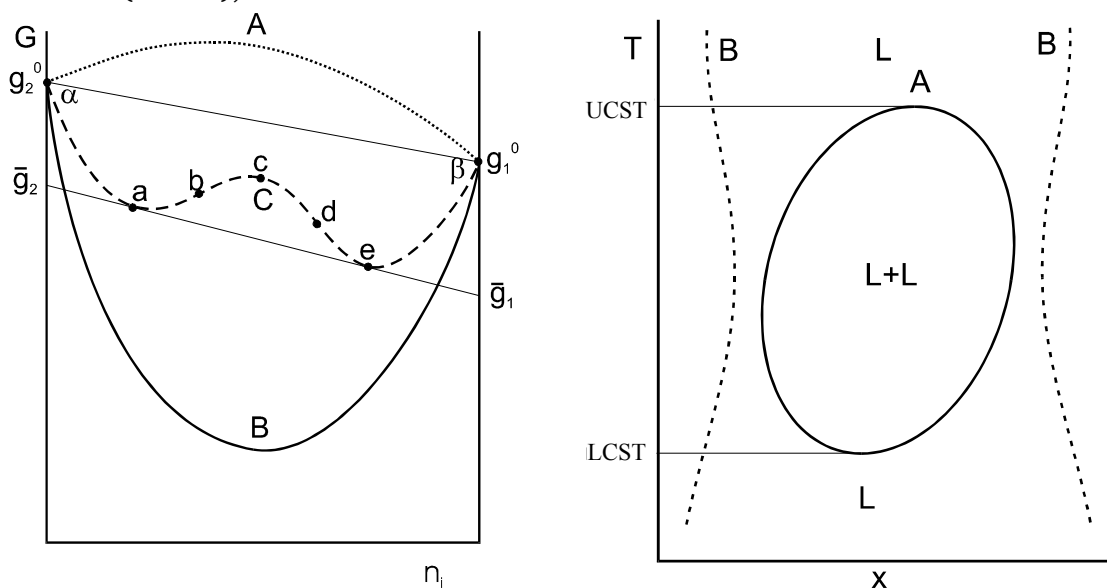


Ravnoteža kapljevina - kapljevina

Problemi ravnoteža kapljevina - kapljevina ubrajaju se među probleme FAZNE ravnoteže. Pod pretpostavkom da u sustavu nema kemijskih ili elektrokemijskih procesa, nakon uspostavljanja stanja fazne ravnoteže mora biti zadovoljen o 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 - kapljevina u industrijskoj se praksi susreće najčešće pri ekstrakcijskim procesima, koji tehnološki sve više dolazi u prvi plan, kako zbog manjeg utroška energije (proces se obično odvija na sobnoj temperaturi), tako i zbog ekološke održivosti (recikliranje otapala, otpada mogućnost "bježanja" parne faze u okoliš).

Promatra li se opća ovisnost Gibbsove energije dvokomponentnog sustava o sastavu (slika 1), može se uočiti nekoliko različitih osnovnih oblika:



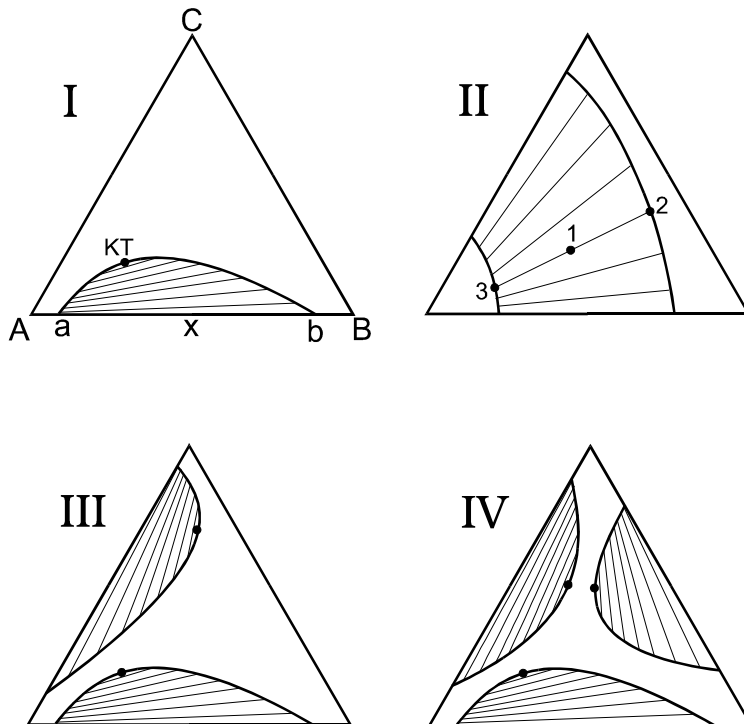
Oblik A odgovara dvofaznom sustavu, kod kojeg je jedna faza čista komponenta 1, a druga čista komponenta 2. Komponente 1 i 2 se ne miješaju ni u kojem omjeru, naravno, uz zadane uvjete tlaka i temperature. Oblik B odgovara sustavu koji se pri bilo kojem omjeru komponenata nalazi uvijek u jednoj fazi. Oblik C odgovara dvofaznom sustavu, pri čemu se sastavi koegzistirajućih kapljevinih faza razlikuju, ali se u obje kapljevite faze nalaze obje komponente. Sastavi koegzistirajućih faza definirani su zajedničkom tangentom, nagib koje određuje kemijske potencijale komponente 1, odnosno 2. Područje α -a odgovara

otopini komponente 1 u komponenti 2, a područje e- β otopini komponente 2 u komponenti 1; područja a-b i d-e su metastabilna, a područje b-d je nestabilno područje. Zbirno, u području od a-e se događa razdvajanje kapljevina u dvije faze, sastava koji odgovaraju točkama a i e, i u tim sastavima izjednačavaju se kemijski potencijali obiju komponenti u objema fazama.

S promjenom temperature (uz stalan tlak) sastavi koegzistirajućih kapljevina obično se (i to drastično) mijenjaju. Zbirni dijagram ovisnosti sastava koegzistirajućih faza o temperaturi ($p = \text{konst.}$) prikazan je na slici 2. To je x^I, x^{II}, T -dijagram. Dijagram označen slovima A karakterističan je za mješavinu dviju kapljevina koje imaju dvije kritične temperature topljivosti. Naime, kapljevine mješljive pri jednoj, razmjerno niskoj temperaturi mogu se razdvojiti povišenjem temperature. Temperatura pri kojoj dolazi do takvog razmješavanja naziva se donja kritična temperatura topljivosti (LCST, engl. *lower critical solution temperature*). S daljnjim povišenjem temperature, dvije kapljevite faze mogu se ponovo spojiti u jednu. Temperatura pri kojoj dolazi do takve pojave naziva se gornja kritična temperatura topljivosti (UCST, engl. *upper critical solution temperature*). Dijagram označen slovom B (oblik pješčanog sata, engl. *hourglass*) karakterističan je za kapljevine nemješljive pri svim temperaturama.

Na slici 3. prikazan je x^I, x^{II}, p -dijagram za ravnotežu kapljevina - kapljevina. A—E je vezna linija, F je točka kritične topljivosti, a T_2 je gornja kritična temperatura topljivosti (UCST).

Pri proračunu fazne ravnoteže kapljevina - kapljevina u inženjerskoj se praksi osim dvokomponentnih sustava često susreću i trokomponentni. Takvi sustavi prikazuju se poznatim trokutastim dijagramima. Na slici 4. prikazani su neki mogući oblici trokutastih faznih dijagrama za ravnotežu kapljevina - kapljevina, od kojih se oblici I i II susreću najčešće.



Kod proračuna fazne ravnoteže kapljevina - kapljevina potrebno je obratiti pozornost na nekoliko momenata. Tako je, npr., upitna pouzdanost predviđanja fazne ravnoteže kapljevina - kapljevina na temelju podataka dobivenih u čistim kapljevinama. Za procjenu koeficijenata aktivnosti treba primjenjivati podatke iz miješanih sustava, i to prvenstveno podatke o ravnoteži kapljevina - kapljevina, a tek u nuždi podatke o ravnoteži kapljevina - para. Dopunski problem je velika ovisnost ravnoteže kapljevina - kapljevina o temperaturi. Stoga se preporuča pažljiva interpolacija između raspoloživih eksperimentalnih podataka, a ekstrapolacija se odbacuje kao metoda.

U inženjerskoj praksi najčešće se susreću proračuni ravnoteže kapljevina - kapljevina za dvo- i trokomponentne sustave, koji se razdvajaju u dvije ili tri faze. Prikazat će se izvod osnovne jednadžbe za ravnotežu kapljevina - kapljevina za dvofazni sustav. Osnovna jednadžba se kasnije lako proširuje na više komponenata. Rješenje problema fazne ravnoteže kapljevina - kapljevina mora zadovoljavati osnovne uvjete ravnoteže, već spomenute početkom teksta:

- temperatura sustava u ravnoteži je stalna, tj. temperatura obje kapljevitih faza (I i II) u ravnoteži je jednaka:

$$T = \text{konst.} \quad T^I = T^{II} = T$$

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

$$\pi = \text{konst.}$$

- kemijski potencijali svih komponenata su jednaki u obje kapljevite faze:

$$\mu_i^I = \mu_i^{II}$$

- mora biti zadovoljena bilanca tvari, kako u sustavu kao cjelini (z), tako i u pojedinim fazama (x^I , odnosno x^{II}):

$$\sum z_i = 1$$

$$\sum x_i^I = 1$$

$$\sum x_i^{II} = 1$$

Najčešće primjenjivani pristup rješavanja problema fazne ravnoteže kapljevina - kapljevina polazi od jednakosti kemijskih potencijala u objema kapljevitim fazama:

$$\mu_i^I = \mu_i^{II}$$

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

$$\left(\mu_i^\circ\right)^I + RT \ln(\gamma_i^I y_i) = \left(\mu_i^\circ\right)^{II} + RT \ln(\gamma_i^{II} x_i)$$

Gdje su $(\mu_i^\circ)^I$ i $(\mu_i^\circ)^{II}$ standardni kemijski potencijali, a γ_i^I i γ_i^{II} koeficijenti aktivnosti komponente i u kapljevitoj fazi I, odnosno II. Prethodni izraz može se preurediti u oblik:

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

Prikazana jednadžba može poslužiti kao osnova za uvođenje koeficijenta raspodjele komponente i, K_i , između dviju kapljeviti faza:

$$K_i = \frac{x_i^{II}}{x_i^I} = \frac{\gamma_i^I}{\gamma_i^{II}} \exp\left(\frac{\left(\mu_i^\circ\right)^I - \left(\mu_i^\circ\right)^{II}}{RT}\right)$$

koji za istraživani sustav pri stalnoj temperaturi i stalnom tlaku ima (pretpostavljeno) stalnu vrijednost.

Da bi se odredio K_i potrebno je riješiti problema određivanja koeficijenata aktivnosti u objema fazama. Za razliku od ravnoteže kapljevina - para, problem određivanja razlike standardnih kemijskih potencijala u parnoj, odnosno kapljevitoj fazi ne postoji kod ravnoteže kapljevina - kapljevina, jer je standardno stanje, tj. stanje čiste kapljevine, jednako za obje kapljevite faze.

Prethodna jednadžba stoga se svodi na oblik:

$$K = x_i^I \gamma_i^I = x_i^{II} \gamma_i^{II}$$

koji se lako proširuje na po volji velik broj kapljeviti faza u ravnoteži:

$$x_i^I \gamma_i^I = x_i^{II} \gamma_i^{II} = \dots x_i^N \gamma_i^N$$

Prethodne jednačbe uključuju koeficijente aktivnosti u kapljevitim fazama, dakle veličine koje je potrebno mjeriti ili određivati iz eksperimentalnih podataka.

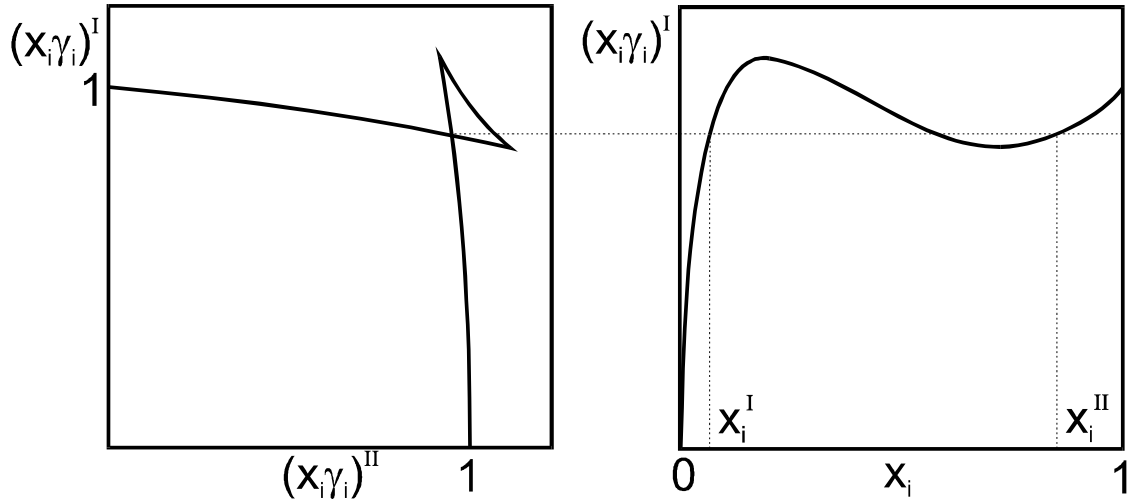
Koeficijente aktivnosti kapljevine je moguće izračunati na temelju tabeliranih podataka, konstanti različitih modela kojima se opisuju fenomeni u smjesama dviju ili više kapljevine (Van Laar, Margules, NRTL, UNIQUAC, ASOG,...). Različiti modeli uključuju različite omjere empirijskih i teorijskih spoznaja.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

$$\ln \gamma_1 = [A + 2(B - A)x_1]x_2^2 = (3 - 2x_1)(1 - x_1)^2$$

$$\ln \gamma_2 = [B + 2(A - B)x_2]x_1^2 = 2(2 - x_1)x_1^2$$

Primjenjivati se mogu samo modeli koji mogu dati funkcijsku ovisnost Gibbsove energije o sastavu s dva lokalna minimuma, kojima se reprezentiraju dvije stabilne kapljevite faze u sustavu. Stoga se Wilsonov model ne može primjenjivati za ravnotežu kapljevine - kapljevine.

Na slici 5. prikazane su ovisnosti produkta $\gamma_i^I x_i^I$ o $\gamma_i^{II} x_i^{II}$, odnosno o x_i , iz kojih se vidi jedan od glavnih problema pri proračunu fazne ravnoteže kapljevine - kapljevine.



Iz slika se vidi da se razvojem ovisnosti $\gamma_i^I x_i^I$ o $\gamma_i^{II} x_i^{II}$ u ovisnost $\gamma_i^I x_i^I$ o x_i točka jednakosti $\gamma_i^I x_i^I = \gamma_i^{II} x_i^{II}$ preslikava u trostruko rješenje za x_i . Fizički smisao imaju samo dva rješenja, x_i^I i x_i^{II} , pa je jedan od zadataka algoritama za rješavanje problema fazne ravnoteže kapljevine - kapljevine i razlikovanje fizički smislenih rješenja za x_i od rješenja bez fizičkog smisla.

Pri postavljanju algoritama za proračune fazne ravnoteže kapljevine - kapljevine često se javlja potreba za iterativnim izračunavanjem rješenja neke

nelinearne jednačbe ($f(x)=0$). 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. ekstrakcijskih kolona, Newton-Raphsonova metoda presporo konvergira k rješenju, pa se mogu primijeniti djelotvornije iterativne metode, poput Richmondove:

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

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

$$\begin{aligned} x^{(n+1)} &= x^{(n)} + h \\ y^{(n+1)} &= y^{(n)} + j \end{aligned}$$

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

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

Osnovni problemi fazne ravnoteže kapljevina - kapljevina i načini njihova rješavanja

Osnovni problemi fazne ravnoteže kapljevina - kapljevina svode se zapravo na:

A. PRORAČUN RAVNOTEŽNOG SASTAVA FAZA

Prvi tip problema se pojavljuje kod dvokomponentnih sustava. U okviru proračuna izračunavaju se ravnotežni sastavi dvaju kapljevitih faza (x_i^I i x_i^{II}), na temelju odgovarajućeg modela uz stalnu temperaturu i tlak:

$$1. p, T \rightarrow x_i^{II}, x_i^I$$

Drugi tip problema je istodobno izračunavanje sastava dviju faza u ravnoteži i udjela pojedinih faza u sustavu. Iz poznatog sastava ulazne (F) smjese (z_i), izračunava se izlazni sastav 1. kapljevite faze (L^I) faze (x_i^I), 2. kapljevite (L^{II}) faze (x_i^{II}), kao i ukupni udio 1. kapljevite faze ($\Psi=L^I/F$) u izlaznoj struji fluida. Proračun se u pravilu provodi razmatrajući izotermno - izobarne uvjete ($T=\text{konst.}$, $p=\text{konst.}$)

$$2. p, T, z_i \rightarrow x_i^I, x_i^{II}, \Psi$$

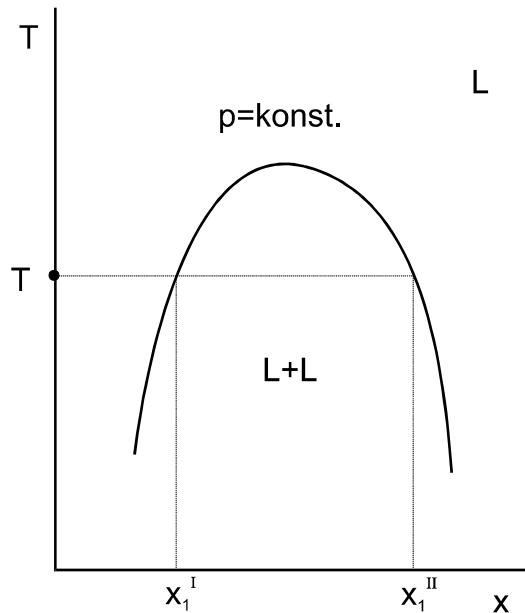
Ako se radi o dvokomponentnom sustavu, tada je problem je analogan problemu jednokratne destilacije kod ravnoteže kapljevina - para. Ako se, pak, radi o trokomponentnom sustavu, tada se govori o ekstrakcijskom problemu, ali je način rješavanja identičan kao za dvokomponentni sustav

Treći tip problema sličan je ekstrakcijskom problemu, samo što se kapljevita smjesa razdvaja u tri faze. Iz poznatog sastava ulazne (F) smjese (z_i), izračunava se izlazni sastav 1. kapljevite faze (L^I) faze (x_i^I), 2. kapljevite (L^{II}) faze (x_i^{II}) i treće kapljevite faze (L^{III}) faze (x_i^{III}), te ukupni udjeli 1. kapljevite faze ($\Psi^I=L^I/F$) i 2. kapljevite faze ($\Psi^{II}=L^{II}/F$) u izlaznoj struji fluida. I ovaj proračun se u pravilu provodi razmatrajući izotermno - izobarne uvjete ($T=\text{konst.}$, $p=\text{konst.}$)

$$3. p, T, z_i \rightarrow x_i^I, x_i^{II}, x_i^{III}, \Psi^I, \Psi^{II}$$

A.1. Proračun ravnotežnog sastava faza: $p, T \rightarrow x_i^I, x_i^{II}$

Problem proračuna ravnotežnog sastava faza ilustriran je na T, x_i^I, x_i^{II} -dijagramu (slika 6.).



Definiranjem temperature i tlaka (kroz konstante modela) definiraju se i sastavi kapljevitih faza u ravnoteži.

Rješenje problema obuhvaća slijedeće korake:

1. Ulazni podaci su temperatura T , i tlak p , odnosno konstante modela, npr. A i B Margulesovog modela.

2. Pretpostave se inicijalni vektori sastava obaju kapljevitih faza, $[x^I]^{(0)} = \{[x_1^I]^{(0)}, [x_2^I]^{(0)}\}$ i $[x^{II}]^{(0)} = \{[x_1^{II}]^{(0)}, [x_2^{II}]^{(0)}\}$, naravno uz poštivanje materijalne bilance:

$$[x_1^I]^{(0)} + [x_2^I]^{(0)} = 1$$

$$[x_1^{II}]^{(0)} + [x_2^{II}]^{(0)} = 1$$

3. Priredi se iterativni postupak za izračunavanje pravih vrijednosti ravnotežnih sastava faza.

Na temelju opće jednadžbe za ravnotežu kapljevine - kapljevine:

$$x_i^I \gamma_i^I = x_i^{II} \gamma_i^{II}$$

definiraju se dvije funkcije cilja:

$$f(x_i^I, x_i^{II}) = \ln \frac{\gamma_1^I}{\gamma_1^{II}} - \ln \frac{x_1^{II}}{x_1^I} = 0$$

$$g(x_i^I, x_i^{II}) = \ln \frac{\gamma_2^I}{\gamma_2^{II}} - \ln \frac{1 - x_1^{II}}{1 - x_1^I} = 0$$

Traženjem nul-točke tih funkcija naći će se rješenja problema, tj. ravnotežni

sastavi x_1^I i x_1^{II} .

Ako se kapljevite faze mogu opisati Margulesovim modelom:

$$\ln \gamma_1 = [A + 2(B - A)x_1]x_2^2 = (3 - 2x_1)(1 - x_1)^2$$

$$\ln \gamma_2 = [B + 2(A - B)x_2]x_1^2 = 2(2 - x_1)x_1^2:$$

tada će funkcije cilja poprimiti oblik:

$$f = f(x_1^I, x_1^{II}) = (3 - 2x_1^I)(1 - x_1^I) - (3 - 2x_1^{II})(1 - x_1^{II}) - \ln \frac{x_1^{II}}{x_1^I} = 0$$

$$g = g(x_1^I, x_1^{II}) = 2(2 - x_1^I)(x_1^I)^2 - 2(2 - x_1^{II})(x_1^{II})^2 - \ln \frac{1 - x_1^{II}}{1 - x_1^I} = 0$$

Primjenom Newton-Raphsonovog iteracijskog postupka za dvije funkcije s dvije varijable izračunaju se nove pretpostavke ravnotežnih sastava faza: x_1^I i x_1^{II} . priredi se sustav dviju linearnih jednadžbi s dvije nepoznanice:

$$h \left(\frac{\partial f[x_1^I, x_1^{II}]}{\partial x_1^I} \right)^{(n)} + j \left(\frac{\partial f[x_1^I, x_1^{II}]}{\partial x_1^{II}} \right)^{(n)} = -f(x_1^I, x_1^{II})^{(n)}$$

$$h \left(\frac{\partial g[x_1^I, x_1^{II}]}{\partial x_1^I} \right)^{(n)} + j \left(\frac{\partial g[x_1^I, x_1^{II}]}{\partial x_1^{II}} \right)^{(n)} = -g(x_1^I, x_1^{II})^{(n)}$$

Parcijalne derivacije funkcija izračunavaju se prema:

$$f_x^I = \frac{\partial f[x_1^I, x_2^{II}]}{\partial x_1^I} \quad f_x^{II} = \frac{\partial f[x_1^I, x_2^{II}]}{\partial x_1^{II}}$$

$$g_x^I = \frac{\partial g[x_1^I, x_2^{II}]}{\partial x_1^I} \quad g_x^{II} = \frac{\partial g[x_1^I, x_2^{II}]}{\partial x_1^{II}}$$

Rješenja sustava su korekcijski faktori h i k:

$$h = -\frac{f g_x^{II} - g f_x^I}{f_x^I g_x^{II} - f_x^{II} g_x^I}$$

$$k = -\frac{g f_x^{II} - f g_x^I}{f_x^I g_x^{II} - f_x^{II} g_x^I}$$

Novo pretpostavke za x_1^I i x_1^{II} dobiju se prema:

$$[x_1^I]^{(n)} = [x_1^I]^{(n-1)} + h$$

$$[x_1^{II}]^{(n)} = [x_1^{II}]^{(n-1)} + k$$

4. Ako je ispunjen uvjet:

$$\left| \frac{h}{x_1^I} \right| + \left| \frac{k}{x_1^{II}} \right| < 0,00000$$

tada su rješenja proračuna:

$$x_1^I = (1 - x_2^I) = [x_1^I]^{(n)}$$

$$x_1^{II} = (1 - x_2^{II}) = [x_1^{II}]^{(n)}$$

Ako prethodni uvjet nije ispunjen, tada je:

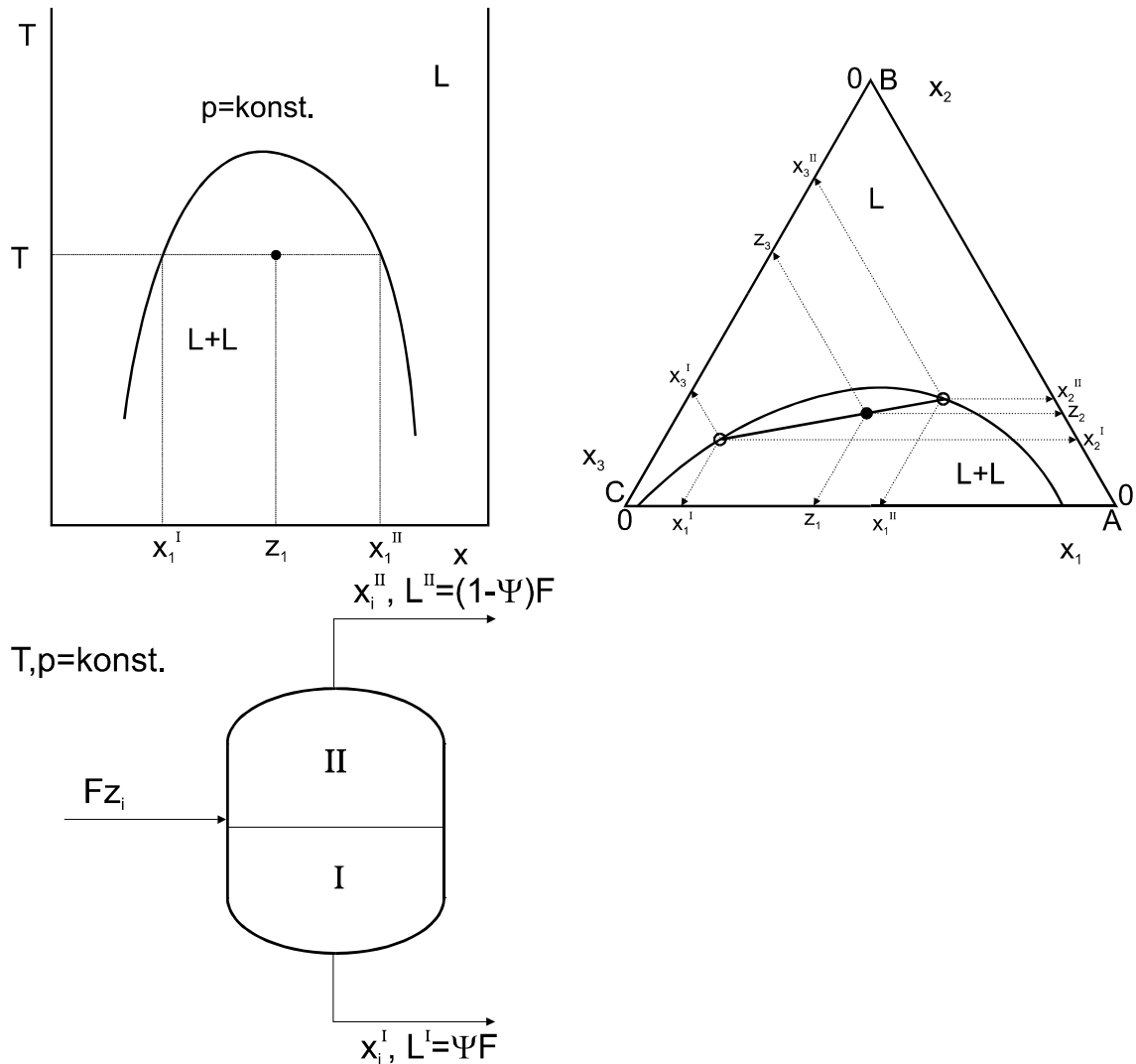
$$[X_1^I]^{(n-1)} = [X_1^I]^{(n)}$$

$$[X_1^{II}]^{(n-1)} = [X_1^{II}]^{(n)}$$

i proračun se vraća na prethodnu točku.

A.2. Proračun ravnotežnog sastava faza: $p, T, z_i \rightarrow x_i^I, x_i^{II}, \Psi$

Problem proračuna ravnotežnog sastava faza (dvokomponentni ili trokomponentni - dvofazni sustavi) ilustriran je na T, x_i^I, x_i^{II} -dijagramu za dvokomponentne sustave (slika 7.), trokutastom dijagramu za trokomponentne sustave (slika 8.), te na odgovarajućoj shemi procesa (slika 9.).



Definiranjem temperature i tlaka (kroz konstante modela), te sastava ulazne kapljevine definiraju se i sastavi dviju kapljevitih faza u ravnoteži, te njihov međusobni omjer.

Rješenje problema obuhvaća slijedeće korake:

1. Ulazni podaci su temperatura T , i tlak p , odnosno konstante modela za opis kapljevito stanja tvari.
2. Pretpostavi se inicijalni vektor sastava kapljevite faze I, $[x^I] = \{[x_1^I], [x_2^I], \dots, [x_{nk}^I]\}$, naravno uz zadovoljen uvjet materijalne bilance:

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

te inicijalna vrijednost udjela kapljevite faze I, $\Psi^{(0)}$.

3. Izračuna se vektor sastava kapljevite faze II:

$$[x_i^{II}]' = \frac{z_i - \Psi^{(n)} [x_i^I]'}{1 - \Psi^{(n)}}$$

uz normiranje sastava:

$$[x_i^{II}]' = \frac{[x_i^{II}]'}{\sum_{i=1}^{nk} [x_i^{II}]'}$$

čime se zadovoljava uvjet materijalne bilance u fazi II:

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

4. Prema odabranom matematičkom modelu:

$$[\gamma_i^I]' = f([x_i^I]')$$

izračunava se vektor koeficijenata aktivnosti u kapljevitoj fazi I,

$$[\gamma^I]' = \{[\gamma_1^I]', [\gamma_2^I]', \dots, [\gamma_{nk}^I]'\},$$

5. Prema istom matematičkom modelu:

$$[\gamma_i^{II}]' = f([x_i^{II}]')$$

izračunava se vektor koeficijenata aktivnosti u kapljevitoj fazi II,

$$[\gamma^{II}]' = \{[\gamma_1^{II}]', [\gamma_2^{II}]', \dots, [\gamma_{nk}^{II}]'\}.$$

6. Izračunava se vektor omjera koeficijenata aktivnosti prema izrazu:

$$[K_{\gamma_i}]' = \frac{[\gamma_i^{II}]'}{[\gamma_i^I]'}$$

7. U ovoj točki proračuna zadovoljava se osnovni uvjet ravnoteže kapljevina - kapljevina:

$$x_i^I \gamma_i^I = x_i^{II} \gamma_i^{II}$$

Ako je trenutna vrijednost udjela kapljevite faze I, $\Psi^{(0)}$ različita od 1, tada se

a) izračunava novi vektor sastava kapljevite faze I, prema izrazu:

$$x_i^I = [K_{\gamma_i}]' [x_i^{II}]'$$

b) izračunava novi vektor koeficijenata aktivnosti u kapljevitoj fazi I, prema odabranom modelu:

$$\gamma_i^I = f(x_i^I)$$

c) izračunava novi vektor omjera koeficijenata aktivnosti prema izrazu:

$$K_{\gamma_i} = \frac{[\gamma_i^{\text{II}}]'}{\gamma_i^{\text{I}}}$$

d) izračunava odstupanje dvaju uzastopno izračunatih vektora K_{γ_i} , prema izrazu:

$$\Delta K_{\gamma_i} = \sum_{i=1}^{\text{nk}} \left\{ [K_{\gamma_i}]' - K_{\gamma_i} \right\}^2$$

e) Ako je zadovoljen uvjet:

$$\Delta K_{\gamma_i} < 0,00001$$

tada se nastavlja proračun.

Ako uvjet nije zadovoljen, tj. ako je:

$$\Delta K_{\gamma_i} > 0,00001$$

tada se proračun vraća na točku 7.a, uz novi vektor omjera koeficijenata aktivnosti:

$$[K_{\gamma_i}]' = K_{\gamma_i}$$

8. izračunava se novi vektor sastava kapljevite faze II prema izrazu:

$$x_i^{\text{II}} = \frac{z_i - \Psi^{(n)} x_i^{\text{I}}}{1 - \Psi^{(n)}}$$

9. izračunava se odstupanje dvaju uzastopno izračunatih vektora sastava kapljevite faze II, prema izrazu:

$$\Delta x^{\text{II}} = \sum_{i=1}^{\text{nk}} \left\{ x_i^{\text{II}} - [x_i^{\text{II}}]' \right\}^2$$

10. Ako je zadovoljen uvjet:

$$\Delta x^{\text{II}} < 0,00001$$

tada se proračun nastavlja.

Ako uvjet nije zadovoljen, tj. ako je:

$$\Delta x^{\text{II}} > 0,00001$$

tada se proračun vraća na točku 5., uz novi vektor sastava kapljevite faze II:

$$[x_i^{\text{II}}]' = x_i^{\text{II}}$$

11. Kao funkcija cilja služi proračuna služi materijalna bilanca kapljevite faze II:

$$f(\Psi) = -1 + \sum_{i=1}^{\text{nk}} x_i^{\text{II}} = -1 + \sum_{i=1}^{\text{nk}} \frac{z_i}{1 + (K_{\gamma_i} - 1)\Psi} = 0$$

Izračunava se vijednost funkcije cilja za trenutni K_{γ_i} i $\Psi^{(n)}$:

$$f(\Psi^{(n)}) = -1 + \sum_{i=1}^{\text{nk}} \frac{z_i}{1 + (K_{\gamma_i} - 1)\Psi^{(n)}}$$

i derivacije funkcije cilja za isti K_{γ_i} i $\Psi^{(n)}$

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

12. Ako je zadovoljen uvjet:

$$f(\Psi^{(n)}) < 0,00001$$

tada su konačni rezultati proračuna vektor sastava kapljevite faze I, $x^I = \{x_1^I, x_2^I, \dots, x_{nk}^I\}$, vektor sastava kapljevite faze II, $x^{II} = \{x_1^{II}, x_2^{II}, \dots, x_{nk}^{II}\}$, vektor koeficijenata aktivnosti u kapljevitoj fazi I, $\gamma^I = \{\gamma_1^I, \gamma_2^I, \dots, \gamma_{nk}^I\}$, vektor koeficijenata aktivnosti u kapljevitoj fazi II, $\gamma^{II} = \{\gamma_1^{II}, \gamma_2^{II}, \dots, \gamma_{nk}^{II}\}$ i udio kapljevite faze I:

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

Ako uvjet nije zadovoljen, tj. ako je:

$$f(\Psi^{(n)}) > 0,00001$$

tada se prelazi na slijedeću točku proračuna.

13. Konstruirati se iterativni postupak proračuna prave vrijednosti udjela kapljevite faze I, Ψ , na temelju već prikazane funkcije cilja (*)

a) Testira se vrijednost omjera $f(\Psi^{(n)})/f'(\Psi^{(n)})$ da bi se osigurala konvergencija postupka.

Ako je:

$$\frac{f(\Psi^{(n)})}{f'(\Psi^{(n)})} > 1$$

tada se računa novi omjer $f(\Psi^{(n)})/f'(\Psi^{(n)})$

$$\left(\frac{f(\Psi^{(n)})}{f'(\Psi^{(n)})} \right)_{\text{novi}} = \frac{\left(\frac{f(\Psi^{(n)})}{f'(\Psi^{(n)})} \right)_{\text{stari}}}{2}$$

sve dok vrijednost omjera funkcije i derivacije ne padne ispod 1.

Kad je zadovoljen uvjet:

$$\frac{f(\Psi^{(n)})}{f'(\Psi^{(n)})} < 1$$

prelazi se na slijedeći korak proračuna.

b) Primjenjuje se Newton-Raphsonova metoda traženja nul-točke funkcije cilja:

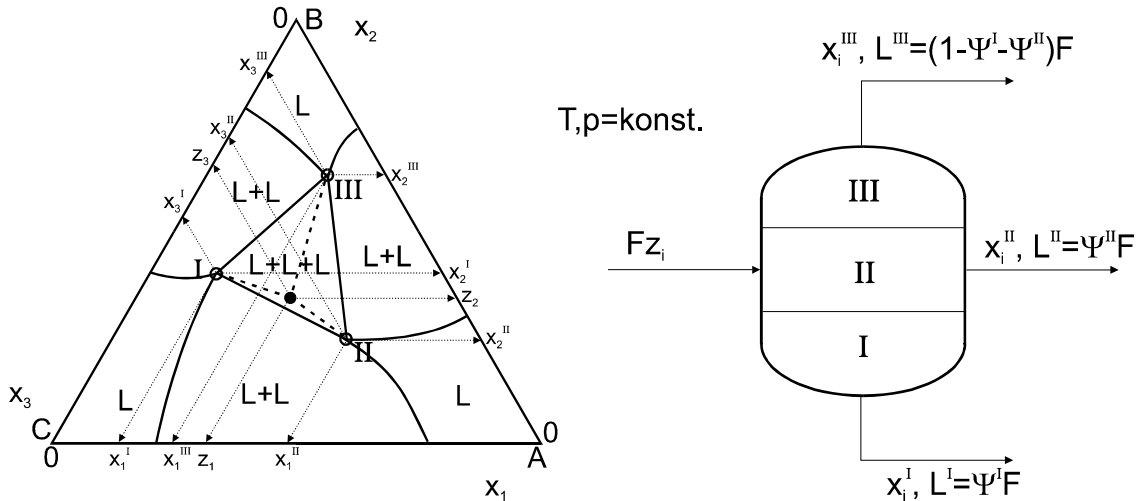
$$\Psi^{(n+1)} = \Psi^{(n)} - \frac{f(\Psi^{(n)})}{f'(\Psi^{(n)})}$$

i proračun se vraća u točku 3. s novom vrijednošću omjera kapljevite faze:

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

A.3. Proračun ravnotežnog sastava faza: $p, T, z_i \rightarrow x_i^I, x_i^{II}, x_i^{III}, \Psi^I, \Psi^{II}$

Problem proračuna ravnotežnog sastava faza (trokomponentni - trofazni sustavi) trokutastom dijagramu (slika 10.), te na odgovarajućoj shemi procesa (slika 11.).



Definiranjem temperature i tlaka (kroz konstante modela), te sastava ulazne kapljevine definiraju se i sastavi dviju kapljevitih faza u ravnoteži, te njihov međusobni omjer.

Rješenje problema prikazat će se načelno.

Materijalna bilanca za pojedine komponente prikazuje se izrazom:

$$z_i = \Psi^I x_i^I + \Psi^{II} x_i^{II} + (1 - \Psi^I - \Psi^{II}) x_i^{III}$$

Ψ^I i Ψ^{II} su udjeli kapljevitih faza I, odnosno II:

$$\Psi^I = \frac{L^I}{F}$$

$$\Psi^{II} = \frac{L^{II}}{F}$$

Uvjeti ravnoteže kapjevina - kapjevina definiraju se dvjema jednačbama:

$$x_i^I = \frac{\gamma_i^{III}}{\gamma_i^I} x_i^{III} = K_{\gamma_i^I}^I x_i^{III}$$

$$x_i^{II} = \frac{\gamma_i^{III}}{\gamma_i^{II}} x_i^{III} = K_{\gamma_i^{II}}^{II} x_i^{III}$$

Izraz za sastav kapljevitih faza III izvodi se iz jednačbe bilance tvari po komponentama i ravnotežnih uvjeta:

$$x_i^{III} = \frac{z_i}{1 + (K_{\gamma_i^I}^I - 1)\Psi^I + 1 + (K_{\gamma_i^{II}}^{II} - 1)\Psi^{II}}$$

Uz ravnotežne uvjete i bilance tvari po komponentama, trebaju biti zadovoljene i bilance tvari po fazama:

$$\sum_{i=1}^3 x_i^N = 1$$

Kao funkcije cilja postavljaju se izrazi:

$$\Omega^I = \sum_{i=1}^3 (x_i^{III} - x_i^I) = \sum_{i=1}^3 x_i^{III} (1 - K_{\gamma_i}^I)$$

$$\Omega^{II} = \sum_{i=1}^3 (x_i^{III} - x_i^{II}) = \sum_{i=1}^3 x_i^{III} (1 - K_{\gamma_i}^{II})$$

Načelno, proračun ravnotežnih sastava i udjela pojedinih faza provodi se tako da se u prvom koraku pretpostave vrijednosti Ψ^I , Ψ^{II} , vektor sastava kapljevite faze I, $x^I = \{x_1^I, x_2^I, x_3^I\}$, i vektor sastava kapljevite faze II, $x^{II} = \{x_1^{II}, x_2^{II}, x_3^{II}\}$. Tada se iz materijalne bilance po komponentama izračuna vektor sastava kapljevite faze III, $x^{III} = \{x_1^{III}, x_2^{III}, x_3^{III}\}$. Iz podataka o sastavima kapljeviti faza, pomoću modela kapljevito stanja tvari izračunaju se vektori koeficijenata aktivnosti u svim fazama: $\gamma^I = \{\gamma_1^I, \gamma_2^I, \gamma_3^I\}$, $\gamma^{II} = \{\gamma_1^{II}, \gamma_2^{II}, \gamma_3^{II}\}$ i $\gamma^{III} = \{\gamma_1^{III}, \gamma_2^{III}, \gamma_3^{III}\}$. Tada se izračunaju funkcije cilja Ω^I i Ω^{II} i testiraju se prema uobičajenom kriteriju za prekid proračuna (u točki rješenja funkcija cilja ima vrijednost 0 ili u praksi vrlo malenu vrijednost. Ako uvjet za prekid kraja proračuna nije zadovoljen, tada se pomoću Newton-Raphsonove metode za traženje minimuma dviju nelinearnih jednačbi s dvije nepoznanice postavje nove pretpostavke za Ψ^I i Ψ^{II} , prema izrazima:

$$\frac{\partial \Omega^I}{\partial \Psi^I} \Delta \Psi^I + \frac{\partial \Omega^I}{\partial \Psi^{II}} \Delta \Psi^{II} + \Omega^I = 0$$

$$\frac{\partial \Omega^{II}}{\partial \Psi^I} \Delta \Psi^I + \frac{\partial \Omega^{II}}{\partial \Psi^{II}} \Delta \Psi^{II} + \Omega^{II} = 0$$

$$\frac{\partial \Omega^I}{\partial \Psi^I} = \sum_{i=1}^3 \frac{(K_{\gamma_i}^I - 1)^2 z_i}{\left[1 + (K_{\gamma_i}^I - 1)\Psi^I + (K_{\gamma_i}^{II} - 1)\Psi^{II}\right]^2}$$

$$\frac{\partial \Omega^I}{\partial \Psi^{II}} = \frac{\partial \Omega^{II}}{\partial \Psi^I} = \sum_{i=1}^3 \frac{(K_{\gamma_i}^I - 1)(K_{\gamma_i}^{II} - 1)z_i}{\left[1 + (K_{\gamma_i}^I - 1)\Psi^I + (K_{\gamma_i}^{II} - 1)\Psi^{II}\right]^2}$$

$$\frac{\partial \Omega^{II}}{\partial \Psi^{II}} = \sum_{i=1}^3 \frac{(K_{\gamma_i}^{II} - 1)^2 z_i}{\left[1 + (K_{\gamma_i}^I - 1)\Psi^I + (K_{\gamma_i}^{II} - 1)\Psi^{II}\right]^2}$$