$, $Q_2 = 1$).

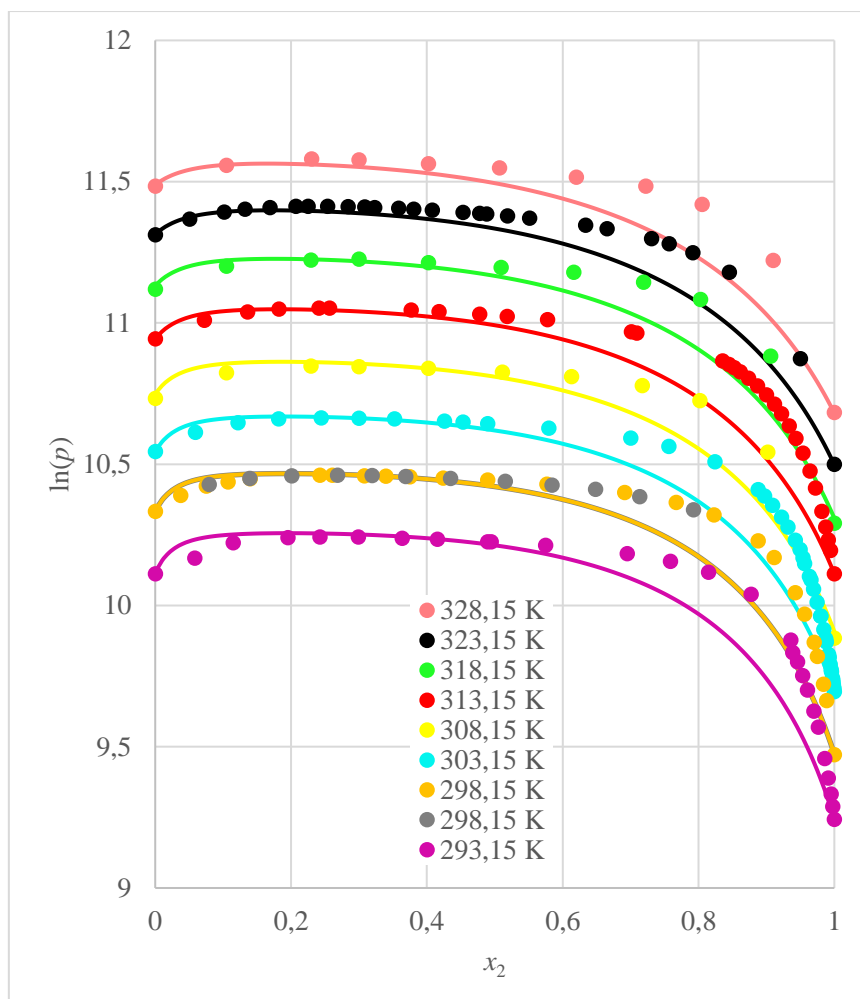


Slika 5.10 Ovisnost ekscesne entalpije u sustavu aceton(1) – cikloheksan(2) o sastavu iskazanom množinskim udjelom cikloheksana. Usporedba literaturnih podataka¹⁷ i podataka dobivenih Wilsonovim modelom kod različitih temperatura. Primijenjena je kombinacija težinskih funkcija $Q_1 = 1000$, $Q_2 = 1$.



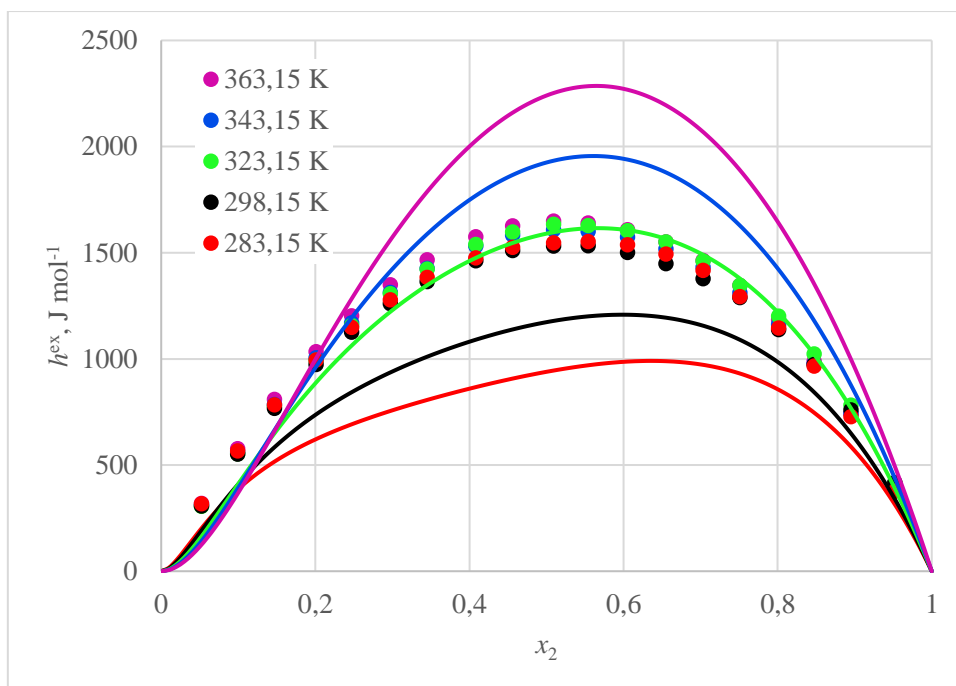
Slika 5.11 Ovisnost ekscesne entalpije u sustavu aceton(1) – cikloheksan(2) o sastavu iskazanom množinskim udjelom cikloheksana. Usporedba literaturnih podataka¹⁷⁻²⁰ i podataka dobivenih Wilsonovim modelom kod temperature 298,15 K. Primijenjena je kombinacija težinskih funkcija $Q_1 = 1000$, $Q_2 = 1$.

Na slici 5.12 prikazana je ovisnost logaritma ravnotežnog tlaka o sastavu otopine aceton(1) – cikloheksan(2) za Wilsonov model s drugom kombinacijom težinskih funkcija ($Q_1 = 1$, $Q_2 = 1$).

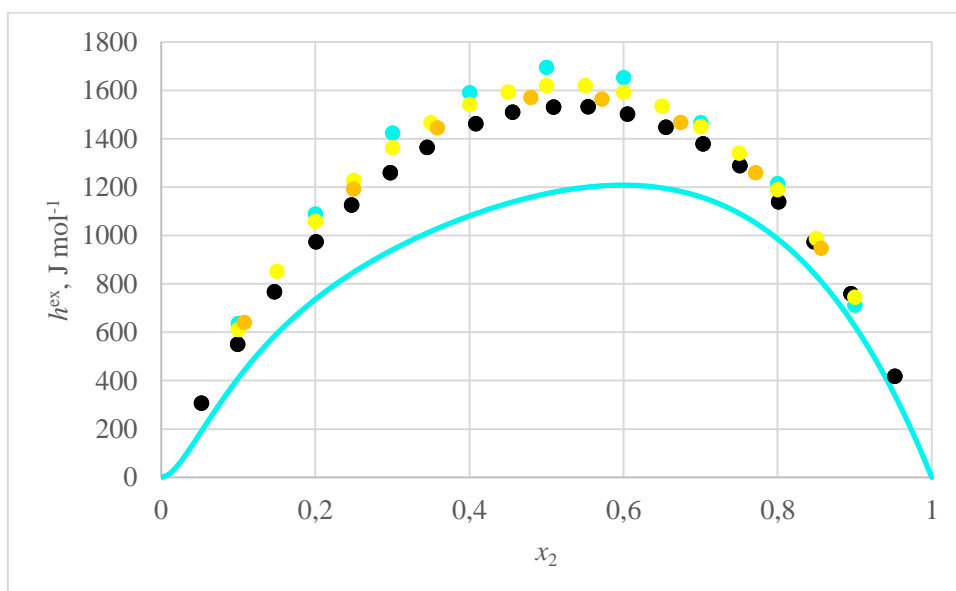


Slika 5.12 Ovisnost logaritma ravnotežnoga tlaka o sastavu otopine aceton(1) – cikloheksan(2) iskazanom množinskim udjelom cikloheksana za literaturne podatke^{10, 12-16} kod različitih temperatura i njen opis Wilsonovim modelom. Primijenjena je kombinacija težinskih funkcija $Q_1 = 1$, $Q_2 = 1$.

Na slikama 5.13 i 5.14 prikazana je ovisnost ekscesne entalpije u sustavu aceton(1) – cikloheksan(2) o sastavu iskazanom množinskim udjelom cikloheksana za Wilsonov model s drugom kombinacijom težinskih funkcija ($Q_1 = 1$, $Q_2 = 1$).

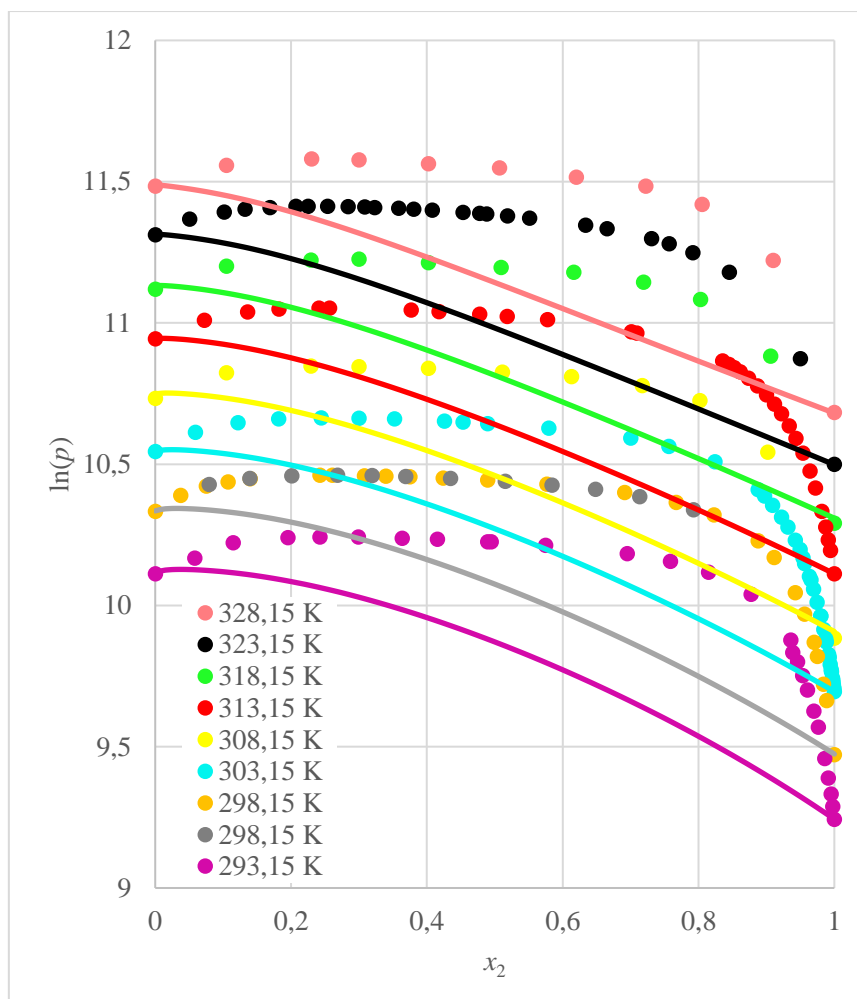


Slika 5.13 Ovisnost ekscesne entalpije u sustavu aceton(1) – cikloheksan(2) o sastavu iskazanom množinskim udjelom cikloheksana. Usporedba literaturnih podataka¹⁷ i podataka dobivenih Wilsonovim modelom kod različitih temperatura. Primijenjena je kombinacija težinskih funkcija $Q_1 = 1$, $Q_2 = 1$.



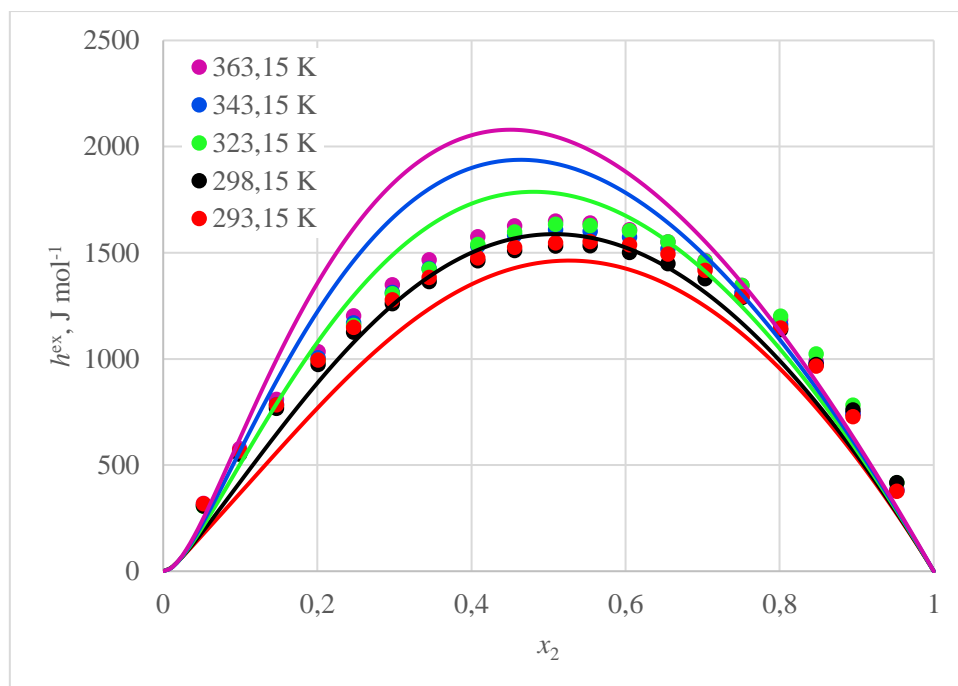
Slika 5.14 Ovisnost ekscesne entalpije u sustavu aceton(1) – cikloheksan(2) o sastavu iskazanom množinskim udjelom cikloheksana. Usporedba literaturnih podataka¹⁷⁻²⁰ i podataka dobivenih Wilsonovim modelom kod temperature 298,15 K. Primijenjena je kombinacija težinskih funkcija $Q_1 = 1$, $Q_2 = 1$.

Na slici 5.15 prikazana je ovisnost logaritma ravnotežnog tlaka o sastavu otopine aceton(1) – cikloheksan(2) za Wilsonov model s trećom kombinacijom težinskih funkcija ($Q_1 = 1$, $Q_2 = 1000$).

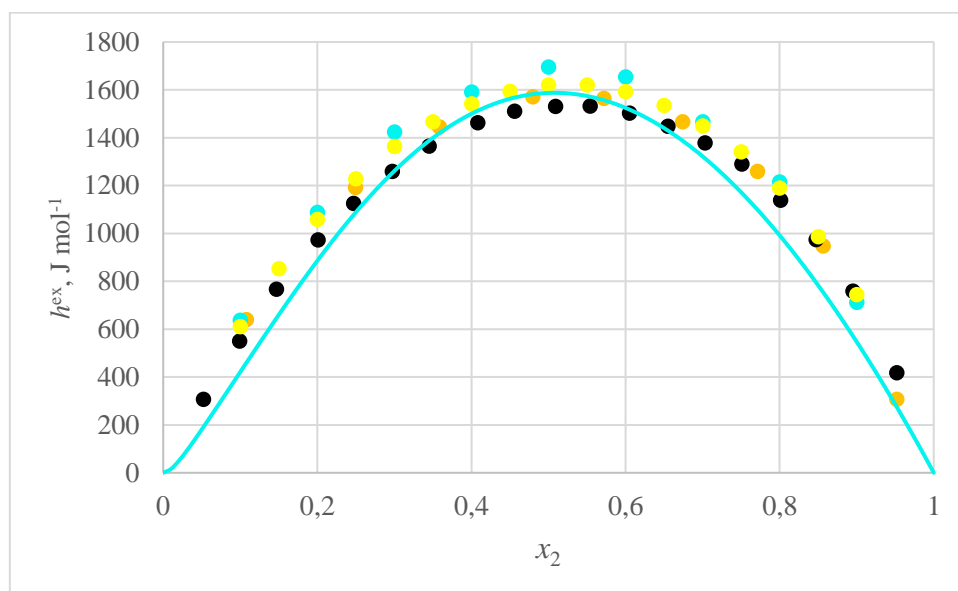


Slika 5.15 Ovisnost logaritma ravnotežnoga tlaka o sastavu otopine aceton(1) – cikloheksan(2) iskazanom množinskim udjelom cikloheksana za literaturne podatke^{10, 12-16} kod različitih temperatura i njen opis Wilsonovim modelom. Primijenjena je kombinacija težinskih funkcija $Q_1 = 1$, $Q_2 = 1000$.

Na slikama 5.16 i 5.17 prikazana je ovisnost ekscesne entalpije u sustavu aceton(1) – cikloheksan(2) o sastavu iskazanom množinskim udjelom cikloheksana za Wilsonov model s trećom kombinacijom težinskih funkcija ($Q_1 = 1$, $Q_2 = 1000$).

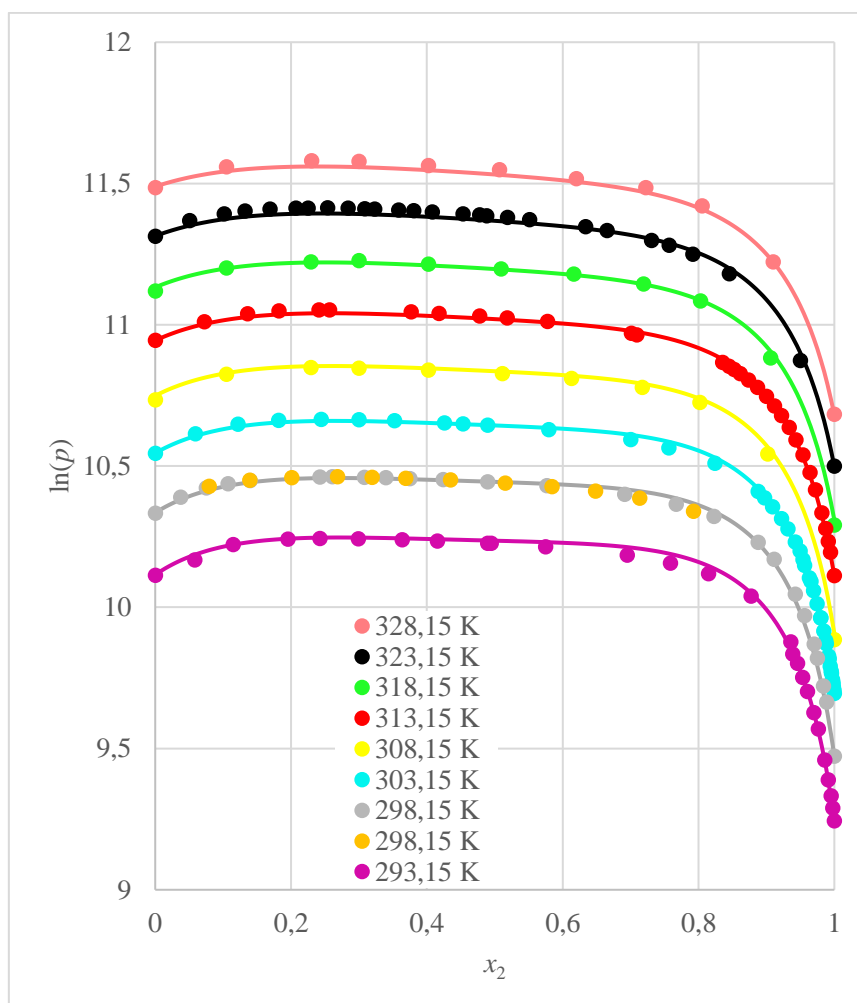


Slika 5.16 Ovisnost ekscerne entalpije u sustavu aceton(1) – cikloheksan(2) o sastavu iskazanom množinskim udjelom cikloheksana. Usporedba literaturnih podataka¹⁷ i podataka dobivenih Wilsonovim modelom kod različitih temperatura. Primijenjena je kombinacija težinskih funkcija $Q_1 = 1$, $Q_2 = 1000$.



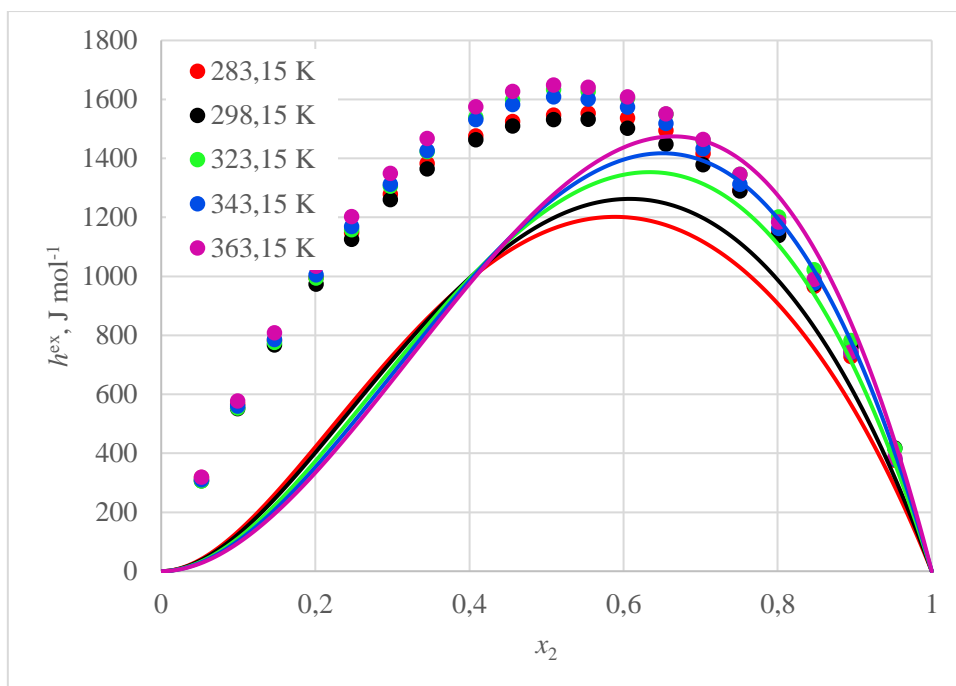
Slika 5.17 Ovisnost ekscerne entalpije u sustavu aceton(1) – cikloheksan(2) o sastavu iskazanom množinskim udjelom cikloheksana. Usporedba literaturnih podataka¹⁷⁻²⁰ i podataka dobivenih Wilsonovim modelom kod temperature 298,15 K. Primijenjena je kombinacija težinskih funkcija $Q_1 = 1$, $Q_2 = 1000$.

Na slici 5.18 prikazana je ovisnost logaritma ravnotežnog tlaka o sastavu otopine aceton(1) – cikloheksan(2) za model NRTL s prvom kombinacijom težinskih funkcija ($Q_1 = 1000$, $Q_2 = 1$).

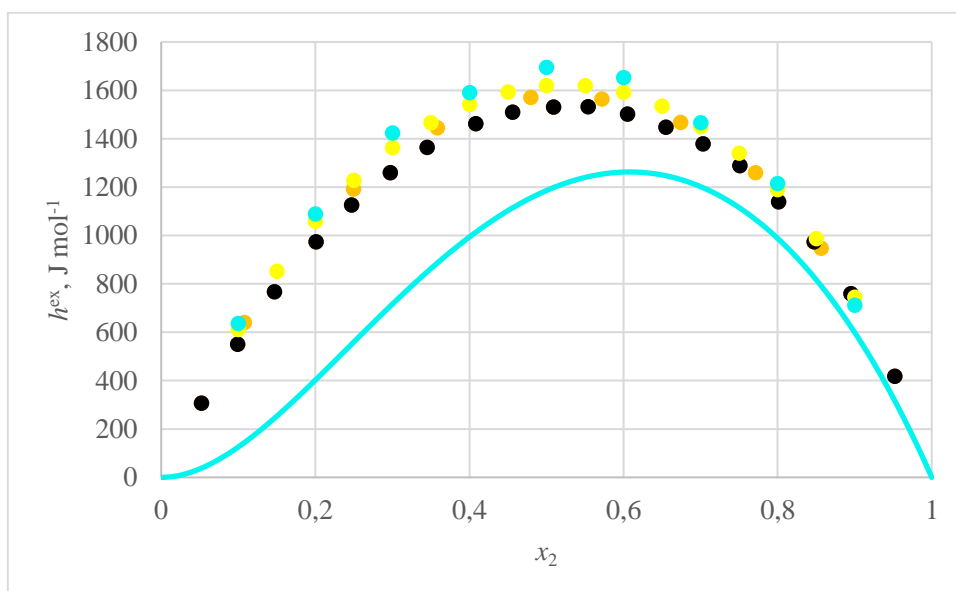


Slika 5.18 Ovisnost logaritma ravnotežnoga tlaka o sastavu otopine aceton(1) – cikloheksan(2) iskazanom množinskim udjelom cikloheksana za literaturne podatke^{10, 12-16} kod različitih temperatura i njen opis modelom NRTL. Primijenjena je kombinacija težinskih funkcija $Q_1 = 1000$, $Q_2 = 1$.

Na slikama 5.19 i 5.20 prikazana je ovisnost ekscesne entalpije u sustavu aceton(1) – cikloheksan(2) o sastavu iskazanom množinskim udjelom cikloheksana za model NRTL s prvom kombinacijom težinskih funkcija ($Q_1 = 1000$, $Q_2 = 1$).

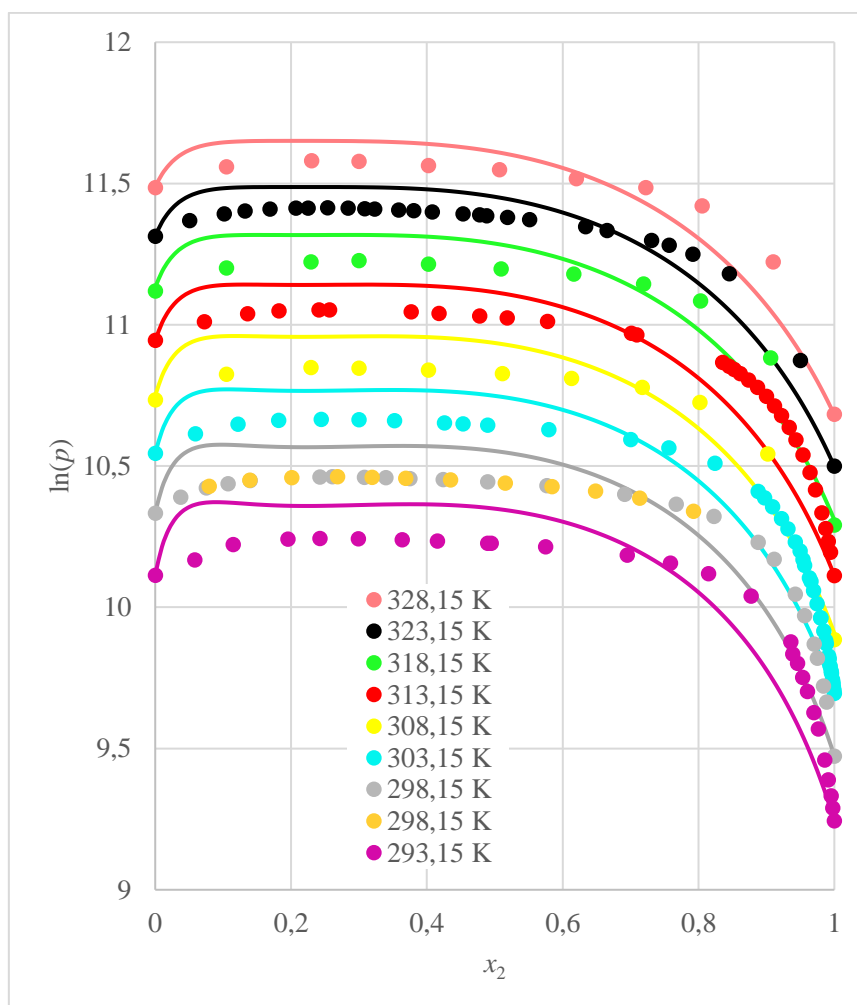


Slika 5.19 Ovisnost ekscerne entalpije u sustavu aceton(1) – cikloheksan(2) o sastavu iskazanom množinskim udjelom cikloheksana. Usporedba literaturnih podataka¹⁷ i podataka dobivenih modelom NRTL kod različitih temperatura. Primijenjena je kombinacija težinskih funkcija $Q_1 = 1000$, $Q_2 = 1$.



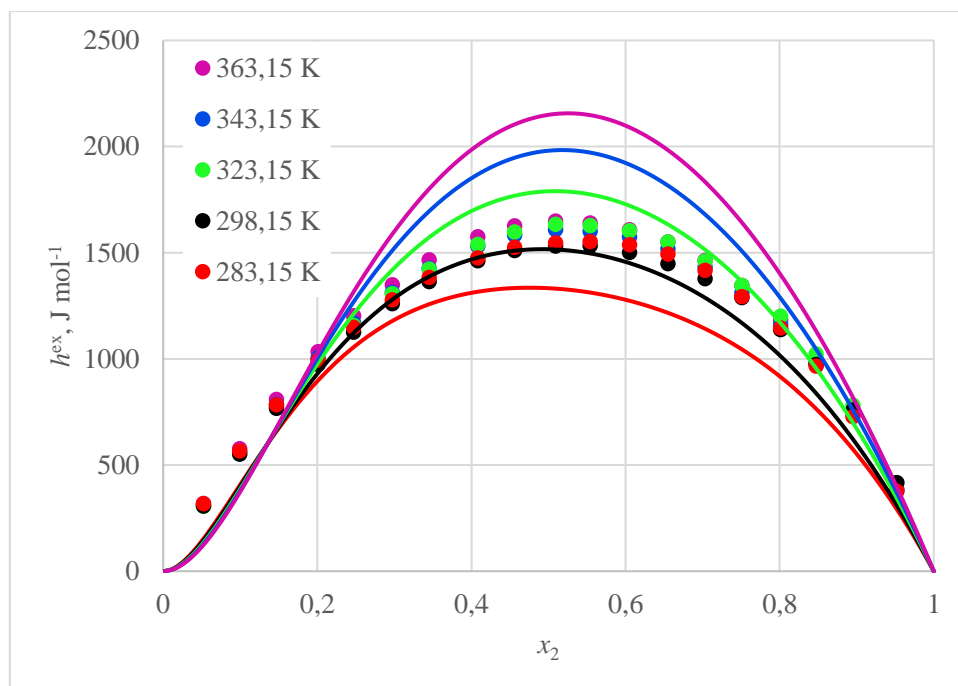
Slika 5.20 Ovisnost ekscerne entalpije u sustavu aceton(1) – cikloheksan(2) o sastavu iskazanom množinskim udjelom cikloheksana. Usporedba literaturnih podataka¹⁷⁻²⁰ i podataka dobivenih modelom NRTL kod temperature 298,15 K. Primijenjena je kombinacija težinskih funkcija $Q_1 = 1000$, $Q_2 = 1$.

Na slici 5.21 prikazana je ovisnost logaritma ravnotežnog tlaka o sastavu otopine aceton(1) – cikloheksan(2) za model NRTL s drugom kombinacijom težinskih funkcija ($Q_1 = 1$, $Q_2 = 1$).

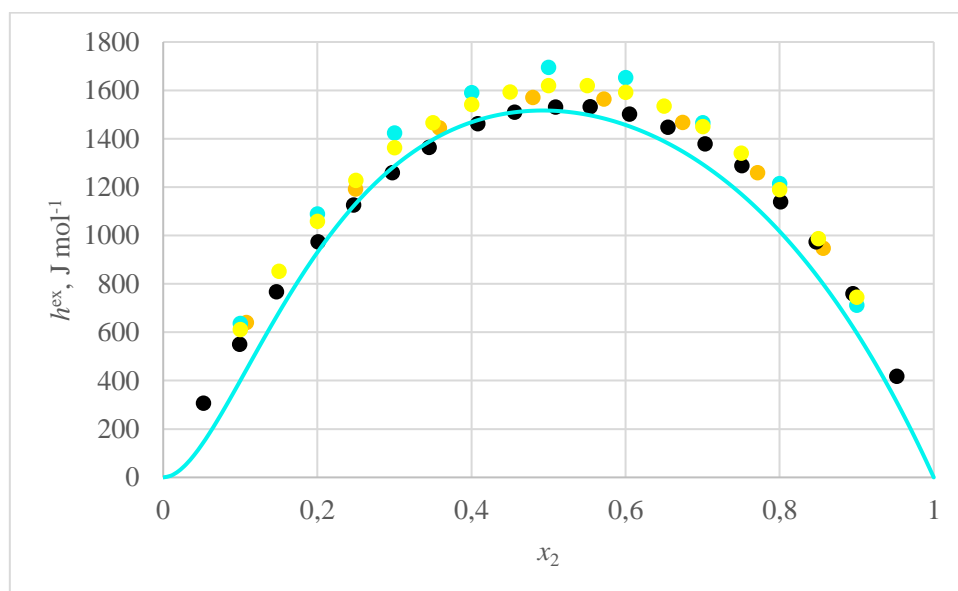


Slika 5.21 Ovisnost logaritma ravnotežnoga tlaka o sastavu otopine aceton(1) – cikloheksan(2) iskazanom množinskim udjelom cikloheksana za literaturne podatke^{10, 12-16} kod različitih temperatura i njen opis modelom NRTL. Primijenjena je kombinacija težinskih funkcija $Q_1 = 1$, $Q_2 = 1$.

Na slikama 5.22 i 5.23 prikazana je ovisnost ekscerne entalpije u sustavu aceton(1) – cikloheksan(2) o sastavu iskazanom množinskim udjelom cikloheksana za model NRTL s drugom kombinacijom težinskih funkcija ($Q_1 = 1$, $Q_2 = 1$).

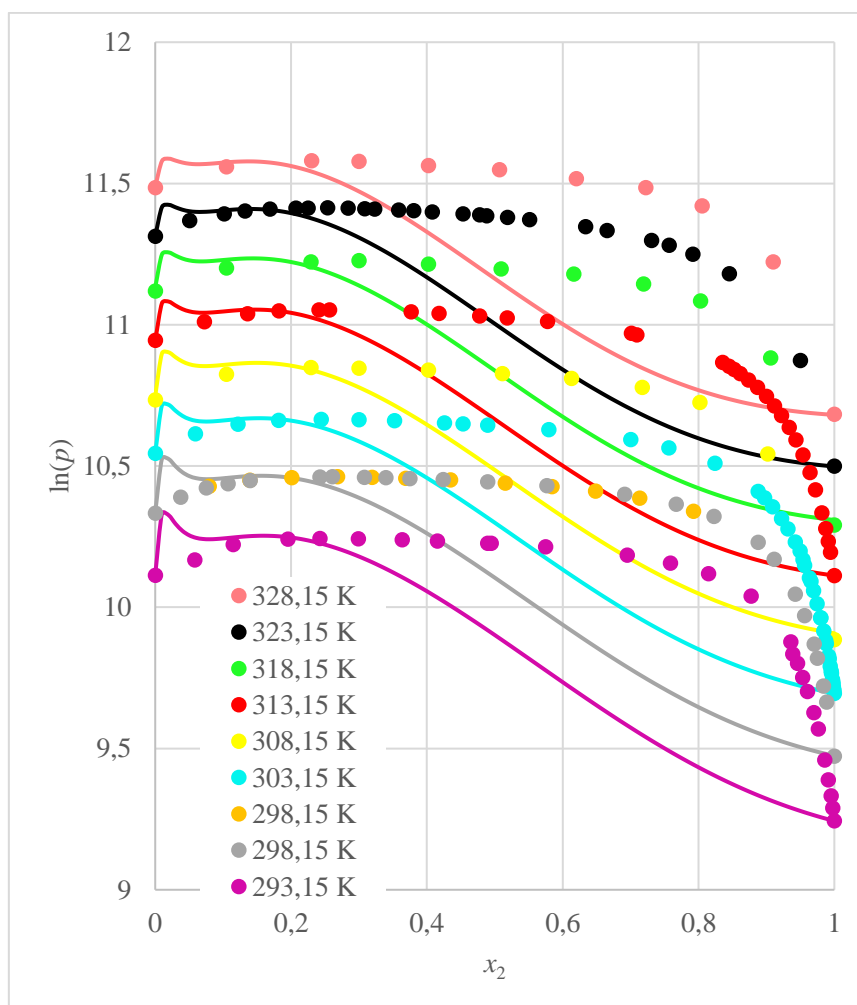


Slika 5.22 Ovisnost ekscerne entalpije u sustavu aceton(1) – cikloheksan(2) o sastavu iskazanom množinskim udjelom cikloheksana. Usporedba literaturnih podataka¹⁷ i podataka dobivenih modelom NRTL kod različitih temperatura. Primijenjena je kombinacija težinskih funkcija $Q_1 = 1$, $Q_2 = 1$.



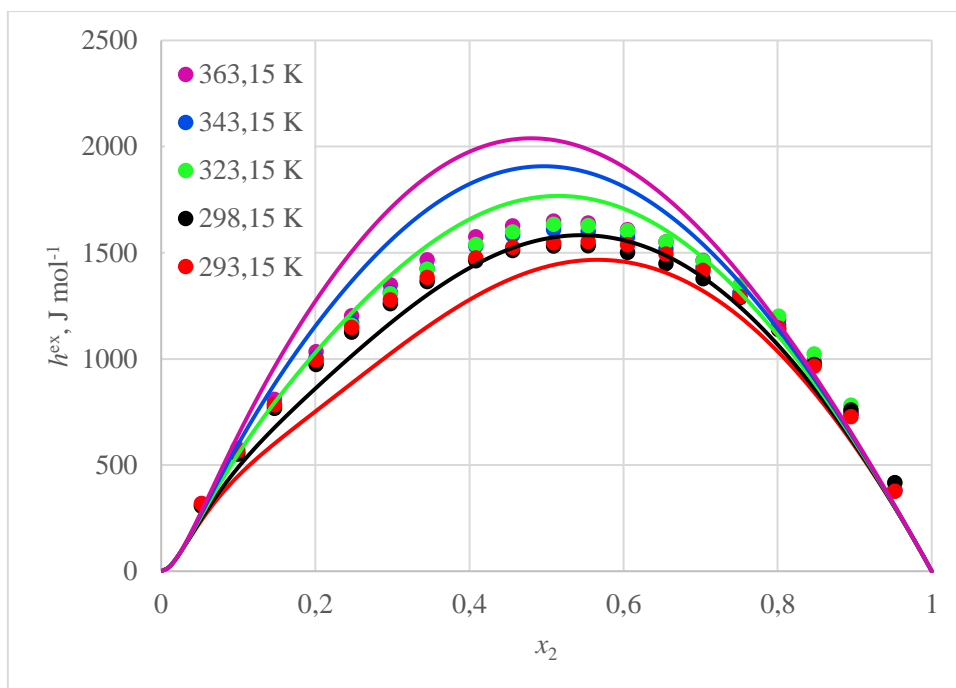
Slika 5.23 Ovisnost ekscerne entalpije u sustavu aceton(1) – cikloheksan(2) o sastavu iskazanom množinskim udjelom cikloheksana. Usporedba literaturnih podataka¹⁷⁻²⁰ i podataka dobivenih modelom NRTL kod temperature 298,15 K. Primijenjena je kombinacija težinskih funkcija $Q_1 = 1$, $Q_2 = 1$.

Na slici 5.24 prikazana je ovisnost logaritma ravnotežnog tlaka o sastavu otopine aceton(1) – cikloheksan(2) za model NRTL s trećom kombinacijom težinskih funkcija ($Q_1 = 1$, $Q_2 = 1000$).

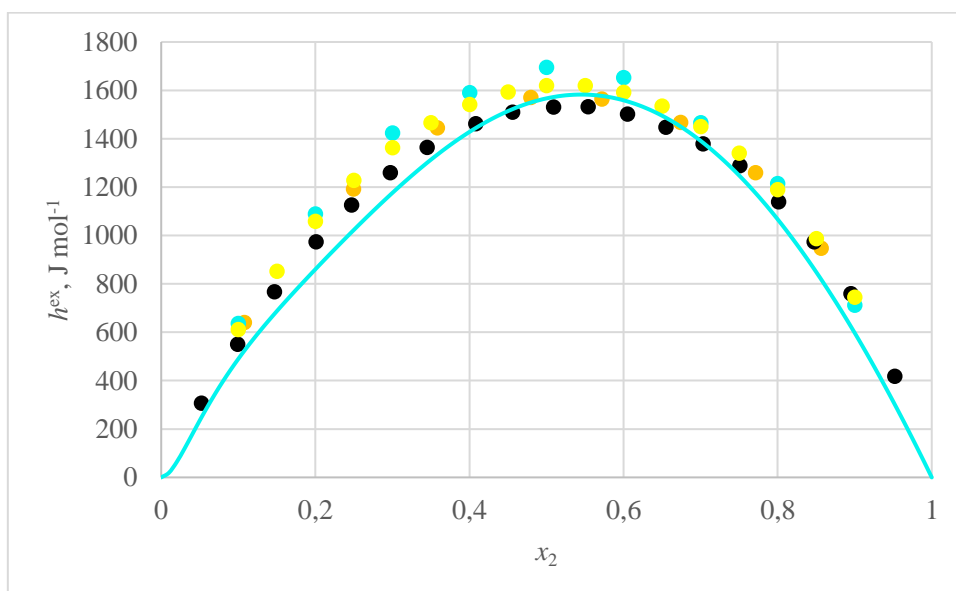


Slika 5.24 Ovisnost logaritma ravnotežnoga tlaka o sastavu otopine aceton(1) – cikloheksan(2) iskazanom množinskim udjelom cikloheksana za literaturne podatke^{10, 12-16} kod različitih temperatura i njen opis modelom NRTL. Primijenjena je kombinacija težinskih funkcija $Q_1 = 1$, $Q_2 = 1000$.

Na slikama 5.25 i 5.26 prikazana je ovisnost ekscesne entalpije u sustavu aceton(1) – cikloheksan(2) o sastavu iskazanom množinskim udjelom cikloheksana za model NRTL s trećom kombinacijom težinskih funkcija ($Q_1 = 1$, $Q_2 = 1000$).

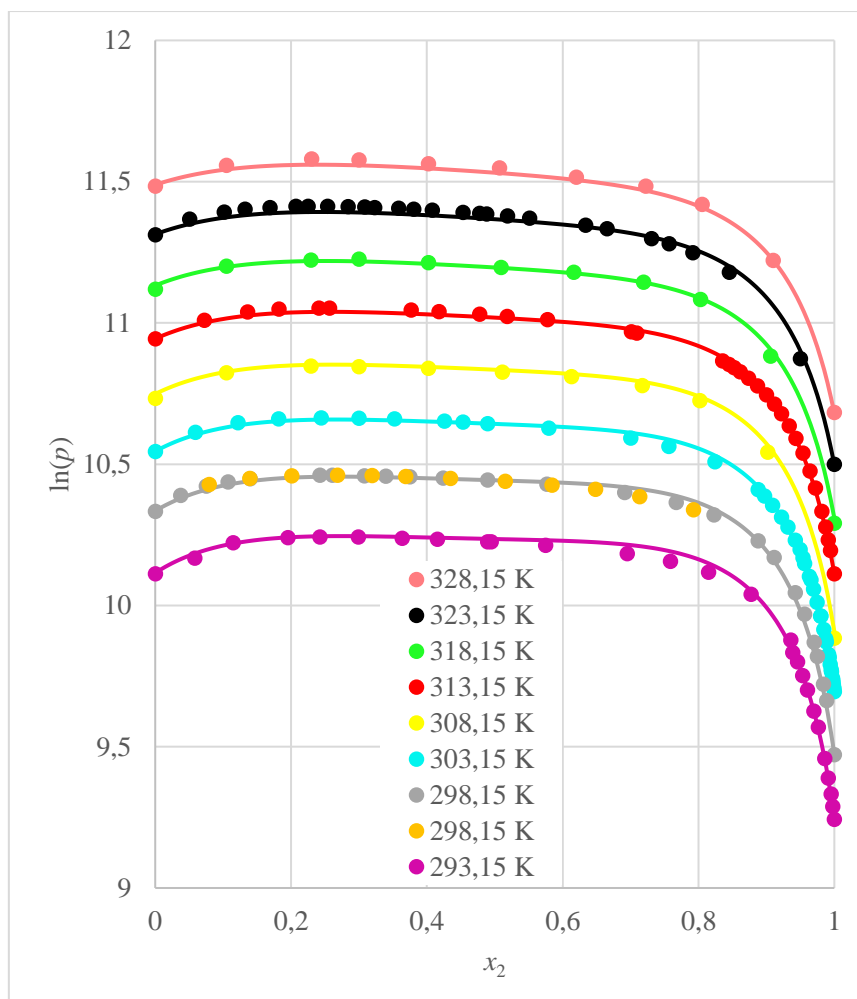


Slika 5.25 Ovisnost ekscerne entalpije u sustavu aceton(1) – cikloheksan(2) o sastavu iskazanom množinskim udjelom cikloheksana. Usporedba literaturnih podataka¹⁷ i podataka dobivenih modelom NRTL kod različitih temperatura. Primijenjena je kombinacija težinskih funkcija $Q_1 = 1$, $Q_2 = 1000$.



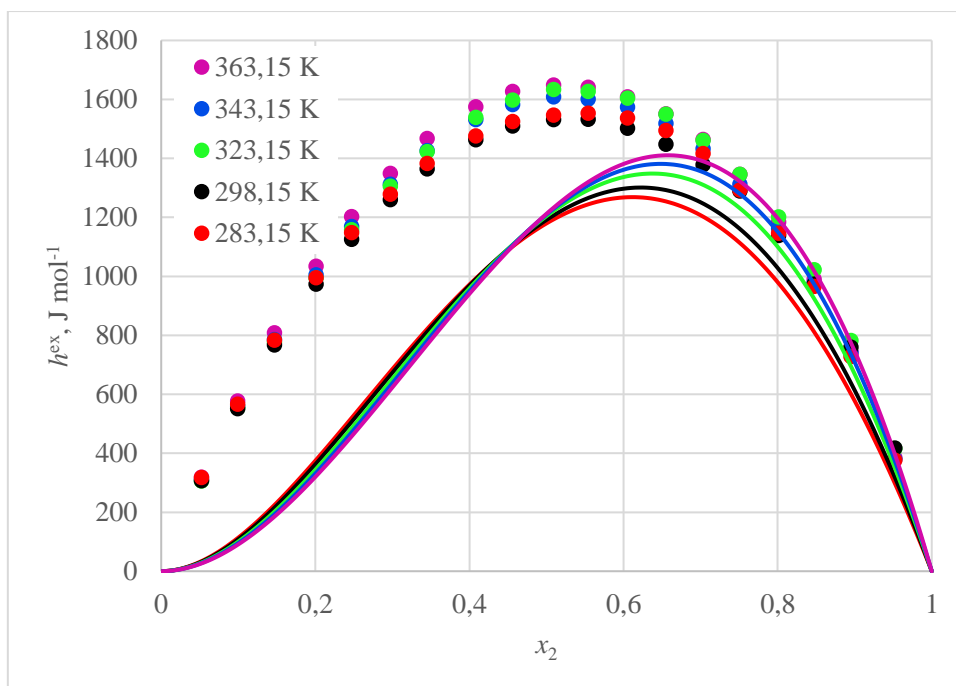
Slika 5.26 Ovisnost ekscerne entalpije u sustavu aceton(1) – cikloheksan(2) o sastavu iskazanom množinskim udjelom cikloheksana. Usporedba literaturnih podataka¹⁷⁻²⁰ i podataka dobivenih modelom NRTL kod temperature 298,15 K. Primijenjena je kombinacija težinskih funkcija $Q_1 = 1$, $Q_2 = 1000$.

Na slici 5.27 prikazana je ovisnost logaritma ravnotežnog tlaka o sastavu otopine aceton(1) – cikloheksan(2) za model UNIQUAC s prvom kombinacijom težinskih funkcija ($Q_1 = 1000$, $Q_2 = 1$).

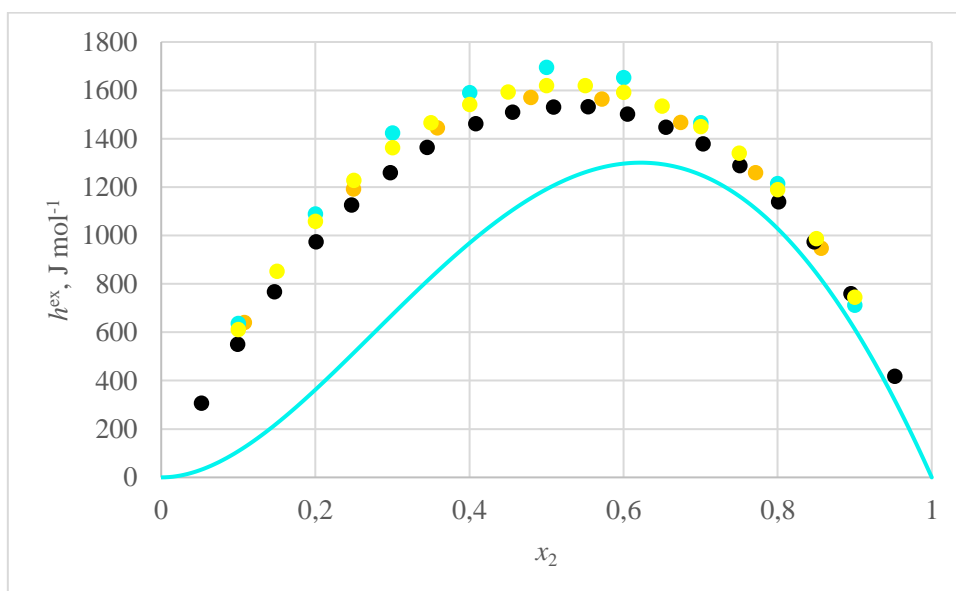


Slika 5.27 Ovisnost logaritma ravnotežnoga tlaka o sastavu otopine aceton(1) – cikloheksan(2) iskazanom množinskim udjelom cikloheksana za literaturne podatke^{10, 12-16} kod različitih temperatura i njen opis modelom UNIQUAC. Primijenjena je kombinacija težinskih funkcija $Q_1 = 1000$, $Q_2 = 1$.

Na slikama 5.28 i 5.29 prikazana je ovisnost ekscesne entalpije u sustavu aceton(1) – cikloheksan(2) o sastavu iskazanom množinskim udjelom cikloheksana za model UNIQUAC s prvom kombinacijom težinskih funkcija ($Q_1 = 1000$, $Q_2 = 1$).

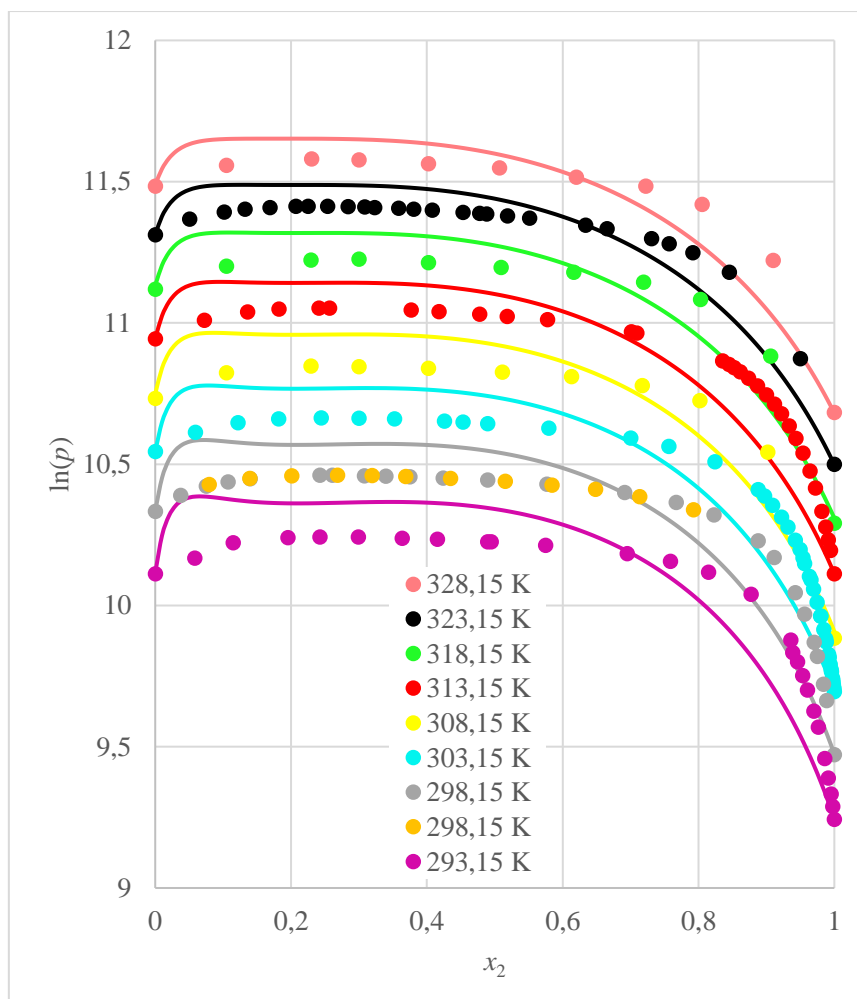


Slika 5.28 Ovisnost ekscerne entalpije u sustavu aceton(1) – cikloheksan(2) o sastavu iskazanom množinskim udjelom cikloheksana. Usporedba literaturnih podataka¹⁷ i podataka dobivenih modelom UNIQUAC kod različitih temperatura. Primijenjena je kombinacija težinskih funkcija $Q_1 = 1000$, $Q_2 = 1$.



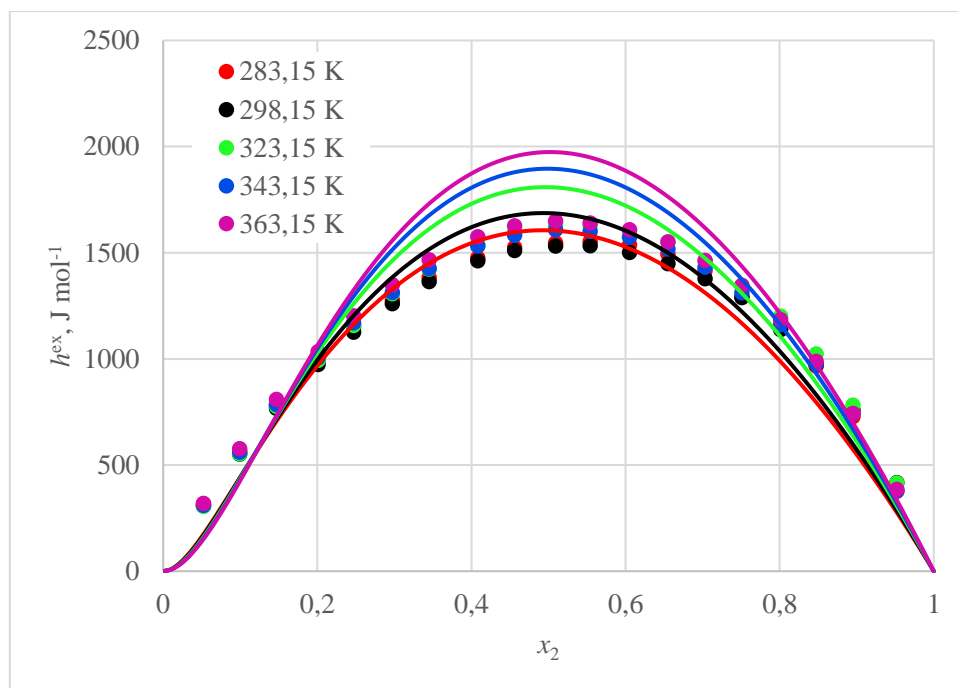
Slika 5.29 Ovisnost ekscerne entalpije u sustavu aceton(1) – cikloheksan(2) o sastavu iskazanom množinskim udjelom cikloheksana. Usporedba literaturnih podataka¹⁷⁻²⁰ i podataka dobivenih modelom UNIQUAC kod temperature 298,15 K. Primijenjena je kombinacija težinskih funkcija $Q_1 = 1000$, $Q_2 = 1$.

Na slici 5.30 prikazana je ovisnost logaritma ravnotežnog tlaka o sastavu otopine aceton(1) – cikloheksan(2) za model UNIQUAC s drugom kombinacijom težinskih funkcija ($Q_1 = 1$, $Q_2 = 1$).

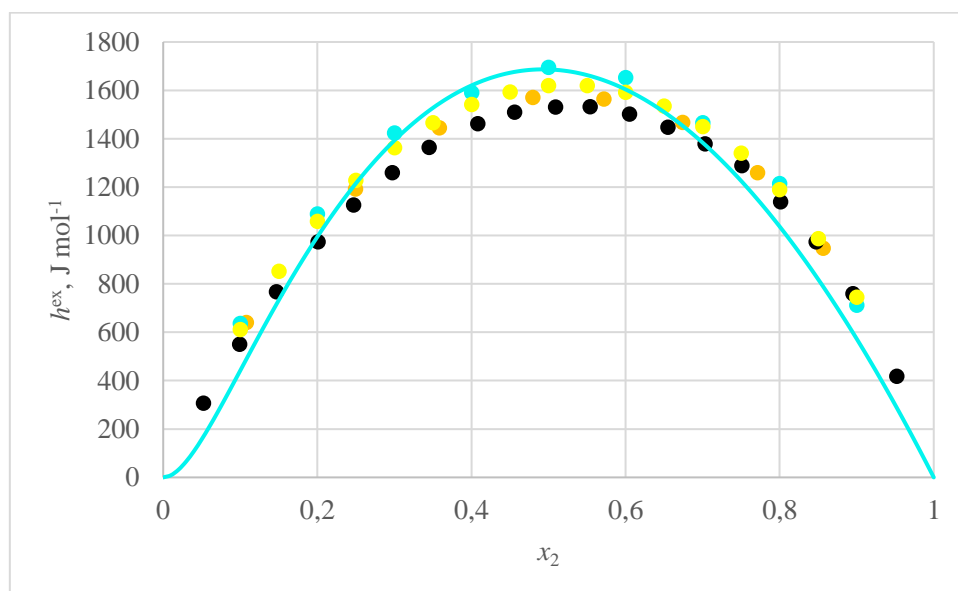


Slika 5.30 Ovisnost logaritma ravnotežnoga tlaka o sastavu otopine aceton(1) – cikloheksan(2) iskazanom množinskim udjelom cikloheksana za literaturne podatke^{10, 12-16} kod različitih temperatura i njen opis modelom UNIQUAC. Primijenjena je kombinacija težinskih funkcija $Q_1 = 1$, $Q_2 = 1$.

Na slikama 5.31 i 5.32 prikazana je ovisnost ekscesne entalpije u sustavu aceton(1) – cikloheksan(2) o sastavu iskazanom množinskim udjelom cikloheksana za model UNIQUAC s drugom kombinacijom težinskih funkcija ($Q_1 = 1$, $Q_2 = 1$).

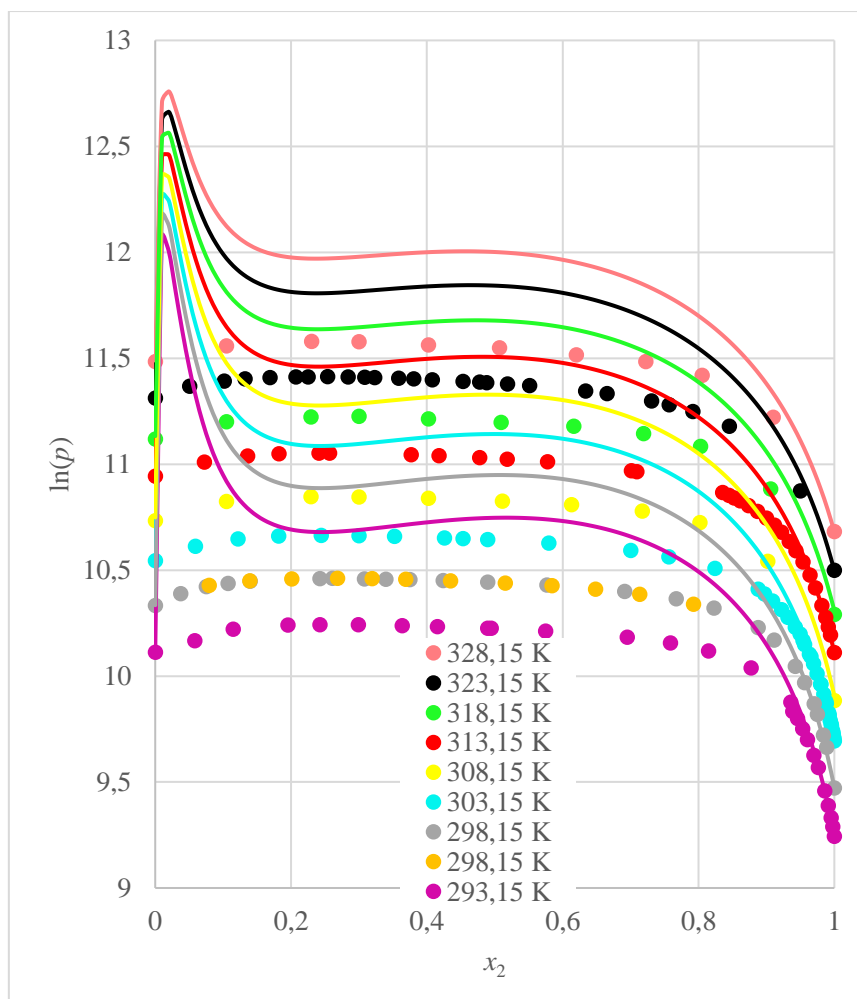


Slika 5.31 Ovisnost ekscerne entalpije u sustavu aceton(1) – cikloheksan(2) o sastavu iskazanom množinskim udjelom cikloheksana. Usporedba literaturnih podataka¹⁷ i podataka dobivenih modelom UNIQUAC kod različitih temperatura. Primijenjena je kombinacija težinskih funkcija $Q_1 = 1$, $Q_2 = 1$.



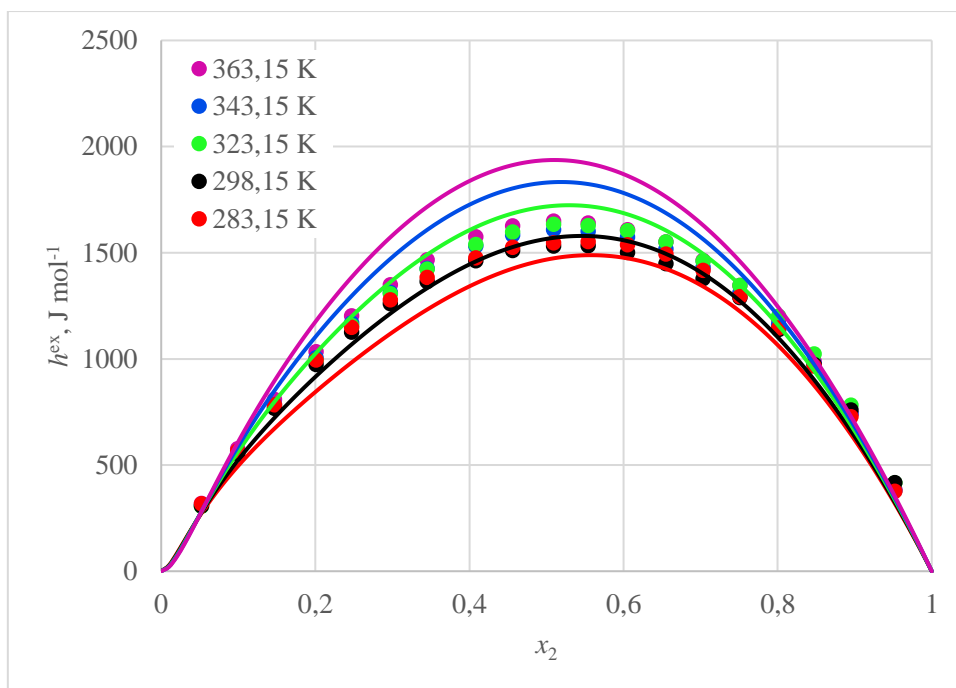
Slika 5.32 Ovisnost ekscerne entalpije u sustavu aceton(1) – cikloheksan(2) o sastavu iskazanom množinskim udjelom cikloheksana. Usporedba literaturnih podataka¹⁷⁻²⁰ i podataka dobivenih modelom UNIQUAC kod temperature 298,15 K. Primijenjena je kombinacija težinskih funkcija $Q_1 = 1$, $Q_2 = 1$.

Na slici 5.33 prikazana je ovisnost logaritma ravnotežnog tlaka o sastavu otopine aceton(1) – cikloheksan(2) za model UNIQUAC s trećom kombinacijom težinskih funkcija ($Q_1 = 1$, $Q_2 = 1000$).

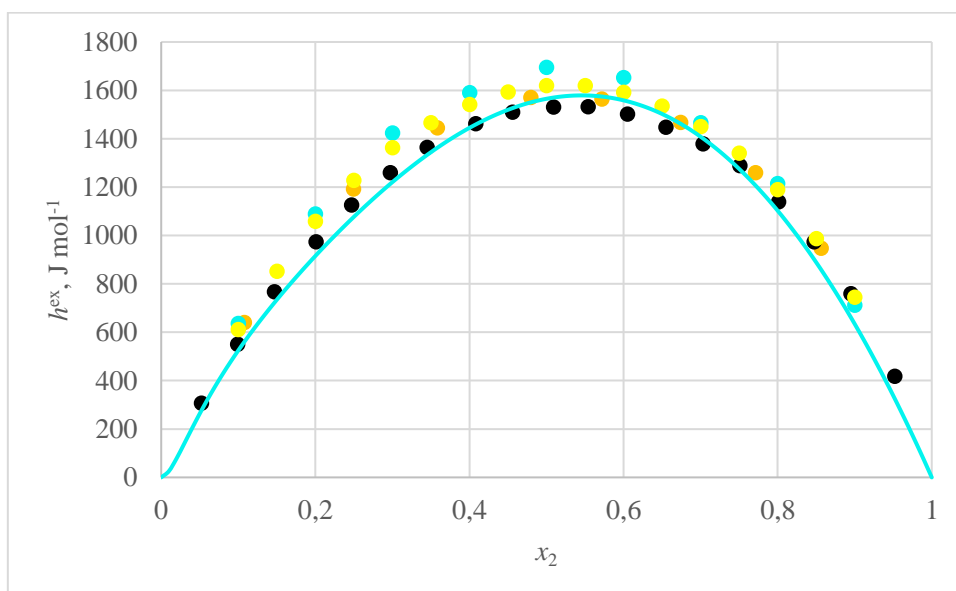


Slika 5.33 Ovisnost logaritma ravnotežnoga tlaka o sastavu otopine aceton(1) – cikloheksan(2) iskazanom množinskim udjelom cikloheksana za literaturne podatke^{10, 12-16} kod različitih temperatura i njen opis modelom UNIQUAC. Primijenjena je kombinacija težinskih funkcija $Q_1 = 1$, $Q_2 = 1000$.

Na slikama 5.34 i 5.35 prikazana je ovisnost ekscesne entalpije u sustavu aceton(1) – cikloheksan(2) o sastavu iskazanom množinskim udjelom cikloheksana za model UNIQUAC model s trećom kombinacijom težinskih funkcija ($Q_1 = 1$, $Q_2 = 1000$).



Slika 5.34 Ovisnost ekscerne entalpije u sustavu aceton(1) – cikloheksan(2) o sastavu iskazanom množinskim udjelom cikloheksana. Usporedba literaturnih podataka¹⁷ i podataka dobivenih modelom UNIQUAC kod različitih temperatura. Primijenjena je kombinacija težinskih funkcija $Q_1 = 1$, $Q_2 = 1000$.



Slika 5.35 Ovisnost ekscerne entalpije u sustavu aceton(1) – cikloheksan(2) o sastavu iskazanom množinskim udjelom cikloheksana. Usporedba literaturnih podataka¹⁷⁻²⁰ i podataka dobivenih modelom UNIQUAC kod temperature 298,15 K. Primijenjena je kombinacija težinskih funkcija $Q_1 = 1$, $Q_2 = 1000$.

Na *slikama* od 5.9 do 5.35 točke prikazuju eksperimentalne literaturne podatke, a linije pokazuju podatke izračunate primjenom modela koeficijenta aktivnosti Wilson, NRTL te UNIQUAC. Općenito, dobiveno je dobro slaganje eksperimentalnih ravnotežnih tlakova s onima izračunatima Wilsonovim modelom na *slici* 5.9, modelom NRTL na *slici* 5.18 i modelom UNIQUAC na *slici* 5.27 gdje je dana tisuću puta veća važnost tlakovima, nego ekscesnim entalpijama. Može se stoga zaključiti da su primijenjeni modeli uz odabranu temperaturnu ovisnost prikladni za opis ravnotežnih tlakova kod izotermnih dijagrama vrenja.

Za treći par težinskih funkcija ($Q_1 = 1$, $Q_2 = 1000$) veća se važnost pridaje eksperimentalnim ekscesnim entalpijama. *Slike* 5.16 i 5.17 pokazuju da se pomoću Wilsonova modela mogu postići vrijednosti ekscesnih entalpija u području eksperimentalnih, ali odabrana temperaturna ovisnost parametara modela ne može na zadovoljavajući način opisati temperaturnu ovisnost ekscesnih entalpija prema podacima Löwena i Schultza¹⁷. Dodatni problem predstavlja rasipanje eksperimentalnih podataka različitih autora o ekscesnim entalpijama pri 298,15 K (*slika* 5.17). Općenito se stoga izmjerene ekscesne entalpije mogu smatrati manje pouzdanima od eksperimentalnih dijagrama vrenja. Kako se moglo i očekivati, pridavanje velike važnosti ekscesnim entalpijama potpuno je poremetilo opis ravnotežnih tlakova, što se vidi na *slici* 5.15.

Za drugi par težinskih funkcija ($Q_1 = 1$, $Q_2 = 1$) nije dobiven zadovoljavajući opis niti ravnotežnih tlakova, niti ekscesnih entalpija (*slike* 5.12, 5.13).

To znači da primijenjena „kompromisna“ funkcija cilja nije u mogućnosti istodobno opisati eksperimentalne ravnotežne tlakove i ekscesne entalpije na zadovoljavajući način, barem ne uz odabranu temperaturnu ovisnost parametara.

Sve navedeno vrijedi i za modele NRTL i UNIQUAC. Razlika je jedino u odstupanjima. Najmanja odstupanja općenito su dobivena kod Wilsonova modela: taj model najbolje opisuje prvi par težinskih funkcija, a model UNIQUAC ostale dvije, sudeći prema iznosima funkcije cilja navedenima u *tablici* 5.3.

Eksperimentalno temperaturno područje razmjerno je usko (35 K). Kada bi literaturni podaci pokrivali šire temperaturno područje, imalo bi smisla testirati i druge temperaturne ovisnosti parametara i provjeriti bi li se postigao bolji istodobni opis (izotermnih) ravnotežnih tlakova i ekscesnih entalpija.

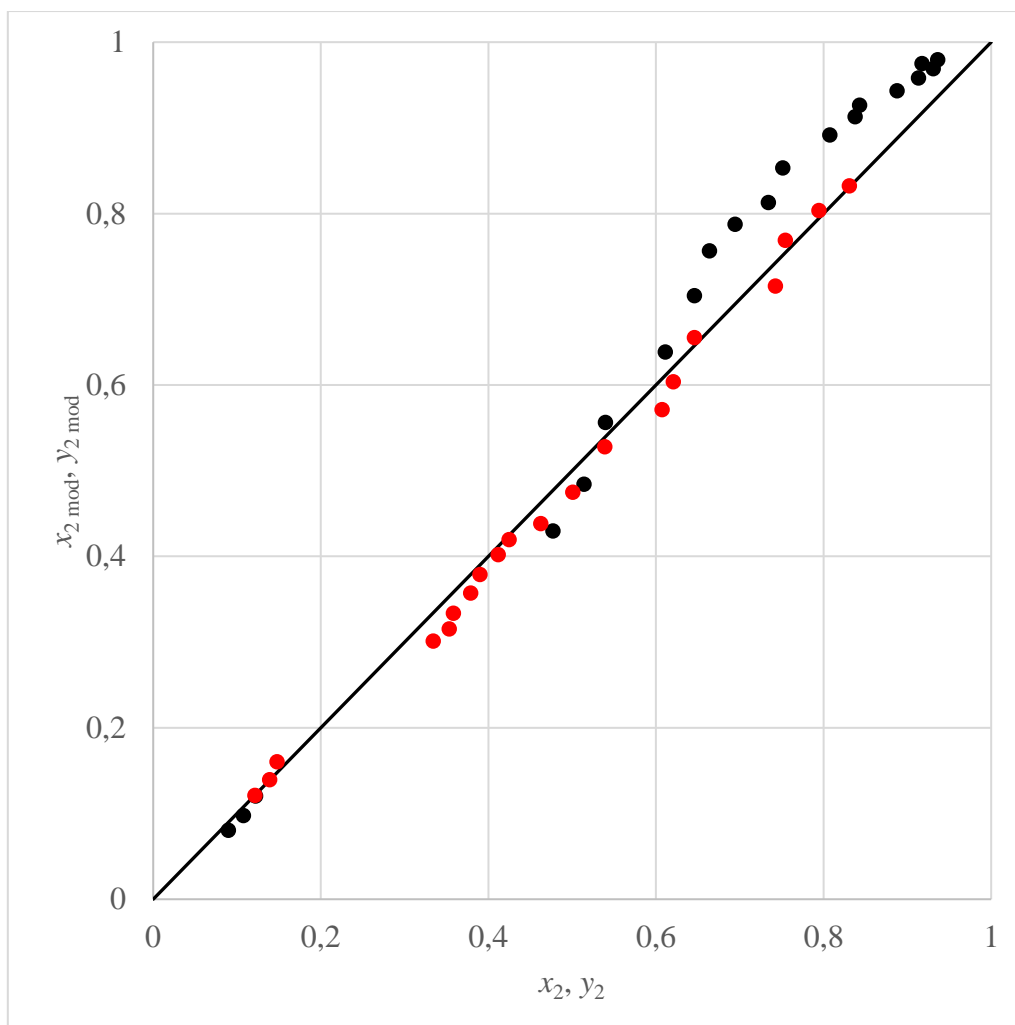
Tablica 5.3 osim iznosa funkcije cilja daje i vrijednosti parametara modela koeficijenta aktivnosti koji su dobiveni iz literaturnih eksperimentalnih podataka.

Tablica 5.3 Vrijednosti parametara modela koeficijenta aktivnosti dobivenih postupkom optimiranja iz eksperimentalnih podataka

Model	Vrsta OF	Iznos OF	a_{10}	a_{11}	a_{20}	a_{21}
Wilson	1	34,2119	4378,88	0,196003	11653,9	-32,0512
	2	11,4382	6406,51	-15,2983	15221,	-35,1433
	3	4100,12	5463,47	-22,4813	9118,2	-9,35204
NRTL	1	53,683	9318,7	-23,948	1946,39	4,69438
	2	7,49869	12484,2	-14,3777	6955,91	-22,9404
	3	2521,5	8797,22	26,7932	7735,46	-36,8862
UNIQUAC	1	58,2675	3087,16	-10,9562	-273,345	8,72854
	2	6,27464	4564,25	-3,53034	1565,55	-7,32189
	3	1277,99	5727,89	2,14543	2633,33	-9,45593

Prema *tablici 5.3* najmanji iznosi funkcije cilja dobiveni su za drugu kombinaciju težinskih funkcija ($Q_1 = 1, Q_2 = 1$). Međutim, s tom funkcijom cilja nije dobiven zadovoljavajući opis ni eksperimentalnih izotermnih faznih dijagrama niti eksperimentalnih ekscesnih entalpija. Stoga se u daljnji proračun ide s parametrima dobivenim s prvom kombinacijom težinskih funkcija ($Q_1 = 1000, Q_2 = 1$). U proračunu se uspoređuju vrijednosti računskih ravnotežnih sastava i ekscesnih Gibbsovih energija s eksperimentalnim podacima dobivenim u ovom završnom radu (*slike od 5.36 do 5.41*)

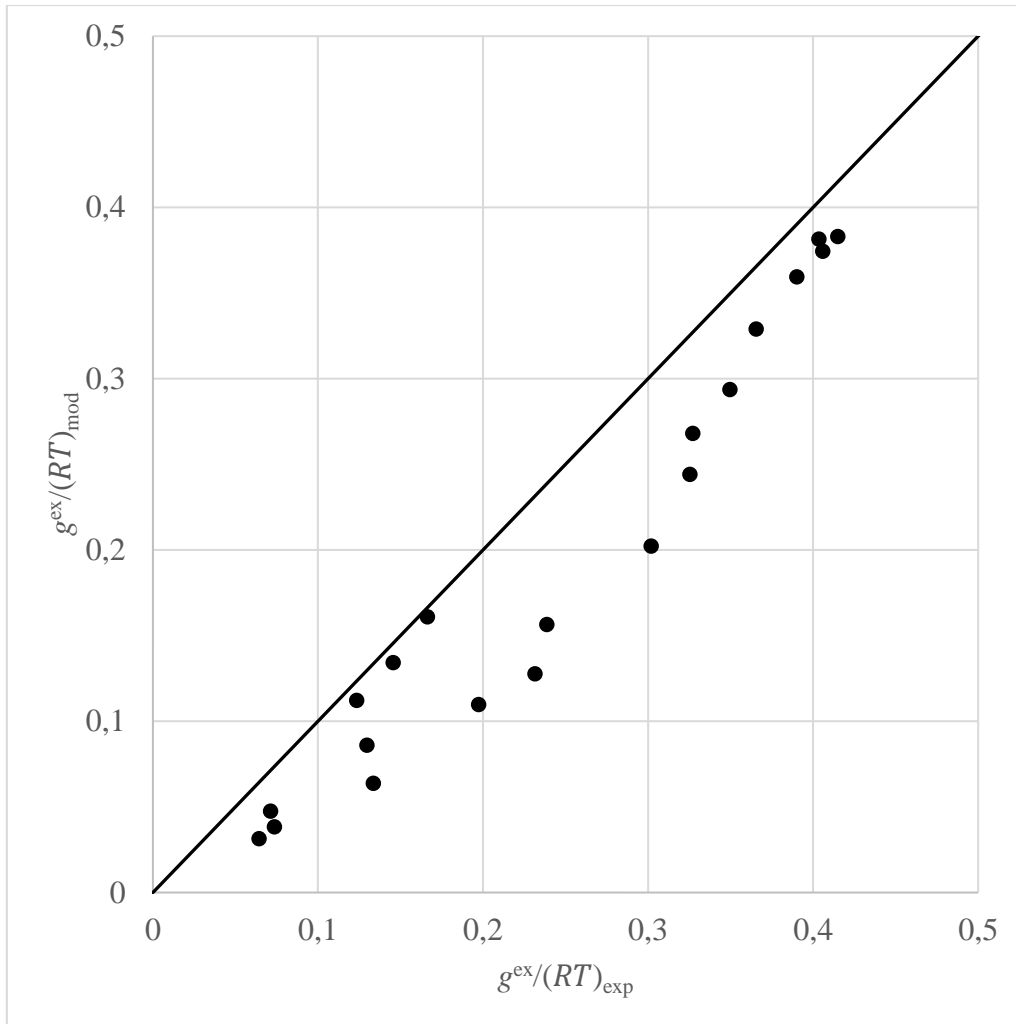
Na *slici 5.36* prikazana je usporedba sastava parne i kapljevite faze, iskazanih množinskim udjelom cikloheksana (komponente 2), dobivenih eksperimentom i Wilsonovim modelom.



Slika 5.36 Usporedba sastava parne i kapljevite faze (iskazanih množinskim udjelom komponente 2 – cikloheksana) dobivenih eksperimentom i Wilsonovim modelom. Crne točke predstavljaju kapljevitu fazu, x_2 , a crvene paru fazu, y_2 .

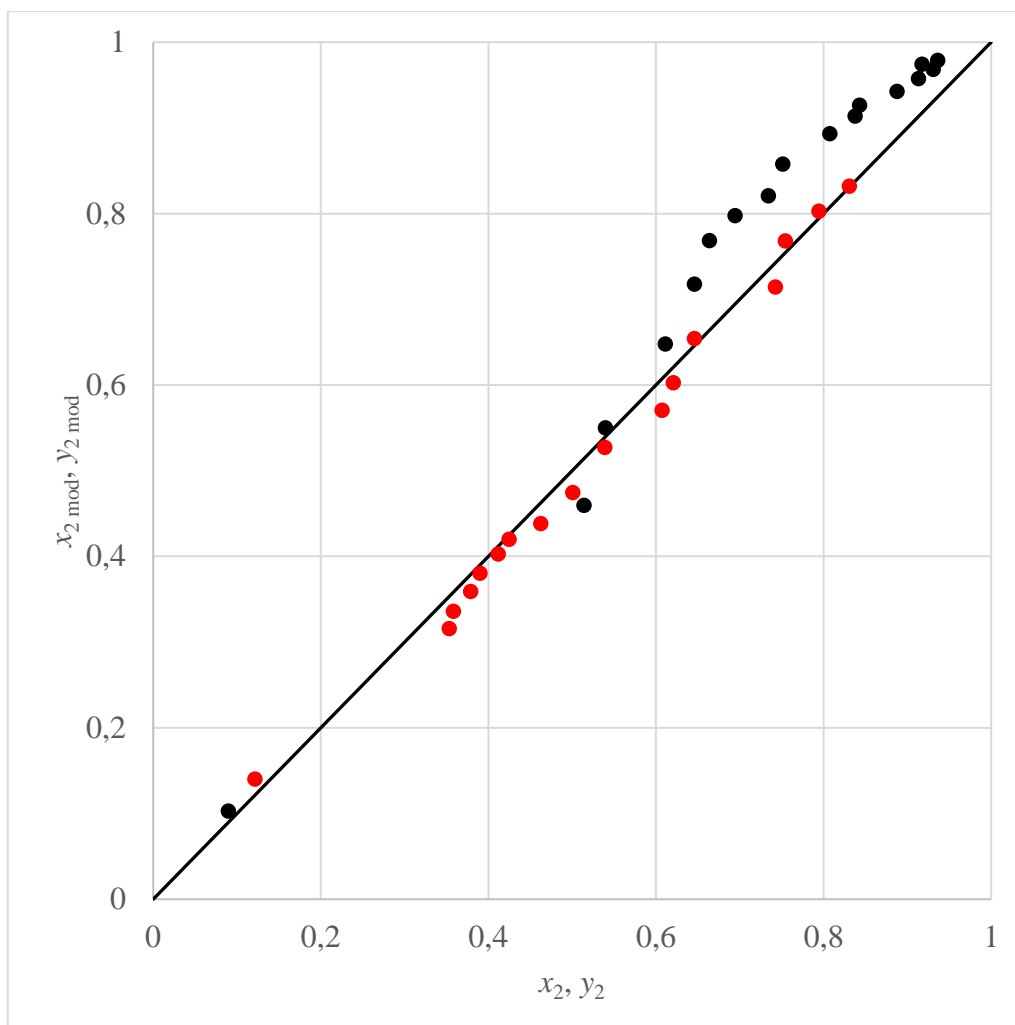
Na slici 5.36 vidi se da Wilsonov model bolje opisuje eksperimentalne sastave parne faze nego eksperimentalne sastave kapljevite faze.

Na slici 5.37 prikazana je usporedba eksperimentalnih i Wilsonovim modelom dobivenih ekscesnih Gibbsovih energija.



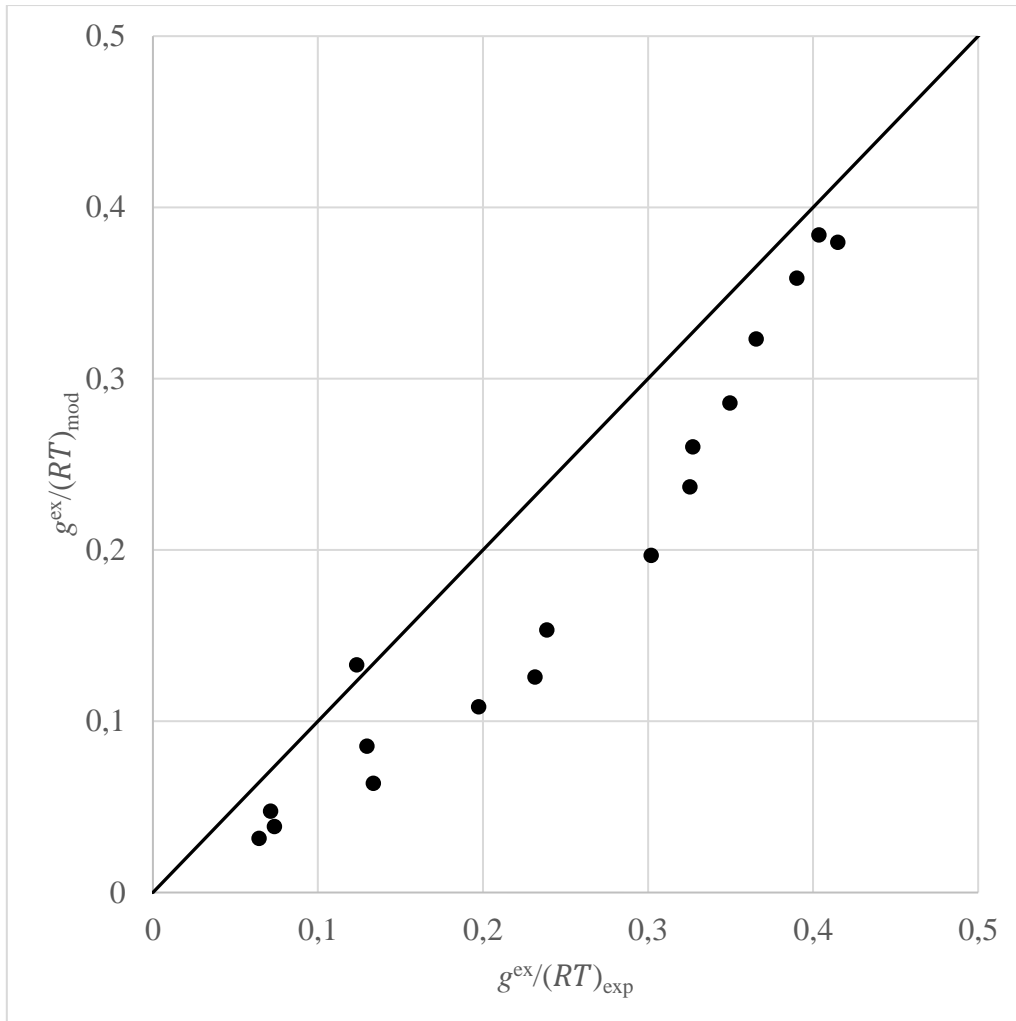
Slika 5.37 Usporedba eksperimentalnih ekscesnih Gibbsovih energija, $g^{\text{ex}}/(RT)_{\text{exp}}$, s onima dobivenim Wilsonovim modelom, $g^{\text{ex}}/(RT)_{\text{mod}}$

Na slici 5.38 prikazana je usporedba sastava parne i kapljevite faze dobivenih eksperimentom i modelom NRTL.



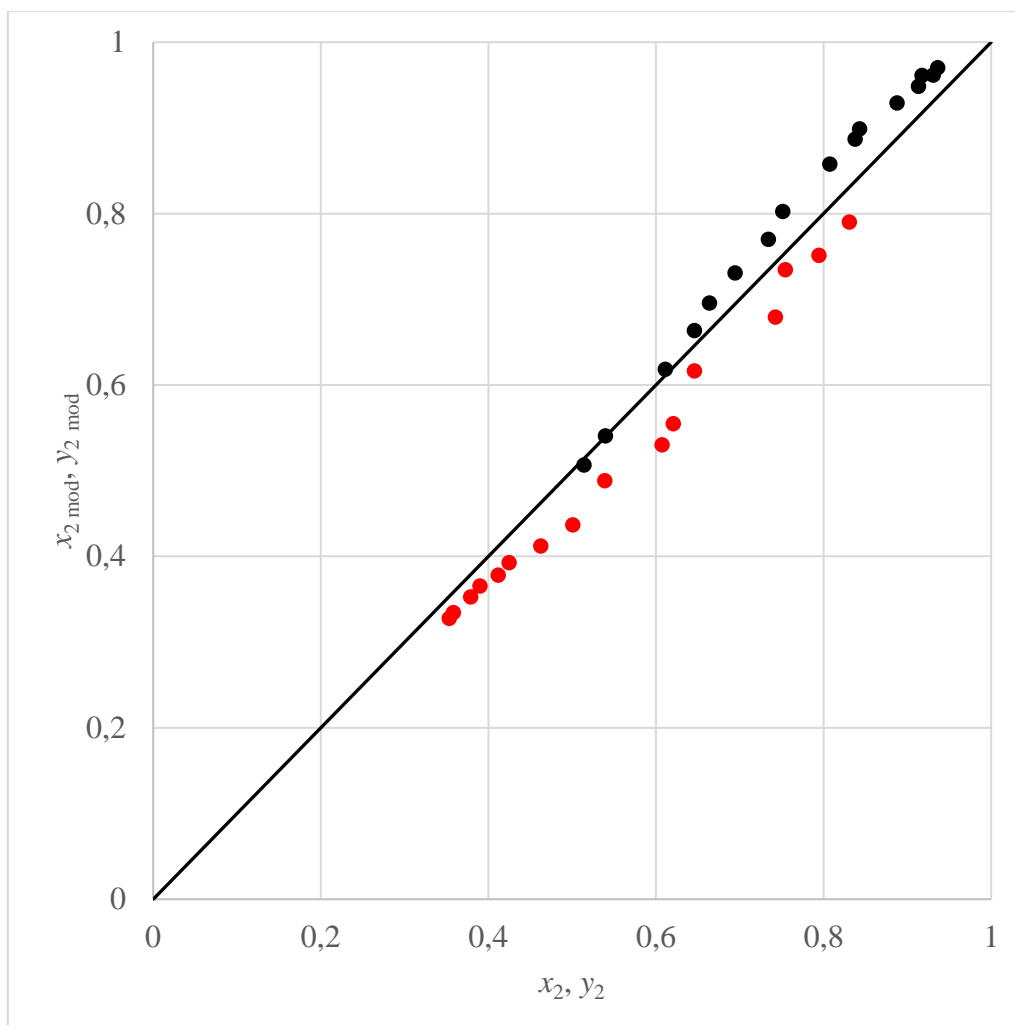
Slika 5.38 Usporedba sastava parne i kapljevite faze (iskazanih množinskim udjelom komponente 2 – cikloheksana) dobivenih eksperimentom i modelom NRTL. Crne točke predstavljaju kapljevitu fazu, x_2 , a crvene paru fazu, y_2 .

Na slici 5.39 prikazana je usporedba eksperimentalnih i modelom NRTL dobivenih ekscesnih Gibbsovih energija.



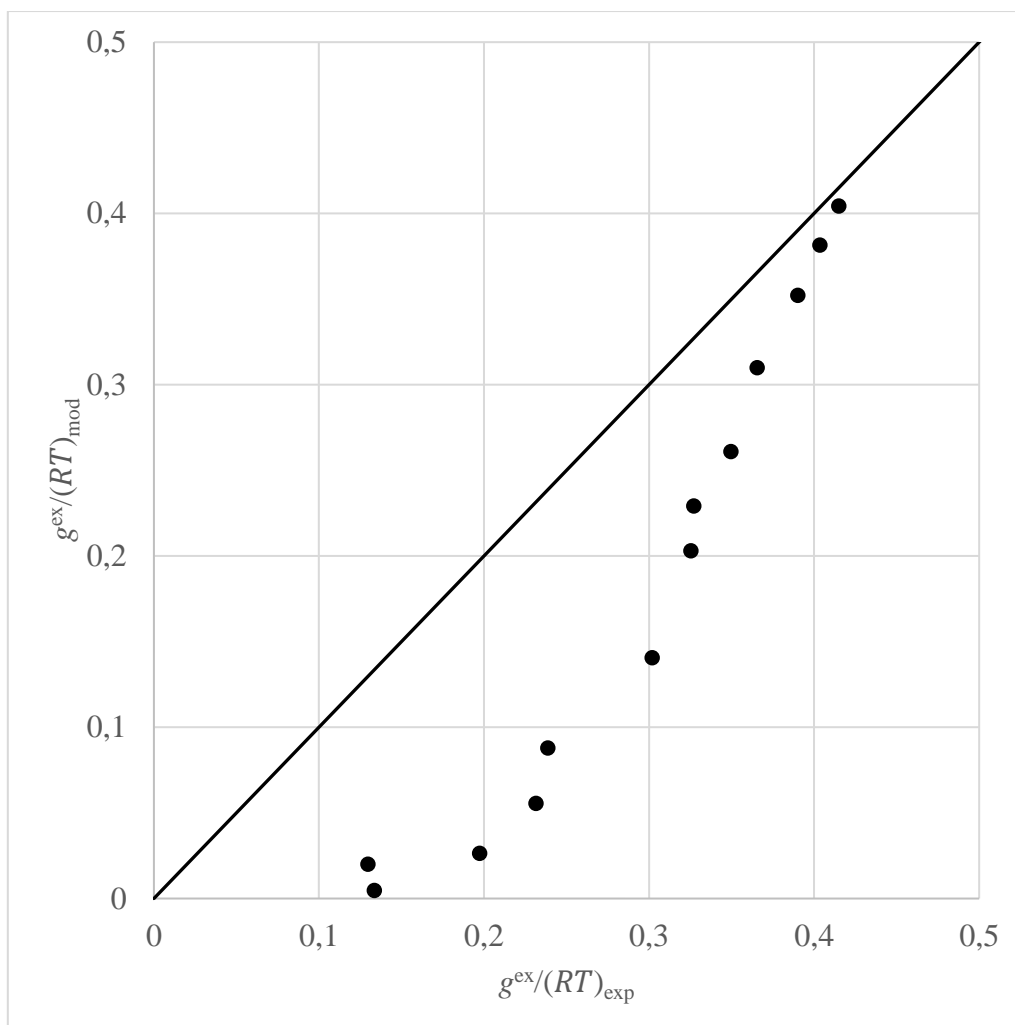
Slika 5.39 Usporedba eksperimentalnih ekscesnih Gibbsovih energija, $g^{\text{ex}}/(RT)_{\text{exp}}$, s onima dobivenim modelom NRTL, $g^{\text{ex}}/(RT)_{\text{mod}}$

Na slici 5.40 prikazana je usporedba sastava parne i kapljevite faze dobivenih eksperimentom i modelom UNIQUAC.



Slika 5.40 Usporedba sastava parne i kapljevite faze (iskazanih množinskim udjelom komponente 2 – cikloheksana) dobivenih eksperimentom i modelom UNIQUAC. Crne točke predstavljaju kapljevitu fazu, x_2 , a crvene paru fazu, y_2 .

Na slici 5.41 prikazana je usporedba eksperimentalnih i modelom UNIQUAC dobivenih eksczesnih Gibbsovih energija.



Slika 5.41 Usporedba eksperimentalnih ekscernih Gibbsovih energija, $g^{\text{ex}}/(RT)_{\text{exp}}$, s onima dobivenim modelom UNIQUAC, $g^{\text{ex}}/(RT)_{\text{mod}}$

Dobiveni rezultati prikazani na slikama od 5.36 do 5.41 pokazuju sličan trend odstupanja kao i kod primjera gdje su vrijednosti parametara modela preuzete iz tablice 5.2.

6. ZAKLJUČAK

U ovom radu eksperimentalno su određeni parametri ravnoteže para-kapljevina u sustavu aceton(1) – cikloheksan(2) Hunsmannovom metodom pri atmosferskom tlaku. Eksperimentalni podaci pokazuju da se radi o azeotropnom sustavu s minimumom vrelišta.

Usporedbom eksperimentalnog dijagrama vrenja s literaturnima vidi se odstupanje: udio cikloheksana u parnoj fazi je veći, a u kapljevitoj fazi manji kod eksperimentalnih podataka.

Proveden je Van Nessov test konzistentnosti, prema kojem se podaci ne mogu smatrati konzistentnima. Prema trendu rasipanja točaka vidi se da podaci sadrže sustavnu eksperimentalnu pogrešku.

Na temelju Wilsonova te modela NRTL i UNIQUAC izračunati su dijagrami vrenja i ekscesne Gibbsove energije te su vrijednosti uspoređene s eksperimentalnima. Sva tri modela imaju sličan trend odstupanja, ali prema minimalnome iznosu funkcije cilja eksperimentalno istraživan sustav najbolje opisuje model NRTL ($OF = 0,00319724$) s parametrom neslučajnosti $\alpha_{12} = 0,3$.

Parametri triju modela određeni su i iz literaturnih podataka. Primijenjena je funkcija cilja koja kao članove ima odstupanja tlakova i ekscesnih entalpija gdje se pomoću težinskih funkcija veća važnost pridaje dijagramu vrenja ili ekscesnim entalpijama. Prva kombinacija težinskih funkcija veću važnost davala je dijagramima vrenja, a treća ekscesnim entalpijama. Druga kombinacija ujednačavala je doprinose dvaju mjerenih svojstava. Pomoću grafičkih usporedbi literaturnih s onima podacima izračunatima modelima vidi se da je moguće ostvariti dobar opis ravnotežnih tlakova, i to s prvom kombinacijom težinskih funkcija. Dobar kvantitativni opis eksperimentalnih ekscesnih entalpija nije bilo moguće ostvariti s nijednom od istraženih kombinacija težinskih funkcija. To može ukazivati na manju pouzdanost tih podataka u odnosu na ravnotežne tlakove (dijagrame vrenja). Međutim, razlog se može potražiti i u odabranoj funkciji temperaturne ovisnosti parametara modela.

Za završni proračun odabrani su parametri modela dobiveni s prvom kombinacijom težinskih funkcija te su s pomoću modela izračunati izobarni fazni dijagrami i uspoređeni s vlastitim eksperimentalnim podacima. Grafički prikazi pokazuju sličan trend odstupanja kao i kod proračuna s parametrima dobivenim izravno iz vlastitih eksperimentalnih podataka.

7. POPIS OZNAKA

A	parametar Antoineove jednadžbe
A_i	težinska funkcija
a	parametar Wagnerove jednadžbe
a_i	aktivnost komponente i
a_{ij}	parametar za modele koeficijenta aktivnosti Wilson, NRTL i UNIQUAC
a_{ij}	potencijalna energija u Wilsonovu modelu koeficijenta aktivnosti
B	parametar Antoineove jednadžbe
B_i	normalizacijska funkcija
b	parametar Wagnerove jednadžbe
C	parametar Antoineove jednadžbe
c	parametar Wagnerove jednadžbe
c	oznaka kombinatornog doprinosa u modelu UNIQUAC
d	parametar Wagnerove jednadžbe
ex	oznaka eksczesne veličine
exp	oznaka eksperimentalnih podataka
F	oznaka početne smjese
f_i^\bullet	ravnotežna fugacitivnost čiste komponente i
f_i°	fugacitivnost komponente i u standardnom stanju
\hat{f}_i	parcijalna fugacitivnost komponente i
G_{ij}	parametar modela koeficijenta aktivnosti NRTL i UNIQUAC
Δg_{ij}	parametar modela koeficijenta aktivnosti NRTL i UNIQUAC

g	Gibbsova energija
g_{ij}	Gibbsova energija međudjelovanja u modelu koeficijenta aktivnosti NRTL
g_i^\bullet	Gibbsova energija čiste komponente i
H	entalpija
H^F	entalpija početne smjese
H^L	entalpija kapljevite faze
H^V	entalpija parne faze
h	molarna entalpija
h_i^\bullet	molarna entalpija čiste komponente i
Δh^{LV}	molarna entalpija isparavanja
id	oznaka idealne otopine
K_i	koeficijent raspodjele
L	oznaka kapljevite faze
l	pomoćna varijabla u modelu UNIQUAC
M	molarna masa smjese
mod	oznaka podataka izračunatih modelom
nd	brojnost eksperimentalnih točaka
n_D	indeks loma
n_i	količina tvari komponente i
nk	brojnost komponenata
OF	funkcija cilja
PF	Poyntingov faktor

p	tlak otopine
p_i	parcijalni tlak komponente i
p_K	kritični tlak
p°	tlak u standardnom stanju
p_i^\bullet	ravnotežni tlak čiste komponente i
Q	toplina koja se izmjenjuje s okolinom
Q_i	težinska funkcija u stvarnoj funkciji cilja
q	površinski parametar u modelu UNIQUAC
R	opća plinska konstanta, $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
R	oznaka rezidualnog doprinosa u modelu UNIQUAC
r	volumni parametar u modelu UNIQUAC
RMS	korijen srednjeg kvadratnog odstupanja
S	entropija u sustavu
s	molarna entropija
s_i^\bullet	molarna entropija čiste komponente i
T	temperatura otopine
T_K	kritična temperatura
V	oznaka parne faze
v_i	molarni volumen čiste komponente i
v_i^L	molarni volumen čiste kapljevine komponente i
v_i^\bullet	molarni volumen čiste komponente i
x_i	molarni udio komponente i u kapljevitoj fazi

y_i	molarni udio komponente i u parnoj fazi
z_i	koeficijent kompresibilnosti
z	koordinacijski broj
z_i^F	molarni udio komponente i u sastavu kao cjelini
α_{ij}	parametar neslučajnosti rasporeda čestica u modelu NRTL
γ_i	koeficijent aktivnosti komponente i
δ	oznaka za parcijalnu derivaciju
Φ_i	volumni udio komponente i u modelu UNIQUAC
Θ_i	površinski udio komponente i u modelu UNIQUAC
Λ_{ij}	parametar Wilsonova modela koeficijenta aktivnosti
λ_{ij}	parametar Wilsonova modela koeficijenta aktivnosti
μ_i	kemijski potencijal komponente i
ξ_i	lokalni molarni udio u Wilsonovu modelu koeficijenta aktivnosti
ρ_i^L	gustoća čiste kapljevine komponente i
τ_{ij}	interakcijski parametar u modelima NRTL i UNIQUAC
$\hat{\phi}_i$	parcijalni koeficijent fugacitivnosti komponente i
ϕ_i^\bullet	ravnotežni koeficijent fugacitivnosti čiste komponente i
Ψ	ukupni molarni udio pare u smjesi

8. LITERATURA

Opća literatura

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

Posebna literatura

1. R. Clausius, *Über die bewegende Kraft der Wärme und die Gesetze, welche sich daraus für die Wärmelehre selbst ableiten lassen*. *Annalen der Physik* **155** (1850) 500–524.
2. M. C. Antoine, *Tensions des vapeurs; nouvelle relation entre les tensions et les températures*, *Comptes Rendus des Séances de l'Académie des Sciences* **107** (1888) 681–684, 778–780, 836–837.
3. W. Wagner, *New Vapour Pressure Measurements for Argon and Nitrogen and a New Method for Establishing Rational Vapour Pressure Equations*, *Cryogenics* **13** (1973) 470–482.
4. G. M. Wilson, *A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing*, *Journal of the American Chemical Society* **86** (1964) 127–130.
5. R. L. Scott, *Corresponding States Treatment of Nonelectrolyte Solutions*, *Journal of Chemical Physics* **25** (1956) 193–205.
6. H. Renon, J. M. Prausnitz, *Local Composition in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures*, *American Institute of Chemical Engineers Journal* **14** (1968) 135–144.
7. D. S. Abrams, J. M. Prausnitz, *Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: a New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems*, *American Institute of Chemical Engineers Journal* **21** (1975) 116–128.
8. H. C. Van Ness, *Thermodynamics in the Treatment of Vapor/Liquid Equilibrium (VLE) Data*, *Pure and Applied Chemistry* **67** (1995) 859–872.
9. K. V. Kurmanadharao, V. V. G. Krishnamurty, C. Venkatarao, *Vapour – liquid equilibria: system acetone (1) – benzene (2) – cyclohexane (3)*, *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, **76** (1957) 769–778.
10. A. N. Marinichev, M. P. Susarev, *A Study of Liquid-Vapor Equilibrium in the Acetone-Methonal and Acetone-Cyclohexane Systems at Temperatures of 35,45 and 55° and a Pressure of 760 mm Hg*. *J.Appl.Chem.USSR*, **38** (1965) 371–375
11. B. E. Poling, J. M. Prausnitz, J. P. O'Connell: *The Properties of Gases & Liquids*, McGraw – Hill, 2000.

12. A. Crespo Colin, A. Compostizo, M. Diaz Pena, *Excess Gibbs energy and excess volume of (cyclohexane + 2.propanone) and of (cyclohexane + 2-butanone)*, J. Chem. Thermodynamics, **16** (1984) 497-502.
13. M. Goral, P. Oracz, S. Warycha, *Vapour – liquid equilibria. VI. The ternary system acetone – hexane – cyclohexane at 313.15 K*, Fluid Phase Equilibria, **81** (1992) 261-272.
14. P. Oracz, M. Goral, G. Wilczek-Vera, S. Warycha, *Vapour – liquid equilibria. X. The ternary system cyclohexane – methanol – acetone at 293.15 and 303.15 K*, Fluid Phase Equilibria, **126** (1996) 71-92.
15. P. S. Puri, J. Polak, J. A. Ruether, *Vapor – Liquid Equilibria of Acetone – Cyclohexane and Acetone – Isopropanol Systems at 25 °C*, Journal of Chemical and Engineering Data, **19** (1974) 87-89.
16. A. Tasić, B. Djordjević, D. Grozdanic, N. Afgan, D. Malić, *Vapour – liquid equilibria of the systems acetone – benzene, benzene – cyclohexane and acetone – cyclohexane at 25 °C*, Chemical Engineering Science, **33** (1978) 189-197.
17. B. Löwen, S. Schulz, *Excess molar enthalpies of acetone + water, cyclohexane, methanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol and 1-pentanol at 283.15, 298.15, 323.15, 343.15 and 363.15 K*, Thermochemica Acta, **262** (1995) 69-82.
18. A. N. Campbell, S. C. Anand, *Phase Equilibria in the Systems Acetone – Methanol, Acetone – Cyclohexane, Methanol – Cyclohexane, and Acetone – Methanol – Cyclohexane*, Canadian Journal of Chemistry, **50** (1972) 479-489.
19. Y. P. Handa, D. V. Fenby, *Calorimetric study of the deuterium isotope effect in liquid mixtures*, Journal de Chimie Physique, **72** (1975) 1235-1240.
20. I. Nagata, K. Tamura, S. Ozaki, K. Myohen, *Ternary excess molar enthalpies of chloroform + acetone + cyclohexane mixtures at 298.15 K*, Thermochemica Acta, **209** (1992) 31-41.
21. J. Gmehling, M. Kleiber, B. Kolbe, J. Rarey, *Chemical Thermodynamics for Process Simulation*, Wiley-VCH, Weinheim, 2019.

9. ŽIVOTOPIS

Melani Draganjac [REDACTED] Pohađala je Područnu školu Jarče polje, odnosno Osnovnu školu Netretić te zatim Gimnaziju Karlovac, gdje je upisala i završila smjer opće gimnazije. Na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije godine 2018. upisala je studij Kemijskog inženjerstva.