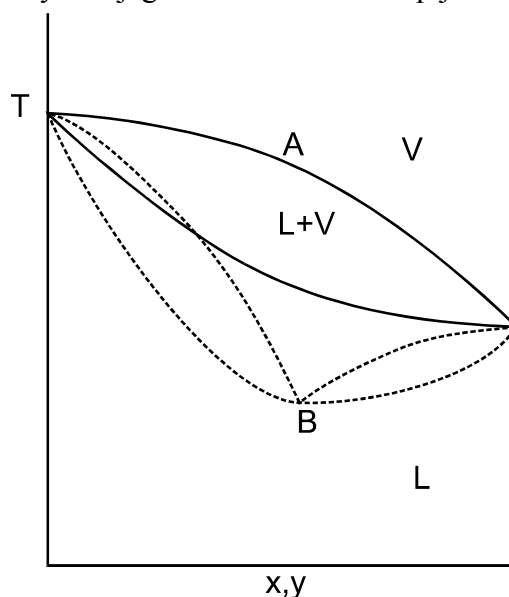


Ravnoteža kapljevina - para

Ravnoteža kapljevina - para je FAZNA ravnoteža. Pod pretpostavkom da u sustavu nema kemijskih ili elektrokemijskih procesa, nakon uspostavljanja stanja fazne ravnoteže mora biti zadovoljen 0 zakon termodinamike (termička ravnoteža), I zakon termodinamike (bilanca tvari i energije, kako po komponentama, tako i po fazama), te II zakon termodinamike (minimum Gibbsove energije, jednakost kemijskih potencijala svake od komponenata u svim fazama).

Ravnoteža kapljevina - para u industrijskoj se praksi susreće najčešće pri različitim procesima razdvajanja smjesa u komponente, tj. pri jednokratnom ili višekratnom isparavanju, ili pak pri jednokratnoj ili višekratnoj kondenzaciji. Zapravo, postupci isparavanja i kondenzacije ne mogu se odvojiti jedan od drugoga, jer se u promatranim sustavima ne uspostavlja statička, već (termo)dinamička ravnoteža, tj. neprestano isparavanje i kondenzacija. Npr., višestruko simultano isparavanje i kondenzacija načelo je poznatog industrijskog procesa kontinuirane frakcijske destilacije pri preradi nafte.

Na slici je prikazan x-y-T dijagram za ravnotežu kapljevina-para.



Da bi se dvokomponentna smjesa kapljevina mogla destilacijom razdvojiti u čiste komponente (odnosno da bi se dvokomponentna smjesa plinova mogla kondenzacijom razdvojiti u čiste komponente), potrebno je da x,y,T-dijagram ima pravilni oblik, označen slovom A. U protivnom (B, azeotropni sustav), tek se jedna od komponenata dobiva u čistom obliku, a drugi produkt je azeotropna smjesa, koja se dalje razdvaja posebnim postupcima.

Pri proračunu fazne ravnoteže kapljevina - para u inženjerskoj se praksi susreće nekoliko osnovnih problema, koji se rješavaju na različite načine. Međutim, svim tim

problemima zajedničko je da rješenje mora zadovoljavati osnovne uvjete ravnoteže, već spomenute početkom ovoga teksta:

- temperatura sustava u ravnoteži je stalna, tj. temperatura pare (V) i kapljevine (L) u ravnoteži je jednaka:

$$T = \text{konst.} \quad T^V = T^L = T$$

- tlak sustava u ravnoteži je stalan, tj. tlak pare i kapljevine u ravnoteži je jednak:

$$\pi = \text{konst.} \quad \pi^V = \pi^L = \pi$$

- kemijski potencijali (odnosno fugacitivnosti) svih komponenata su jednaki i u pari i u kapljevini:

$$\mu_i^V = \mu_i^L$$

$$f_i^V = f_i^L$$

- mora biti zadovoljena bilanca tvari, kako u sustavu kao cjelini (z), tako i u pojedinim fazama, pari (y), odnosno kapljevini (x):

$$\sum z_i = 1$$

$$\sum y_i = 1$$

$$\sum x_i = 1$$

Postoji nekoliko pristupa rješavanju problema fazne ravnoteže kapljevina - para. Često primjenjivani pristup polazi od jednakosti kemijskih potencijala u parnoj i kapljevitoj fazi:

$$\mu_i^V = \mu_i^L$$

Uvrste li se osnovni termodinamički izrazi za kemijski potencijal dobiva se:

$$(\mu_i^\circ)^V + RT \ln(\gamma_i^V y_i) = (\mu_i^\circ)^L + RT \ln(\gamma_i^L x_i)$$

Gdje su $(\mu_i^\circ)^V$ i $(\mu_i^\circ)^L$ standardni kemijski potencijali, a γ_i^V i γ_i^L koeficijenti aktivnosti komponente i u pari, odnosno kapljevini. Prethodni izraz može se preurediti u oblik:

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

Prikazana jednadžba može poslužiti kao osnova za uvođenje koeficijenta raspodjele komponente i, K_i , između parne i kapljevite faze:

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

koji za istraživani sustav pri stalnoj temperaturi i stalnom tlaku može, ali i ne mora ovisiti o sastavu.

Da bi se odredio K_i potrebno je riješiti dva problema:

1. odrediti koeficijente aktivnosti u parnoj, odnosno kapljevitoj fazi
2. odrediti razliku standardnih kemijskih potencijala u parnoj, odnosno kapljevitoj fazi

STANDARDNA STANJA definirana su u ovom slučaju kao stanja čiste kapljevine, odnosno pare. Stoga se razlika standardnih kemijskih potencijala može odrediti razmatrajući imaginarni trostupanjski termodinamički proces prevođenja kapljevine u paru pri tlaku π i temperaturi T . Proces se sastoji od:

1. prevođenja kapljevine s vanjskog tlaka π na ravnotežni tlak pare p_i^* pri stalnoj temperaturi
2. reverzibilnog isparavanja zasićene kapljevine u zasićenu paru pri tlaku p_i^* i temperaturi T
3. promjene tlaka plina od p_i^* na π pri stalnoj temperaturi.

Promjena kemijskog potencijala pri svakom od imaginarnih koraka dobiva se jednadžbom:

$$d\mu_i = -s_i dT + v_i dp$$

gdje su s i v molarna entropija, odnosno molarni volumen. Za prvi (izotermni, $dT=0$) korak promjena kemijskog potencijala je:

$$\Delta\mu_i = \int_{\pi}^{p_i^*} v_i^L dp$$

što za nekompresibilnu kapljevину ($v_i^L = \text{konst.}$) postaje:

$$\Delta\mu_i = -v_i^L (\pi - p_i^*)$$

Drugi imaginarni korak je ravnotežni proces isparavanja čiste tvari, a poznato je da su kemijski potencijali faza u međusobnoj ravnoteži jednaki. Proces se odvija pri stalnoj temperaturi i tlaku ($dT=0$, $dp=0$), pa je zbog svega rečenog promjena kemijskog potencijala jednaka 0:

$$\Delta\mu_i = 0$$

Za treći korak ($dT=0$) vrijedi:

$$\Delta\mu_i = \int_{p_i^*}^{\pi} v_i^V dp$$

Molarni volumen pare može se izraziti preko kompresibilnosti, Z_i :

$$v_i^V = \frac{Z_i RT}{p}$$

Slijedi uvrštavanje prethodnog izraza i preoblikovanje dobivene jednadžbe:

$$\begin{aligned}
\Delta\mu_i &= \int_{p_i^*}^{\pi} \frac{Z_i RT}{p} dp = \\
&= \int_{p_i^*}^{\pi} \left[1 - (1 - Z_i)\right] \frac{RT}{p} dp = \\
&= RT \ln \frac{\pi}{p_i^*} - \int_{p_i^*}^{\pi} (1 - Z_i) \frac{RT}{p} dp = \\
&= RT \ln \frac{\pi}{p_i^*} - \int_{p_i^*}^{\pi} \left(\frac{RT}{p} - v_i^V\right) dp
\end{aligned}$$

Ukupna promjena (standardnog) kemijskog potencijala jednaka je sumi svih doprinosa imaginarnog trostupanjskog procesa:

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

Preoblikovanjem se dolazi do izraza:

$$\exp\left[\frac{(\mu_i^\circ)^L - (\mu_i^\circ)^V}{RT}\right] = \frac{p_i^*}{\pi} \exp\left[\frac{v_i^L(\pi - p_i^*)}{RT}\right] \exp\left[\frac{1}{RT} \int_{p_i^*}^{\pi} \left(\frac{RT}{p} - v_i^G\right) dp\right]$$

Uvrštavanjem u odgovarajući izraz riješen je problem razlike standardnih kemijskih potencijala u parnoj i kapljevitoj fazi, i dobiva se opća jednadžba ravnoteže para - kapljevina:

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

Iz osnovne jednadžbe moguće je izvesti posebne slučajeve, uvođenjem određenih pretpostavki i pojednostavljenja. Tako se, npr., često pretpostavlja da se parna faza vlada kao idealni plin. Tada je koeficijent aktivnosti $\gamma_i^V=1$, a $RT/p=v_i^V$, pa drugi eksponencijalni član na desnoj strani prethodne jednadžbe (doprinosa promjeni standardnog kemijskog potencijala koji potječe od odstupanja pare od idealnog plina) postaje jednak ničiti. Prethodna jednadžba prelazi u jednostavniji oblik:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \gamma_i^L \frac{p_i^*}{\pi} \exp\left[\frac{v_i^L(\pi - p_i^*)}{RT}\right]$$

Eksponencijalni izraz u gornjoj jednadžbi naziva se Poyntingov faktor i karakterizira odstupanje tlaka sustava od ravnotežnog tlaka pare. Kada je to odstupanje malo ($PF \rightarrow 1$), jednadžba za K_i dalje se pojednostavljuje u oblik:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \gamma_i^L \frac{p_i^*}{\pi}$$

Prikazana jednačica uključuje u sebi brojne, već spomenute aproksimacije i stoga je potrebno biti oprezan pri njoj primjeni. Ipak, te aproksimacije su u mnogim slučajevima prihvatljive, pa se prethodni izraz razmjerno često primjenjuje, posebice pri određivanju koeficijenta aktivnosti kapljevine na temelju eksperimentalnih podataka o ravnoteži kapljevine - para.

Gornju jednačicu moguće je još pojednostaviti pretpostavkom da se i kapljevitina faza ponaša idealno, tj. da je $\gamma_i^L=1$. U tom slučaju dobiva se:

$$y_i \pi = x_i p_i^*$$

odnosno:

$$p_i = x_i p_i^*$$

što je matematička formulacija Raoultova zakona, koji kaže da je parcijalni tlak pare neke komponente iznad kapljevitine smjese razmjernan molarnom udjelu te komponente u kapljevitom smjesi.

Opća jednačica ravnoteže kapljevine para može se izraziti i preko koncepta fugacitivnosti (korigiranog tlaka), umjesto preko realnih tlakova. Jedna od definicija fugacitivnosti glasi:

$$f = p \exp \left[\frac{1}{RT} \int_0^p \left(v - \frac{RT}{p} \right) dp \right]$$

gdje je podeksponencijalni izraz korekcija zbog odstupanja realnog (molarni volumen, v) od idealnog plina (molarni volumen $v_i=RT/p$). Primjenom definicije na tlak sustava, π , odnosno na ravnotežni tlak pare, p_i^* dobivaju se izrazi:

$$f_i^\pi = \pi \exp \left[\frac{1}{RT} \int_0^\pi \left(v_i^v - \frac{RT}{p} \right) dp \right]$$

$$f_i^* = p_i^* \exp \left[\frac{1}{RT} \int_0^{p_i^*} \left(v_i^v - \frac{RT}{p} \right) dp \right]$$

Omjer tih jednačica daje:

$$\frac{f_i^*}{f_i^\pi} = \frac{p_i^*}{\pi} \exp \left\{ \frac{1}{RT} \left[\int_0^{p_i^*} \left(v_i^v - \frac{RT}{p} \right) dp - \int_0^\pi \left(v_i^v - \frac{RT}{p} \right) dp \right] \right\}$$

odnosno:

$$\frac{f_i^*}{f_i^\pi} = \frac{p_i^*}{\pi} \exp \left[\frac{1}{RT} \int_{p_i^*}^\pi \left(\frac{RT}{p} - v_i^v \right) dp \right]$$

Uvrštenjem u izraz za koeficijent raspodjele, K_i (opću jednačicu ravnoteže kapljevine - para) dobiva se:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i^L f_i^*}{\gamma_i^V f_i^\pi} \exp \left[\frac{v_i^L (\pi - p_i^*)}{RT} \right]$$

Uz vrijednost Poyntingova faktora blisku jednici, tj. uz malo odstupanje tlaka sustava od ravnotežnog tlaka pare, prethodni izraz se pojednostavljuje na:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \gamma_i^L \frac{f_i^*}{f_i^\pi}$$

Izvedeni izraz vrijedi kad se parna faza ponaša kao realni plin, i ima svoju analogiju u izrazu (*) koji je izveden za slučajeve kad se parna faza ponaša kao idealni plin.

Prethodna jednadžba uključuje koeficijente aktivnosti u kapljevinu i ravnotežne tlakove para, dakle veličine koje je potrebno mjeriti ili određivati iz eksperimentalnih podataka. Umjesto da se ti podaci određuju neposredno eksperimentom, moguće je koristiti prikladno tabelirane literaturne vrijednosti. Tako se pokazalo da ravnotežni tlak pare brojnih kapljevin često slijedi poznatu, empirijsku Antoineovu jednadžbu, pa se u brojnim priručnicima mogu pronaći tabelirane vrijednosti Antoineovih konstanti, ANT1-3:

$$\log p_i^* = \text{ANT1}_i - \frac{\text{ANT2}_i}{T + \text{ANT3}_i}$$

Pri primjeni Antoineove jednadžbe treba voditi računa o načinu prikaza logaritma (dekadski ili prirodni), te o jedinicama tlaka, odnosno temperature (°C ili K).

Koeficijente aktivnosti kapljevinu je moguće izračunati na temelju tabeliranih podataka, konstanti različitih modela kojima se opisuju fenomeni u smjesama dviju ili više kapljevin (Wilson, Van Laar, Margules, NRTL, UNIFAC, UNIQUAC, ASOG). Različiti modeli uključuju različite omjere empirijskih i teorijskih spoznaja. Ovdje će se spomenuti osnovni izrazi za izračunavanje γ_i na temelju Wilsonovog modela (tabelirani parametri su Λ_{ij}):

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + \beta x_2$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(\Lambda_{21}x_1 + x_2) - \beta x_1$$

$$\beta = \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2}$$

i Van Laarovog modela (tabelirani parametri su Λ_{ij}):

$$\ln \gamma_1 = A_{12} \left(\frac{A_{21}x_2}{A_{12}x_1 + A_{21}x_2} \right)^2$$

$$\ln \gamma_2 = A_{21} \left(\frac{A_{12}x_1}{A_{12}x_1 + A_{21}x_2} \right)^2$$

$$A_{12} = \ln \gamma_1^\infty \quad A_{21} = \ln \gamma_2^\infty$$

Ako se parna faza ne aproksimira idealnim plinom, tada se koeficijenti aktivnosti u parnoj fazi izračunavaju na temelju prikladnih modela za opis plinovitog stanja tvari, tj. jednadžbi stanja poput Redlich-Kwong-Soaveove, Peng-Robinsonove, Benedict-Webb-Rubinove i drugih.

U literaturi su dokumentirani slučajevi kad se koeficijent raspodjele, K_i može smatrati praktički neovisnim o sastavu. Tada se K_i promatra kao funkcija tlaka i temperature. Pronađeni su različiti oblici empirijskih funkcijskih ovisnosti $K_i=f(T)$ uz $p=\text{konst.}$, odnosno $K_i=f(p)$ uz $T=\text{konst.}$, poput prikazanih:

$$\ln K_i = A_i - \frac{B_i}{T + C_i}$$

$$\ln K_i = A_i - \frac{B_i}{T + 18 - 0,19T_b}$$

$$K_i = a_i p^{b_i}$$

Koeficijenti se takvih ovisnosti (A_i , B_i , C_i , a_i , b_i , T_b -vrelište pri 101325 Pa) mogu pronaći u odgovarajućim bazama termodinamičkih podataka. Proračuni često zahtijevaju postavljanje prvih i drugih derivacija gornjih empirijskih izraza, koje imaju oblik:

$$\frac{\partial K_i}{\partial T} = \frac{B_i K_i}{(T + C_i)^2}$$

$$\frac{\partial^2 K_i}{\partial T^2} = \frac{B_i [B_i - 2(T + C_i)] K_i}{(T + C_i)^4}$$

$$\frac{\partial K_i}{\partial p} = \frac{b_i K_i}{p}$$

$$\frac{\partial^2 K_i}{\partial p^2} = \frac{b_i (b_i - 1) K_i}{p^2}$$

Pri postavljanju algoritama za proračune fazne ravnoteže kapljevine - para često se javlja potreba za iterativnim izračunavanjem rješenja neke nelinearne jednadžbe ($f(x)=0$). Među češće primjenjivanim numeričkim metodama ističe se Newton-Raphsonova metoda:

$$x^{(n+1)} = x^{(n)} - \frac{f(x^{(n)})}{f'(x^{(n)})}$$

No, kod opsežnijih proračuna, npr. destilacijskih kolona, Newton-Raphsonova metoda presporo konvergira k rješenju, pa se primjenjuju djelotvornije iterativne metode, poput Richmondove:

$$x^{(n+1)} = x^{(n)} - \frac{2}{\frac{2f'(x^{(n)})}{f(x^{(n)})} - \frac{f''(x^{(n)})}{f'(x^{(n)})}}$$

koju su na proračune vrelišta prvi primjenili Jelinek i Hlavaček.

Često se javlja i potreba za rješavanjem sustava nelinearnih jednažbi, npr. dviju nelinearnih jednažbi s dvije nepoznanice, $[f(x,y)=0, g(x,y)=0]$. I tada se može konstruirati Newton-Raphsonova metoda prema slijedećoj shemi:

$$x^{(n+1)} = x^{(n)} + h$$

$$y^{(n+1)} = y^{(n)} + j$$

gdje se h i j određuju rješavanjem sustava dviju linearnih jednažbi s dvije nepoznanice:

$$h \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)^{(n)} + j \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)^{(n)} = -f(x^{(n)}, y^{(n)})$$

$$h \left(\frac{\partial g}{\partial x} \right)^{(n)} + j \left(\frac{\partial g}{\partial y} \right)^{(n)} = -g(x^{(n)}, y^{(n)})$$

Osnovni problemi fazne ravnoteže kapljevina - para i načini njihova rješavanja

Osnovni problemi fazne ravnoteže kapljevina - para mogu se podijeliti u tri skupine:

A. PRORAČUN VRELIŠTA (BUBBLE POINT)

Točka vrelišta može biti definirana pri stalnom tlaku ili stalnoj temperaturi. Uz stalnu temperaturu, točka vrelišta definirana je maksimalnim tlakom pri kojem kapljevina još uvijek vrije. Tada se pri proračunu vrelišta iz poznate temperature (T) i sastava kapljevine (x_i) izračunava (maksimalni) tlak sustava (p) i odgovarajući sastav parne faze (y_i) koji je u ravnoteži s kapljevinom.

$$1. T, x_i \rightarrow p, y_i$$

S druge strane, ako je sustav pri stalnom tlaku, tada se točka vrelišta definira minimalnom temperaturom pri kojoj počinje vrenje kapljevine. U tom je slučaju poznat tlak sustava i sastav kapljevite faze (x_i), a izračunava se (minimalna) temperatura vrelišta (T) i odgovarajući sastav parne faze (y_i).

$$2. p, x_i \rightarrow T, y_i$$

B. PRORAČUN KAPLJIŠTA (DEW POINT)

I točka kapljišta može biti definirana pri stalnoj temperaturi i stalnom tlaku. Uz stalnu temperaturu, kapljište se definira kao minimalni tlak sustava pri kojem počinje kondenzacija pare. Tada se pri proračunu kapljišta iz poznate temperature (T) i sastava parne faze (y_i) izračunava taj (minimalni) tlak sustava (p) i odgovarajući sastav kapljevite faze (x_i).

$$3. T, y_i \rightarrow p, x_i$$

Ako je, pak, sustav pri stalnom tlaku, tada se kapljište definira kao maksimalna temperatura pri kojoj je još moguća kondenzacija pare. U tom se slučaju iz poznatog tlaka (p) i sastava parne faze (y_i) izračunava (maksimalna) temperatura kapljišta (T) i odgovarajući sastav kapljevite faze (x_i).

$$4. p, y_i \rightarrow T, x_i$$

C. JEDNOKRATNO ISPARAVANJE ILI FLASH-DESTILACIJA

Pri proračunu jednokratnog isparavanja se iz poznatog sastava ulazne (F) smjese (z_i), tlaka (p) i temperature (T) izračunava izlazni sastav parne (V) faze (y_i), kapljevite (L) faze (x_i), kao i ukupni udio parne faze ($\Psi = V/F$) u izlaznoj struji fluida. Proračun se može provoditi razmatrajući izotermno - izobarne uvjete ($T = \text{konst.}$, $p = \text{konst.}$), adijabatske uvjete ($H = \text{konst.}$, $p = \text{konst.}$) i izentropne uvjete ($S = \text{konst.}$, $T = \text{konst.}$).

5. $T^F, p^F, z_i \rightarrow x_i, y_i, \Psi$ ($T=\text{konst.}, p=\text{konst.}$)

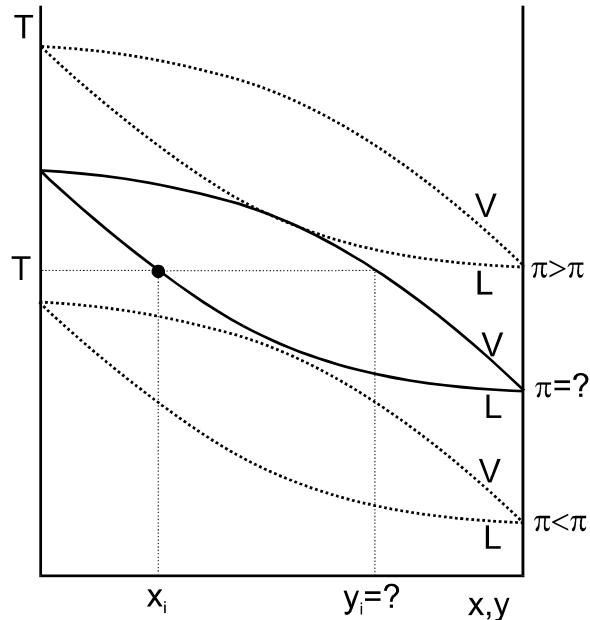
6. $T^F, p^F, z_i \rightarrow x_i, y_i, \Psi, T^L=T^V$ ($H=\text{konst.}, p=\text{konst.}$)

7. $T^F, p^F, z_i \rightarrow x_i, y_i, \Psi, p^L=p^V$ ($S=\text{konst.}, T=\text{konst.}$)

U svim slučajevima proračuna barata se varijablama sastava parne i kapljevite faze, temperature i tlaka, koje su sadržane u osnovnim jednažbama.

A.1. Proračun vrelišta uz poznatu temperaturu: $T, x_i \rightarrow \pi, y_i$

Problem proračuna vrelišta uz poznatu temperaturu ilustriran je na T, x, y -dijagramu (slika 3):



Pritom je važno napomenuti da se definiranjem temperature i sastava kapljevite faze jednoznačno definiraju i tlak, te sastav parne faze, tj. da postoji samo jedno rješenje problema.

Kod razmatranja problema razlikuju se 2 slučaja:

a) koeficijent raspodjele K_i ne ovisi o sastavu i računa se prema empirijskim podacima

Rješenje problema obuhvaća slijedeće korake:

1. Ulazni podaci su vektor sastava kapljevine $x = \{x_1, x_2, \dots, x_{nk}\}$, temperatura T , konstante modela, tj. vektori $a = \{a_1, a_2, \dots, a_{nk}\}$, $b = \{b_1, b_2, \dots, b_{nk}\}$ ovisnosti $K_i = f(p)$ te vektori $ANT1 = \{ANT1_1, ANT1_2, \dots, ANT1_{nk}\}$, $ANT2 = \{ANT2_1, ANT2_2, \dots, ANT2_{nk}\}$, $ANT3 = \{ANT3_1, ANT3_2, \dots, ANT3_{nk}\}$ Antoineovog modela.
2. Primjenom, npr., Antoineovog modela:

$$\log p_i^* = ANT1_i - \frac{ANT2_i}{T + ANT3_i}$$

izračuna se vektor ravnotežnih tlakova para $p^* = \{p_1^*, p_2^*, \dots, p_{nk}^*\}$

3. Primjenom izraza:

$$\pi^{(0)} = \sum_{i=1}^{nk} x_i p_i^*$$

izračuna se inicijacijska vrijednost tlaka za proračun.

4. Primjenom Newton-Raphsonovog ili Richmondovog postupka izračuna se nul-točka funkcije

$$f(\pi) = -1 + \sum_{i=1}^{nk} K_i x_i = 0$$

koja zapravo predstavlja materijalnu bilancu parne faze. K u funkciji zapravo predstavlja vektor $K = \{K_1, K_2, \dots, K_{nk}\}$, koji se izračunava izrazom:

$$K_i = a_i \pi^{b_i}$$

Konačni oblik iteracijske formule za Newton-Raphsonov postupak glasi:

$$\pi^{(n)} = \pi^{(n-1)} - \frac{-1 + \sum_{i=1}^{nk} a_i (\pi^{(n-1)})^{b_i} x_i}{\sum_{i=1}^{nk} a_i b_i (\pi^{(n-1)})^{b_i-1} x_i}$$

a za Richmondov postupak:

$$\pi^{(n)} = \pi^{(n-1)} - \frac{2}{\frac{2 \sum_{i=1}^{nk} a_i b_i (\pi^{(n-1)})^{b_i-1} x_i}{-1 + \sum_{i=1}^{nk} a_i (\pi^{(n-1)})^{b_i} x_i} - \frac{\sum_{i=1}^{nk} a_i b_i (b_i - 1) (\pi^{(n-1)})^{b_i-2} x_i}{\sum_{i=1}^{nk} a_i b_i (\pi^{(n-1)})^{b_i-1} x_i}}$$

5. Ako je zadovoljen uvjet za kraj proračuna, tj. ako je:

$$\left| \frac{\pi^{(n)} - \pi^{(n-1)}}{\pi^{(n)}} \right| < 0,00000$$

tada su rješenja problema:

$$\pi = \pi^{(n)}$$

$$y_i = K_i x_i = a_i (\pi^{(n)})^{b_i} x_i$$

Ako pak uvjet za kraj proračuna nije zadovoljen tada se ponavlja prethodni korak uz:

$$\pi^{(n-1)} = \pi^{(n)}$$

b) koeficijent raspodjele K_i ovisi o sastavu i računa se prema osnovnoj jednadžbi za ravnotežu kapljevina - para

Rješenje problema obuhvaća slijedeće korake:

1. Ulazni podaci su vektor sastava kapljevine $x = \{x_1, x_2, \dots, x_{nk}\}$, temperatura T, vektori gustoće i molarnih masa fluida $\rho = \{\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_{nk}\}$, odnosno $M = \{M_1, M_2, \dots, M_{nk}\}$, vektori modela za proračun p_i^* , npr. $ANT1 = \{ANT1_1, ANT1_2, \dots, ANT1_{nk}\}$, $ANT2 = \{ANT2_1, ANT2_2, \dots, ANT2_{nk}\}$, $ANT3 = \{ANT3_1, ANT3_2, \dots, ANT3_{nk}\}$ Antoineovog modela, te matrice modela za proračun koeficijenata aktivnosti u kapljevitoj fazi, npr. matrica $\Lambda = [\Lambda_{ij}]$ za $1 < i < nk$, odnosno $1 < j < nk$, Wilsonovog modela.

2. Primjenom npr. Antoineovog modela:

$$\log p_i^* = \text{ANT}1_i - \frac{\text{ANT}2_i}{T + \text{ANT}3_i}$$

izračuna se vektor ravnotežnih tlakova para $p^* = \{p_1^*, p_2^*, \dots, p_{nk}^*\}$.

Primjenom npr. Wilsonovog modela izračuna se vektor koeficijenata aktivnosti

$\gamma^L = \{\gamma_1^L, \gamma_2^L, \dots, \gamma_{nk}^L\}$ (jednadžbe za dvokomponentni sustav):

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + \beta x_2$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(\Lambda_{21}x_1 + x_2) - \beta x_1$$

$$\beta = \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2}$$

Primjenom izraza:

$$v_i^L = \frac{M_i}{\rho_i}$$

izračuna se vektor molarnih volumena kapljevine $v^L = \{v_1^L, v_2^L, \dots, v_{nk}^L\}$. Pritom se podaci o gustoći kapljevine trebaju, bar približno, odnositi na temperaturu sustava. Ako tih podataka nema, onda se uzmu podaci najbliži temperaturi sustava i pretpostavi se konstantnost v^L .

3. Primjenom izraza:

$$\pi^{(0)} = \sum_{i=1}^{nk} x_i p_i^*$$

izračuna se inicijacijska vrijednost tlaka za proračun.

4. Na temelju općeg izraza za faznu ravnotežu kapljevine - para, pri kojem se pretpostavlja da se samo parna faza vlada kao idealna (Poyntingov faktor se uzima u obzir):

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \gamma_i^L \frac{p_i^*}{\pi} \exp\left[\frac{v_i^L(\pi - p_i^*)}{RT}\right]$$

konstruira se jednostavni iteracijski postupak. Gornja jednadžba prikazuje se kao:

$$\pi y_i = \gamma_i^L p_i^* x_i \exp\left[\frac{v_i^L(\pi - p_i^*)}{RT}\right]$$

Sumiranjem po svim komponentama izravno se dobije iterativna shema:

$$\pi^{(n)} = \sum_{i=1}^{nk} \gamma_i^L p_i^* x_i \exp\left[\frac{v_i^L(\pi^{(n-1)} - p_i^*)}{RT}\right]$$

rješenjem koje se zadovoljava materijalna bilanca parne faze:

$$\sum_{i=1}^{nk} y_i = 1$$

5. Ako je zadovoljen uvjet za kraj proračuna, tj. ako je:

$$\left| \frac{\pi^{(n)} - \pi^{(n-1)}}{\pi^{(n)}} \right| < 0,00000$$

tada su rješenja problema:

$$\pi = \pi^{(n)}$$

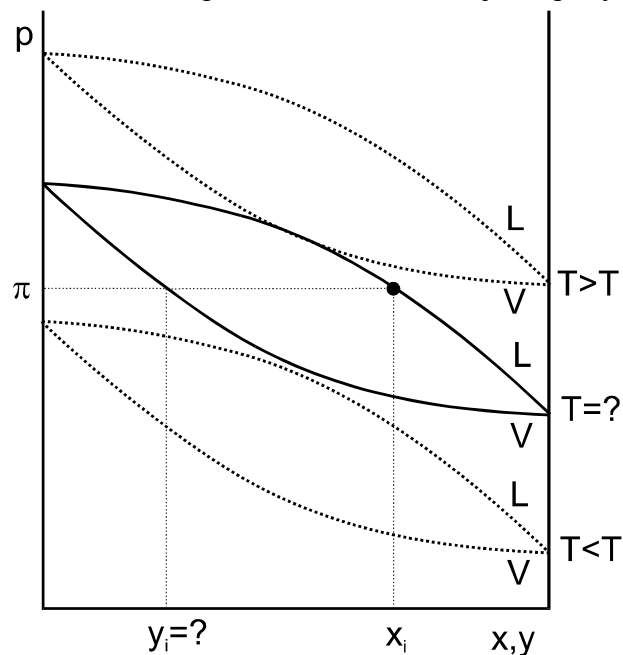
$$y_i = \gamma_i^L \frac{p_i^*}{\pi^{(n)}} x_i \exp \left[\frac{v_i^L (\pi^{(n)} - p_i^*)}{RT} \right]$$

Ako pak uvjet za kraj proračuna nije zadovoljen tada se ponavlja prethodni korak uz:

$$\pi^{(n-1)} = \pi^{(n)}$$

A.2. Proračun vrelišta uz poznati tlak: π , $x_i \rightarrow T$, y_i

Problem proračuna vrelišta uz poznati tlak ilustriran je na p,x,y-dijagramu (slika 4):



Važno je napomenuti da se definiranjem tlaka i sastava kapljevine faze jednoznačno definira i temperatura, te sastav parne faze, tj. da postoji samo jedno rješenje problema.

Kod razmatranja problema razlikuju se 2 slučaja:

a) koeficijent raspodjele K_i ne ovisi o sastavu i računa se prema empirijskim podacima

Rješenje problema obuhvaća slijedeće korake:

1. Ulazni podaci su vektor sastava kapljevine $x = \{x_1, x_2, \dots, x_{nk}\}$, tlak π , konstante modela, tj. vektori $A = \{A_1, A_2, \dots, A_{nk}\}$, $B = \{B_1, B_2, \dots, B_{nk}\}$ i $C = \{C_1, C_2, \dots, C_{nk}\}$ ovisnosti $K_i = f(T)$.
2. Pretpostavi se početna temperatura (npr. $T = 300\text{K}$)
3. Primjenom Newton-Raphsonovog ili Richmondovog postupka izračuna se nul-točka funkcije

$$f(T) = -1 + \sum_{i=1}^{nk} K_i x_i = 0$$

koja zapravo predstavlja materijalnu bilancu parne faze. K u funkciji zapravo predstavlja vektor $K = \{K_1, K_2, \dots, K_{nk}\}$, koji se izračunava izrazom:

$$\ln K_i = A_i - \frac{B_i}{T + C_i}$$

Konačni oblik iteracijske formule za Newton-Raphsonov postupak glasi:

$$T^{(n)} = T^{(n-1)} - \frac{-1 + \sum_{i=1}^{nk} x_i \exp\left(A_i - \frac{B_i}{T^{(n-1)} + C_i}\right)}{\sum_{i=1}^{nk} \frac{B_i x_i \exp\left(A_i - \frac{B_i}{T^{(n-1)} + C_i}\right)}{(T^{(n-1)} + C_i)^2}}$$

a za Richmondov postupak:

$$T^{(n)} = T^{(n-1)} - \frac{2}{\frac{2 \sum_{i=1}^{nk} \frac{B_i x_i \exp\left(A_i - \frac{B_i}{T^{(n-1)} + C_i}\right)}{(T^{(n-1)} + C_i)^2} - \sum_{i=1}^{nk} \frac{B_i [B_i - 2(T^{(n-1)} + C_i)] x_i \exp\left(A_i - \frac{B_i}{T^{(n-1)} + C_i}\right)}{(T^{(n-1)} + C_i)^4} - 1 + \sum_{i=1}^{nk} x_i \exp\left(A_i - \frac{B_i}{T^{(n-1)} + C_i}\right)}{\sum_{i=1}^{nk} \frac{B_i x_i \exp\left(A_i - \frac{B_i}{T^{(n-1)} + C_i}\right)}{(T^{(n-1)} + C_i)^2}}$$

4. Ako je zadovoljen uvjet za kraj proračuna, tj. ako je:

$$\left| \frac{T^{(n)} - T^{(n-1)}}{T^{(n)}} \right| < 0,00000$$

tada su rješenja problema:

$$T = T^{(n)}$$

$$y_i = K_i x_i = a_i (\pi^{(n)})^{b_i} x_i \quad y_i = K_i x_i = x_i \exp\left(A_i - \frac{B_i}{T^{(n)} + C_i}\right)$$

Ako pak uvjet za kraj proračuna nije zadovoljen tada se ponavlja prethodni korak uz:

$$T^{(n-1)} = T^{(n)}$$

b) koeficijent raspodjele K_i ovisi o sastavu i računa se prema osnovnoj jednadžbi za ravnotežu kapljevine - para

Rješenje problema obuhvaća slijedeće korake:

1. Ulazni podaci su vektor sastava kapljevine $x = \{x_1, x_2, \dots, x_{nk}\}$, tlak π , vektori gustoće i molarnih masa fluida $\rho = \{\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_{nk}\}$, odnosno $M = \{M_1, M_2, \dots, M_{nk}\}$, vektori modela za proračun p_i^* , npr. $ANT1 = \{ANT1_1, ANT1_2, \dots, ANT1_{nk}\}$, $ANT2 = \{ANT2_1, ANT2_2, \dots, ANT2_{nk}\}$, $ANT3 = \{ANT3_1, ANT3_2, \dots, ANT3_{nk}\}$ Antoineovog modela, te matrice modela za proračun koeficijenata aktivnosti u kapljevitofazi, npr. matrica $\Lambda = [\Lambda_{ij}]$ za $1 < i < nk$, odnosno $1 < j < nk$, Wilsonovog modela.

2. Primjenom npr. Wilsonovog modela izračuna se vektor koeficijenata aktivnosti

$$\gamma^L = \{\gamma_1^L, \gamma_2^L, \dots, \gamma_{nk}^L\} \text{ (jednadžbe za dvokomponentni sustav):}$$

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12} x_2) + \beta x_2$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(\Lambda_{21} x_1 + x_2) - \beta x_1$$

$$\beta = \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12} x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21} x_1 + x_2}$$

Primjenom izraza:

$$v_i^L = \frac{M_i}{\rho_i}$$

izračuna se vektor molarnih volumena kapljevine $v^L = \{v_1^L, v_2^L, \dots, v_{nk}^L\}$. Podatak za gustoću kapljevine uzima se pri temperaturi najbližoj očekivanom rješenju problema. Pri proračunu se pretpostavlja neovisnost molarnog volumena kapljevine o temperaturi.

3. Pretpostavi se početna temperatura (npr. $T=300K$)
4. Na temelju općeg izraza za faznu ravnotežu kapljevine - para, pri kojem se pretpostavlja da se samo parna faza vlada kao idealna (Poyntingov faktor se uzima u obzir):

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \gamma_i^L \frac{p_i^*}{\pi} \exp\left[\frac{v_i^L(\pi - p_i^*)}{RT}\right]$$

konstruira se izraz za tlak kao funkciju temperature. Gornja jednadžba prikazuje se kao:

$$\pi y_i = \gamma_i^L p_i^* x_i \exp\left[\frac{v_i^L(\pi - p_i^*)}{RT}\right]$$

Sumiranjem po svim komponentama dobije se izraz:

$$\pi = \sum_{i=1}^{nk} \gamma_i^L p_i^* x_i \exp\left[\frac{v_i^L(\pi - p_i^*)}{RT}\right]$$

rješenjem kojeg se zadovoljava materijalna bilanca parne faze:

$$\sum_{i=1}^{nk} y_i = 1$$

Primjenom npr. Antoineovog modela:

$$\log p_i^* = \text{ANT1}_i - \frac{\text{ANT2}_i}{T + \text{ANT3}_i}$$

iskaže se vektor ravnotežnih tlakova para $p^* = \{p_1^*, p_2^*, \dots, p_{nk}^*\}$ kao funkcija temperature i uvrsti u izraz (*) za tlak. Tlak postaje funkcija temperature, oblika:

$$\pi'(T) = \sum_{i=1}^{nk} x_i \gamma_i^L 10^{\left(\text{ANT1}_i - \frac{\text{ANT2}_i}{T + \text{ANT3}_i}\right)} \exp\left\{\frac{v_i^L \left[\pi - 10^{\left(\text{ANT1}_i - \frac{\text{ANT2}_i}{T + \text{ANT3}_i}\right)}\right]}{RT}\right\}$$

5. Izračuna se $\pi'(T)$ za pretpostavljenu temperaturu

6. Ako je $\pi'(T) < \pi$

Tada se povisi pretpostavljena temperatura za 1 K:

$$T = T + 1K$$

i izračuna nova vrijednost $\pi'(T)$. Postupak se ponavlja sve dok se ne zadovolji uvjet za kraj proračuna, tj.:

$$\pi'(T) > \pi$$

tada se prelazi na točku 8.

7. Ako je

$$\pi'(T) > \pi$$

Tada se snizi pretpostavljena temperatura za 1 K:

$$T = T - 1K$$

i izračuna nova vrijednost $\pi'(T)$. Postupak se ponavlja sve dok se ne zadovolji uvjet za kraj proračuna, tj.:

$$\pi'(T) < \pi$$

tada se prelazi na točku 8.

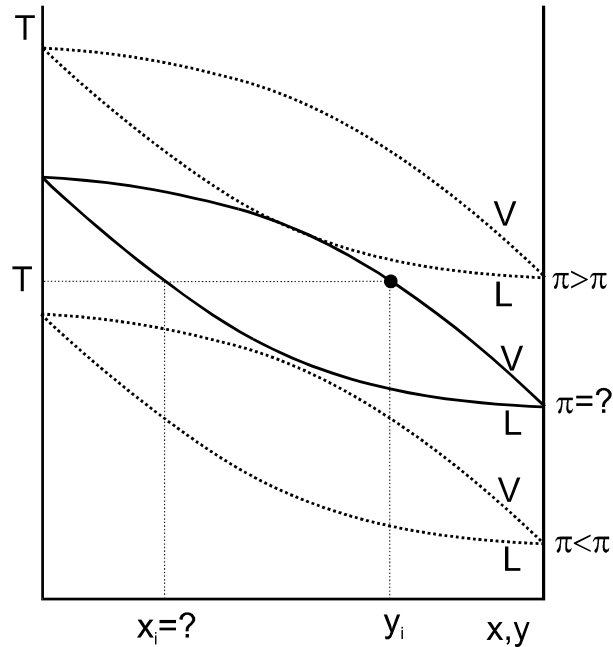
8. Rješenja su posljednja pretpostavljena vrijednost temperature, T, i sastav parne faze:

$$y_i = \frac{x_i \gamma_i^L 10^{\left(\frac{ANT_{1i} - ANT_{2i}}{T + ANT_{3i}}\right)}}{\pi} \exp \left\{ \frac{v_i^L \left[\pi - 10^{\left(\frac{ANT_{1i} - ANT_{2i}}{T + ANT_{3i}}\right)} \right]}{RT} \right\}$$

9. Za povećanje točnosti potrebno je posljednju pretpostavljenu vrijednost temperature uzeti kao početnu aproksimaciju za T i vratiti se na točku 5. uz manji temperaturni korak proračuna (npr. 0,1K):

B.3. Proračun kapljišta uz poznatu temperaturu: $T, y_i \rightarrow \pi, x_i$

Problem proračuna kapljišta uz poznatu temperaturu ilustriran je na T, x, y -dijagramu (slika 5):



Pritom je važno napomenuti da se definiranjem temperature i sastava parne faze jednoznačno definiraju i tlak, te sastav kapljevite faze, tj. da postoji samo jedno rješenje problema.

Kod razmatranja problema razlikuju se 2 slučaja:

a) koeficijent raspodjele K_i ne ovisi o sastavu i računa se prema empirijskim podacima

Rješenje problema obuhvaća slijedeće korake:

1. Ulazni podaci su vektor sastava pare $y = \{y_1, y_2, \dots, y_{nk}\}$, temperatura T , konstante modela, tj. vektori $a = \{a_1, a_2, \dots, a_{nk}\}$, $b = \{b_1, b_2, \dots, b_{nk}\}$ ovisnosti $K_i = f(p)$ te vektori $ANT1 = \{ANT1_1, ANT1_2, \dots, ANT1_{nk}\}$, $ANT2 = \{ANT2_1, ANT2_2, \dots, ANT2_{nk}\}$, $ANT3 = \{ANT3_1, ANT3_2, \dots, ANT3_{nk}\}$ Antoineovog modela.

2. Primjenom, npr., Antoineovog modela:

$$\log p_i^* = ANT1_i - \frac{ANT2_i}{T + ANT3_i}$$

izračuna se vektor ravnotežnih tlakova para $p^* = \{p_1^*, p_2^*, \dots, p_{nk}^*\}$

3. Primjenom izraza:

$$\pi^{(0)} = \sum_{i=1}^{nk} x_i p_i^*$$

izračuna se inicijacijska vrijednost tlaka za proračun.

4. Primjenom Newton-Raphsonovog ili Richmondovog postupka izračuna se nul-točka funkcije

$$f(\pi) = -1 + \sum_{i=1}^{nk} \frac{y_i}{K_i} = 0$$

koja zapravo predstavlja materijalnu bilancu kapljevite faze. K u funkciji zapravo predstavlja vektor $K = \{K_1, K_2, \dots, K_{nk}\}$, koji se izračunava izrazom:

$$K_i = a_i \pi^{b_i}$$

Konačni oblik iteracijske formule za Newton-Raphsonov postupak glasi:

$$\pi^{(n)} = \pi^{(n-1)} + \frac{\left(-1 + \sum_{i=1}^{nk} \frac{y_i}{a_i (\pi^{(n-1)})^{b_i}} \right) \pi}{\sum_{i=1}^{nk} \frac{b_i y_i}{a_i (\pi^{(n-1)})^{b_i}}}$$

a za Richmondov postupak:

$$\pi^{(n)} = \pi^{(n-1)} - \frac{2\pi^{(n-1)}}{\frac{\sum_{i=1}^{nk} \frac{b_i (b_i - 1) y_i}{a_i (\pi^{(n-1)})^{b_i}}}{\sum_{i=1}^{nk} \frac{b_i y_i}{a_i (\pi^{(n-1)})^{b_i}}} - \frac{2 \sum_{i=1}^{nk} \frac{b_i y_i}{a_i (\pi^{(n-1)})^{b_i}}}{-1 + \sum_{i=1}^{nk} \frac{y_i}{a_i (\pi^{(n-1)})^{b_i}}}}$$

5. Ako je zadovoljen uvjet za kraj proračuna, tj. ako je:

$$\left| \frac{\pi^{(n)} - \pi^{(n-1)}}{\pi^{(n)}} \right| < 0,00000$$

tada su rješenja problema:

$$\pi = \pi^{(n)}$$

$$x_i = \frac{y_i}{K_i} = \frac{y_i}{a_i (\pi^{(n)})^{b_i}}$$

Ako pak uvjet za kraj proračuna nije zadovoljen tada se ponavlja prethodni korak uz:

$$\pi^{(n-1)} = \pi^{(n)}$$

b) koeficijent raspodjele K_i ovisi o sastavu i računa se prema osnovnoj jednadžbi za ravnotežu kapljevina - para

Rješenje problema obuhvaća slijedeće korake:

1. Ulazni podaci su vektor sastava pare $y = \{y_1, y_2, \dots, y_{nk}\}$, temperatura T, vektori gustoće i molarnih masa fluida $\rho = \{\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_{nk}\}$, odnosno $M = \{M_1, M_2, \dots, M_{nk}\}$, vektori modela za proračun p_i^* , npr. $ANT1 = \{ANT1_1, ANT1_2, \dots, ANT1_{nk}\}$, $ANT2 = \{ANT2_1, ANT2_2, \dots, ANT2_{nk}\}$, $ANT3 = \{ANT3_1, ANT3_2, \dots, ANT3_{nk}\}$ Antoineovog modela, te

matrice modela za proračun koeficijenata aktivnosti u kapljevitj fazi, npr. matrica $\Lambda=[\Lambda_{ij}]$ za $1 < i < nk$, odnosno $1 < j < nk$, Wilsonovog modela.

2. Primjenom npr. Antoineovog modela:

$$\log p_i^* = \text{ANT}1_i - \frac{\text{ANT}2_i}{T + \text{ANT}3_i}$$

izračuna se vektor ravnotežnih tlakova para $p^*=\{p_1^*, p_2^*, \dots, p_{nk}^*\}$.

Primjenom izraza:

$$v_i^L = \frac{M_i}{\rho_i}$$

izračuna se vektor molarnih volumena kapljevine $v^L=\{v_1^L, v_2^L, \dots, v_{nk}^L\}$. Podaci o gustoći uzimaju se za temperaturu blisku temperaturi sustava.

3. Pretpostavi se inicijalni vektor sastava kapljevine s kojim se ulazi u proračun, $x'=\{x_1', x_2', \dots, x_{nk}'\}$, naravno, uz zadovoljen uvjet:

$$\sum_{i=1}^{nk} x_i' = 1$$

4. Primjenom npr. Wilsonovog modela izračuna se vektor koeficijenata aktivnosti $\gamma^L=\{\gamma_1^L, \gamma_2^L, \dots, \gamma_{nk}^L\}$ na temelju pretpostavljenih sastava kapljevitj faze (jednadžbe za dvokomponentni sustav):

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1' + \Lambda_{12}x_2') + \beta x_2'$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(\Lambda_{21}x_1' + x_2') - \beta x_1'$$

$$\beta = \frac{\Lambda_{12}}{x_1' + \Lambda_{12}x_2'} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1' + x_2'}$$

5. Pomoću izraza:

$$\pi^{(0)} = \sum_{i=1}^{nk} x_i' p_i^*$$

izračuna se inicijalna vrijednost tlaka za proračun.

6. Na temelju općeg izraza za faznu ravnotežu kapljevine - para, pri kojem se pretpostavlja da se samo parna faza vlada kao idealna (Poyntingov faktor se uzima u obzir):

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \gamma_i^L \frac{p_i^*}{\pi} \exp\left[\frac{v_i^L(\pi - p_i^*)}{RT}\right]$$

konstruira se iteracijski postupak. Gornja jednadžba prikazuje se kao:

$$\pi y_i = \gamma_i^L p_i^* x_i \exp\left[\frac{v_i^L(\pi - p_i^*)}{RT}\right]$$

Sumiranjem po svim komponentama izravno se dobije iterativna shema:

$$\pi^{(n)} = \sum_{i=1}^{nk} \gamma_i^L p_i^* x_i' \exp\left[\frac{v_i^L(\pi^{(n-1)} - p_i^*)}{RT}\right]$$

čijim rješenjem se zadovoljava materijalna bilanca parne faze:

$$\sum_{i=1}^{nk} y'_i = 1$$

7. Ako je zadovoljen uvjet za kraj iteracije, tj. ako je:

$$\left| \frac{\pi^{(n)} - \pi^{(n-1)}}{\pi^{(n)}} \right| < 0,00000$$

tada su rješenja iteracije tlak:

$$\pi = \pi^{(n)}$$

i približni sastav parne faze

$$y'_i = \gamma_i^L \frac{p_i^*}{\pi^{(n)}} x'_i \exp \left[\frac{v_i^L (\pi^{(n)} - p_i^*)}{RT} \right]$$

i prelazi se na točku 8.

Ako pak uvjet za kraj proračuna nije zadovoljen tada se ponavlja prethodni korak (iterativni proračun tlaka) uz:

$$\pi^{(n-1)} = \pi^{(n)}$$

8. Ako je zadovoljen još i vektor uvjeta:

$$\left| \frac{y'_i - y_i}{y_i} \right| < 0,01$$

tada su konačna rješenja proračuna posljednja izračunata vrijednost tlaka:

$$\pi = \pi^{(n)}$$

te posljednji pretpostavljeni vektor sastava kapljevite faze:

$$\mathbf{x} = \mathbf{x}'$$

$$\{x_1, x_2, \dots, x_{nk}\} = \{x'_1, x'_2, \dots, x'_{nk}\}$$

Ako vektor uvjeta (*) nije zadovoljen, tada se na temelju jednakosti:

$$\frac{y_i}{x_i} = K_i = \frac{y'_i}{x'_i}$$

izračunava vektor sastava kapljevite faze, primjenom izraza:

$$x_i = \frac{y_i}{K_i} = \frac{y_i}{\gamma_i^L \frac{p_i^*}{\pi} \exp \left[\frac{v_i^L (\pi - p_i^*)}{RT} \right]}$$

Naravno, sumu molarnih udjela treba izjednačiti s jedinicom:

$$x_i = \frac{x_i}{\sum_{i=1}^{nk} x_i}$$

Vektor sastava kapljevite faze služi kao novi vektor pretpostavki za proračun

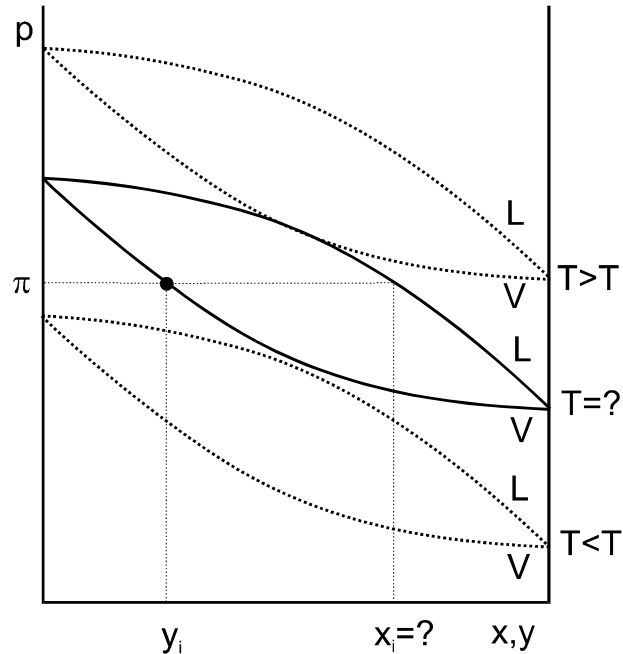
$$\mathbf{x}' = \mathbf{x}$$

$$\{x'_1, x_2, \dots, x'_{nk}\} = \{x_1, x_2, \dots, x_{nk}\}$$

Postupak proračuna tada se vraća na točku 4.

B.4. Proračun kapljišta uz poznati tlak: $\pi, y_i \rightarrow T, x_i$

Problem proračuna kapljišta uz poznati tlak ilustriran je na p,x,y-dijagramu (slika 6):



Treba napomenuti da se definiranjem tlaka i sastava parne faze jednoznačno definira i temperatura, te sastav kapljevite faze, tj. da postoji samo jedno rješenje problema.

Kod razmatranja problema razlikuju se 2 slučaja:

a) koeficijent raspodjele K_i ne ovisi o sastavu i računa se prema empirijskim podacima

Rješenje problema obuhvaća slijedeće korake:

1. Ulazni podaci su vektor sastava pare $y = \{y_1, y_2, \dots, y_{nk}\}$, tlak π , konstante modela, tj. vektori $A = \{A_1, A_2, \dots, A_{nk}\}$, $B = \{B_1, B_2, \dots, B_{nk}\}$, $C = \{C_1, C_2, \dots, C_{nk}\}$ ovisnosti $K_i = f(T)$.
2. Pretpostavi se početna temperatura (npr. $T = 300\text{K}$)
3. Primjenom Newton-Raphsonovog ili Richmondovog postupka izračuna se nul-točka funkcije

$$f(T) = -1 + \sum_{i=1}^{nk} \frac{y_i}{K_i} = 0$$

koja zapravo predstavlja materijalnu bilancu kapljevite faze. K u funkciji zapravo predstavlja vektor $K = \{K_1, K_2, \dots, K_{nk}\}$, koji se izračunava izrazom:

$$\ln K_i = A_i - \frac{B_i}{T + C_i}$$

Konačni oblik iteracijske formule za Newton-Raphsonov postupak glasi:

$$T^{(n)} = T^{(n-1)} + \frac{-1 + \sum_{i=1}^{nk} \frac{y_i}{\exp\left(A_i - \frac{B_i}{T^{(n-1)} + C_i}\right)}}{\sum_{i=1}^{nk} \frac{B_i y_i}{\left(T^{(n-1)} + C_i\right)^2 \exp\left(A_i - \frac{B_i}{T^{(n-1)} + C_i}\right)}}$$

a za Richmondov postupak:

$$T^{(n)} = T^{(n-1)} - \frac{2}{\frac{\sum_{i=1}^{nk} \frac{y_i B_i (B_i + 2T^{(n-1)} + 2C_i)}{\left(T^{(n-1)} + C_i\right)^4 \exp\left(A_i - \frac{B_i}{T^{(n-1)} + C_i}\right)}}{2 \sum_{i=1}^{nk} \frac{y_i B_i}{\left(T^{(n-1)} + C_i\right)^2 \exp\left(A_i - \frac{B_i}{T^{(n-1)} + C_i}\right)}} - \frac{\sum_{i=1}^{nk} \frac{y_i B_i}{\left(T^{(n-1)} + C_i\right)^2 \exp\left(A_i - \frac{B_i}{T^{(n-1)} + C_i}\right)}}{-1 + \sum_{i=1}^{nk} \frac{y_i}{\exp\left(A_i - \frac{B_i}{T^{(n-1)} + C_i}\right)}}$$

4. Ako je zadovoljen uvjet za kraj proračuna, tj. ako je:

$$\left| \frac{T^{(n)} - T^{(n-1)}}{T^{(n)}} \right| < 0,00000$$

tada su rješenja problema:

$$T = T^{(n)}$$

$$x_i = \frac{y_i}{K_i} = \frac{y_i}{\exp\left(A_i - \frac{B_i}{T^{(n)} + C_i}\right)}$$

Ako pak uvjet za kraj proračuna nije zadovoljen tada se ponavlja prethodni korak uz:

$$T^{(n-1)} = T^{(n)}$$

b) koeficijent raspodjele K_i ovisi o sastavu i računa se prema osnovnoj jednadžbi za ravnotežu kapljevine - para

Rješenje problema obuhvaća slijedeće korake:

1. Ulazni podaci su vektor sastava pare $y = \{y_1, y_2, \dots, y_{nk}\}$, tlak π , vektori gustoće i molarnih masa fluida $\rho = \{\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_{nk}\}$, odnosno $M = \{M_1, M_2, \dots, M_{nk}\}$, vektori modela za proračun p_i^* , npr. $ANT1 = \{ANT1_1, ANT1_2, \dots, ANT1_{nk}\}$, $ANT2 = \{ANT2_1, ANT2_2, \dots, ANT2_{nk}\}$, $ANT3 = \{ANT3_1, ANT3_2, \dots, ANT3_{nk}\}$ Antoineovog modela, te matrice modela za proračun koeficijenata aktivnosti u kapljevitofazi, npr. matrica $\Lambda = [\Lambda_{ij}]$ za $1 < i < nk$, odnosno $1 < j < nk$, Wilsonovog modela.

2. Primjenom izraza:

$$v_i^L = \frac{M_i}{\rho_i}$$

izračuna se vektor molarnih volumena kapljevine $v^L = \{v_1^L, v_2^L, \dots, v_{nk}^L\}$. Pritom se

podatak o gustoći uzima za temperaturu blisku pretpostavljenom rješenju, a tijekom proračuna pretpostavlja se neovisnost molarnog volumena o temperaturi.

3. Pretpostavlja se inicijalni vektor sastava kapljevine s kojim se ulazi u proračun, $x' = \{x_1', x_2', \dots, x_{nk}'\}$, naravno, uz zadovoljen uvjet:

$$\sum_{i=1}^{nk} x_i' = 1$$

Pretpostavlja se inicijalna temperatura, T' .

4. Primjenom npr. Antoineovog modela:

$$\log p_i^* = \text{ANT}1_i - \frac{\text{ANT}2_i}{T' + \text{ANT}3_i}$$

izračuna se vektor ravnotežnih tlakova para $p^* = \{p_1^*, p_2^*, \dots, p_{nk}^*\}$ za pretpostavljenu temperaturu

Primjenom npr. Wilsonovog modela izračuna se vektor koeficijenata aktivnosti $\gamma^L = \{\gamma_1^L, \gamma_2^L, \dots, \gamma_{nk}^L\}$ na temelju pretpostavljenih sastava kapljevine faze (jednadžbe za dvokomponentni sustav):

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1' + \Lambda_{12}x_2') + \beta x_2'$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(\Lambda_{21}x_1' + x_2') - \beta x_1'$$

$$\beta = \frac{\Lambda_{12}}{x_1' + \Lambda_{12}x_2'} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1' + x_2'}$$

5. Na temelju općeg izraza za faznu ravnotežu kapljevine - para, pri kojem se pretpostavlja da se samo parna faza vlada kao idealna (Poyntingov faktor se uzima u obzir):

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \gamma_i^L \frac{p_i^*}{\pi} \exp\left[\frac{v_i^L(\pi - p_i^*)}{RT}\right]$$

konstruira se postupak proračuna. Gornja jednadžba prikazuje se kao:

$$\pi y_i = \gamma_i^L p_i^* x_i \exp\left[\frac{v_i^L(\pi - p_i^*)}{RT}\right]$$

Sumiranjem po svim komponentama izravno se dobije izraz za tlak kao funkciju temperature:

$$\pi'(T') = \sum_{i=1}^{nk} \gamma_i^L p_i^* x_i' \exp\left[\frac{v_i^L(\pi - p_i^*)}{RT'}\right]$$

čijim rješenjem se zadovoljava materijalna bilanca parne faze:

$$\sum_{i=1}^{nk} y_i = 1$$

Izlazne vrijednosti proračuna su tlak π' (jednadžba (*)) za pretpostavljeni sastav kapljevine i pretpostavljenu temperaturu, te vektor sastava parne faze prema izrazu:

$$y' = \gamma_i^L \frac{p_i^*}{\pi'} x_i' \exp \left[\frac{v_i^L (\pi - p_i^*)}{RT'} \right]$$

također za pretpostavljeni sastav kapljevine i temperaturu.

6. Ako je zadovoljen vektor uvjeta:

$$\left| \frac{y_i' - y_i}{y_i} \right| < 0,01$$

prelazi se točku 7.

Ako vektor uvjeta (*) nije zadovoljen, tada se na temelju jednakosti:

$$\frac{y_i}{x_i} = K_i = \frac{y_i'}{x_i'}$$

izračunava vektor sastava kapljevine faze, primjenom izraza:

$$x_i = \frac{y_i}{K_i} = \frac{y_i}{\gamma_i^L \frac{p_i^*}{\pi'} \exp \left[\frac{v_i^L (\pi - p_i^*)}{RT} \right]}$$

Naravno, sumu molarnih udjela treba izjednačiti s jedinicom:

$$x_i = \frac{x_i}{\sum_{i=1}^{nk} x_i}$$

Vektor sastava kapljevine faze služi kao novi vektor pretpostavki za proračun

$$x' = x$$

Postupak proračuna tada se vraća na točku 4.

7. Ako je

$$\pi'(T') < \pi$$

Tada se povisi pretpostavljena temperatura za 1 K:

$$T' = T' + 1K$$

i proračun se vraća na točku 4. Postupak se ponavlja sve dok se ne zadovolji uvjet za kraj proračuna, tj.:

$$\pi'(T') > \pi$$

i tada se prelazi na točku 9.

8. Ako je

$$\pi'(T') > \pi$$

Tada se snizi pretpostavljena temperatura za 1 K:

$$T' = T' - 1K$$

i izračuna nova vrijednost $\pi'(T)$. Postupak se ponavlja sve dok se ne zadovolji uvjet za kraj proračuna, tj.:

$$\pi'(T') < \pi$$

i tada se prelazi na točku 9.

9. Rješenje je posljednja pretpostavljena vrijednost temperature T:

$$T = T'$$

i vektor sastava kapljevine koji se dobiva izrazom:

$$x_i = \frac{y_i}{K_i} = \frac{y_i}{\gamma_i^L \frac{p_i^*}{\pi} \exp\left[\frac{v_i^L(\pi - p_i^*)}{RT'}\right]}$$

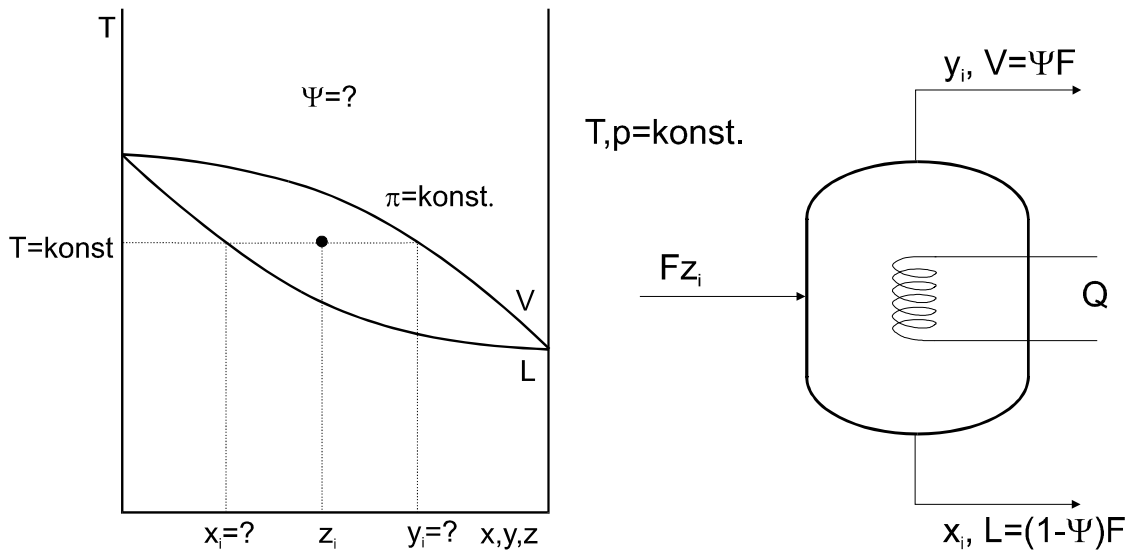
Naravno, i ovdje sumu molarnih udjela treba izjednačiti s jedinicom:

$$x_i = \frac{x_i}{\sum_{i=1}^{nk} x_i}$$

10. Za povećanje točnosti potrebno je posljednju pretpostavljenu vrijednost temperature uzeti kao početnu aproksimaciju za T i vratiti se na točku 4. uz manji temperaturni korak proračuna (npr. 0,1K).

C.5. Jednokratna destilacija uz stalni tlak i temperaturu (izotermno - izobarni flash): $T, \pi, z_i \rightarrow x_i, y_i, \Psi$ ($T=\text{konst.}, \pi=\text{konst.}$)

Problem proračuna jednokratne destilacije uz stalni tlak i temperaturu ilustriran je na T,x,y -dijagramu (slika 7) i shemom procesa (slika 8):



Izobarnost procesa ostvaruje se održavanjem cijelog sustava (svih cjevovoda i posuda) pod jednakim tlakom. U takvim uvjetima izotermnost procesa ostvariva je tek ako postoji izmjena topline (Q) s okolinom ili fluidom u izmjenjivaču.

a) koeficijent raspodjele K_i ne ovisi o sastavu i računa se prema empirijskim podacima

Rješenje problema obuhvaća slijedeće korake:

1. Ulazni podaci su vektor ulaznog sastava smjese $z = \{z_1, z_2, \dots, z_{nk}\}$, tlak π , temperatura T , konstante modela, tj. vektori $A = \{A_1, A_2, \dots, A_{nk}\}$, $B = \{B_1, B_2, \dots, B_{nk}\}$, $C = \{C_1, C_2, \dots, C_{nk}\}$ ovisnosti $K_i = f(T)$.
2. Pretpostavi se inicijalna vrijednost udjela parne faze u ravnotežnoj smjesi, $\Psi^{(0)}$
3. Na temelju jednadžbi ukupne materijalne bilance:

$$F = L + V$$

$$\Psi = \frac{V}{F}$$

$$1 - \Psi = \frac{L}{F}$$

vektora materijalnih bilanci za pojedine komponente:

$$Fz_i = Lx_i + Vy_i$$

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

te uvjeta termodinamičke ravnoteže:

$$y_i = K_i x_i$$

postave se kriteriji prekida iterativnog postupka proračuna.

Standardni kriterij se izvodi izjednačavanjem sume udjela komponenti u kapljevitj fazi s jedinicom:

$$\begin{aligned}
 \sum_{i=1}^{nk} x_i &= \sum_{i=1}^{nk} \frac{z_i x_i}{z_i} = \\
 &= \sum_{i=1}^{nk} \frac{z_i x_i}{(1-\Psi)x_i + \Psi y_i} = \\
 &= \sum_{i=1}^{nk} \frac{z_i}{(1-\Psi) + \Psi \frac{y_i}{x_i}} = \\
 &= \sum_{i=1}^{nk} \frac{z_i}{1-\Psi + K_i \Psi} = \\
 &= \sum_{i=1}^{nk} \frac{z_i}{1 + \Psi(K_i - 1)}
 \end{aligned}$$

i glasi:

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

Kriterij, dakle, kombinira materijalnu bilancu s uvjetom termodinamičke ravnoteže. Kriterij po Rachfordu i Riceu se izvodi izjednačavanjem sume udjela komponenti u kapljevitj i u parnoj fazi (u stanju ravnoteže obje sume su jednake jedinici):

$$\begin{aligned}
 \sum_{i=1}^{nk} y_i - \sum_{i=1}^{nk} x_i &= \sum_{i=1}^{nk} (y_i - x_i) \\
 &= \sum_{i=1}^{nk} \frac{z_i y_i - z_i x_i}{z_i} = \\
 &= \sum_{i=1}^{nk} \frac{z_i y_i - z_i x_i}{(1-\Psi)x_i + \Psi y_i} = \\
 &= \sum_{i=1}^{nk} \frac{z_i \frac{y_i}{x_i} - z_i}{(1-\Psi) + \Psi \frac{y_i}{x_i}} = \\
 &= \sum_{i=1}^{nk} \frac{z_i K_i - z_i}{1-\Psi + K_i \Psi} = \\
 &= \sum_{i=1}^{nk} \frac{z_i (K_i - 1)}{1 + \Psi(K_i - 1)}
 \end{aligned}$$

i glasi:

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

I ovaj kriterij fazi kombinira materijalnu bilancu s uvjetom termodinamičke ravnoteže.

K_i u prethodnim kriterijima zapravo predstavlja vektor $K=\{K_1, K_2, \dots, K_{nk}\}$, koji se izračunava izrazom:

$$\ln K_i = A_i - \frac{B_i}{T + C_i}$$

Konačni oblik iteracijske formule za Newton-Raphsonov postupak, standardni kriterij, glasi:

$$\Psi^{(n)} = \Psi^{(n-1)} + \frac{-1 + \sum_{i=1}^{nk} \frac{z_i}{1 + \Psi^{(n-1)}(K_i - 1)}}{\sum_{i=1}^{nk} \frac{(K_i - 1)z_i}{[1 + \Psi^{(n-1)}(K_i - 1)]^2}}$$

odnosno

$$\Psi^{(n)} = \Psi^{(n-1)} + \frac{-1 + \sum_{i=1}^{nk} \frac{z_i}{1 + \Psi^{(n-1)} \left[\exp\left(A_i - \frac{B_i}{T + C_i}\right) - 1 \right]}}{\sum_{i=1}^{nk} \frac{\left[\exp\left(A_i - \frac{B_i}{T + C_i}\right) - 1 \right] z_i}{\left\{ 1 + \Psi^{(n-1)} \left[\exp\left(A_i - \frac{B_i}{T + C_i}\right) - 1 \right] \right\}^2}}$$

Konačni oblik iteracijske formule za Newton-Raphsonov postupak, Rachford-Riceov kriterij, glasi:

$$\Psi^{(n)} = \Psi^{(n-1)} + \frac{\sum_{i=1}^{nk} \frac{z_i (K_i - 1)}{1 + \Psi^{(n-1)}(K_i - 1)}}{\sum_{i=1}^{nk} z_i \left[\frac{K_i - 1}{1 + \Psi^{(n-1)}(K_i - 1)} \right]^2}$$

odnosno

$$\Psi^{(n)} = \Psi^{(n-1)} + \frac{\sum_{i=1}^{nk} \frac{z_i \left[\exp\left(A_i - \frac{B_i}{T + C_i}\right) - 1 \right]}{1 + \Psi^{(n-1)} \left[\exp\left(A_i - \frac{B_i}{T + C_i}\right) - 1 \right]}}{\sum_{i=1}^{nk} z_i \left\{ \frac{\left[\exp\left(A_i - \frac{B_i}{T + C_i}\right) - 1 \right]}{1 + \Psi^{(n-1)} \left[\exp\left(A_i - \frac{B_i}{T + C_i}\right) - 1 \right]} \right\}^2}}$$

4. Ako je zadovoljen uvjet za kraj proračuna, tj. ako je:

$$\left| \frac{\Psi^{(n)} - \Psi^{(n-1)}}{\Psi^{(n)}} \right| < 0,00000$$

tada su rješenja problema udio parne faze:

$$\Psi = \Psi^{(n)}$$

vektor sastava kapljevite faze:

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

i vektor sastava parne faze:

$$y_i = K_i x_i$$

Ako pak uvjet za kraj proračuna nije zadovoljen tada se ponavlja prethodni korak uz:

$$\Psi^{(n-1)} = \Psi^{(n)}$$

b) koeficijent raspodjele K_i ovisi o sastavu i računa se prema osnovnoj jednadžbi za ravnotežu kapljevina - para

Rješenje problema obuhvaća slijedeće korake:

1. Ulazni podaci su vektor ulaznog sastava smjese $z = \{z_1, z_2, \dots, z_{nk}\}$, tlak π , temperatura T , vektori gustoće i molarnih masa fluida $\rho = \{\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_{nk}\}$, odnosno $M = \{M_1, M_2, \dots, M_{nk}\}$, vektori modela za proračun p_i^* , npr. $ANT1 = \{ANT1_1, ANT1_2, \dots, ANT1_{nk}\}$, $ANT2 = \{ANT2_1, ANT2_2, \dots, ANT2_{nk}\}$, $ANT3 = \{ANT3_1, ANT3_2, \dots, ANT3_{nk}\}$ Antoineovog modela, te matrice modela za proračun koeficijenata aktivnosti u kapljevitoj fazi, npr. matrica $\Lambda = [\Lambda_{ij}]$ za $1 < i < nk$, odnosno $1 < j < nk$, Wilsonovog modela.

2. Primjenom npr. Antoineovog modela:

$$\log p_i^* = ANT1_i - \frac{ANT2_i}{T + ANT3_i}$$

izračuna se vektor ravnotežnih tlakova para $p^* = \{p_1^*, p_2^*, \dots, p_{nk}^*\}$.

Primjenom izraza:

$$v_i^L = \frac{M_i}{\rho_i}$$

izračuna se vektor molarnih volumena kapljevina $v^L = \{v_1^L, v_2^L, \dots, v_{nk}^L\}$. Podaci o gustoći uzimaju se za temperaturu najbližu zadanoj.

3. Pretpostavi se inicijalni vektor sastava kapljevine s kojim se ulazi u proračun, $x' = \{x_1', x_2', \dots, x_{nk}'\}$, naravno, uz zadovoljen uvjet:

$$\sum_{i=1}^{nk} x_i' = 1$$

Pretpostavi se inicijalna vrijednost udjela parne faze u ravnotežnoj smjesi, $\Psi^{(0)}$.

4. Primjenom npr. Wilsonovog modela izračuna se vektor koeficijenata aktivnosti $\gamma^L = \{\gamma_1^L, \gamma_2^L, \dots, \gamma_{nk}^L\}$ na temelju pretpostavljenih sastava kapljevite faze (jednadžbe za dvokomponentni sustav):

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1' + \Lambda_{12} x_2') + \beta x_2'$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(\Lambda_{21}x'_1 + x'_2) - \beta x'_1$$

$$\beta = \frac{\Lambda_{12}}{x'_1 + \Lambda_{12}x'_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x'_1 + x'_2}$$

5. Vektor koeficijenata raspodjele između kapljevitog i parne faze u ravnoteži $K = \{K_1, K_2, \dots, K_{nk}\}$ izračunava se na temelju općeg izraza za faznu ravnotežu kapljevitina - para, pri kojem se pretpostavlja da se samo parna faza vlada kao idealna (Poyntingov faktor se uzima u obzir):

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \gamma_i^L \frac{p_i^*}{\pi} \exp \left[\frac{v_i^L (\pi - p_i^*)}{RT} \right]$$

6. Na temelju jednadžbi ukupne materijalne bilance:

$$F = L + V$$

$$\Psi = \frac{V}{F}$$

$$1 - \Psi = \frac{L}{F}$$

vektora materijalnih bilanci za pojedine komponente:

$$Fz_i = Lx_i + Vy_i$$

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

te uvjeta termodinamičke ravnoteže:

$$y_i = K_i x_i$$

izvodi se izraz za izračunavanje novog vektora sastava kapljevitog faze $x' = \{x'_1, x'_2, \dots, x'_{nk}\}$

$$x'_i = \frac{z_i}{1 + \Psi^{(n)}(K_i - 1)}$$

7. Ako je zadovoljen uvjet za kraj proračuna:

$$-1 + \sum_{i=1}^{nk} x'_i < 0,0000$$

tada su rješenja problema udio parne faze:

$$\Psi = \Psi^{(n)}$$

vektor sastava kapljevitog faze:

$$x_i = x'_i$$

i vektor sastava parne faze:

$$y_i = K_i x_i$$

8. Ako uvjet za kraj proračuna iz točke 7. nije zadovoljen, tada se na temelju bilančnih i ravnotežnih jednadžbi iz točke 6. konstruira iterativna shema. Temelj sheme je postavljanje standardnog kriterija, koji se izvodi izjednačavanjem sume udjela komponenti u kapljevitog fazi s jedinicom:

$$\begin{aligned}
\sum_{i=1}^{nk} x_i &= \sum_{i=1}^{nk} \frac{z_i x_i}{z_i} = \\
&= \sum_{i=1}^{nk} \frac{z_i x_i}{(1-\Psi)x_i + \Psi y_i} = \\
&= \sum_{i=1}^{nk} \frac{z_i}{(1-\Psi) + \Psi \frac{y_i}{x_i}} = \\
&= \sum_{i=1}^{nk} \frac{z_i}{1-\Psi + K_i \Psi} = \\
&= \sum_{i=1}^{nk} \frac{z_i}{1 + \Psi(K_i - 1)}
\end{aligned}$$

Standardni kriterij glasi:

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

Iteracijska shema, dakle, kombinira materijalnu bilancu s uvjetom termodinamičke ravnoteže.

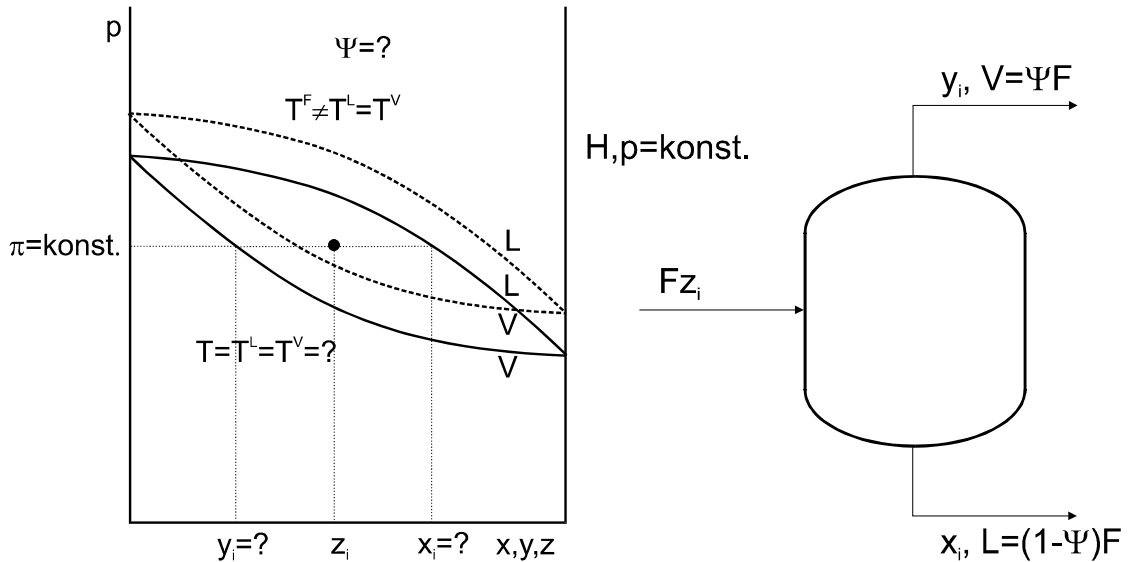
Iteracija se može provesti Newton-Raphsonovim postupkom, prema izrazu:

$$\Psi^{(n)} = \Psi^{(n-1)} + \frac{-1 + \sum_{i=1}^{nk} \frac{z_i}{1 + \Psi^{(n-1)}(K_i - 1)}}{\sum_{i=1}^{nk} \frac{(K_i - 1)z_i}{[1 + \Psi^{(n-1)}(K_i - 1)]^2}}$$

Nakon postavljanja nove vrijednosti za udio parne faze u ravnoteži, $\Psi^{(0)}$, proračun se vraća na točku 4.

C.6. Jednokratna destilacija uz stalni tlak i entalpiju (adijabatski flash): $T^F, \pi^F, z_i \rightarrow x_i, y_i, \Psi, T=T^L=T^V$ ($H=\text{konst.}, \pi=\text{konst.}$)

Problem proračuna jednokratne destilacije uz stalni tlak i entalpiju ilustriran je na p,x,y -dijagramu (slika 9) i shemom procesa (slika 10):



Neizotermnost procesa posljedica je izoliranosti sustava, tj. ne postoji izmjena topline s okolinom. Sve posude i cjevovodi nalaze se pod istim tlakom.

a) koeficijent raspodjele K_i ne ovisi o sastavu i računa se prema empirijskim podacima

Rješenje problema obuhvaća sljedeće korake:

1. Ulazni podaci su vektor ulaznog sastava smjese $z = \{z_1, z_2, \dots, z_{nk}\}$, tlak π , temperatura ulazne struje fluida T^F , vektor molarnih masa fluida $M = \{M_1, M_2, \dots, M_{nk}\}$, konstante modela (vektori $A = \{A_1, A_2, \dots, A_{nk}\}$, $B = \{B_1, B_2, \dots, B_{nk}\}$, $C = \{C_1, C_2, \dots, C_{nk}\}$ ovisnosti $K_i = f(T)$, ili vektor $\alpha = \{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_{nk}\}$ u kombinaciji s konstantama odgovarajućeg izraza za $K_i = f(T)$; vektori $a = \{a_1, a_2, \dots, a_{nk}\}$, $z = \{b_1, b_2, \dots, b_{nk}\}$, $c = \{c_1, c_2, \dots, c_{nk}\}$ i $d = \{d_1, d_2, \dots, d_{nk}\}$ ovisnosti specifičnih entalpija pare odnosno kapljevine o temperaturi $h_i^L = f(T)$, $h_i^V = f(T)$, ili pak vektori $c_1 = \{c_{11}, c_{12}, \dots, c_{1nk}\}$, $c_2 = \{c_{21}, c_{22}, \dots, c_{2nk}\}$, $c_3 = \{c_{31}, c_{32}, \dots, c_{3nk}\}$, $e_1 = \{e_{11}, e_{12}, \dots, e_{1nk}\}$, $e_2 = \{e_{21}, e_{22}, \dots, e_{2nk}\}$, $e_3 = \{e_{31}, e_{32}, \dots, e_{3nk}\}$ ovisnosti specifičnih entalpija pare odnosno kapljevine o temperaturi $h_i^L = f(T)$, $h_i^V = f(T)$).
2. Pretpostavi se inicijacijska vrijednost udjela parne faze u izlaznoj struji fluida $\Psi^{(0)}$ i inicijacijska vrijednost izlazne temperature sustava, $T = T^L = T^V$.
3. Izračuna se entalpija ulazne struje fluida prema izrazu:

$$H^F = \sum_{i=1}^{nk} M_i z_i h_i^L$$

gdje se vektor specifičnih entalpija kapljevitih komponenti izračunava izrazom:

$$h_i^L = a_i + b_i T^F$$

ili

$$h_i^L = c_{1i} + c_{2i} \cdot \frac{T^F}{100} + c_{3i} \cdot \left(\frac{T^F}{100}\right)^2$$

zavisno o raspoloživim podacima.

4. Izračuna se vektor koeficijenata raspodjele između kapljevine i parne faze u ravnoteži $K = \{K_1, K_2, \dots, K_{nk}\}$ za pretpostavljenu temperaturu, primjenom empirijskog izraza:

$$\ln K_i = A_i - \frac{B_i}{T + C_i}$$

ili empirijskih izraza

$$K_i = \alpha_i K(\text{izopent.})$$

$$K(\text{izopent.}) = 0,37088 - 0,55786 \cdot \frac{T}{100} + 0,44841 \cdot \left(\frac{T}{100}\right)^2 - 0,03704 \cdot \left(\frac{T}{100}\right)^3; \quad T/^{\circ}\text{F}$$

zavisno o raspoloživim podacima.

5. Na temelju jednadžbi ukupne materijalne bilance:

$$F = L + V$$

$$\Psi = \frac{V}{F}$$

$$1 - \Psi = \frac{L}{F}$$

vektora materijalnih bilanci za pojedine komponente:

$$Fz_i = Lx_i + Vy_i$$

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

te uvjeta termodinamičke ravnoteže:

$$y_i = K_i x_i$$

postave se kriteriji iterativnog postupka proračuna.

Standardni kriterij se izvodi izjednačavanjem sume udjela komponenti u kapljevitostoj fazi s jedinicom:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^{nk} x_i &= \sum_{i=1}^{nk} \frac{z_i x_i}{z_i} = \\ &= \sum_{i=1}^{nk} \frac{z_i x_i}{(1 - \Psi)x_i + \Psi y_i} = \\ &= \sum_{i=1}^{nk} \frac{z_i}{(1 - \Psi) + \Psi \frac{y_i}{x_i}} = \\ &= \sum_{i=1}^{nk} \frac{z_i}{1 - \Psi + K_i \Psi} = \\ &= \sum_{i=1}^{nk} \frac{z_i}{1 + \Psi(K_i - 1)} \end{aligned}$$

i glasi:

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

Kriterij, dakle, kombinira materijalnu bilancu s uvjetom termodinamičke ravnoteže.

Kriterij po Rachfordu i Riceu se izvodi izjednačavanjem sume udjela komponenti u kapljevitij i u parnoj fazi (u stanju ravnoteže obje sume su jednake jedinici):

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^{nk} y_i - \sum_{i=1}^{nk} x_i &= \sum_{i=1}^{nk} (y_i - x_i) \\ &= \sum_{i=1}^{nk} \frac{z_i y_i - z_i x_i}{z_i} = \\ &= \sum_{i=1}^{nk} \frac{z_i y_i - z_i x_i}{(1 - \Psi)x_i + \Psi y_i} = \\ &= \sum_{i=1}^{nk} \frac{z_i \frac{y_i}{x_i} - z_i}{(1 - \Psi) + \Psi \frac{y_i}{x_i}} = \\ &= \sum_{i=1}^{nk} \frac{z_i K_i - z_i}{1 - \Psi + K_i \Psi} = \\ &= \sum_{i=1}^{nk} \frac{z_i (K_i - 1)}{1 + \Psi(K_i - 1)} \end{aligned}$$

i glasi:

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

I ovaj kriterij fazi kombinira materijalnu bilancu s uvjetom termodinamičke ravnoteže.

K_i u prethodnim kriterijima zapravo predstavlja vektor $K = \{K_1, K_2, \dots, K_{nk}\}$, koji se izračunava kao u točki 4.:

Konačni oblik iteracijske formule za Newton-Raphsonov postupak, standardni kriterij, glasi:

$$\Psi^{(n)} = \Psi^{(n-1)} + \frac{-1 + \sum_{i=1}^{nk} \frac{z_i}{1 + \Psi^{(n-1)}(K_i - 1)}}{\sum_{i=1}^{nk} \frac{(K_i - 1)z_i}{[1 + \Psi^{(n-1)}(K_i - 1)]^2}}$$

Konačni oblik iteracijske formule za Newton-Raphsonov postupak, Rachford-Riceov

kriterij, glasi:

$$\Psi^{(n)} = \Psi^{(n-1)} + \frac{\sum_{i=1}^{nk} \frac{z_i (K_i - 1)}{1 + \Psi^{(n-1)} (K_i - 1)}}{\sum_{i=1}^{nk} z_i \left[\frac{K_i - 1}{1 + \Psi^{(n-1)} (K_i - 1)} \right]^2}$$

6. Ako je zadovoljen uvjet za kraj iteracije, tj. ako je:

$$\left| \frac{\Psi^{(n)} - \Psi^{(n-1)}}{\Psi^{(n)}} \right| < 0,00000$$

tada je rješenje iterativnog postupka udio parne faze u izlaznoj struji fluida, $\Psi^{(n)}$.

Ako pak uvjet za kraj proračuna nije zadovoljen tada se ponavlja prethodni korak uz:
 $\Psi^{(n-1)} = \Psi^{(n)}$

7. Izračuna se ukupna entalpija sustava za iteracijom dobivenu vrijednost udjela parne faze u izlaznoj struji fluida, $\Psi^{(n)}$, te za trenutačnu vrijednost temperature izlazne struje fluida, T, prema izrazu:

$$H(\Psi^{(n)}, T) = (1 - \Psi^{(n)}) \sum_{i=1}^{nk} \frac{M_i z_i h_i^L}{1 + \Psi(K_i - 1)} + \Psi \sum_{i=1}^{nk} \frac{M_i z_i h_i^V}{1 + \Psi(K_i - 1)}$$

koji se lako izvodi iz razmatranja iz bilančnih jednadžbi i ravnotežnih uvjeta.

Potrebne vrijednosti molarnih entalpija kapljevine i pare izračunavaju se prema empirijskim izrazima:

$$h_i^L = a_i + b_i T$$

$$h_i^V = c_i + d_i T$$

ili

$$h_i^L = c_{1i} + c_{2i} \cdot \frac{T}{100} + c_{3i} \cdot \left(\frac{T}{100} \right)^2$$

$$h_i^V = e_{1i} + e_{2i} \cdot \frac{T}{100} + e_{3i} \cdot \left(\frac{T}{100} \right)^2$$

ovisno o raspoloživim podacima.

8. Ako je zadovoljen uvjet za kraj proračuna:

$$\left| \frac{H^F}{H} - 1 \right| < 0,00000$$

tada su konačna rješenja udio parne faze u izlaznoj struji fluida:

$$\Psi = \Psi^{(n)}$$

vektor sastava kapljevite faze:

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

vektor sastava parne faze:

$$y_i = K_i x_i$$

i posljednja pretpostavljena temperatura, T.

Ako uvjet za kraj proračuna nije zadovoljen

$$\left| \frac{H^F}{H} - 1 \right| > 0,00000$$

tada se pretpostavlja nova temperatura izlaznog fluida, prema izrazu:

$$T = T + 100 \cdot \frac{H^F - H}{H}$$

i proračun se vraća na točku 4.

Alternativni oblik rješenja problema jednokratne destilacije uz stalni tlak i stalnu entalpiju sustava dat će se samo u naznakama. Postupak koji je u prethodnom tekstu detaljno opisan u osnovi se sastoji od iterativnog rješenja (Newton-Raphson) entalpijske bilance kao funkcije udjela parne faze u izlaznoj struji fluida. Pritom se temperatura smatra konstantnom. Konačna temperatura ne traži se simultanom iteracijom, već pretraživanjem temperaturnog područja metodom pokušaja i pogreške.

U osnovi, problem je moguće riješiti i simultanom iteracijom po udjelu parne faze u izlaznoj struji fluida (Ψ) i po temperaturi (T). Potrebno je postaviti dvije jednadžbe - bilancu tvari:

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

i bilancu entalpije:

$$g(\Psi, T) = H^F - (1 - \Psi) \sum_{i=1}^{nk} \frac{z_i h_i^L}{1 + \Psi(K_i - 1)} - \Psi \sum_{i=1}^{nk} \frac{K_i z_i h_i^V}{1 + \Psi(K_i - 1)} = 0$$

Funkcijska ovisnost obiju bilanci o udjelu parne faze izražena je eksplicitno, dok je ovisnost o temperaturi uvedena kroz empirijske izraze za koeficijente raspodjele, K_i , te kroz molarne entalpije kapljevite i parne faze, h_i^L odnosno h_i^V . Neki od odgovarajućih empirijskih izraza (*,*,*) dani su u sklopu prikazanog detaljno razrađenog postupka.

Obje se jednadžbe tada simultano rješavaju Newton-Raphsonovim postupkom za sustav od dvije nelinearne jednadžbe s dvije nepoznanice. Pretpostave se početne vrijednosti za temperaturu, $T^{(0)}$, odnosno udio parne faze, $\Psi^{(0)}$, izračunaju se vrijednosti funkcija f i g, te parcijalnih derivacija $\partial f/\partial T$, $\partial f/\partial \Psi$, $\partial g/\partial T$ i $\partial g/\partial \Psi$ i prirede se dvije linearne jednadžbe s dvije nepoznanice, h i k:

$$h \frac{\partial f}{\partial \Psi} + k \frac{\partial f}{\partial T} + f = 0$$

$$h \frac{\partial g}{\partial \Psi} + k \frac{\partial g}{\partial T} + g = 0$$

Rješenjem tog sustava jednadžbi dobiju se nove pretpostavke za Ψ i T:

$$\Psi = \Psi^{(0)} + h$$

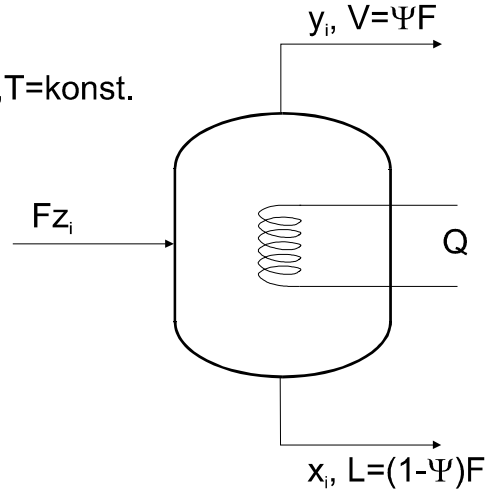
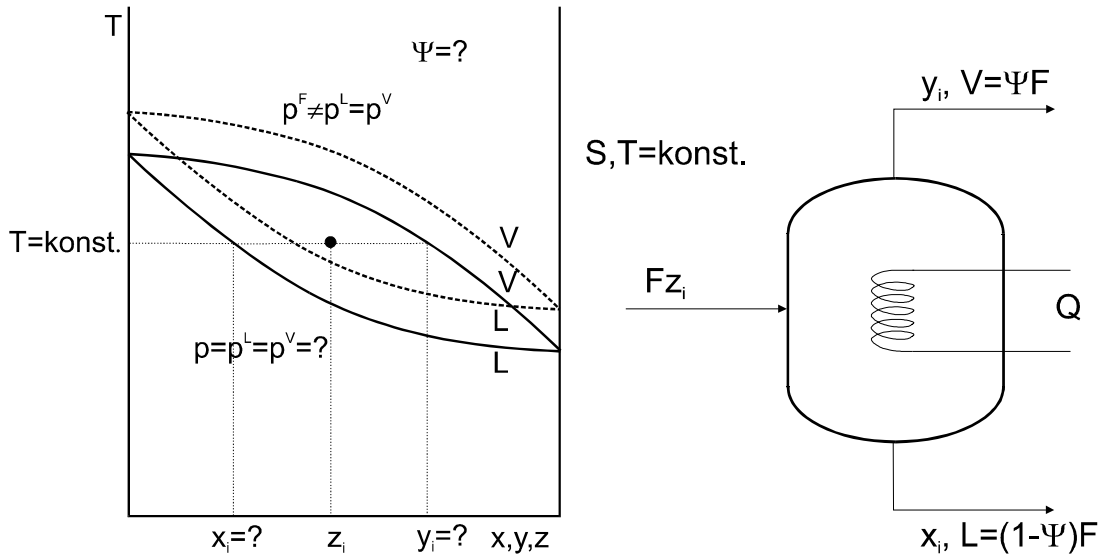
$$T = T^{(0)} + k$$

i postupak proračuna se ponavlja dok se ne pronađu konačna rješenja za Ψ i T .

Izbor početnih pretpostavki, $T^{(0)}$ i $\Psi^{(0)}$, je od ključne važnosti za konvergenciju postupka. Nakon što se pretpostavi početna temperatura, $T^{(0)}$, početni udio parne faze u izlaznoj struji fluida određuje se približno, pomoću jednadžbe (*) za bilancu tvari.

C.7. Jednokratna destilacija uz stalnu temperaturu i entropiju (izentropni flash): $T^F, p^F, z_i \rightarrow x_i, y_i, \Psi, p^L=p^V$ ($S=\text{konst.}, T=\text{konst.}$)

Problem proračuna jednokratne destilacije uz stalnu temperaturu i entropiju ilustriran je na T,x,y-dijagramu (slika 11) i shemom procesa (slika 12):



Uz izotermne i uvjete konstantne entropije, u sustavu dolazi do svođenja tlaka na određeni iznos. Takav proces moguć je kod npr. ekspanzije stlačenog fluida u vakuum, pri čemu se svi cjevovodi i posude održavaju na istoj temperaturi. Da bi se održala izotermnost procesa, potrebno je izmijeniti određenu količinu topline s okolinom.

a) koeficijent raspodjele K_i ne ovisi o sastavu i računa se prema empirijskim podacima

Problem će biti riješen samo načelno.

Jedna je od mogućnosti simultana iteracija po udjelu parne faze u izlaznoj struji fluida (Ψ) i po tlaku (p). Potrebno je postaviti dvije jednačbe - bilancu tvari:

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

i bilancu entropije:

$$g(\Psi, \pi) = \sum_{i=1}^{nk} z_i S_i^F - (1 - \Psi) \sum_{i=1}^{nk} x_i S_i^L - \Psi \sum_{i=1}^{nk} y_i S_i^V = 0$$

$$g(\Psi, \pi) = \sum_{i=1}^{nk} z_i \left(\frac{\lambda_i}{T^F} - R \ln z_i \right) - (1 - \Psi) \sum_{i=1}^{nk} x_i \left[\int_{T_{ref}}^T \frac{dh_i^L}{T} - R \ln \frac{p}{p_{ref}} - R \ln x_i \right] -$$

$$- \Psi \sum_{i=1}^{nk} y_i \left[\int_{T_{ref}}^T \frac{dh_i^V}{T} - R \ln \frac{p}{p_{ref}} - R \ln y_i \right] = 0$$

$$\begin{aligned}
g(\Psi, \pi) = & \sum_{i=1}^{nk} z_i \left(\frac{\lambda_i}{T^F} - R \ln z_i \right) - \\
& - (1 - \Psi) \sum_{i=1}^{nk} \frac{z_i}{1 + \Psi(K_i - 1)} \left[\int_{T_{ref}}^T \frac{dh_i^L}{T} - R \ln \frac{p}{p_{ref}} - R \ln \frac{z_i}{1 + \Psi(K_i - 1)} \right] - \\
& - \Psi \sum_{i=1}^{nk} \frac{K_i z_i}{1 + \Psi(K_i - 1)} \left[\int_{T_{ref}}^T \frac{dh_i^V}{T} - R \ln \frac{p}{p_{ref}} - R \frac{K_i z_i}{1 + \Psi(K_i - 1)} \right] = 0
\end{aligned}$$

Funkcijska ovisnost obiju bilanci o udjelu parne faze izražena je eksplicitno, dok je ovisnost o tlaku uvedena kroz empirijske izraze za koeficijente raspodjele, $K_i(p)$. Ovisnost koeficijenta raspodjele o tlaku najčešće se prikazuje izrazom:

$$K_i = a_i p^{b_i}$$

U izrazu za bilancu entropije potrebno je poznavati vektor molarnih entalpija isparavanja komponenata $\lambda = \{\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_{nk}\}$ pri ulaznoj temperaturi fluida, T^F , te vektore funkcijskih ovisnosti entalpija kapljevine i pare o temperaturi, $h^L(T) = \{h_1^L(T), h_2^L(T), \dots, h_{nk}^L(T)\}$, odnosno $h^V(T) = \{h_1^V(T), h_2^V(T), \dots, h_{nk}^V(T)\}$, u odnosu na neku referentnu temperaturu. Te funkcijske ovisnosti su u pravilu empirijski izrazi, npr. oblika:

$$h_i^L = a_i + b_i T$$

$$h_i^V = c_i + d_i T$$

ili

$$h_i^L = c_{1i} + c_{2i} \cdot \frac{T}{100} + c_{3i} \cdot \left(\frac{T}{100} \right)^2$$

$$h_i^V = e_{1i} + e_{2i} \cdot \frac{T}{100} + e_{3i} \cdot \left(\frac{T}{100} \right)^2$$

T_{ref} i p_{ref} su referentne vrijednosti temperature i tlaka za koje postoje tabelirane molarne entropije komponenata. Vrijednosti tabeliranih molarnih entropija ne ulaze u proračun jer se poništavaju u okviru bilančne jednadžbe za entropiju.

Bilance tvari i entropije rješavaju se simultano, Newton-Raphsonovim postupkom za sustav od dvije nelinearne jednadžbe s dvije nepoznanice. Pretpostave se početne vrijednosti tlaka, $p^{(0)}$, odnosno udjela parne faze, $\Psi^{(0)}$, izračunaju se vrijednosti funkcija f i g , te parcijalnih derivacija $\partial f / \partial p$, $\partial f / \partial \Psi$, $\partial g / \partial p$ i $\partial g / \partial \Psi$ i prirede se dvije linearne jednadžbe s dvije nepoznanice, h i k :

$$h \frac{\partial f}{\partial \Psi} + k \frac{\partial f}{\partial p} + f = 0$$

$$h \frac{\partial g}{\partial \Psi} + k \frac{\partial g}{\partial p} + g = 0$$

Rješenjem tog sustava jednadžbi dobiju se nove pretpostavke za Ψ i p :

$$\Psi = \Psi^{(0)} + h$$

$$p = p^{(0)} + k$$

i postupak proračuna se ponavlja dok se ne pronađu konačna rješenja za Ψ i p .

Iskustva pokazuju da proces proračuna ne mora nužno konvergirati pravom rješenju (višeznačnost rješenja), pa rezultate treba prihvatiti s dozom opreza.