

# Proizvodnja imidazolidinonskih otopala iz celuloze

---

Kaplan, Jan

Undergraduate thesis / Završni rad

2024

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:148428>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-07**



Repository / Repozitorij:

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



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE**  
**SVEUČILIŠNI PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ**

**Jan Kaplan**

**ZAVRŠNI RAD**

**Zagreb, rujan 2024.**

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

Kandidat Jan Kaplan

Predao je izrađen završni rad dana: 12. rujna 2024.

Povjerenstvo u sastavu:

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

izv. prof. dr. sc. Igor Dejanović, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

prof. dr. sc. Aleksandra Sander, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

prof. dr. sc. Jelena Macan, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije (zamjena)

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

Završni ispit održat će se dana: 17. rujna 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ PRIMIJENJENE KEMIJE

Jan Kaplan

## ZAVRŠNI RAD

### Proizvodnja imidazolidinonskih otapala iz celuloze

Mentor: prof. dr. sc. Marko Rogošić

Članovi ispitnog povjerenstva:

znanstveno–nastavničko radno mjesto: prof. dr. sc. Marko Rogošić, Fakultet kemijskog inženjerstva i  
tehnologije Sveučilišta u Zagrebu

znanstveno–nastavničko radno mjesto: prof. dr. sc. Aleksandra Sander, Fakultet kemijskog inženjerstva i  
tehnologije Sveučilišta u Zagrebu

znanstveno–nastavničko radno mjesto: izv. prof. dr. sc. Igor Dejanović, Fakultet kemijskog inženjerstva i  
tehnologije Sveučilišta u Zagrebu

Zagreb, rujan 2024.

*Najviše zahvaljujem svojoj obitelji koja mi je cijeli život pružala potpunu podršku i najbolje moguće uvjete za razvoj te joj posvećujem ovaj rad.*

*Iznimno zahvaljujem svom mentoru prof. dr. sc. Marku Rogošiću na strpljenju, dostupnosti i volji da detaljno odgovori na upite u bilo kojem trenutku, što mi je značilo jako puno prilikom izrade ovako opsežnog rada i pomoglo mi u stjecanju novih znanja.*

*Zahvaljujem i izv. prof. dr. sc. Igoru Dejanoviću na odgovorima na nekoliko upita o destilaciji.*

## Životopis

Jan Kaplan [REDACTED] Godine 2016. upisuje IX. gimnaziju u Zagrebu gdje završava dvije godine srednje škole te 2018. godine upisuje V. gimnaziju u Zagrebu. Godine 2020. nakon položene mature upisuje studij Primijenjene kemije na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu.

Osim studija, bavi se šahom i radom s djecom.

## Sažetak

U radu su opisane ključne reakcijske i separacijske veličine pri proizvodnji polarnih aprotičnih otapala 1,3-dimetil-2-imidazolidinona (DMI) i 1,3,4-trimetil-2-imidazolidinona (TMI) iz početnih sirovina celuloze i *N,N'*-dimetiluree (DMU) na temelju u literaturi pronađenog eksperimentalnog rada. Opisana su svojstva tih otapala, industrijski važni načini sinteze DMI, iz dostupne literature prikupljena su eksperimentalno određena fizikalna i termodinamička svojstva reakcijskih komponenti te su u brojnim slučajevima procijenjena metodama strukturno-grupnih doprinosa. Priređena je i bilanca tvari predloženog reakcijskog ciklusa te su njezine ključne veličine procijenjene mješovitim oblikom jednadžbe fazne ravnoteže para-kapljevina. Parna faza modelirana je Peng-Robinsonovom kubnom jednadžbom stanja, a kapljevita modelom COSMO–RS (eng. *COnductor like Screening MOdel for Real Solvents*) čije su ovisnosti koeficijenta aktiviteta o sastavu dalje modelirani modelom NRTL (eng. *Non-Random Two Liquid*). Priređena je i bilanca reakcijske entalpije te su ukratko komentirani ključni problemi i razmatranja vezana za proizvodnju u većem mjerilu.

**Ključne riječi:** 1,3-dimetil-2-imidazolidinon, 1,3,4-trimetil-2-imidazolidinon, celuloza, uvećanje procesa, polarna aprotična otapala, ravnoteža para-kapljevina

# Production of imidazolidinone solvents from cellulose

## Abstract:

The paper describes the key reaction and separation parameters in the production of polar aprotic solvents 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone (DMI) and 1,3,4-trimethyl-2-imidazolidinone (TMI) from the starting raw materials cellulose and *N,N'*-dimethylurea (DMU), based on experimental work found in the literature. The properties of these solvents are described, as well as industrially important methods of synthesizing DMI. Experimentally determined physical and thermodynamic properties of the reaction components were collected from the available literature, and in many cases, they were estimated via group contribution methods. Mass balance of the proposed reaction cycle was made, and key parameters were estimated using a mixed form of vapor-liquid equilibrium equation. The vapor phase was modeled using the Peng-Robinson cubic equation of state, and the liquid phase using the COSMO-RS (*COnductor-like Screening MOdel for Real Solvents*), where the dependence of the activity coefficient on composition was further modeled using the NRTL (*Non-Random Two Liquid*) model. Reaction enthalpy calculation was also made, and key issues and considerations concerning large-scale production were briefly discussed.

**Keywords:** 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone, 1,3,4-trimethyl-2-imidazolidinone, cellulose, scale-up, polar aprotic solvents, vapor-liquid equilibrium



# Sadržaj

1. Uvod	1
2. Opći dio	2
2.1 Celuloza kao sirovina	2
2.2 Svojstva i upotreba 1,3-dimetil-2-imidazolidinona i 1,3,4-trimetil-2-imidazolidinona	3
2.3 Industrijska sinteza 1,3-dimetil-2-imidazolidinona	5
2.3.1 Sinteza 1,3,4-trimetil-2-imidazolidinona	5
2.3.2 Sinteza iz <i>N,N</i> -dimetiletilendiamina	5
2.3.3 Sinteza putem 2-imidazolidinona	6
2.3.4 Sinteza uz monometilamin	7
2.3.5 Ostali sintetski putevi	7
2.3.6 Nečistoće i zahtjevi pri proizvodnji	7
2.4 Strukturno-grupne metode procjene termodinamičkih svojstava	9
2.4.1 Općenito o metodama procjene termodinamičkih svojstava	9
2.4.2 Metoda Jobacka i Reida	10
2.4.3 Metoda Constantinoua i Ganija	11
2.4.4 Bensonova metoda	12
2.4.5 Metoda Marrera i Ganija	13
2.4.6 Metoda Rihanija i Doraiswamija	14
2.4.7 Kolskina adaptacija Marrero-Ganijeve metode	14
2.4.8 Metoda Tahamija i sur.	15
3. Literaturni reakcijski sustav	17
3.1 Proizvodnja polarnih aprotičnih otapala iz celuloze	17
3.1.1 Sintetski put	17
3.1.2 Kataliza	17
3.1.3 Reakcijski uvjeti	18
3.2 Prvotna razmatranja proizvodnje polarnih aprotičnih otapala iz celuloze u velikom mjerilu	20
4. Eksperimentalna i procijenjena svojstva komponenti	21
4.1 Dostupni eksperimentalni podaci	21
4.1.1 Osnovna fizikalna svojstva svih komponenti	21
4.1.2 Dostupni eksperimentalni podaci o 1,3-dimetil-2-imidazolidinonu (DMI)	27
4.1.3 Dostupni eksperimentalni podaci o celulozi	29
4.2 Procjena termodinamičkih svojstava s ograničenjima	31
4.2.1 Općenite informacije	31
4.2.2 Metoda Jobacka i Reida te Stein-Brownova modifikacija	31
4.2.3 Metoda Constantinoua i Ganija	37
4.2.4 Domalski-Hearingova modifikacija Bensonove metode	42

4.2.5 Metoda Marrera i Ganija	46
4.2.6 Metoda Rihanija i Doraiswamyja	49
4.2.7 Metoda Tahamija i sur.	51
4.2.8 Kolskina adaptacija Marrero-Ganijeve metode	54
4.3 Konačna fizikalna svojstva za daljnji izračun	58
5. Računski dio	68
5.1 Početne pretpostavke	68
5.2 Bilanca tvari	69
5.3 Ravnoteža para-kapljevina	71
5.4 Modeliranje parne faze	73
5.5 Modeliranje koeficijenta aktiviteta kapljevite faze	77
5.6 Procjena potrebne mase dušika i vodika	93
5.7 Izračun reakcijske entalpije	96
5.8 Razmatranja vezana za destilaciju	100
6. Završna razmatranja	102
6.1 Dodatno ispitivanje reakcijskog sustava	102
6.2 Primjena produkta i isplativost procesa	103
7. Zaključak	104
8. Popis simbola	105
9. Literatura	109

## 1. Uvod

Otpadna biomasa jedna je od novih sirovina za koje proces oporabe još uvijek nije blizu optimizacije, a celuloza se smatra komponentom s najvećim potencijalom za primjenu u kemijskoj industriji. U svijetu kemijske i farmaceutske industrije puno se pozornosti daje odabiru otapala. Neka od konvencionalnih otapala zbog sve strože zdravstvene i ekološke regulative sve su manje u upotrebi te su sve popularnija tzv. "zelena" otapala te mehanokemijska i mikrovalovima potpomognuta sinteza. Polarna aprotična otapala ključna su za kemijsku i farmaceutsku industriju te bi vrijedan cilj bio omogućiti njihovu proizvodnju iz otpadnih izvora, poput celuloze. Stoga se u ovom radu razmatraju i modeliraju reakcijske značajke važne za daljnje planiranje moguće proizvodnje polarnih aprotičnih otapala 1,3-dimetil-2-imidazolidinona (DMI) i 1,3,4-trimetil-2-imidazolidinona (TMI) iz celuloze i *N,N'*-dimetiluree (DMU) u većem mjerilu.

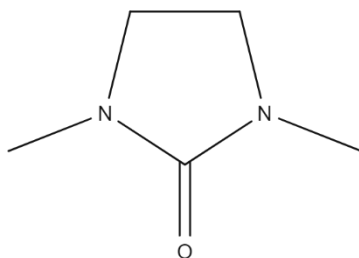
## 2. Opći dio

### 2.1 Celuloza kao sirovina

Prema nešto starijim procjenama, na svijetu postoje zalihe od oko 720 milijardi tona celuloze [1], od kojih se svake godine može obnoviti 40 milijardi tona [2]. Od tih 40 milijardi tona, godišnje se industrijski upotrebljava, u proizvodnji papira i pulpe, samo 200 milijuna tona. Lignocelulozna biomasa ima tri glavne komponente – celulozu (35-50 %), hemicelulozu (25-30 %) i lignin (15-30 %) [3], od kojih je najčešće u najvećem udjelu prisutna celuloza [4]. Iako je celuloza pronašla industrijsku primjenu, industrijski procesi dobivanja vrijednih kemikalija iz celuloze i dalje u većini slučajeva zaostaju značajno za onima temeljenima na petrokemikalijama, budući da nisu tako dobro istraženi i zbog nepovoljnih fizikalnih svojstava celuloze, od kojih je najvažnija slaba topljivost celuloze u većini konvencionalnih otapala [5] što čini mnoge procese u kojima je celuloza početna sirovina manje ekonomičnima. Primjerice, topljivost celuloze u vodi iznosi samo 14 do 21 ppm (eng. *parts per million*) [6]. Jedan od početnih stupnjeva gotovo svih industrijskih procesa oporabe otpadne celuloze je njezina hidroliza u vodenoj otopini kiseline, najčešće koncentrirane ili razrijeđene sulfatne, fluorovodične ili klorovodične kiseline, pri sobnoj ili povišenoj temperaturi. Hidrolizom celuloze dobiva se smjesa jednostavnijih šećera, uglavnom heksoza, od kojih je glavna glukoza [3]. Od ostalih otapala valja spomenuti sustav NaOH/urea [7], otopine litijeva klorida u polarnim aprotičnim otapalima poput *N*-metilpirolidona (NMP) [8], *N,N*-dimetilacetamida (DMAc) [8, 9], 1,3-dimetil-2-imidazolidinona (DMI) [10], *N*-metilmorfolin-*N*-oksida (NMMO) [11] te ionske kapljevine poput 1-alil-3-metilimidazolijeva klorida [12]. Od tih otapala, industrijsku primjenu zasad je pronašlo samo otapalo NMMO [5]. Također su provedeni eksperimenti otapanja celuloze u sustavima polarnih aprotičnih otapala zajedno s ionskim kapljevina [13]. Polarna aprotična otapala u tom su slučaju pomoćna otapala koja povećavaju ionsku pokretljivost na dva načina – smanjuju viskoznost smjese te slabe ionsku vezu ionske kapljevine. Na taj način kation ionskog otapala lakše stupa u međudjelovanje s hidroksilnim skupinama celuloze i omogućuje brže i potpunije otapanje celuloze pri sobnoj temperaturi. Dobiveni šećeri najčešće se podvrgavaju dehidraciji u derivate furfurala ili katalitičkoj konverziji u jednostavnije poliole poput 1,2-etilenglikola (EG) i 1,2-propilenglikola (PG) koji su ili sami produkt ili se dalje prerađuju u kemikalije s dodanom vrijednosti [5].

## 2.2 Svojstva i upotreba 1,3-dimetil-2-imidazolidinona i 1,3,4-trimetil-2-imidazolidinona

1,3-dimetil-2-imidazolidinon (DMI), prikazan na Slici 2.1, polarno je aprotično otapalo [5].



Slika 2.1 Struktura 1,3-dimetil-2-imidazolidinona (DMI)

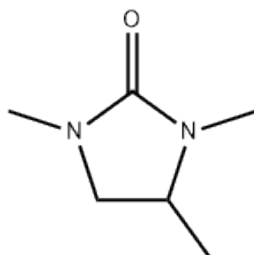
DMI ima razmjerno visoku relativnu dielektričnu permitivnost ( $\epsilon_r = 37,60$ ) i dipolni moment ( $\mu = 4,09$  D) te atmosfersko vrelište ( $T_v^\circ = 220 - 225$  °C). [15, 16]

Sve više se upotrebljava kao zamjena za toksično i ekološki manje prihvatljivo otapalo heksametil-fosforamid (HMPA) u organskoj sintezi [17-20], posebice pri reakciji alkiliranja terminalnih alkina [21] te je primjenjiv za dehalogenaciju aromatskih halida [22]. DMI je pogodno otapalo u sustavu otapala za *inkjet* ispisivanje na medije koji ne upijaju konvencionalnu tintu. [23]

Upotrebljava se za finišenje tekstila [24] te ima upotrebu u proizvodnji lijekova [25], agrokemikalija [26], bojila i pigmenata [20], premaza [27], služi za čišćenje elektroničkih komponenti i kalupa [20] te kao otapalo za polimerizaciju polimera poput aromatskih poliamida [28], poliimida [29], poliestera, poli(vinil-klorida) i fenolne smole [22]. DMI može služiti i kao otapalo za ekstrakcijsko razdvajanje aromatskih ugljikovodika od alifatskih [22]. DMI se može upotrebljavati i u organskim LED-diodama s filmovima od polimerne mješavine poli(3,4-etilendioksitofena) polistiren-sulfonata (PEDOT:PSS). [30]

Zbog visoke relativne dielektrične permitivnosti te niske viskoznosti [15] DMI se upotrebljava kao elektrolit u nevodenim litij-zračnim baterijama. [31]

DMI je razmjerno stabilan u vrućem kiselom ili lužnatom mediju, uglavnom je otporan na hidrolizu, fotokemijsku i oksidativnu degradaciju i razmjerno je netoksičan. [32]



Slika 2.2 Struktura 1,3,4-trimetil-2-imidazolidinona (TMI) [34]

1,3,4-trimetil-2-imidazolidinon (TMI) prikazan na slici 2.2 također je polarno aprotično otapalo sličnih svojstava. Spominje se kao možda i bolje za određene primjene nego DMI, ponajviše zbog nižega tališta ( $-34\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) [33] što bi omogućivalo njegovu upotrebu i na temperaturama značajno ispod  $8\text{ }^{\circ}\text{C}$ , što je približno talište DMI [33]. Unatoč tomu, dosad nema značajnu primjenu.

Pri sobnoj temperaturi i TMI [5] i DMI [33] bezbojne su i prozirne kapljevine.

TMI ima gustoću  $1,032\text{ g/mL}$  pri  $23\text{ }^{\circ}\text{C}$  [33].

## 2.3 Industrijska sinteza 1,3-dimetil-2-imidazolidinona

Godišnja proizvodnja DMI-ja u Sjedinjenim Američkim Državama bila je oko 50 tona (2019.), oko 25 tona (2018.) te oko 30 tona 2017. i 2016. godine [35]. Prema dostupnim podacima koji se odnose mahom na patentnu literaturu, najveći proizvođači tog otapala su BASF i Mitsui Chemicals.

### 2.3.1 Sinteza 1,3,4-trimetil-2-imidazolidinona

Vjerojatni razlog nepostojanja industrije sinteze TMI-ja je nepraktičnost ili ekonomska neefikasnost procesa kojim se dobiva. U brojnim patentima kompanija Mitsui Chemicals i BASF ključni reaktant je *N,N'*-dimetil-etilendiamin (DMEDA) koji se zatim spaja u prsten sa spojem koji sadrži karbonilnu skupinu, najčešće fosgenom ili ureom. DMEDA se može sintetizirati reakcijom monometilamina i dikloretana ili sličnih reagensa [36]. Monometilamin se može sintetizirati iz metanola i amonijaka [37], a dikloretnan iz etilena i klorovodične kiseline ili iz etilena i klora [38]. Vidljivo je da je riječ o vrlo razvijenim i standardnim petrokemijskim procesima. Analogni sintetski put za TMI zahtijevao bi *N,N'*-dimetil-1,2-propandiamin, koji se zasad industrijski ne sintetizira.

U nastavku je opisano nekoliko industrijskih puteva sinteze DMI-ja.

### 2.3.2 Sinteza iz *N,N'*-dimetiletilendiamina

Jedan od najistraživanijih puteva sinteze DMI-ja podrazumijeva reakciju *N,N'*-dimetiletilendiamina (DMEDA) sa spojem koji sadrži dvostruku vezu C = O, uglavnom uree, fosgena, ugljikova dioksida, trikloracetil-klorida i slično [32].

Iako je reakcijom DMEDA s fosgenom uz kontrolu pH kiselinom (HCl) i dehidroklorirajućim agensima postignuto razmjerno visoko iskorištenje od preko 90 % bez katalizatora [39], taj sintetski put nije poželjan zbog iznimne toksičnosti fosgena, koji se u prošlosti upotrebljavao kao bojni otrov [40].

Patentiran je i proces u kojem se DMEDA uz katalizator (aluminijev ili magnezijev silikat,  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ili zeolitni katalizator) izravno u parnoj fazi ciklizira s  $\text{CO}_2$  [33]. Iako taj proces pronalazi upotrebu stakleničkom plinu ugljikovu dioksidu i postoji mogućnost kontinuiranog provođenja reakcije, ta se reakcija ne spominje tako široko kao primjerice reakcija s ureom. Čini se da potreba za upotrebom velikih količina skupog katalizatora  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (koji je u jednom od priloženih primjera pri sintezi DMI-ja dao iskorištenje od 99 %) i nisko iskorištenje uz druge katalizatore (primjerice samo oko 72 % s alumosilikatnim ili silikatnim katalizatorom, kako je navedeno u primjeru 3, uz moguće formiranje nusprodukata) umanjuje poželjnost tog procesa.

Stoga se najviše pozornosti posvećuje proizvodnji DMI-ja iz DMEDA-e i uree. U patentu kompanije Mitsui Chemicals, odobrenom 1988. za proces proizvodnje 1,3-dialkiliranih 2-imidazolidinona [41] navodi se reakcija u jednom reaktoru u dvama stupnjevima u kojem se iz odgovarajućeg *N,N'*-dialkil-etilendiamina i uree u DMI-ju kao otapalu dobiva međuprodukt 1,1'-dialkil-1,1'-dimetilenlbis(urea) pri čemu se oslobađa amonijak. Međuprodukt se zagrijavanjem na višu temperaturu raspada u odgovarajući 1,3-dialkilirani 2-imidazolidinon. U slučaju proizvodnje DMI-ja, reaktant je DMEDA, a alkilna skupina međuprodukta također je metilna. U primjerima su dani šaržni procesi čija najviša navedena iskorištenja iznose oko 95 % s DMI-jem čistoće oko 99,5 %, dobivenog niskotlačnim destilacijskim odvajanjem od cijanurne kiseline. Nedostatak tog procesa bio je stvaranje nusprodukta 1,3-dimetil-2-imidazolimina koji je, unatoč vrlo malim udjelima (0,5 do nekoliko %), teško odvojiti destilacijom jer ima vrelište vrlo blisko DMI-ju. Patent odobren 11 godina kasnije opisuje proces proizvodnje DMI u stacionarnom stanju istim sintetskim putem, s manje od 0,1 % spomenutog nusprodukta, bez katalizatora i pri atmosferskom tlaku [25]. Proces kontinuirane proizvodnje s pretokom iz jednog šaržnog reaktora u drugi u sličnim reakcijskim uvjetima patentirale su i tvrtke Neos (2006.) [42] i YUKEN KK (2011.) [43], no potonja je u međuvremenu povukla patent.

### 2.3.3 Sinteza putem 2-imidazolidinona

DMI se može sintetizirati i metiliranjem 2-imidazolidinona reakcijom s formaldehidom, a dobiveni produkt 1,3-hidroksimetil-2-imidazolidinon reducira se s mravljom ili trikloroocetnom kiselinom u DMI [44]. Hidrogeniranje se umjesto izravno kiselinama može dodatno pospješiti dodatkom katalizatora [41, 45].

2-imidazolidinon može se dobiti na više načina, od kojih je najčešći sinteza iz etilendiamina i uree [46]. Za primjer su dana dva patenta sinteze DMI-ja tim putem. Prvi podrazumijeva reakcijsku smjesu u kojoj su redom etilendiamin, urea i etilen-glikol [47] gdje se produkt prvog stupnja, 2-imidazolidinon naknadno metilira prethodno opisanim postupkom s formaldehidom i mravljom kiselinom.

U drugom postupku etilendiamin i urea reagiraju u vodi pri povišenoj temperaturi i dobiveni međuprodukt 2-imidazolidinon zatim se metilira u DMI [48]. U potonjem radu ohlađenom se produktu dodaju *tert*-butanol kao otapalo i kalijev *tert*-butoksid kao sredstvo za dehidrogeniranje 2-imidazolidinona (eng. *hydrogen withdrawing agent*). Zatim se dodaje jodometan kao sredstvo za metiliranje.



### 2.3.4 Sinteza uz monometilamin

DMI se može dobiti sintezom iz etilen-karbonata i monometilamina. Pritom se etilen-karbonat može dodati kao gotov reaktant [44] ili se pripremiti *in situ* iz etilen-oksida i ugljikova dioksida [49]. U potonjoj reakciji kao međuprodukt nastaje *N*-metiletanolamin koji promjenom reakcijskih uvjeta (povišenjem temperature) u istoj reakcijskoj smjesi daje DMI. DMI se također može dobiti i iz etilen-glikola, monometilamina i CO<sub>2</sub> [50] iako metoda zahtijeva puno separacijskih stupnjeva. Drugi je problem što je za dobro destilacijsko odvajanje DMI od neizreagirana etilen-glikola ( $T_v^\circ = 197,3\text{ }^\circ\text{C}$ ) [29] potrebna efikasna destilacijska kolona.

### 2.3.5 Ostali sintetski putevi

Godine 1987. tvrtka Dow patentira metodu sinteze DMI-ja iz oksazolidina uz Lewisovu bazu, najčešće AlCl<sub>3</sub> kao katalizator s reaktantom koji sadrži izocijanatnu skupinu ili ta skupina nastaje *in situ* [27]. Iskorištenje je razmjerno nisko, manje od 60 %. Reakcija otpušta CO<sub>2</sub> kao nusprodukt.

BASF patentira 2000. godine metodu sinteze cikličkih derivata uree, s najvećim naglaskom na *N,N'*-dimetilpropilenureu (DMPU) i DMI [45]. Sinteza se odvija u dvama stupnjevima. U prvom stupnju zajedno reagiraju, u slučaju sinteze DMI-ja, urea i glioksal u smjesi organskog otapala (najpoželjnije metanola) i vode s masenim udjelom organskog otapala 30-60 %. pH se regulira tako da bude u rasponu od 6 do 10. U drugom se stupnju dobiveni međuprodukt, 1,3-dimetil-4,5-dihidroksi-2-imidazolidinon (DMHI) katalitički hidrogenira u sada isključivo organskom otapalu pri višoj temperaturi i visokom tlaku. Katalizatori su razni metalni oksidi (Sn, B, Ni, Pd, Cu, Ag) ili metali (Ni, Pd, Re) na nosaču najbolje od  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Masa katalizatora iznosi 10-30 % mase međuprodukta. S obzirom na to da su dva reakcijska stupnja iskorištenje nije iznimno visoko. Maksimalno iskorištenje koje su naveli u primjerima iznosi oko 95 % za prvi korak u kojem nastaje DMHI te oko 90 % za drugi korak u kojemu se DMHI reducira u DMI uz katalizator Raney-nikal.

### 2.3.6 Nečistoće i zahtjevi pri proizvodnji

Kada se DMI dobiva reakcijom DMEDA i uree, opisanoj u odjeljku 2.3.2, u produktu ostaju nečistoće u obliku zaostale uree, biureta, acetamida i *N*-metilformamida (NMF) u koncentracijama 50-1000 ppm. Prilikom proizvodnje aromatskih poliamida iz aromatskih diizocijanata i aromatske dikarboksilne kiseline upotrebljava se aprotično otapalo, kakvo je

i DMI. Protične nečistoće reagiraju s diizocijanatom i smanjuju stupanj polimerizacije. Stoga protične nečistoće prisutne u DMI-ju mogu uvelike smanjiti stupanj polimerizacije pa se za tu svrhu DMI pročišćava pomoću kompozitnih soli koje sadrže MgO (kada je prevladavajuća nečistoća biuret) ili SiO<sub>2</sub> (kada je prevladavajuća nečistoća urea, acetamid ili NMF), najbolje uz Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Pritom se nekoliko puta povećava udio vode u DMI, no ona se lako uklanja propuhivanjem reakcijske smjese dušikom [28].

Budući da DMI nije jeftino otapalo, patentirano je nekoliko metoda odvajanja DMI-ja iz otopina radi ponovne upotrebe, od kojih su ovdje navedene samo dvije. Za izdvajanje DMI-ja iz vodenih otopina jedna metoda upotrebljava *n*-butanol i NaCl za ekstrahiranje i zatim se DMI odvaja destilacijom [51]. Druga metoda služi uklanjanju soli alkalijskih metala iz DMI-ja elektrodijalizom [52].

## 2.4 Strukturno-grupne metode procjene termodinamičkih svojstava

### 2.4.1 Općenito o metodama procjene termodinamičkih svojstava

U nedostatku eksperimentalnih podataka i nemogućnosti eksperimentalnog određivanja termodinamičkih svojstava čistih tvari ona se trebaju procijeniti na zadovoljavajuće pouzdan način. Pritom postoji više pristupa, od kojih se zbog jednostavnosti i pouzdanosti najšire upotrebljava pristup preko strukturno-grupnih doprinosa, kada se struktura kemijskog spoja jednostavnim relacijama povezuje s određenim fizikalnim svojstvima (kritični tlak, kritična temperatura, kritični volumen, vrelište, entalpija i Gibbsova energija nastajanja, toplinski kapaciteti, Pitzerov koeficijent acentričnosti [53, 54] i drugo.) Prva pouzdanija metoda ove vrste djelo je A. L. Lydersena [55]. U njemu se četrdeset i dvjema funkcionalnim grupama pridružuju različiti doprinosi za izračunavanje vrijednosti kritične temperature, tlaka i volumena te posredno, prema uzoru na Guldbergovo pravilo, za izračunavanje atmosferskog vrelišta. Kritične vrijednosti promatrane tvari izravno su povezane sa sumom doprinosa funkcionalnih skupina. Pri tome se jedan atom molekule može pripisati isključivo jednoj funkcionalnoj skupini. Tako je primjerice prema Lydersenovoj metodi kritični tlak ( $p_c$ ) približno jednak  $p_c[\text{bar}] = M_r / (0,34 + \sum_{i=1}^n D_{p,i})^2$ , gdje je  $M_r$  relativna molekulska masa tvari, a  $D_{p,i}$  doprinos pojedine skupine u molekuli.

Doprinosi skupina određeni su regresijom iz eksperimentalnih vrijednosti za razne tvari iz baze podataka. Iz Lydersenove metode razvile su se, uz određene izmjene, ali zadržavajući koncept doprinosa skupina, druge, danas šire primjenjivane metode, od kojih su među najpoznatijima one Jobacka i Reida [56], Klincewicza i Reida [57], Constantionua i Ganija [58, 59], a donekle sličnu formu zadržale su i znatno složenija metoda Bensona i Bussa [60] prvi puta objavljena 1958. i kasnije često dorađivana [61-64] te njoj nalik, novija metoda Marrera i Ganija [65].

Ne daju sve metode način za izračun svih fizikalnih svojstava tvari te pouzdanost metoda uvelike ovisi o kvaliteti i brojnosti eksperimentalnih podataka na temelju kojih su određene vrijednosti strukturno-grupnih doprinosa. Povremeno se, u nedostatku kvalitetnih eksperimentalnih podataka, izostavljaju koeficijenti doprinosa fizikalnom svojstvu za neku funkcionalnu skupinu. Drugi su put koeficijenti određuju iz malog uzorka podataka, na temelju vrijednosti koje nisu određene eksperimentalno ili interpolacijom među svojstvima molekula koje ne reprezentiraju tu skupinu. Primjerice, u metodi Rihanija i Doraiswamyja doprinosi četveročlanog prstena dobiveni su, u nedostatku reprezentativnih molekula, interpolacijom na regresijskom pravcu doprinosa tročlanog, peteročlanog i šesteročlanog prstena s obzirom na broj članova prstena [66]. Iz tih razloga nužno je da svaka objavljena

metoda sadržava informacije o bazi podataka na temelju koje su koeficijenti određivani, kratak opis obrade podataka i procjenu pouzdanosti metode obzirom na vrstu tvari i fizikalno svojstvo izraženo u srednjoj pogrešci, srednjoj apsolutnoj pogrešci, srednjoj relativnoj pogrešci (*ARE*, eng. *Average Relative Error*) i sl.

Naravno, metode razvijene isključivo za jednu vrstu tvari, primjerice samo ugljikovodike poput Coniglio-Daridonove [67] bit će najčešće pouzdanije nego metode koje se koriste za sve tipove molekula, poput Joback-Reidove, zbog šire baze podataka i užeg područja unutar kojeg se parametri optimiziraju.

Neke metode razlikuju isti slijed atoma u alifatskoj, alicikličkoj i aromatskoj molekulskoj strukturi kao različite skupine, dok neke to rade djelomično ili uopće ne. Neke metode, poput metoda Constantinoua i Ganija [58] te Marrera i Ganija [65] mogu razlikovati pojedine izomere, dok većina jednostavnijih to nije u stanju. Većina poznatih metoda ne uzima u obzir stereokemiju. Složenije molekule često je moguće prikazati na više od jednog načina, koji uvrštavanjem daju različite procjene svojstava.

Iz svih je tih razloga vidljivo da je odabiru metode procjene i izračunu nužno pristupiti pažljivo te je dobro sigurnosti radi svojstva iste molekule procijeniti pomoću više metoda i zatim donijeti odluku koje će se vrijednosti upotrijebiti za daljnji račun.

#### 2.4.2 Metoda Jobacka i Reida

K.G. Joback i R.C. Reid objavili su 1987. novu metodu [56], koja je zbog mogućnosti određivanja čak 11 različitih fizikalnih svojstava čistih tvari te jednostavnosti korištenja i zadovoljavajuće točnosti danas vjerojatno najpoznatija strukturno-grupna metoda. Joback i Reid zadržali su četrdeset Lydersenovih skupina, izbacili su četverovalentni silicij ( $>Si<$ ) te trovalentni bor ( $>B-$ ) kao grupe, no uvrstili su dvostrukom vezom vezani i supstituirani dušik unutar prstena tj. grupu  $=N-$  (prsten). Jobackova metoda temeljena je na aproksimaciji "prvog reda" tj. prisutnosti skupina u molekulskoj strukturi i ne može razlikovati izomere ili stereokemiju. Prilikom optimizacije parametara, tražili su minimum funkcije apsolutne vrijednosti odstupanja svojstva za tvari iz baze (minimum funkcije za svojstvo  $X$ :  $f(X) = \sum_{i=1}^n |X_{\text{predviđeno}} - X_{\text{eksperimentalno}}|$ ). Umjesto često korištene sume kvadrata odstupanja upotrebljava se apsolutna vrijednost, zato što suma kvadrata daje veću težinu vrlo visokim i vrlo niskim vrijednostima. Na taj način uspjeli su donekle poboljšati pouzdanost procjena za većinu tvari u sredini primjenjivog područja, no one na rubu postale su manje pouzdane. To je posebno vidljivo usporede li se kritične temperature  $n$ -alkana s njihovom molekulskom masom. Budući da metoda ne uzima u obzir promjene u svojstvima uzrokovane povećanjem duljine lanca, već pri duljini lanca od oko 50 kritična temperatura prema metodi naglo pada

i daje vrijednosti manje od 0 K pa je za spojeve tako visoke molekulske mase neupotrebljiva [68]. Radi poboljšanja procjene kritične temperature, autori su ostavili mogućnost korekcije vrijednosti uvrštavanjem poznate temperature normalnog vrelišta. Za većinu svojstava parametri su optimirani pomoću baze veličine 300-450 tvari. Za entalpiju nastajanja veličina baze bila je oko 150 spojeva. Za izobarni toplinski kapacitet idealnog plina te dinamičku viskoznost kapljevine, svojstva ovisna o temperaturi, autori nisu naveli veličinu baze, najvjerojatnije zbog složenosti njezina iskazivanja, već su samo naveli izvor.

S. E. Stein i R. L. Brown su u radu objavljenom 1994. godine [69] pokušali uvođenjem dodatne 44 skupine te primjenom vrlo kvalitetne i oko 10 puta veće baze podataka u vlasništvu Aldricha za određivanje novih koeficijenata poboljšati Jobackovu i Reidovu metodu za procjenu atmosferskog vrelišta. Neke od eksperimentalnih vrijednosti vrelišta u modelu nisu bila atmosferska vrelišta, nego su to bile vrijednosti ekstrapolirane Lee-Keslerovom metodom na atmosferski tlak. Iako su donekle poboljšali metodu i proširili područje primjene, posebno za tvari vrelišta viših od 500 K, za koje Jobackova metoda najčešće daje vrijednosti više od stvarne, odstupanja i dalje nisu bila puno manja za većinu tvari.

### 2.4.3 Metoda Constantinoua i Ganija

Godine 1994. Leonidas Constantinou i Rafiqul Gani objavljuju novu metodu procjene svojstava čistih tvari [58], s mogućnosti određivanja kritičnih svojstava, normalnog vrelišta i tališta te entalpije i Gibbsove energije nastajanja te entalpije isparavanja pri 298 K. Metoda se koristi doprinosima prvoga i drugoga reda te je u stanju razlikovati izomere. Skupine drugog reda izrađene su iz skupina prvog reda. Za imenovanje skupina drugog reda upotrebljava se tzv. ABC okvir u kojem se tvari predstavljaju kao hibridi više konjugata koje predstavlja isti konjugacijski operator, što smanjuje broj skupina. Primjerice,  $CH_n = CH_m - CH_p = CH_k$  ( $n, k, p, m \in [0,2]$ ) su konjugati konjugacijskog operatora  $C = C - C = C$ . Važno je svojstvo doprinosa drugoga reda Constantinou-Ganijeve metode neovisnost o doprinosima prvog reda, što ih, u teoriji, čini kompatibilnim i s drugim metodama prvog reda, poput Joback-Reidove. To su postigli tako da su za odabrane skupine prvog reda regresijom (modificiranim Levenbergovim pristupom s različitim oblicima izraza za različita svojstva) odredili sve doprinose i tek su se zatim, s uvrštenim doprinosima prvog reda, koristili doprinosima drugog reda za poboljšanje funkcije, bez izmjene parametara prvog reda. Za određivanje doprinosa koristili su se bazom podataka DIPPR (eng. Design Institute for Physical Properties), te baze kritičnih svojstava težih alkana Nikitina [70] i drugdje prikupljenih eksperimentalnih vrijednosti. Njih je sakupio i nakon analize pouzdanosti

podataka u svom doktoratu objavio Constantinou [71]. Iste su podatke za potrebe razvoja nove metode Constantinou i Gani podvrgli regresiji. Pouzdanost modela također je procijenjena na podacima iz baze DIPPR, i to onima koji nisu upotrijebljeni za regresiju. Autori su 1995. zajedno sa Johnom Paulom O'Connellom objavili proširenje modela, kojim omogućuju procjenu Pitzerova koeficijenta acentričnosti te molarnog volumena kapljevine [59]. Godine 1998. T. L. Nielsen, Constantinouov i Ganijev kolega s Tehničkog sveučilišta Danske u Lyngbyju razvija metodu prilagođenu za procjenu toplinskog kapaciteta idealnih plinova organskih tvari [72], no taj rad, iako široko citiran, autoru ovog završnog rada nije bio dostupan, pa je umjesto izvornog rada u nastavku prenesen model kako je opisan u 5. izdanju priručnika The Properties of Gases and Liquids [73].

#### **2.4.4 Bensonova metoda**

Već 1958. godine Sidney William Benson i njegov učenik Gerald Hatten "Jerry" Buss objavili su jednu od najutjecajnijih metoda za procjenu termodinamičkih svojstava čistih tvari [60]. Sama metoda ima više verzija [60-64], no u ovom završnom radu navedena je verzija iz računalnog programa CHETAH 7.2 tvrtke ASTM opisana u priručniku The Properties of Gases and Liquids, 5. izdanje [73].

Zbog složenosti metode, koja inkorporira doprinose nultog (na atomskoj razini), prvog (na razini kemijske veze) i drugog (na razini međusobno spojenih skupina) reda, koja se zasniva na teoriji aditivnosti svojstava bolje opisanoj u izvornom radu [60], te zbog nedostatka važnosti takve teorije za ovaj rad, metoda je ovdje samo ukratko opisana i čitatelj se upućuje na navedenu literaturu.

U Bensonovoj metodi ista grupa daje drugačije doprinose kada je spojena s različitim drugim skupinama. Primjerice, ista  $\text{CH}_3$ -skupina vezana za imino-dušik i za azo-dušik ne daje iste doprinose entalpiji nastajanja.

Bensonova metoda može procijeniti s vrlo zadovoljavajućom točnosti i preciznosti standardne entalpije i entropije nastajanja pri 298,15 K te toplinske kapacitete čistih idealnih plinova. Metoda može razlikovati izomere. Iako je razmjerno pouzdana, složenost izračuna zbog većeg broja pravila i različitih vrsta doprinosa čini njenu primjenu rjeđom u odnosu na neke jednostavnije metode, primjerice Jobackovu, posebno za slučajeve kada se proračun radi ručno, izvan gotova softvera [73]. Neki od prvotnih nedostataka, poput nemogućnosti polinomnog izražavanja temperaturne ovisnosti toplinskog kapaciteta idealnog plina (toplinski kapacitet izražava se kao gotova vrijednost pri određenim temperaturama: 298,15 K, 400 K, 500 K i sl.) ili neprilagođenosti računanju termodinamičkih svojstava kapljevine i krutina, uglavnom su riješeni. I. Seres je u svojem radu iz 1981. godine [74] dao strukturno-

grupne doprinose za koeficijente polinoma 3. reda ovisnosti toplinskog kapaciteta idealnog plina o temperaturi, tj.  $C_p^{\text{IG}}(T) = a + bT + cT^2 + dT^3$ , iako se takva linearna regresija može danas lako učiniti i samostalno, pomoću računala. Eugene S. Domalski i Elizabeth D. Hearing u svojem opsežnom radu iz 1993. [63] prilagodili su Bensonovu metodu kondenziranim fazama. Ponekad, zbog nedostatka teorijske pozadine, prikazivanje ovisnosti u obliku polinoma trećeg reda daje znatna odstupanja od stvarne vrijednosti pri ekstrapolaciji, pa su predloženi i neki drugi oblici izražavanja navedene ovisnosti, koji se više oslanjaju na teoriju [75, 76]. Jedan od alternativnih oblika predstavili su Bureš, Majer i Záborský [77].

#### 2.4.5 Metoda Marrera i Ganija

Jorge Marrero-Morejón i Rafiqul Gani objavili su 2001. metodu procjene devet kritičnih i termodinamičkih svojstava čistih tvari s ciljem proširenja područja primjene i povećanja pouzdanosti metode pri opisu velikih, policikličkih molekula, molekula sa više funkcionalnih skupina te posebice složenih molekula, biomolekula i molekula od važnosti za kemiju okoliša [65]. Danas je ova jedna od najšire primjenjivanih metoda procjene svojstava čistih tvari.

Procjena se provodi na trima razinama. Prva razina nalik je prvoj razini drugih metoda, poput Jobackove, iako ima nešto složenije skupine i nešto veći njihov broj. Primjerice aldehidna skupina vezana na aromatski i alifatski atom ugljika dvije su različite skupine. Procjena prvom razinom ne razlikuje izomere na zadovoljavajući način. Druga i treća razina sadržavaju doprinose koji korigiraju doprinose prvoga reda. Za razliku od prve razine ne moraju opisati cijelu molekulu. Pojednostavljeno, ako se samo dio molekule može opisati skupinama procjene drugog ili trećeg reda, onda se ti doprinosi dodaju vrijednostima aproksimacije prvog reda i dobivena vrijednost smatra se konačnom. Također, za razliku od doprinosa prvoga reda, isti atom može se nalaziti u više od jedne skupine drugog reda, odnosno više od jedne skupine trećeg reda, naravno uz uvjet da jedna skupina ne dijeli sve svoje atome s drugom. Druga razina bolje opisuje molekule srednje veličine s više funkcionalnih skupina, te aromatske i alicikličke spojeve s jednim prstenom i više supstituenata. Druga razina razlikuje izomere. Treća razina omogućuje precizan opis velikih (do 60 ugljikovih atoma) i složenih heterocikličkih ili acikličkih molekula s više funkcionalnih skupina.

Regresija je izvedena pomoću baze CAPEC (eng. Computer-Aided Process Engineering Center) s preko 2000 odabranih spojeva [78] te je pouzdanost pojedinih eksperimentalnih podataka detaljno ispitana. Kao i u radu Constantinoua i Ganija [58], regresija je izvedena u više stupnjeva. U prvom stupnju određeni su parametri prvoga reda. U drugom je pomoću

određenih parametara prvog reda, bez njihova mijenjanja, određen skup doprinosa drugog reda. U trećem je stupnju uz poznate doprinose prvoga i drugoga reda, opet bez njihova mijenjanja, određen skup parametara trećeg reda. Na taj način parametri ostaju neovisni jedni o drugima i u teoriji, doprinosi drugoga i trećega reda koje su odredili Marrero i Gani bili bi primjenjivi i u nekoj drugoj metodi, pod uvjetom da metode imaju iste izraze za pojedino fizikalno svojstvo ili da se izrazi ili doprinosi modificiraju tako da budu istovjetni. Regresija je provedena Levenberg-Marquardtovim algoritmom [79, 80] i ciljna funkcija bila je suma kvadrata odstupanja među eksperimentalnim i metodom procijenjenim podacima. Pouzdanost metode potvrđena je djelomičnom regresijom na skupu iz kojih je nasumično isključen određeni broj podataka.

Z. Kolská i suradnici su 2008. prilagodili tu metodu izračunu toplinskih kapaciteta organskih kapljevin [81]. Opis metode dan je u odjeljku 2.4.7.

#### **2.4.6 Metoda Rihanija i Doraiswamija**

Godine 1965. Devinder N. Rihani i Laxmangudi Krishnamurthy Doraiswamy objavljuju vrlo utjecajnu metodu procjene toplinskih kapaciteta idealnih plinova [66]. Toplinski kapacitet izražen je u obliku polinoma trećeg stupnja:  $C_p^{oIG}(T) = a + bT + cT^2 + dT^3$  i metodom se određuju vrijednosti koeficijenata  $a, b, c, d$ . Metoda se, kao i ona Jobacka i Reida, koristi vrlo skromnim brojem grupa čiji su doprinosi određeni na iznimno malom uzorku, često tek s jednom do dvije tvari po strukturnoj grupi. Podaci za regresiju i provjeru pouzdanosti procjene nisu svi bili eksperimentalno određeni. Za razliku od Jobackove i Reidove metode, metoda Rihanija i Doraiswamyja ima određene korekcije za 3, 4, 5 ili 6 atoma u prstenu, razlikuje aromatske ugljikovodike od alifatskih i može razlikovati *cis*- i *trans*-izomere olefina. Unatoč vidljivim nedostacima u usporedbi s modernim metodama, u vrijeme nastanka i desetljećima nakon, metoda je opisana u brojnim termodinamičkim priručnicima [81-83].

#### **2.4.7 Kolskina adaptacija Marrero-Ganijeve metode**

Zdenka Kolská i suradnici s Kemijsko-tehnološkog instituta u Pragu, Jaromír Kukal, Milan Zábranský i Vlastimil Růžička razvili su novu novi model procjene izobarnog toplinskog kapaciteta organskih kapljevin ( $C_p^{oL}$ ) u ovisnosti o temperaturi, koji je 2008. objavljen u uglednom znanstvenom časopisu *Industrial & Engineering Chemistry Research* [81].

Baza podataka za izradu modela iznosi 549 spojeva. Kao i Marrero-Ganijeva metoda, daje doprinose prvog, drugog i trećeg reda, a način određivanja doprinosa već je opisan u odjeljku 2.4.5. Za razliku od metoda Constantinoua i Ganija [58] te Marrera i Ganija [65], ta metoda uz tamo opisani, tzv. "hijerarhijski" pristup, autori su ovdje upotrijebili i tzv.



“nehijerarhijski” pristup, gdje se u jednom koraku određuju parametri doprinosa svih redova i gubi se podjela na redove doprinosa pa su svi doprinosi matematički istoga reda. Autori objašnjavaju kako se hijerarhijski pristup češće primjenjuje jer smanjuje utjecaj grešaka aproksimacije izraza. Primjerice, uzme li se kao metoda aproksimacije Taylorov red [84] i to prvih pet njegovih članova, pogreška aproksimacije uključivat će sve ostale članove Taylorovog reda, od šestog člana do beskonačnosti. Aproksimacija se provodi radi smanjenja složenosti jednadžbi za koje računalo traži minimum. U opisanom radu, značajnim smanjenjem pogrešaka aproksimacije, autori su nehijerarhijskim pristupom uz Levenberg-Marquardtovu metodu [79, 80] i Tihonovljev kontrolni parametar  $\lambda$  [85] kojim se regulira kolinearnost podataka uspjeli odrediti parametre koje daju nešto bolje procjene eksperimentalnih vrijednosti nego hijerarhijskim pristupom dobiveni parametri. Pouzdanost modela ispitana je na vrijednostima iz osnovne baze i na vrijednostima koje nisu služile razvoju modela te je pokazala bolje rezultate nego prethodne metode. Metoda je većinom pri oba pristupa pokazala i nižu srednju relativnu grešku (*ARE*) i nižu medijalnu relativnu grešku, no nehijerarhijski pristup redovito je davao nešto bolje podudaranje. Slično kao i metoda Marrera i Ganija, ova metoda razvijena je s ciljem poboljšanja procjene svojstva složenijih spojeva i u stanju je razlikovati izomere.

#### 2.4.8 Metoda Tahamija i sur.

Godine 2019. Saba Tahami, Habib Ghasemitarab i Kamyar Movagharnejad objavljuju novu metodu [86] procjene Pitzerova koeficijenta acentričnosti [53, 54]. Iako se koeficijent acentričnosti teoretski može izračunati neizravno, pomoću kritičnog tlaka, temperature i tlaka para, prema Pitzerovoj definiciji  $\omega = -\log_{10} \left[ \lim_{(T/T_c) \rightarrow 0,7} (p'/p_c) \right] - 1$ , a sve tražene vrijednosti mogu se izračunati nekom metodom procjene, jasno je kako bi taj slijed aproksimacija vodio velikim odstupanjima od stvarnih vrijednosti, pa je potrebna zasebna metoda predviđanja  $\omega$ .

Metoda se koristi doprinosima prvoga i drugoga reda. Strukturne grupe za aproksimaciju doprinosa prvog reda odabrane su prema uzoru na Jobackove [56] opisane u odjeljku 2.4.2. Regresija je provedena na 608 pouzdanih eksperimentalnih vrijednosti prikupljenih iz više baza podataka [87-89]. Procjena drugog reda pouzdano razlikuje većinu strukturnih i *cis-trans* izomera. Metoda sadržava 51 grupu prvog reda te 71 grupu i korekciju drugog reda, iako od tih 51 za čak šest grupa, odnosno od 71 za pet grupa nisu dani koeficijenti i te grupe nisu spremne za primjenu. Osim doprinosa drugoga i prvoga reda, metoda uzima u obzir i određenu korekciju za samu prisutnost heteroatoma u molekuli, neovisno o tome u kojoj se

grupi nalazi. Regresija podataka provedena je gotovim algoritmom `fminsearch` u računalnom programu MATLAB (eng. *MATrix LABoratory*), gdje je ciljna funkcija *ARE* koeficijenta acentričnosti. Pouzdanost metode ispitana je nasumičnim isključivanjem 10 % podataka i izradom novog modela koji je zatim ispitan na 10 % vrijednosti koje nisu bile uključene u izradu testnog modela. Istu metodu ispitivanja pouzdanosti upotrijebili su i Marrero i Gani [65] u svojoj metodi opisanoj u odjeljku 2.4.5. Usporedba objavljena u radu pokazuje nešto bolje rezultate procjene prvog reda i mnogo bolje rezultate procjene drugog reda u odnosu na procjenu prvog, odnosno drugog reda metode Constantinoua, Ganija i O'Connela [59], spomenutu u odjeljku 2.4.3

### 3. Literaturni reakcijski sustav

#### 3.1 Proizvodnja polarnih aprotičnih otapala iz celuloze

##### 3.1.1 Sintetski put

U doktorskoj disertaciji Tayyebeh Bakshi Champ objavljenoj razmjerno nedavno [5], predložen je u trećem i četvrtom dijelu način sinteze polarnih aprotičnih otapala (PAS, eng. *Polar Aprotic Solvents*) DMI i TMI izravno iz celuloze ciklizacijom s *N,N'*-dimetilureom (DMU). Reakcija se provodi u dvama stupnjevima u jednom reaktoru, bez separacije između dvaju koraka. Prvi stupanj koji se provodi pod visokim tlakom dušika podrazumijeva nekoliko reakcija: 1) solvolizu celuloze u glukane (glukozu i fruktozu koja nastaje paralelnom reakcijom izomerizacije glukoze); 2) *retro* aldolnu kondenzaciju glukoze u glikoaldehid te fruktoze u hidroksi-aceton; 3) ciklizaciju glikoaldehida, odnosno hidroksi-acetona s DMU koja daje nezasićene produkte 1,3-dimetil-1,3-dihidro-2H-imidazol-2-on (DMHI), odnosno 1,3,4-trimetil-1,3-dihidro-2H-imidazol-2-on (TMHI). U drugom se stupnju pod visokim tlakom vodika DMHI i TMHI hidrogeniraju u DMI i TMI.

U radu je predloženo više otapala (voda, metanol i DMI), od kojih se najboljim čini DMI, koji je ujedno i jedan od produkata reakcije.

##### 3.1.2 Kataliza

Među tim reakcijama, katalitičke su solvoliza celuloze, *retro* aldolna kondenzacija glukana i hidrogeniranje DMHI i TMHI. Zato je autorica odabrala katalizator rutenij na aktivnom ugljenu (Ru/C) koji je poznati katalizator cijepanja veze C – C te hidrogeniranja. Hidrogeniranje glikoaldehida i fruktoze u odgovarajuće poliole 1,2-etilen-glikol (1,2-EG) i 1,2-propilen-glikol (1,2-PG) također je moguće katalizirati istim katalizatorom, kada bi 1,2-EG i 1,2-PG bili glavni produkti. Zato se prvi stupanj provodi pod dušikovom atmosferom. U drugom stupnju dobiveni međuprodukti DMHI i TMHI izlažu se vodikom i hidrogeniraju.

Volframovi katalizatori ( $WO_3$ , amonijev *meta*-volframat) također su vrlo djelotvorni pri cijepanju veze C – C te hidrogeniranju te ih se za pretvorbu celuloze u poliole može upotrebljavati zajedno sa Ru/C katalizatorom. Upotreba tog katalizatora međutim neće poboljšati prinos reakcije na PAS. Vjerojatno je razlog tomu da oni toliko dobro kataliziraju cijepanje veze C – C da dolazi do deciklizacije TMHI i DMHI.

Solvoliza celuloze može se pospješiti dodatkom kiseline. Dodavanje kiseline, iako poboljšava konverziju celuloze također neće dovesti do većeg iskorištenja na PAS-u, zato što dolazi do hidrogeniranja glikoaldehida i hidroksi-acetona. Katalizatori na bazi nikla

učinkoviti su i jeftini te kataliziraju pretvorbu celuloze u male molekule. Međutim, za razliku od vrlo stabilnih Ru/C katalizatora, oni se u reakcijskim uvjetima vrlo brzo troše i gube primjenska svojstva.

Odabran je katalizator rutenij na aktivnom ugljenu (Ru/C). Iako je s obzirom na navedena razmatranja taj odabir vrlo logično rješenje, iz promatranih studija katalize pretvorbe celuloze u poliole [90] te topljivosti celuloze u otapalima [6] dojam je da je daljnjim istraživanjem katalize moguće značajno poboljšati pretvorbu celuloze u PAS.

### 3.1.3 Reakcijski uvjeti

Prilikom proučavanja tog sintetskog puta ispitani su utjecaji otapala, mase katalizatora i temperature na konverziju celuloze i DMU te selektivnost i iskorištenje na PAS-u. Osim toga ispitana je i sinteza PAS-a iz a) glukoze i fruktoze te DMU te b) iz 1,2-PG i DMU s heterogenim katalizatorom rutenijem na aktivnom ugljenu (Ru/C) te homogenim katalizatorom u obliku rutenijevih kompleksa s različitim ligandima.

Iz brojnih ispitivanja izabran je sintetski put koji daje najviše potencijala za industrijsku primjenu. U opisanom procesu, koji se odvija u dvama stupnjevima u šaržnom reaktoru bez potrebe separacije među stupnjevima reakcijski uvjeti su sljedeći: celuloza se zbog slabe topljivosti uvodi u deseterostrukom masenom suvišku s obzirom na DMU, što je približno peterostruki stehiometrijski suvišak; otapalo je DMI i to približno u deseterostrukom masenom suvišku obzirom na masu reaktanata; dodani katalizator je iste mase kao DMU; temperatura je 200 °C u oba stupnjeva; prvi se stupanj provodi pod dušikovom atmosferom od 35 bar, a drugi se, nakon hlađenja produkta prvog stupnja i otpuštanja dušika provodi pod 30 bar H<sub>2</sub>.

U literaturnom reakcijskom sustavu [5] u produktu je prisutna i određena količina 4,5-nezasićenih derivata DMI-aj i TMI-ja (DMHI i TMHI) što bi u industrijskom procesu valjalo izbjeći zbog praktički nemogućeg odvajanja iz reakcijske smjese zbog visoke topljivosti u smjesi koja sadrži najvećim dijelom DMI te u manjem dijelu i TMI. Kao čista tvar TMHI je pri sobnoj temperaturi žućkasta krutina [5], a za DMHI nema informacija. Produljenje trajanja drugog koraka trebalo bi smanjiti količinu DMHI i TMHI, no niti kinetika niti termodinamika tog reakcijskog slijeda nije gotovo uopće istražena u izvornom radu T. B. Champ [5] pa je teško reći hoće li produljenje drugog koraka reakcije za npr. dodatnih 6 h u potpunosti ukloniti DMHI i TMHI iz smjese produkata ili neće imati nikakva utjecaja. Također, skрати li se prvi korak reakcije, npr. sa 6 h na 3,5 h kako bi se šaržni proces mogao obaviti u dvjema radnim smjenama, teško je reći hoće li to uvelike utjecati na konverziju celuloze u male molekule i DMHI i TMHI i posljedično na iskorištenje s obzirom na DMI i TMI. Što je više

DMHI-ja i TMHI-ja na kraju prvog stupnja, manje je EG-a i PG-a na kraju drugog. To je zato što male molekule nastale cijepanjem glukoze i fruktoze glikoaldehid, gliceraldehid hidroksiaceton, kada ne reagiraju s DMU-om dajući DMHI i TMHI, reagiraju s vodikom i daju EG i PG (vidi Sliku 3.1). Neke studije provodile su reakciju isključivo pod vodikovom atmosferom uz katalizator Ru/C sa ciljem sinteze poliola (između ostalog EG-a i PG-a) pod nešto strožim reakcijskim uvjetima i pri znatno kraćem trajanju [90] te je utvrđena razmjerno slična konverzija celuloze u poliole odnosno male molekule, pa se daje pretpostaviti da konverzija celuloze nije kinetičko usko grlo procesa već je to ciklizacija DMU-a s DMHI-jem, odnosno DMHI-jem.

### 3.2 Prvotna razmatranja proizvodnje polarnih aprotičnih otapala iz celuloze u velikom mjerilu

U disertaciji [5] navedeni proces ispitan je u autoklavu volumena 75 mL. Postavlja se pitanje može li se isti proces dizajnirati na način da bude primjenjiv industrijski, to jest traži se način kako taj proces primijeniti u velikom mjerilu na ekonomičan i ekološki prihvatljiv način. *Scale-up* postavlja pred inženjera brojne probleme i pokušaj ovog rada je da predvidi i riješi ključne poteškoće te opiše mogući industrijski proces s glavnim sastavnicama nevezanima za reakcijsku opremu.

Glede ekonomičnosti, prije samoga računa može se pretpostaviti sljedeće: cijena sirovina (celuloza, DMU, dušik, vodik) u ovom procesu nije glavni izvor troškova. Glavni izvor troškova najvjerojatnije je razmjerno skup katalizator (Ru/C).

Energetske troškove prije izračuna nije lagano predvidjeti, no nije izgledno da su u istom redu veličine s troškovima katalizatora.

Jednokratni troškovi reakcijske opreme ovise o potrebama tržišta, mogućnosti transporta, standardima najbolje raspoložive tehnike (eng. *Best Available Technology*, BAT) [91] i drugim čimbenicima van interesa ovog završnog rada pa će biti odabran proizvoljan logičan proizvodni kapacitet i jednokratni troškovi ovdje se neće detaljno razmatrati. Efikasnost opreme (toplinske izolacije, kompresora i drugoga) također se neće detaljno razmatrati.

S obzirom na to da se u procesu ne upotrebljavaju toksične kemikalije, osim eventualno u procesu ekstrakcije, nije za očekivati onečišćenje okoliša kao posljedica produkata. Ako se toplinska energija dobiva paljenjem fosilnih goriva, tada postoji određena šteta za okoliš te dodatni trošak zbog emisije stakleničkih plinova [92].

Jedan od problema je svakako neistraženost ovog procesa i nepoznavanje informacija nužnih za pouzdan izračun, stoga je nužno prije stvarnog pokušaja izvođenja reakcije u velikom mjerilu provesti nužne eksperimente, koji se ovdje neće razmatrati i proces će se dizajnirati isključivo iz već dostupnih eksperimentalnih i raznim ne-eksperimentalnim metodama predviđenih svojstava.

## 4. Eksperimentalna i procijenjena svojstva komponenti

### 4.1 Dostupni eksperimentalni podaci

#### 4.1.1 Osnovna fizikalna svojstva svih komponenti

U Tablicama 4.1 i 4.2 dan je popis dostupnih eksperimentalnih podataka sa izvorima.

Tablica 4.1 Iz literature prikupljene eksperimentalne vrijednosti o termodinamičkim svojstvima komponenata

Svojstvo	Eksperimentalno određene vrijednosti [izvor]			
	1,3-dimetil-2-imidazolidinon (DMI)	1,3,4-trimetil-2-imidazolidinon (TMI)	1,2-etilenglikol (EG)	1,2-propilenglikol (PG)
$p_c$ [bar]	[N/A] <sup>a</sup>	[N/A]	81 [93]	59 [94]
$T_c$ [K]	[N/A]	[N/A]	719 [93]	676 [94]
$v_c$ [cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ]	[N/A]	[N/A]	180 [93]	237 [94]
$T_v^o$ [K]	495 [95], 498,17 [16]	[N/A]	470,8 (1 atm) [96]	460,8 [97]
$T_m^o$ [K]	280,5 [95]	239 [33]	260 [96]	213 [97]
$v$ [cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ]	$\rho = 1,052 \text{ g cm}^{-3}$ (298 K) [95]	[N/A]	$\rho_{rel} = 1,115$ (20 °C) [96]	$\rho = 1,0361 \text{ g cm}^{-3}$ (20 °C)
$C_p^{oIG}$ [Jmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	[N/A]	[N/A]	0,475 BTU/lb (400 °F) [96]	[N/A]
$C_p^{oL}$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	1,80 J g <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> (20 °C) [95]	[N/A]	0,576 BTU/lb (80 °F) [96]	189 J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> (298 K)
$\Delta_f H^G$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	[N/A]	[N/A]	-394,4 (298,15K) [98]	-429,8 (298,15 K) [98]
$\Delta_f G^G$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	[N/A]	[N/A]	[N/A]	[N/A]
$\Delta_f H^L$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	[N/A]	[N/A]	[N/A]	-485,8 (25 °C) [99]
$\Delta_f G^L$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	[N/A]	[N/A]	[N/A]	[N/A]
$C_p^{oS}$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	[N/A]	[N/A]	[N/A]	[N/A]

Tablica 4.1 Iz literature prikupljene eksperimentalne vrijednosti o termodinamičkim svojstvima komponenata

Svojstvo	Eksperimentalno određene vrijednosti [izvor]			
	1,3-dimetil-2-imidazolidinon (DMI)	1,3,4-trimetil-2-imidazolidinon (TMI)	1,2-etilenglikol (EG)	1,2-propilenglikol (PG)
$\Delta_f H^S$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	[N/A]	[N/A]	[N/A]	[N/A]
$\Delta_f G^S$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	[N/A]	[N/A]	[N/A]	[N/A]
$\Delta H^V$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	51,9 (298 K) [95] 56,26 (498,17 K) [16]	[N/A]	57,4 (385 K) [100] 62,4 (345 K) [101]	66,5 (413 K) [100]
$\Delta H^m$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	[N/A]	[N/A]	43,26 cal g <sup>-1</sup> [96]	[N/A]
$\eta^L$ [mPa s]	1,944 (25 °C) [95]	[N/A]	21,0 (20 °C) [96]	58,1 (20 °C) [102] ; 56,0 (20 °C) [99]
$\omega$	[N/A]	[N/A]	[N/A]	[N/A]

<sup>a</sup>[N/A] označava izostanak eksperimentalnih podataka u dostupnoj literaturi

Tablica 4.2 Iz literature prikupljene eksperimentalne vrijednosti o termodinamičkim svojstvima komponenata

Svojstvo	Eksperimentalno određene vrijednosti [izvor]		
	<i>N,N</i> -dimetilurea (DMU)	Glicerol (Gly)	Sorbitol (Sor)
$p_c$ [bar]	[N/A]	7,6 [94]	[N/A]
$T_c$ [K]	[N/A]	850 [94]	[N/A]
$v_c$ [cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ]	[N/A]	251 [94]	[N/A]
$T_v^o$ [K]	269 °C [94]	290 °C [94]	295 °C (3,5 mmHg) [94]
$T_m^o$ [K]	106,6 °C [94]	18,2 °C [94]	97 °C [94]
$v$ [cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ]	$\rho^S = 1,142$ g cm <sup>-3</sup> (20 °C) [94]	$\rho^L = 1,2613$ g cm <sup>-3</sup> (20 °C) [94]	$\rho^S = 1,489$ g cm <sup>-3</sup> (20 °C) [94]



$C_p^{IG} [\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}]$	[N/A]	[N/A]	[N/A]
$C_p^L [\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}]$	[N/A]	218,9 (298,15 K) [94]	[N/A]
$\Delta_f H^G [\text{kJ mol}^{-1}]$	[N/A]	-577,9 (298,15 K) [103]	[N/A]
$\Delta_f G^G [\text{kJ mol}^{-1}]$	[N/A]	[N/A]	[N/A]
$\Delta_f H^L [\text{kJ mol}^{-1}]$	[N/A]	-669,6 (298,15 K) [94]	[N/A]
$\Delta_f G^L [\text{kJ mol}^{-1}]$	[N/A]	[N/A]	[N/A]
$C_p^S [\text{kJ mol}^{-1}]$	[N/A]	150 ( $T=279\text{-}284 \text{ K}$ ) [104]	[N/A]
$\Delta_f H^S [\text{kJ mol}^{-1}]$	[N/A]	[N/A]	-1353,7 [105]
$\Delta_f G^S [\text{kJ mol}^{-1}]$	[N/A]	[N/A]	[N/A]
$\Delta H^v [\text{kJ mol}^{-1}]$	[N/A]	61 ( $T_v^\circ$ ) [94]	132,4 (477 K) [106]
$\Delta H^m [\text{kJ mol}^{-1}]$	13,0 [94]	18,3 [94]	30,2 (366,5 K) [106]
$\eta^L [10^{-3} \text{ Pa s}]$	[N/A]	934 (25°C) [94]	[N/A]
$\omega$	[N/A]	[N/A]	[N/A]

Značajan nedostatak eksperimentalnih podataka o DMI-ju, TMI-ju i DMU-u uvelike smanjuje pouzdanost opisa reakcijskog sustava.

Umjesto samostalne procjene koji su podaci najpouzdaniji, kada je bilo dostupno više različitih vrijednosti za isto svojstvo, prednost su imale vrijednosti dostupne u poznatim priručnicima ili one iz najnovije literature. Radi jasnoće, u ovoj tablici unesene su vrijednosti u istim sustavima mjernih jedinica u kojim se nalaze u izvornom radu. Neke vrijednosti poput gustoće i entalpije izgaranja kasnije će se upotrijebiti za izračun ili procjenu određenih svojstava, poput molarnog volumena kapljevite faze i entalpije nastajanja.

U Tablicama 4.3 i 4.4 dane su izračunate i u jedinice SI sustava pretvorene eksperimentalne vrijednosti.

Pritom su upotrebljene su sljedeće relacije:

$v = M/\rho$  gdje je  $v$  molarni volumen,  $\rho$  gustoća, a  $M$  molarna masa. Molarna masa izračunata je iz relativnih atomskih masa kao  $M [\text{g mol}^{-1}] \approx \sum_{i=1}^{n_{\text{atoma}}} A_{r,i}$ .

$v \cdot \rho^L = \eta$ , gdje je  $v$  kinematička viskoznost,  $\rho^L$  gustoća kapljevine,  $\eta$  dinamička viskoznost.

$T[\text{K}] = T[^\circ\text{C}] + 273,15$  iako je najčešće zaokruženo na manje od pet značajnih znamenki.

$$T[\text{K}] = (T [^\circ\text{F}] + 459,67)/1,8$$

$$1 \text{ BTU lb}^{-1} \approx 2,326 \text{ kJ kg}^{-1}$$

$$1 \text{ mmHg} \approx 133,32 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$$

Za vrijednosti određene pri tlaku od 1 atm procijenjeno je da su dovoljno slične onima određenima pri 1 bar i nije pravljen razlika među tim vrijednostima.

Kada su poznate entalpije nastajanja svih ostalih sudionika reakcije gorenja neke tvari, razlika među entalpijom ostalih sudionika i entalpijom izgaranja jednaka je entalpiji tvari koja gori. Za izračun gustoće iz relativne gustoće upotrijebljeni su podaci o gustoći vode pri različitim temperaturama iz 6. poglavlja Haynesova priručnika [94].

Entalpija nastanka ( $\Delta_f H$ ) najčešće se može sa zadovoljavajućom točnošću procijeniti iz entalpije izgaranja ( $\Delta_c H$ ) putem Hessova zakona [107].

Tablica 4.3 Iz literature prikupljene eksperimentalne vrijednosti preračunate u mjerne jedinice SI sustava

Svojstvo	Eksperimentalno određene vrijednosti [izvor]			
	1,3-dimetil-2-imidazolidinon (DMI)	1,3,4-trimetil-2-imidazolidinon (TMI)	1,2-etilenglikol (EG)	1,2-propilenglikol (PG)
$p_c$ [bar]	[N/A] <sup>a</sup>	[N/A]	81 [93]	59 [94]
$T_c$ [K]	[N/A]	[N/A]	719 [93]	676 [94]
$V_c$ [cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ]	[N/A]	[N/A]	180 [93]	237 [94]
$T_v^\circ$ [K]	495 [95], 498,17 [16]	[N/A]	470,8 (1 atm) [96]	460,8 [97]
$T_m^\circ$ [K]	280,5 [95]	239 [33]	260 [96]	213 [97]
$v$ [cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ]	108,5 (298 K, <sup>l</sup> ) [95]	[N/A]	55,76 (20°C, <sup>l</sup> ) [96]	73,44 (20°C, <sup>l</sup> ) [94]
$C_p^{oIG}$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	[N/A]	[N/A]	1,10 (478 K) [96]	[N/A]
$C_p^{oL}$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	205 (20 °C) [95]	[N/A]	1,34 (300 K) [96]	189 (298 K) [108]
$\Delta_f H^G$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	[N/A]	[N/A]	-394,4 (298,15 K) [98]	-429,8 (298,15 K) [98]
$\Delta_f G^G$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	[N/A]	[N/A]	[N/A]	[N/A]
$\Delta_f H^L$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	[N/A]	[N/A]	[N/A]	-485,8 kJ mol <sup>-1</sup> (25 °C) [99]
$\Delta_f G^L$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	[N/A]	[N/A]	[N/A]	[N/A]
$C_p^{oS}$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	[N/A]	[N/A]	[N/A]	[N/A]
$\Delta_f H^S$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	[N/A]	[N/A]	[N/A]	[N/A]
$\Delta_f G^S$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	[N/A]	[N/A]	[N/A]	[N/A]
$\Delta H^v$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	51,9 (298 K) [95] 56,26 (498,17K) [16]	[N/A]	57,4 (385 K) [100] 62,4 (345 K) [101]	66,5 (413 K) [100]
$\Delta H^m$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	[N/A]	[N/A]	11,23 [96]	[N/A]
$\eta^l$ [mPa s]	1,944 (25°C) [95]	[N/A]	21,0 (20°C) [96]	58,1 (20°C) [102] ; 56,0 (20°C) [99]
$\omega$	[N/A]	[N/A]	[N/A]	[N/A]

<sup>a</sup>[N/A] označava izostanak eksperimentalnih podataka u dostupnoj literaturi

Tablica 4.4 Iz literature prikupljene eksperimentalne vrijednosti preračunate u mjerne jedinice SI sustava

Svojstvo	Eksperimentalno određene vrijednosti [izvor]		
	<i>N,N</i> -dimetilurea (DMU)	Glicerol (Gly)	Sorbitol (Sor)
$p_c$ [bar]	[N/A]	7,6 [94]	[N/A]
$T_c$ [K]	[N/A]	850 [94]	[N/A]
$V_c$ [cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ]	[N/A]	251 [94]	[N/A]
$T_v^\circ$ [K]	542 [94]	563 [94]	568 (467 Pa) [94]
$T_m$ [K]	379,8 [94]	291,4 [94]	370 [94]
$v$ [cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ]	77,15 (20°C, <sup>s</sup> ) [94]	73,01 (20°C, <sup>l</sup> ) [94]	122,3 (20°C, <sup>s</sup> ) [94]
$C_p^{oIG}$ [Jmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	[N/A]	[N/A]	[N/A]
$C_p^{oL}$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	[N/A]	218,9 (298,15 K) [94]	[N/A]
$\Delta_f H^G$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	[N/A]	-577,9 (298,15 K) [103]	[N/A]
$\Delta_f G^G$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	[N/A]	[N/A]	[N/A]
$\Delta_f H^L$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	[N/A]	-669,6 (298,15 K) [94]	[N/A]
$\Delta_f G^L$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	[N/A]	[N/A]	[N/A]
$C_p^{oS}$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	[N/A]	150 (279-284 K) [104]	241,43 (298,15 K) [109]
$\Delta_f H^S$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	[N/A]	[N/A]	-1353,7 [105]
$\Delta_f G^S$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	[N/A]	[N/A]	[N/A]
$\Delta H^v$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	[N/A]	61 ( $T_v^\circ$ ) [94]	132,4 (477 K) [106]
$\Delta H^m$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	13,0 [94]	18,3 [94]	30,2 (366,5 K) [106]

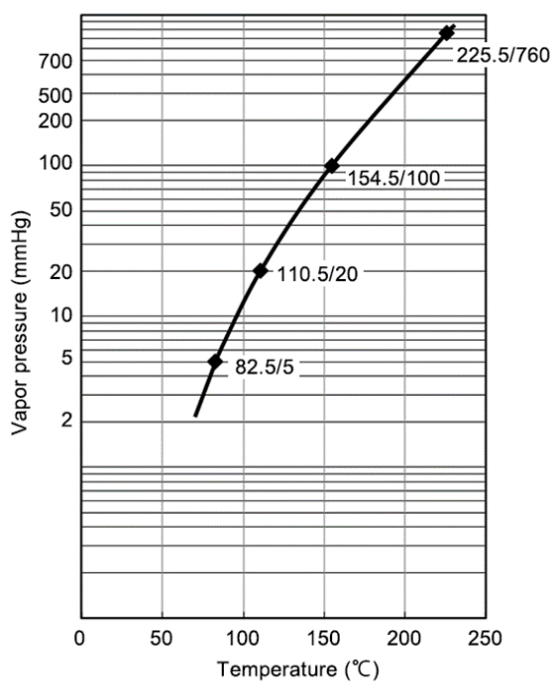
Tablica 4.4-nastavak Iz literature prikupljene eksperimentalne vrijednosti preračunate u mjerne jedinice SI sustava

Eksperimentalno određene vrijednosti [izvor]			
Svojstvo	<i>N,N</i> -dimetilurea (DMU)	Glicerol (Gly)	Sorbitol (Sor)
$\eta^L$ [ $10^{-3}$ Pa s]	[N/A]	934 (25°C) [94]	[N/A]
$\omega$	[N/A]	[N/A]	[N/A]

#### 4.1.2 Dostupni eksperimentalni podaci o 1,3-dimetil-2-imidazolidinonu (DMI)

Tablica 4.5 Eksperimentalno određene vrijednosti viskoznosti i gustoće 1,3-dimetil-2-imidazolidinona kao kapljevine pri različitim temperaturama

$T$ [°C]	$\eta$ [mPa s]	$\rho^L$ [g cm $^{-3}$ ]
25	1,944	1,052
35	1,633	1,043
45	1,393	1,034
55	1,204	1,025
75	0,938	1,008
100	0,720	0,986



Slika 4.1 Krivulja isparavanja DMI

U Tablici 4.5 dane su ovisnosti dinamičke viskoznosti i gustoće DMI o temperaturi u rasponu od 25 °C do 100 °C. U Tablici 4.6 te na slici 4.1 dana su pronađena eksperimentalna svojstva DMI ovisnosti viskoznosti i tlaka para čistog DMI o temperaturi. Tablica 4.5 i Slika 4.1 preuzeta je sa stranica tvrtke Mitsui Chemicals [95].

U Tablicama 4.4, 4.5, i 4.8 nalaze se parametri Antoineove jednadžbe [110], vrelište pri standardnom i sniženim tlaku, entalpije isparavanja u ovisnosti o temperaturi te temperaturno ovisni parametri  $a$  i  $b$  Peng-Robinsonove jednadžbe stanja [111] uzeti iz rada Kneisla i Zondla iz 1987. [16].

Tablica 4.6 Eksperimentalno određeni ravnotežni tlakovi para u ovisnosti o temperaturi za 1,3-dimetil-2-imidazolidinon

$T$ [K]	$p'$ [mbar]	$T$ [K]	$p'$ [mbar]
351,46	5,01	462,34	414,86
363,91	10,48	470,39	515,36
382,44	25,43	477,70	621,35
398,43	51,71	483,90	722,90
417,51	103,20	489,13	821,75
438,47	207,32	496,02	964,76
452,10	311,46	498,77	1026,80

Tablica 4.7 Alternativne eksperimentalno određene gustoće u ovisnosti o temperaturi za 1,3-dimetil-2-imidazolidinon u kapljevitom stanju

$T$ [K]	$\rho^L$ [g cm <sup>-3</sup> ]	$T$ [K]	$\rho^L$ [g cm <sup>-3</sup> ]
298,14	1,0516	333,14	1,0209
305,14	1,0455	353,14	1,0037
313,14	1,0383	373,14	0,9860

Za Antoineovu jednadžbu izraženu u obliku  $\ln p' [\text{bar}] = A + B/(C + T [\text{K}])$  parametri iznose:  $A = 9,31024$ ;  $B = -3805,766$ ;  $C = -88,828$

Izračunati su i parametri polinoma drugog reda za izračun gustoće u ovisnosti o temperaturi:

$$\rho^L [\text{g cm}^{-3}](T) = \alpha + \beta \cdot T[\text{K}] + \gamma \cdot T[\text{K}]^2$$

$$\alpha = 1,31381; \quad \beta = -8,8494 \cdot 10^{-4}; \quad \gamma = 1,7732 \cdot 10^{-8}$$

Entalpija isparavanja izračunata je iz Clapeyronove jednadžbe  $\Delta H^v = T \Delta V^v \cdot (dp'/dT)$ , gdje se promjena ravnotežnog tlaka para s promjenom temperature računa primjenom Antoineovih parametara  $B$  i  $C$ .

Tablica 4.8 Eksperimentalno određene entalpije isparavanja te  $a$  i  $b$  parametri Peng-Robinsonove jednadžbe stanja za 1,3-dimetil-2-imidazolidinon

$T$ [K]	$\Delta H^v$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$a$ [Pa m <sup>6</sup> mol <sup>-2</sup> ] · 10 <sup>-7</sup>	$b$ [m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ] · 10 <sup>-6</sup>
355,00	45,34	5,2712	103,90
375,00	46,88	5,4125	103,86
400,00	48,54	5,5648	103,65
425,00	50,26	5,7198	103,27
450,00	52,13	5,8812	102,78
475,00	54,27	6,0534	102,18
498,17	56,26	6,2026	101,64

Prema istom radu [16] normalno vrelište iznosi  $T_v^\circ = 498,17$  K, a vrelište pri sniženom tlaku od 17 mmHg iznosi  $T_v^\circ(17 \text{ mmHg}) = 379,40$  K

#### 4.1.3 Dostupni eksperimentalni podaci o celulozi

S obzirom na to da željeni proces podrazumijeva obradu celuloze iz različitih izvora, nije moguće pružiti precizne podatke o svojstvima celuloze. Daju se samo podaci ključni za separaciju celuloze od reakcijske smjese (približna veličina čestica radi filtracije) te podaci za izračun promjene reakcijske entalpije (entalpija nastajanja, toplinski kapacitet celuloze

kao krutine pri reakcijskim uvjetima) te osnovne informacije poput gustoće i relativne molekulske mase.

Celuloza se najčešće nalazi u obliku tankih niti, s debljinom reda veličine 10 mikrona. Primjerice, debljina niti drvene pulpe iznosi 10 do 50  $\mu\text{m}$  [112].

Entalpija nastajanja drvene celuloze stupnja kristaliničnosti 40 % iznosi  $953,2 \pm 2,9 \text{ kJ mol}^{-1}$  pri 298,15K [113].

Toplinski kapacitet celuloze također ovisi o vrsti celuloze. Prema navedenom eksperimentalnom radu [114] linearno je povezan s temperaturom s tim da je tva ovisnost izraženija kod manje kristaliničnih oblika celuloze. Primjerice, drvena celuloza (stupnja kristaliničnosti 38 %) ima toplinski kapacitet koji se u ovisnosti o temperaturi može iskazati sljedećom relacijom:  $C_p^S(T) [\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}] = a + bT'$ , gdje je  $a [\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}]$  toplinski kapacitet pri referentnoj temperaturi ( $T_{\text{ref}}$ ),  $bT'$  korekcijski faktor koji ovisi o temperaturi ( $T' = T - T_{\text{ref}}$ ).

U tablici 4.9 dani su koeficijenti  $a$  i  $b$  za neke vrste celuloze navedene u radu. Kao referentna, uzeta je drvena celuloza.

Tablica 4.9 Eksperimentalno određeni koeficijenti toplinskog kapaciteta i stupnjevi kristaliničnosti za razne vrste celuloze

Uzorak	Stupanj kristaliničnosti [%]	$a [\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}]$	$b \cdot 10^3 [\text{J g}^{-1} \text{K}^{-2}]$
Amorfna celuloza	0	1,414	8,08
Drvena celuloza	38	1,364	5,06
Juta	46	1,339	4,64
Američki pamuk	52	1,318	4,27

Celuloza je polimer. Relativna molekulska masa osnovne strukturne jedinice celuloze procijenjena kao zbroj relativnih atomskih masa iznosi 162,14.



## 4.2 Procjena termodinamičkih svojstava s ograničenjima

### 4.2.1 Općenite informacije

Svojstva za koja eksperimentalne vrijednosti nisu bile dostupne procijenjena su strukturno-grupnim metodama opisanim u odjeljku 2.4. Radi dodatnog uvida u pouzdanost metoda, strukturno grupnim metodama određene su sva svojstva svih reakcijskih komponenti izlazne struje koja bi ionako morala biti određena barem za jednu komponentu te su ondje gdje je to bilo moguće, uspoređena sa eksperimentalnim vrijednostima. Ti uvidi bili su na nekim mjestima korisni za donošenje zaključaka o ispravnom načinu izražavanja strukture strukturnim grupama te pouzdanosti procijenjenih vrijednosti.

Niže su za svaku metodu dane osnovne jednadžbe i postupak izračuna predviđenih svojstava. Imena tvari pisana su skraćenicama: DMI — 1,3-dimetil-2-imidazolidinon; TMI — 1,3,4-trimetil-2-imidazolidinon; EG — etilen glikol; PG — 1,2-propilen glikol; DMU — *N,N'*-dimetilurea; Gly — glicerol; Sor — sorbitol. Radi jednostavnosti, imena skupina nisu prevedena, već su prenesena u izvornom obliku na engleskom jeziku te je u slučaju prikazivanja znakovima zadržana maksimalna moguća sličnost s prikazivanjem u izvornom radu. U tablicama 4.27–4.33 dan je pregled svih dostupnih eksperimentalno određenih i procijenjenih svojstava zajedno s komentarima.

### 4.2.2 Metoda Jobacka i Reida te Stein-Brownova modifikacija

Metoda Jobacka i Reida [56] je strukturno-grupna metoda prvog reda.

Ključne grupe i broj pojavljivanja u pojedinoj komponenti za Joback-Reidovu metodu dane su u Tablici 4.10.

Tablica 4.10 Izražavanje strukture komponenti strukturnim grupama Joback-Reidove metode

Skupina	Broj pojavljivanja ( $N_i$ )								
	DMI <sup>a</sup>	DMI <sup>b</sup>	TMI <sup>a</sup>	TMI <sup>b</sup>	EG	PG	DMU	Gly	Sor
-CH <sub>3</sub>	2	2	3	3		1	2		
-CH <sub>2</sub> - ( <i>nonring</i> ) <sup>§</sup>					2	1		2	2
>CH- ( <i>nonring</i> )						1		1	4
>CH <sub>2</sub> ( <i>ring</i> )	2	2	1	1					
>CH- ( <i>ring</i> )			1	1					
-OH ( <i>alcohol</i> )					2	2		3	6
>C=O ( <i>ring</i> )	1	1	1	1					
>C=O ( <i>nonring</i> )							1		
>NH ( <i>nonring</i> )							2		
>NH( <i>ring</i> )	2		2						
>N- ( <i>nonring</i> )		2		2					

<sup>§</sup>Radi jednostavnosti, imena skupina nisu prevedena, već su prenesena u izvornom engleskom obliku

Jednadžbe za izračun svojstava za Joback-Reidovu metodu navedena su niže. Radi jednostavnosti zbroj umnožaka doprinosa pojedine skupine s brojem pojavljivanja izražen je oznakom  $\Sigma$  tj.  $\Sigma = \sum_{i=1}^n N_i D_{y,i}$ , gdje je:  $N_i$  broj pojavljivanja određene strukturne grupe u strukturnoj formuli tvari te  $D_{y,i}$  doprinos neke strukturne grupe  $i$  svojstvu  $y$ .

$$T_v^{\circ}[\text{K}] = 198,2 + \Sigma$$

$$\begin{aligned}
T_m^\circ [\text{K}] &= 122,2 + \Sigma \\
T_c [\text{K}] &= T_v^\circ \cdot [0,584 + 0,965 \Sigma - (\Sigma)^2]^{-1} \\
p_c [\text{bar}] &= (0,113 + 0,0032n_{\text{atoma}} - \Sigma)^{-2} \\
v_c [\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}] &= 17,5 + \Sigma \\
\Delta_f H(\text{plin}, 298 \text{ K}) [\text{kJ mol}^{-1}] &= 68,29 + \Sigma \\
\Delta_f G(\text{plin}, 298 \text{ K}) [\text{kJ mol}^{-1}] &= 53,88 + \Sigma \\
C_p^{\text{IG}} [\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}] &= \Sigma(a) - 37,93 + [\Sigma(b) + 0,210] \cdot T \\
&+ [\Sigma(c) - 3,91 \cdot 10^{-4}] \cdot T^2 + [\Sigma(d) + 2,06 \cdot 10^{-7}] \cdot T^3 \\
\Delta H^v(T_v^\circ) [\text{kJ mol}^{-1}] &= 15,30 + \Sigma \\
\Delta H^m [\text{kJ mol}^{-1}] &= -0,88 + \Sigma \\
\eta^L [\text{Pa s}] &= M_r \cdot \exp\{[\Sigma(\eta_A^L) - 597,82]/T + \Sigma(\eta_B^L) - 11,202\},
\end{aligned}$$

gdje je  $v_c$  kritični molarni volumen,  $n_{\text{atoma}}$  broj atoma u molekuli uključujući vodikove atome,  $\eta^L$  viskoznost tvari u kapljevitom agregatnom stanju,  $a, b, c, d$  koeficijenti polinomnog oblika iskazivanja toplinskog kapaciteta idealnog plina. Prilikom izračuna viskoznosti u kapljevitom stanju, relativna molekulska masa ( $M_r$ ) je za sve komponente aproksimirana kao zbroj relativnih atomskih masa ( $A_r$ ) zato što je relativna greška pri takvoj aproksimaciji za dane molekule najčešće reda veličine  $10^{-4}$ , a relativna pogreška metode najčešće reda veličine  $10^{-2}$ .

Na primjeru određivanja kritičnog tlaka EG-a bit će opisan postupak određivanja svojstava Joback-Reidovom metodom.

EG sadržava dvije skupine  $-\text{CH}_2-$  (*nonring*) te dvije skupine  $-\text{OH}$  (*alcohol*). Molekula EG-a sadrži ukupno 10 atoma ( $n_{\text{atoma}} = 10$ ).

Iznos doprinosa skupine  $-\text{CH}_2-$  (*nonring*) parametru kritičnog tlaka iznosi 0,0000. Iznos doprinosa skupine  $-\text{OH}$  (*alcohol*) parametru kritičnog tlaka iznosi 0,0112. Stoga je suma umnožaka broja pojavljivanja skupina i njihovih doprinosa jednaka:

$$\Sigma = \sum_{i=1}^n N_i D_{y,i} = 2 \cdot 0,0000 + 2 \cdot 0,0112 = 0,0224$$

Stoga je kritični tlak EG procijenjen kao:

$$p_c [\text{bar}] = (0,113 + 0,0032n_{\text{atoma}} - \Sigma)^{-2} = (0,113 + 0,0032 \cdot 10 - 0,0224)^{-2} = 66,5$$

Ostale izračunate veličine dane su u Tablici 4.11

Stein-Brownova modifikacija [69] za izračun temperature normalnog vrenja ovdje označenog kao  $T_v^\circ(\text{SB})$  sadržava izvorni oblik uz dodatni, temperaturno ovisni korekcijski parametar. Niže su dane jednadžbe Stein-Brownove metode:

$$T_v^\circ(\text{SB}) [\text{K}] = 198,2 + \Sigma + \text{kor} = T_v^\circ + \text{kor}$$

Za tako izračunate vrijednosti primjenjuje se korekcijski član (kor), ovisan o "Jobackovoj" temperaturi vrenja prikazanoj ranije.

$$\text{kor} (T_v^\circ \leq 700 \text{ K}) = -94,84 + 0,5577 \cdot T_v^\circ - 0,0007705(T_v^\circ)^2$$

$$\text{kor} (T_v^\circ > 700 \text{ K}) = 282,7 - 0,5209 \cdot T_v^\circ$$

Ključne grupe i broj pojavljivanja u pojedinoj komponenti za Stein–Brownovu modifikaciju Joback–Reidove metode dane su u Tablici 4.12.

Tablica 4.11 Svojstva komponenti određena Joback-Reidovom metodom

Svojstvo	Komponenta								
	DMI <sup>a</sup>	DMI <sup>b</sup>	TMI <sup>a</sup>	TMI <sup>b</sup>	EG	PG	DMU	Gly	Sor
$a$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	80,940	-4,860	85,970	0,170	49,582	46,991	43,030	52,282	60,382
$b$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-2</sup> ]	2,574 × 10 <sup>-2</sup>	5,2574 × 10 <sup>-1</sup>	9,426 × 10 <sup>-2</sup>	5,9426 × 10 <sup>-1</sup>	5,180 × 10 <sup>-2</sup>	1,5272 × 10 <sup>-1</sup>	2,0324 × 10 <sup>-1</sup>	1,8670 × 10 <sup>-1</sup>	5,9140 × 10 <sup>-1</sup>
$c$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-3</sup> ]	7,400 × 10 <sup>-4</sup>	-1,140 × 10 <sup>-4</sup>	7,410 × 10 <sup>-4</sup>	-1,130 × 10 <sup>-4</sup>	2,452 × 10 <sup>-4</sup>	1,876 × 10 <sup>-4</sup>	1,731 × 10 <sup>-4</sup>	1,572 × 10 <sup>-4</sup>	-1,068 × 10 <sup>-4</sup>
$d$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-4</sup> ]	-4,8600 × 10 <sup>-7</sup>	-6,840 × 10 <sup>-8</sup>	-5,0230 × 10 <sup>-7</sup>	-8,470 × 10 <sup>-8</sup>	-1,7380 × 10 <sup>-7</sup>	-1,6240 × 10 <sup>-7</sup>	-1,6954 × 10 <sup>-7</sup>	-1,5260 × 10 <sup>-7</sup>	-8,900 × 10 <sup>-8</sup>
$C_p^{IG}(200\text{ }^\circ\text{C})$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	203,02	206,85	238,97	242,79	106,29	139,76	155,71	155,37	302,58
$T_c$ [K]	744,1	616,5	757,5	632,3	589,7	614,7	611,8	703,0	1093,1
$T_c^*$ [K] (uz poznatu $T_v^*$ )	736,3	729,9	/	/	645,0	626,9	786,7	727,2	/
$p_c$ [bar]	49,3	44,2	41,5	37,5	66,5	57,9	49,8	67,0	68,3
$v_c$ [cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ]	356,5000	316,5	411,5	371,5	185,5	235,5	279,5	254,5	461,5
$T_v^*$ [K]	500,4	418,2	518,6	436,4	429,8	452,2	421,6	544,4	888,2
$T_m^*$ [K]	407,8	301,4	414,85	308,45	234,1	230,3	278,9	291,2	462,5
$\Delta_f H^G(298\text{ K})$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	90,1	272,7	49,1	231,7	-388,9	-414,9	-110,7	-567,0	-1101,3
$\Delta_f G^G(298\text{ K})$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	235,7	410,5	236,4	411,2	-307,3	-301,3	23,7	-437,9	-829,7
$\Delta H^v(T_v^*)$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	45,35	35,29	47,26	37,20	53,36	55,19	41,89	71,85	127,32
$\Delta H^m$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	16,90	11,32	20,55	14,97	9,12	8,19	15,15	12,28	21,76
$\eta^L$ [Pa s]	1,067 × 10 <sup>-4</sup>	1,067 × 10 <sup>-4</sup>	1,201 × 10 <sup>-4</sup>	1,201 × 10 <sup>-4</sup>	9,285 × 10 <sup>-5</sup>	1,080 × 10 <sup>-4</sup>	1,597 × 10 <sup>-4</sup>	1,428 × 10 <sup>-4</sup>	3,144 × 10 <sup>-4</sup>

Tablica 4.12 Izražavanje strukture komponenti strukturnim grupama Stein-Brownove modifikacije Joback-Reidove metode

skupina	Broj pojavljivanja ( $N_i$ )									
	DMI <sup>a</sup>	DMI <sup>b</sup>	TMI <sup>a</sup>	TMI <sup>b</sup>	EG	PG	DMU <sup>a</sup>	DMU <sup>b</sup>	Gly	Sor
-CH <sub>3</sub>	2	2	3	3		1	2	2		
>CH <sub>2</sub>		0			2	1			2	2
>C/H <sub>2</sub>	2	2	1	1						
>CH-						1			1	4
>C/H-			1	1						
1-OH					2	1			2	2
2-OH						1			1	4
>C=O								1		
>C=O		1		1						
C(O)NH-							1			
Cr(O)Nr<	1		1							
>NH							1	2		
>NrH										
>Nr-	1	2	1	2						

Na primjeru EG-a demonstrirat će se izračun temperature normalnog vrelišta Stein-Brownovom metodom:

EG sadržava dvije >CH<sub>2</sub> skupine te dvije 1-OH skupine.

Doprinos  $>CH_2$  skupine parametru temperature vrenja je 21,98, a 1–OH skupine 88,46.

Suma umnožaka broja pojavljivanja skupina i njihovih doprinosa jednaka je:

$$\Sigma = \sum_{i=1}^n N_i D_{y,i} = 2 \cdot 21,98 + 2 \cdot 88,46 = 220,88$$

Nekorigirana temperatura vrenja iznosi:  $T_v^{\circ}[K] = 198,2 + \Sigma = 198,2 + 220,88 = 419,08$  (iako zbroj vrijednosti ne slijedi pravilo značajnih znamenki, zaokruživanjem vrijednosti prije kraja izračuna akumuliraju se greške zaokruživanja.) S obzirom na to da je nekorigirana temperatura vrenja niža od 700 K, korekcija iznosi:

$$\text{kor} (T_v^{\circ} \leq 700 \text{ K}) = -94,84 + 0,5577 \cdot 419,08 - 0,0007705 \cdot (419,08)^2 = 3,56$$

Stoga, temperatura vrenja EG-a procijenjena Stein-Brownovom metodom iznosi:

$$T_v^{\circ}(\text{SB})[K] = 220,88 + 198,2 + 3,56 = 422,6$$

Na isti način određene su ostale veličine, dane u Tablici 4.13.

Tablica 4.13 Svojstva komponenti određena Stein-Brownovom modifikacijom Joback-Reidove metode

Svojstvo	Komponenta									
	DMI <sup>a</sup>	DMI <sup>b</sup>	TMI <sup>a</sup>	TMI <sup>b</sup>	EG	PG	DMU <sup>a</sup>	DMU <sup>b</sup>	Gly	Sor
$T_v^{\circ}[K]$	474,4	429,3	499,6	457,1	426,7	441,3	501,1	409,0	514,8	695,2

#### 4.2.3 Metoda Constantinoua i Ganija

Izvorna metoda Constantinoua i Ganija [58], Constantinou-Gani-O'Connellova modifikacija [59] za izračun Pitzerova faktora acentričnosti ( $\omega$ ) i molarnog volumena kapljevine ( $v^L$ ) te Nielsenova modifikacija za izračun toplinskog kapaciteta idealnog plina ( $C_p^{\text{IG}}$ ) kakva je opisana u 5. izdanju priručnika Properties of Gases and Liquids [73] strukturno-grupne su metode drugog reda. U ovom radu opisane su u pododjeljku 4.2.3. Imaju općeniti oblik tipa:  $f(y) = \Sigma$ , gdje je  $f(y)$  funkcija svojstva  $y$ ,  $\Sigma$  zbroj doprinosa koji se definira kao  $\Sigma = \sum_{i=1}^n N_i D_{y,i} + W \sum_{j=1}^o N_j D_{y,j}$ , gdje su  $N_i$  i  $N_j$  brojevi pojavljivanja određene skupine prvoga ili drugoga reda,  $D_{y,i}$  i  $D_{y,j}$  doprinosi pojedinih skupina prvoga ili drugoga reda a  $W$  je parametar koji ako se izračunava aproksimacija drugog reda ima vrijednost 1, a ako se izračunava aproksimacija prvog reda ima vrijednost 0. Kako je već objašnjeno u pododjeljku 2.4.5 isti atom može se istovremeno nalaziti u dvije grupe drugoga reda, no ne i prvoga. Metoda sadrži brojne podesive parametre, čije vrijednosti nisu izmijenjene pa su bez

zasebnih oznaka uvrštene u jednadžbe.

Slijede jednadžbe:

$$\begin{aligned}
 \exp(T_c[\text{K}]/181,128) &= \Sigma \\
 (p_c [\text{bar}] - 1,3705)^{-0,5} - 0,100220 &= \Sigma \\
 v_c [\text{m}^3 \text{ kmol}^{-1}] + 0,004350 &= \Sigma \\
 \exp(T_m^\circ [\text{K}]/102,425) &= \Sigma \\
 \exp(T_v^\circ [\text{K}]/204,359) &= \Sigma \\
 \Delta_f H (\text{plin}, 298 \text{ K}) [\text{kJ mol}^{-1}] - 10,835 &= \Sigma \\
 \Delta_f G (\text{plin}, 298 \text{ K}) [\text{kJ mol}^{-1}] + 14,828 &= \Sigma \\
 \Delta H^v (298 \text{ K}) [\text{kJ mol}^{-1}] - 6,829 &= \Sigma \\
 \exp(\omega/0,4085)^{0,5050} - 1,1507 &= \Sigma \\
 v^L [\text{m}^3 \text{ kmol}^{-1}] - 0,01211 &= \Sigma \\
 C_p^{\text{olG}} [\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}] &= \Sigma(a) - 19,7779 + [\Sigma(b) + 22,5981] \cdot T_r + \\
 &+ [\Sigma(c) - 3,91 \cdot 10^{-4}] \cdot T_r^2 + [\Sigma(d) + 2,06 \cdot 10^{-7}] \cdot T_r^3 \\
 T_r &= (T [\text{K}] - 298)/700
 \end{aligned}$$

Gdje je  $v^L$  molarni volumen kapljevine, a  $T_r$  reducirana temperatura.

Ključne grupe i broj pojavljivanja u pojedinoj komponenti za metode Constantinoua i Ganija te njezinih modifikacija dane su u Tablici 4.14. Za određene komponente strukturu je moguće izraziti na više načina. Različiti načini iskazivanja strukture označeni su gornjim indeksima (a,b,c).

Korištenje tih metoda demonstrirano je na primjeru određivanja entalpije isparavanja EG-a pri 298K.

Od skupina prvog reda strukturalna formula EG-a sadržava dvije skupine  $\text{CH}_2$  skupine i dvije skupine OH. Od skupina drugog reda strukturalna formula EG.a sadržava jednu skupinu  $\text{CH}_m(\text{OH})\text{-CH}_n(\text{OH})$ ;  $m,n \in (0,2)$ . Doprinosi iznose 4,650 za skupinu  $\text{CH}_2$  skupinu te 24,529 za skupinu OH. Doprinos drugog reda za skupinu  $\text{CH}_n(\text{OH})$ ;  $m,n \in (0,2)$  iznosi  $-3,661$ .

$$\Sigma = \sum_{i=1}^n N_i D_{y,i} + W \sum_{j=1}^o N_j D_{y,j} = (2 \cdot 4,650 + 2 \cdot 24,529) + (-3,661) = 54,697$$

$$\Delta H^v (298 \text{ K}) [\text{kJ mol}^{-1}] = \Sigma + 6,829 = 54,697 + 6,829 = 61,526$$

Ostale izračunate veličine dane su u Tablicama 4.15 i 4.16.

Velik nedostatak primjene te metode za potrebe razmatranog procesa je nedostatak gotovo svih parametara za skupine prvoga reda  $\text{CONHCH}_3$  i  $\text{CONCH}_3\text{CH}_2$ , bez kojih opis DMI-ja, TMI-ja i DMU-a nije moguć.



Vrijednosti ispisane u *kurzivu* u Tablicama 4.15 i 4.16su one za koje je procjena drugog reda nemoguća zbog nedostatka parametara.

Vrijednosti u istim tablicama ispisane u *kurzivu i podcrtane* nije moguće odrediti zbog nedostatka parametara prvog reda, no svejedno su uključene radi usporedbe.

Grupe prvog reda u metodi Constantinou i Ganija (CG) nalik su onima iz modela UNIFAC. Postoji nekoliko načina opisivanja DMI-ja i TMI-a pomoću tih skupina, vezano za način prikazivanja *N,N*-dimetil-ureine (DMU) okosnice. Ključne grupe glase: CONHCH<sub>3</sub>, CONCH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>N, CH<sub>2</sub>N. Prvi način je upotrebljavanjem skupine CONCH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>. Kada se skupina iskaže na taj način stvara se dojam da je isti dušikov atom vezan i za skupinu -CH<sub>3</sub> i za skupinu -CH<sub>2</sub> skupinu, kakav je slučaj u DMI-ju i TMI-ju. Međutim u proširenju modela UNIFAC iz 1991., tj. u varijanti koja je bila najnovija u vrijeme oblikovanja Constantinou-Ganijeve metode ista se skupina se zapisuje u obliku CONCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> i kao primjer služe neciklički spojevi acetamidi [115], gdje je očito riječ o dvjema zasebnim skupinama vezanima za N-atom, a ne jednoj etilnoj skupini. Stoga je taj način iskazivanja strukture DMI-ja uvršten kao alternativni oblik (<sup>b</sup> i <sup>c</sup>). Kada se odabere taj način prikazivanja molekule, također je moguće za drugi N-atom upotrijebiti -CH<sub>3</sub>N ili -CH<sub>2</sub>N i drugu skupinu iskazati kao -CH<sub>2</sub> ili -CH<sub>3</sub>. S obzirom na to da je riječ o skupini -CH<sub>3</sub> skupini na N-atomu i drugoj skupini -CH<sub>2</sub> koja je dio cikličke strukture, strukturu izgleda prikladnije opisati skupinama -NCH<sub>3</sub> i -CH<sub>2</sub> i tom je načinu dodijeljena oznaka (<sup>a</sup>). Drugom načinu dodijeljena je oznaka (<sup>b</sup>). Kada se upotrebljava skupina CONHCH<sub>3</sub> ostatak okosnice bit će -NH<sub>3</sub> i to ne izgleda kao najbolji način prikazivanja okosnice DMU-a, zato što N-atom na sebi nema vodik, tj. terciaran je. Načinu koji upotrebljava skupinu CONHCH<sub>3</sub> dodijeljena je oznaka (<sup>c</sup>) pri iskazivanju strukture DMI-ja, a (<sup>b</sup>) pri iskazivanju strukture TMI-ja. U većini strukturno-grupnih metoda koje su drugog i viših redova (Constantinou-Ganijeva je drugoga reda), jedan atom smije istovremeno postojati u dvije ili više strukturnih grupa drugoga ili višeg reda, gdje je uvjet jedino da jedna grupa drugog reda ne obuhvaća cijelu drugu strukturnu grupu drugoga reda. Kod glicerola i sorbitola postoji situacija da se na svakom C-atomu nalazi skupina -OH skupina. Stoga, s obzirom na to da se jedan C-atom može nalaziti u dvjema grupama drugoga reda, glicerol može imati dvije skupine CH<sub>m</sub>(OH)CH<sub>n</sub>(OH);  $m, n \in (0,2)$  a središnji C-atom i skupina OH-skupina nalaze se u objema. Kao rješenje za glicerol uzeta je aritmetička sredina između iskazivanja strukture s jednom i dvjema takvim skupinama (Gly<sup>sr</sup>), a za sorbitol iskazana je samo vrijednost s trima takvim skupinama (Sor<sup>a</sup>).

Tablica 4.14 Izražavanje strukture komponenti strukturnim grupama metode Constantinoua i Ganija

skupina	Broj pojavljivanja ( $N_i$ )											
	DMI <sup>a</sup>	DMI <sup>b</sup>	DMI <sup>c</sup>	TMI <sup>a</sup>	TMI <sup>b</sup>	EG	PG	DMU	Gly <sup>a</sup>	Gly <sup>b</sup>	Sor <sup>a</sup>	Sor <sup>b</sup>
CH <sub>3</sub> (1. red)		1					1					
CH <sub>2</sub> (1. red)	1		2		1	2	1		2	2	2	2
CH (1. red)				1	1		1		1	1	4	4
OH (1. red)						2	2		3	3	6	6
CONHCH <sub>3</sub> (1. red)			1		1			1				
CONCH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> (1. red)	1	1		1								
CH <sub>3</sub> N (1. red)	1		1	1	1							
CH <sub>2</sub> N (1. red)		1										
CH <sub>3</sub> NH (1. red)								1				
5 membered ring (2. red)	1	1	1	1	1							
C <sub>cyclic</sub> =O (2. red)	1	1	1	1	1							
CH <sub>m</sub> cyclic-NH <sub>p</sub> -CH <sub>n</sub> cyclic; m,n,p ∈ {0,2} (2. red)	1	1	1	1	1							
CH <sub>m</sub> (OH)-CH <sub>n</sub> (OH); m,n ∈ {0,2} (2. red)						1	1		1	2	3	

Tablica 4.15 Svojstva komponenti određena metodom Constantinou i Ganija

Svojstvo	Komponenta					
	DMI <sup>a</sup>	DMI <sup>b</sup>	DMI <sup>c</sup>	TMI <sup>a</sup>	TMI <sup>b</sup>	EG
$T_c$ [K]	<u>534.2</u>	<u>497.6</u>	<u>444.1</u>	<u>539.2</u>	<u>503.8</u>	534,2
$p_c$ [bar]	<u>55.8</u>	<u>65.4</u>	<u>67.1</u>	<u>64.1</u>	<u>76.1</u>	55,8
$v_c$ [cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ]	<u>0.2</u>	<u>0.1</u>	<u>0.1</u>	<u>0.2</u>	<u>0.1</u>	0,2
$T_m^\circ$ [K]	<u>217.7</u>	<u>205.7</u>	<u>139.1</u>	<u>210.5</u>	<u>197.6</u>	217,7
$T_v^\circ$ [K]	<u>329.3</u>	<u>287.7</u>	<u>231.6</u>	<u>315.8</u>	<u>271.1</u>	329,3
$\Delta_f H^G(298\text{ K})$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	<u>-15.3</u>	<u>26.7</u>	<u>16.5</u>	<u>1.7</u>	<u>43.7</u>	-15,3
$\Delta_f G^G(298\text{ K})$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	<u>168.4</u>	<u>160.1</u>	<u>148.0</u>	<u>180.0</u>	<u>171.7</u>	168,4
$\Delta H^v(T_v^\circ)$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	<u>25.6</u>	<u>20.9</u>	<u>20.4</u>	<u>23.7</u>	<u>19.0</u>	25,6
$\omega$	<u>0.2</u>	<u>0.1</u>	<u>0.1</u>	<u>0.1</u>	<u>0.1</u>	0,2
$v^L$ [m <sup>3</sup> kmol <sup>-1</sup> ]	<u>0.1</u>	<u>0.0</u>	<u>0.1</u>	<u>0.1</u>	<u>0.0</u>	0,1
$C_p^{IG}$ [Jmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	<u>105.4</u>	<u>72.5</u>	<u>71.8</u>	<u>94.6</u>	<u>61.7</u>	105,4

Tablica 4.16 Svojstva komponenti određena metodom Constantinoua i Ganija

Svojstvo	Komponenta						
	PG	DMU	Gly <sup>a</sup>	Gly <sup>b</sup>	Gly <sup>sr</sup>	Sor <sup>a</sup>	Sor <sup>b</sup>
$T_c$ [K]	639,5	<u>414,4</u>	692,3	712,8	702,6	830,4	849,7
$p_c$ [bar]	47,4	<u>80,0</u>	50,2	46,9	48,5	34,9	31,3
$v_c$ [cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ]	0,2	<u>0,1</u>	0,3	0,3	0,3	0,5	0,5
$T_m$ [K]	234,3	<u>154,8</u>	269,7	276,2	272,9	339,8	346,4
$T_v$ [K]	475,7	<u>233,7</u>	532,0	552,3	542,1	679,4	699,1
$\Delta_f H^G(298 \text{ K})$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	-422,1	<u>-51,5</u>	-578,4	-578,0	-578,2	-1133,2	-1132,5
$\Delta_f G^G(298 \text{ K})$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	-308,2	67,6	-450,5	-446,7	-448,6	-859,1	-851,5
$\Delta_f H^v(T_v)$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	63,8	<u>21,3</u>	88,8	85,2	87,0	163,4	156,1
$\omega$	0,9	<u>0,2</u>	1,3	1,3	1,3	2,2	2,2
$v^L$ [m <sup>3</sup> kmol <sup>-1</sup> ]	0,1	<u>0,0</u>	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
$C_p^{IG}$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	140,6	<u>55,4</u>	157,1	157,1	157,1	307,3	307,3

#### 4.2.4 Domalski-Hearingova modifikacija Bensonove metode

Domalski i Hearing proširili su u svom opsežnom radu Bensonovu metodu i na kondenzirane faze s heteroatomima kisikom, dušikom, sumporom i halogenim elementima te uveli neke nove razlike među skupinama.

Metoda ima poseban skup strukturnih grupa u kojoj svojstva glavne promatrane skupine ovise o njezinoj neposrednoj okolini. Na taj se način svaki atom (osim vodika) izražava barem dvaput – jednom kao glavni dio skupine i jednom ili više puta kao dio okruženja druge

skupine.

Sve jednačbe oblika su  $y = \Sigma$ , gdje je  $y$  svojstvo čiste tvari,  $\Sigma$  zbroj doprinosa koji je definiran kao  $\Sigma = \sum_{i=1}^n N_i D_{y,i}$ , gdje je  $N_i$  broj pojavljivanja određene skupine (kao glavne) i  $D_{y,i}$  doprinos pojedine skupine  $i$  svojstvu  $y$ .

Ključne grupe i broj pojavljivanja u molekulskoj pojedine komponenti za tu metodu dane su u Tablici 4.17.

Dodatno, Gibbsova energija nastajanja čiste tvari ( $\Delta_f G$ ) izračunata je prema:

$$\Delta_f G [\text{kJ mol}^{-1}] = \Delta_f H [\text{kJ mol}^{-1}] - T [\text{K}] \cdot \Delta_f S [\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}]$$

gdje je  $\Delta_f S$  entropija nastajanja čiste tvari.  $\Delta_f S$  se izračunava kao razlika molarnih entropija čiste tvari i entropija elementarnih tvari koje su autori Domalski i Hearing preuzeli iz literature [116]. Entropije elementarnih tvari iznose:

$$S^\circ(\text{C, grafit}) [\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}] = 5,740;$$

$$S^\circ(\text{H}_2) [\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}] = 130,571$$

$$S^\circ(\text{O}_2) [\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}] = 205,043$$

$$S^\circ(\text{N}_2) [\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}] = 191,500$$

Na primjeru EG-a u standardnom stanju (kapljevina pri 298,15 K i 1 atm) demonstrirat će se izračun  $\Delta_f S$ . Molekulska formula EG-a je  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ . Stoga je:

$$\begin{aligned} \Delta_f S^L [\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}] &= S_{(298,15 \text{ K})}^{\text{ol}} [\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}] - \sum_{i=1}^n S^\circ(\text{elementarna tvar}) [\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}] = \\ &= (152,96 - 2 \cdot 5,740 + 3 \cdot 130,571 + 1 \cdot 205,043) = -455,28 \end{aligned}$$

Molarna entalpija i Gibbsova energija taljenja izračunate su oduzimanjem entalpije i Gibbsove energije nastajanja tvari u čvrstom stanju od vrijednosti u kapljevitom stanju.

Metoda nije u stanju izračunati entropiju u plinovitom stanju za molekule za koje nije poznat karakteristični simetrijski broj ( $\sigma$ ). S obzirom na to da simetrijski broj za promatrane molekule nije dostupan u literaturi, entropija u plinovitom stanju isključena je iz procjena.

Tablica 4.17 Izražavanje strukture komponenti strukturnim grupama Domalski-Hearingove modifikacije Bensonove metode

Skupina	Broj pojavljivanja ( $N_i$ )						
	DMI	TMI	EG	PG	DMU	Gly	Sor
C-(H) <sub>3</sub> (N) ili C-(H) <sub>3</sub> (C) <sup>§</sup>	2	3		1	2		
-CH <sub>3</sub> corr ( <i>tertiary</i> )		1					
-CH <sub>3</sub> corr ( <i>quaternary</i> )	2	3					
O-(H)(C)			2	3		3	6
C-(H)(O)(C) <sub>2</sub> ( <i>alcohols, peroxides</i> )				1		1	4
C-(H) <sub>2</sub> (O)(C) ( <i>alcohols, peroxides</i> )			2	1		2	2
C-(H) <sub>2</sub> (C)(N)	2	1					
C-(H)(C) <sub>2</sub> (N)		1					
CO-(N) <sub>2</sub>	1	1			1		
N-(H)(C)(CO) ( <i>amides, ureas</i> )					2		
N-(C) <sub>2</sub> (CO)	2	2					

<sup>§</sup>U metodi su doprinosi metilne skupine isti neovisno o tome na koji je atom vezan.

Na primjeru izračuna toplinskog kapaciteta EG-a u kapljevitom stanju pri temperaturi od 298,15 K prikazat će se način izračuna svojstava:

EG ima dvije skupine O-(H)(C) i dvije skupine C-(H)<sub>2</sub>(O)(C) (*alcohols, peroxides*). Doprinosi tih skupina redom su: 29,25 te 21,92. Stoga je toplinski kapacitet jednak:

$$C_p^{\circ S}[\text{kJ mol}^{-1}](298,15 \text{ K}) = 2 \cdot 29,25 + 2 \cdot 21,92 = 102,34$$

Ostale, analogno izračunate veličine dane su u Tablici 4.18.

Vrijednosti ispisane u kurzivu i podcrtane nije bilo moguće odrediti zbog nedostatka parametara prvog reda, no svejedno su uključene radi usporedbe.

Tablica 4.18 Svojstva komponenti određena Domalski–Hearing modifikacijom Bensonove metode

Svojstvo	Komponenta						
	DMI	TMI	EG	PG	DMU	Gly	Sor
$C_p^{IG}(298,15\text{ K}) [\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}]$	<u>129,22</u>	<u>150,89</u>	76,98	120,5	<u>83,86</u>	115,1	229,46
$C_p^L(298,15\text{ K}) [\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}]$	<u>161,66</u>	<u>196</u>	156,56	253,87	<u>119,98</u>	251,03	534,44
$\Delta_f H^G(298,15\text{ K}) [\text{kJ mol}^{-1}]$	-171,24	-208,72	-252,86	-513,45	-228,08	-438,29	-994,58
$\Delta_f H^L(298,15\text{ K}) [\text{kJ mol}^{-1}]$	-232,1	-270,13	-454,6	-685,51	-319,92	-673,7	-1331
$C_p^S(298,15\text{ K}) [\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}]$	<u>302,74</u>	<u>348,27</u>	102,34	181,89	<u>186,9</u>	136,36	238,42
$\Delta_f H^S(298,15\text{ K}) [\text{kJ mol}^{-1}]$	142,92	109,59	-465,32	-707,8	90,02	-694,06	-1380,28
$\Delta_f H^m(298,15\text{ K}) [\text{kJ mol}^{-1}]$	-375,02	-379,72	10,72	22,29	-409,94	20,36	49,28
$\Delta_f G^m(298,15\text{ K}) [\text{kJ mol}^{-1}]$	-375,90	-379,72	10,72	22,29	-409,94	20,36	49,28
$\Delta_f G^S(298,15\text{ K}) [\text{kJ mol}^{-1}]$	365,69	362,96	-315,79	-537,76	284,16	-483,92	-988,34
$\Delta_f G^L(298,15\text{ K}) [\text{kJ mol}^{-1}]$	-10,21	-16,82	-318,86	-528,44	-121,08	-470,94	-927,20
$S^L(298,15\text{ K}) [\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}]$	<u>231,36</u>	<u>262,28</u>	152,96	217,73	<u>166,6</u>	167,02	209,2
$S^S(298,15\text{ K}) [\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}]$	<u>228,4</u>	<u>262,08</u>	106,7	174,23	<u>182,38</u>	142,27	248,98
$\Delta_f S^L(298,15\text{ K}) [\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}]$	-744,22	-849,61	-455,28	-526,82	-666,93	-680,05	-1354,37
$\Delta_f S^S(298,15\text{ K}) [\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}]$	-747,18	-849,81	-501,54	-570,32	-651,15	-704,80	-1314,59

#### 4.2.5 Metoda Marrera i Ganija

Metoda Marrera i Ganija je strukturno-grupna metoda trećeg reda, iako se u ovom slučaju primjenjuju samo doprinosi prvih dvaju redova zato što nijedna od navedenih komponenti ne sadržava skupine trećeg reda. Kada se upotrebljavaju samo prva dva reda, za metodu Marrera i Ganija (opisanu u pododjeljku 2.4.5) vrijede svi opći izrazi kao i za metodu Constantinoua i Ganija [58] pa će se ovdje navesti samo jednadžbe, tablica s opisom koja tvar sadrži koje skupine i koliko tih skupina sadrži te primjer radi razumijevanja primjene metode. Slijede jednadžbe:

$$\begin{aligned}\exp(T_c[\text{K}]/231,239) &= \Sigma \\ \exp(T_m^\circ[\text{K}]/147,450) &= \Sigma \\ \exp(T_v^\circ[\text{K}]/222,543) &= \Sigma \\ (p_c[\text{bar}] - 5,9827)^{-0,5} - 0,108998 &= \Sigma \\ v_c[\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}] + 7,95 &= \Sigma \\ \Delta_f H(\text{plin}, 298 \text{ K})[\text{kJ mol}^{-1}] - 5,549 &= \Sigma \\ \Delta_f G(\text{plin}, 298 \text{ K})[\text{kJ mol}^{-1}] + 34,967 &= \Sigma \\ \Delta H^v(298 \text{ K})[\text{kJ mol}^{-1}] - 11,733 &= \Sigma \\ \Delta H^m[\text{kJ mol}^{-1}] + 2,806 &= \Sigma\end{aligned}$$

Ključne grupe i broj pojavljivanja u molekularnoj strukturi pojedine komponente za metodu Marrera i Ganija dane su u Tablici 4.19. Radi jednostavnosti, skupine su označene brojevima iz izvornog rada [65] te nije raspisano, osim tamo gdje je bilo nužno, koju strukturnu grupu broj predstavlja. Metoda ima tabelirane gotovo sve doprinose svih ključnih skupina. Jedino su doprinosi skupine 100 prvog reda (koju u strukturi sadrži DMU) i 102 drugog reda (koju u strukturi sadrže DMI i TMI) određeni samo djelomično.

Upotreba metode demonstrirana je na primjeru određivanja kritičnog tlaka EG-a.

Od skupina prvog reda strukturna formula EG-a sadržava dvije skupine CH<sub>2</sub> (brojem označene kao skupina 2) i dvije skupine OH (brojem označene kao skupina 29). Od skupina drugog reda strukturna formula EG-a sadržava jednu skupinu CH<sub>m</sub>(OH)CH<sub>n</sub>(OH);  $m, n \in (0,2)$ .

Doprinosi iznose 0,013547 za skupinu CH<sub>2</sub> skupinu te -0,05401 za skupinu OH. Doprinos drugog reda za skupinu CH<sub>m</sub>(OH)CH<sub>n</sub>(OH);  $m, n \in (0,2)$  iznosi -0,004712.



Tablica 4.19 Izražavanje strukture komponenti strukturnim grupama metode Marrera i Ganija

Skupina	Broj pojavljivanja ( $N_i$ )								
	DMI	TMI	EG	PG	DMU	Gly <sup>a</sup>	Gly <sup>b</sup>	Sor <sup>a</sup>	Sor <sup>b</sup>
1 (1. red)	2	2		1	2				
2 (1. red)			2	1		2	2	2	2
3 (1. red)				1		1	1	4	4
21 (1. red)									
29 (1. red)			2	2		3	3	6	6
100 (1. red)					1				
168 (1. red)	2	1							
169 (1. red)		1							
176 (1. red)	2	2							
180 (1. red)	1	1							
21 (2. red)			1	1		1	2	3	5
76 (2. red)		1							
102 (2. red)	2	2							

Slijedi:

$$\Sigma = \sum_{i=1}^n N_i D_{y,i} + W \sum_{j=1}^o N_j D_{y,j} = (2 \cdot 0,013547 + 2 \cdot -0,05401) + (-0,004712) = 0,011580$$

Transformacijom izraza:

$$(p_c [\text{bar}] - 5,9827)^{-0,5} - 0,108998 = \Sigma$$

dobiva se:

$$p_c[\text{bar}] = 5,9827 + (\Sigma + 0,108998)^{-2} = 5,9827 + (0,011580 + 0,108998)^{-2}$$
$$p_c[\text{bar}] = 74,763 \text{ bar} \approx 74,8 \text{ bar}$$

Ostale izračunate veličine dane su u Tablici 4.20.

Vrijednosti ispisane u *kurzivu* su one za koje je procjena drugog reda nemoguća zbog nedostatka parametara.

Vrijednosti ispisane u *kurzivu i podcrtane* nije moguće odrediti zbog nedostatka parametara prvog reda, no svejedno su uključene radi usporedbe.

U većini strukturno-grupnih metoda koje su drugog i viših redova (Marrero-Ganijeva je trećeg reda), jedan atom smije istovremeno postojati u dvjema strukturnim grupama ili u više njih drugog ili višeg reda, gdje je uvjet jedino da jedna grupa drugog reda ne obuhvaća cijelu drugu strukturnu grupu drugog reda. Kod Gly i Sor postoji situacija da se na svakom C-atomu nalazi skupina -OH. Stoga, s obzirom na to da se jedan C-atom može nalaziti u dvjema skupinama drugog reda, glicerol može imati dvije skupine  $\text{CH}_m(\text{OH})\text{CH}_n(\text{OH})$ ;  $m, n \in (0,2)$  i središnji C-atom i skupina -OH nalaze se u objema. Kao rješenje za Gly uzeta je aritmetička sredina između iskazivanja strukture s jednom i dvjema takvim skupinama ( $\text{Gly}^{\text{sr}}$ ), a za Sor je iskazana samo vrijednost s trima takvim skupinama ( $\text{Sor}^{\text{a}}$ ).

Tablica 4.20 Svojstva komponenti određena metodom Marrera i Ganija

Svojstvo	Komponenta									
	DMI	TMI	EG	PG	DMU	Gly <sup>a</sup>	Gly <sup>b</sup>	Gly <sup>sr</sup>	Sor <sup>a</sup>	Sor <sup>b</sup>
$p_c$ [bar]	43,4	44,1	74,8	62,6	52,7	72,7	78,1	75,4	77,1	89,9
$T_c$ [K]	776,1	768,7	626,9	641,9	<u>289,8</u>	702,4	723,0	712,7	865,3	885,6
$v_c$ [cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ]	363,3	361,8	189,3	238,8	144,7	257,4	264,9	261,2	476,8	491,9
$T_v^*$ [K]	504,6	496,4	446,8	459,3	<u>526,2</u>	519,2	537,5	528,3	673,9	692,2
$T_m^*$ [K]	284,2	269,1	265,2	266,9	<u>349,5</u>	314,8	314,0	314,4	405,3	404,5
$\Delta_f H^G(298\text{ K})$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	-165,5	-154,9	-393,4	-422,2	<u>-79,4</u>	-578,9	-579,5	-579,2	-1136,5	-1137,7
$\Delta_f G^G(298\text{ K})$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	8,2	5,2	-308,0	-304,9	<u>-29,2</u>	-443,8	-444,8	-444,3	-853,3	-855,4
$\Delta H^V(T_v^*)$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	36,0	39,1	63,4	66,6	<u>12,2</u>	95,5	88,9	92,2	178,9	165,6
$\Delta H^m$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	9,3	10,8	11,7	10,9	<u>10,4</u>	16,7	16,4	16,5	30,8	30,2

#### 4.2.6 Metoda Rihanija i Doraiswamyja

Metoda Rihanija i Doraiswamyja [66] metoda je prvog reda. Opisana je u pododjeljku 2.4.6. Izobarni toplinski kapacitet idealnog plina određen je u metodi četveročlanim izrazom:

$$C_p^{IG}(T) [\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}] = a + b \cdot T[\text{K}] + c \cdot T[\text{K}]^2 + d \cdot T[\text{K}]^3,$$

gdje su parametri  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  određeni zbrajanjem doprinosa prisutnih strukturnih grupa.

Ključne grupe i broj pojavljivanja u molekulskoj pojedine komponenti za metodu Rihanija i Doraiswamyja dane su u Tablici 4.21

Tablica 4.21 Izražavanje strukture komponenti strukturnim grupama metode Rihanija i Doraiswamyja

Skupina	Broj pojavljivanja ( $N_i$ )						
	DMI	TMI	EG	PG	DMU	Gly	Sor
-CH <sub>3</sub>	2	3		1	2		
>CH <sub>2</sub>	2	1	2	1		2	2
>CH-		1		1		1	4
-OH			2	2		3	6
>C=O	1	1			1		
>NH					2		
>N-	2	2					

Upotreba metode demonstrirana je na primjeru određivanja toplinskog kapaciteta EG-a pri temperaturi od 200 °C:

EG sadrži dvije skupine >CH<sub>2</sub> i dvije skupine –OH. Doprinosi parametrima  $a$ ,  $b$ ,  $c$  i  $d$  za skupinu >CH<sub>2</sub> iznose redom: 0,3945;  $2,1363 \times 10^{-2}$ ;  $-1,197 \times 10^{-5}$ ;  $2,596 \times 10^{-9}$  a za skupinu –OH iznose redom: 6,5128;  $-1,347 \times 10^{-3}$ ;  $4,14 \times 10^{-6}$ ;  $1,623 \times 10^{-9}$ .

Koeficijenti iznose:

$$a = 2 \cdot 0,3945 + 2 \cdot 6,5128 = 13,8146$$

$$b = 2 \cdot 2,1363 \cdot 10^{-2} + 2 \cdot -1,347 \cdot 10^{-3} = 4,0032 \cdot 10^{-2}$$

$$c = 2 \cdot (-1,197 \cdot 10^{-5}) + 2 \cdot 4,14 \cdot 10^{-6} = -1,566 \cdot 10^{-5}$$

$$d = 2 \cdot 2,596 \cdot 10^{-9} + 2 \cdot 1,623 \cdot 10^{-9} = 1,946 \cdot 10^{-9}$$

Temperatura iznosi 200 °C ili 473,15 K. (Nije poznato koliko strogo autoklav u literaturnom reakcijskom sustavu kontrolira temperaturu te se ovdje ne predviđa koliko komercijalni autoklavi to dobro rade. Iako zbroj vrijednosti ne slijedi pravilo značajnih znamenki, zaokruživanjem vrijednosti prije kraja izračuna akumuliraju se greške zaokruživanja i bolje je da se vrijednosti rasipaju oko vrijednosti 473,15 K.)

Slijedi:

$$C_p^{\text{IG}} [\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}] = 13,8146 + 4,0032 \cdot 10^{-2} \cdot 473,15 - 1,566 \cdot 10^{-5} \cdot (473,15)^2 + 1,946 \cdot 10^{-9} \cdot (473,15)^3$$

$$C_p^{\text{IG}} [\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}] = 29,4560 \approx 29,46$$

Na isti način određene su ostale veličine, dane u Tablici 4.22.

Tablica 4.22 Svojstva komponenti određena metodom Rihanija i Doraiswamyja

Svojstvo	Komponenta						
	DMI	TMI	EG	PG	DMU	Gly	Sor
$a$ [ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ]	-3,927	-7,236	13,81	10,51	$-2,870 \cdot 10^{-1}$	16,80	25,77
$b$ [ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-2}$ ]	$1,652 \cdot 10^{-1}$	$1,994 \cdot 10^{-1}$	$4,003 \cdot 10^{-2}$	$7,426 \cdot 10^{-1}$	$1,075 \cdot 10^{-1}$	$7,284 \cdot 10^{-2}$	$1,713 \cdot 10^{-1}$
$c$ [ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-3}$ ]	$-1,108 \cdot 10^{-4}$	$-1,355 \cdot 10^{-4}$	$-1,566 \cdot 10^{-5}$	$-4,037 \cdot 10^{-5}$	$-6,548 \cdot 10^{-5}$	$-3,968 \cdot 10^{-5}$	$-1,117 \cdot 10^{-4}$
$d$ [ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-4}$ ]	$2,761 \cdot 10^{-8}$	$3,417 \cdot 10^{-8}$	$1,946 \cdot 10^{-9}$	$8,500 \cdot 10^{-9}$	$1,524 \cdot 10^{-8}$	$8,338 \cdot 10^{-9}$	$2,751 \cdot 10^{-8}$
$C_p^{\text{IG}}(200 \text{ }^\circ\text{C})$ [ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ]	52,37	60,42	29,46	37,50	52,37	43,27	84,71

#### 4.2.7 Metoda Tahamija i sur.

Metoda Tahamija i suradnika strukturno-grupna je metoda drugog reda koja osim strukturno grupih doprinosa mijenja i podesive parametre ovisno o prisutnosti različitih vrsta atoma te broju atoma u strukturi [86]. Metoda procjenjuje Pitzerov koeficijent acentričnosti [53, 54]. Opisana je u pododjeljku 2.4.8.

Slijedi jednažba sa svim parametrima:

$$\omega = S_{\omega 1} \left[ \ln \left( C + \sum_{i=1}^n N_i D_{y,i} + W \sum_{j=1}^o N_j D_{y,j} \right) \right]^{S_{\omega 2}} + S_{\omega 3} \cdot n_{\text{atoma}}$$

$$C = 1,60822 + 0,03531 \cdot n_{\text{prstenova}}$$

$$S_{\omega 1} = \sum_{k=1}^{N_A^*} N_k S_{\omega 1,k}$$

$$S_{\omega 2} = \sum_{k=1}^{N_A^*} N_k S_{\omega 2, k}$$

$$S_{\omega 3} = \sum_{k=1}^{N_A^*} N_k S_{\omega 3, k}$$

gdje su  $N_i$  i  $N_j$  brojevi pojavljivanja određene skupine prvoga ili drugoga reda,  $D_{y,i}$  i  $D_{y,j}$  doprinosi pojedinih skupina prvoga ili drugoga reda te  $W$  koji je parametar koji ako se izračunava aproksimacija drugog reda ima vrijednost 1, a ako se izračunava aproksimacija prvog reda ima vrijednost 0.  $s_{\omega 1}$ ,  $s_{\omega 2}$  i  $s_{\omega 3}$  parametri su ovisni o vrsti atoma koji su prisutni u molekuli, neovisno o brojnosti.  $n_{\text{atoma}}$  označava ukupan broj atoma (uključujući atome vodika), a  $n_{\text{prstenova}}$  označava broj prstenova u molekuli neke tvari.  $N_A^*$  označava ukupnost različitih vrsta atoma (osim vodika) u molekuli.

Ključne grupe i broj pojavljivanja u pojedinoj komponenti Tahamijeve metode dane su u Tablici 4.23. Radi jednostavnosti, skupine prvog reda označene su kao u izvornom radu, a za skupine drugog reda ispisani su redni brojevi koji su im pridruženi u izvornom radu. Izračun će biti demonstriran na primjeru EG-a.

EG sadržava sljedeće strukturne grupe:  $2 \cdot \text{CH}_2$  (1. red),  $2 \cdot \text{OH}$  (*alcohol*) (1. red) i dva atoma kisika, koji daju doprinos drugog reda označen brojem (65). Doprinosi navedenih skupina iznose redom: 0,14298; 0,61229; 0,18680. Ukupan broj atoma iznosi  $n_{\text{atoma}} = 10$ , molekulska struktura ne sadrži prstenove ( $n_{\text{prstenova}} = 0$ ). Molekula EG sadrži, osim vodika, atome ugljika i kisika.

Stoga je izračun sljedeći:

$$\sum_{i=1}^n N_i D_{y,i} + W \sum_{j=1}^o N_j D_{y,j} = (2 \cdot 0,14298 + 2 \cdot 0,61229) + 1 \cdot (2 \cdot 0,18680) = 1,88414$$

$$S_{\omega 1} = \sum_{k=1}^{N_A^*} N_k S_{\omega 1, k} = s_{\omega 1, \text{ugljik}} + s_{\omega 1, \text{kisik}} = 0,49972 + (-0,02665) = 0,47307$$

$$S_{\omega 2} = \sum_{k=1}^{N_A^*} N_k S_{\omega 2, k} = s_{\omega 2, \text{ugljik}} + s_{\omega 2, \text{kisik}} = 1,73844 + (-0,25404) = 1,48440$$

$$S_{\omega 3} = \sum_{k=1}^{N_A^*} N_k S_{\omega 3, k} = s_{\omega 3, \text{ugljik}} + s_{\omega 3, \text{kisik}} = (-4,4512 \cdot 10^{-7}) + (-5,40165 \cdot 10^{-4})$$

$$= -8,59833 \cdot 10^{-4}$$

Tablica 4.23 Izražavanje strukture komponenti strukturnim grupama metode Tahamija i sur.

Skupina	Broj pojavljivanja ( $N_i$ )						
	DMI	TMI	EG	PG	DMU	Gly	Sor
CH <sub>3</sub> (1. red)	2	3		1	2		
CH <sub>2</sub> (1. red)			2	1		2	2
CH (1. red)				1		1	4
CH <sub>2</sub> (ss) (1. red)	2	1					
CH(ss) (1. red)		1					
OH( <i>alcohol</i> ) (1. red)			2	2		3	6
CO (1. red)					1		
CO(ss) (1. red)	1	1					
NH (1. red)					2		
N(ss) (1. red)	2	2					
(24) (2. red)	2	3					
(31) (2. red)	1	1					
(41) (2. red)	1	1					
(42) (2. red)	1	1					
(43) (2. red)	1	1					
(44) (2. red)		1					
(65) (2. red)	1	1	2	2	1	3	6
(66) (2. red)	2	1			2		
dodatni doprinosi							
$n_{\text{atoma}}$	18	21	10	13	14	14	26
$n_{\text{prstenova}}$	1	1	0	0	0	0	0
C (1 ili 0)	1	1	1	1	1	1	1
O (1 ili 0)	1	1	1	1	1	1	1
N (1 ili 0)	1	1	0	0	1	0	0

Iako zbroj vrijednosti ne slijedi pravilo značajnih znamenki, zaokruživanjem vrijednosti prije kraja izračuna akumuliraju se greške zaokruživanja, stoga vrijednost  $S_{\omega 3}$  nije zaokružena.

$$C = 1,60822 + 0,03531 \cdot 0 = 1,60822$$

$$\omega = 0,47307[\ln(1,60822 + 1,88414)]^{1,48440} + (-8,59833 \cdot 10^{-4}) \cdot 10 = 0,665$$

Na isti način određene su ostale veličine, dane u Tablici 4.24.

Tablica 4.24 Pitzerov koeficijent acentričnosti komponenti određen metodom Tahamija i sur.

Svojstvo	Komponenta						
	DMI	TMI	EG	PG	DMU	Gly	Sor
$\omega$	0,468	0,459	0,665	0,665	0,537	0,868	1,337

#### 4.2.8 Kolskina adaptacija Marrero-Ganijeve metode

Metoda Kolske i suradnika strukturno-grupna metoda je trećeg reda za određivanje izobarnih toplinskih kapaciteta kapljevina,  $C_{p,0}^{oL}$ , opisana u pododjeljku 2.4.7 [81]. Iako je metoda trećeg reda, nijedna od komponenti izlazne struje čija se svojstva procjenjuje, nema u svojoj strukturi nijednu strukturnu grupu trećeg reda, stoga se niže daju jednadžbe svojstvene strukturno-grupnim metodama drugog reda. Metoda za određivanje strukturno-grupnih doprinosa daje koeficijente određene hijerarhijskom (označeno kao  $^H$ ) i nehijerarhijskom (označeno kao  $^{NH}$ ) regresijom. Procjene dobivene tim skupovima koeficijenata razlikuju se te su obje dane i komentirane.

Metoda izražava toplinski kapacitet kao polinom drugog stupnja, s trima temperaturno neovisnim koeficijentima:  $a$ ,  $b$ , i  $c$  i temperaturno ovisnim parametrom  $C_{p,0}^{oL}(T)$  s pripadajućim podesivim parametrima  $a_0$ ,  $b_0$  i  $c_0$ . Slijede izrazi metode:

$$C_{p,0}^{oL}(T) [\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}] = C_{p,0}^{oL}(T) + a + b \cdot \left(\frac{T[\text{K}]}{100}\right) + c \cdot \left(\frac{T[\text{K}]}{100}\right)^2$$

$$C_{p,0}^{oL}(T) [\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}] = a_0 + b_0 \cdot \left(\frac{T[\text{K}]}{100}\right) + c_0 \cdot \left(\frac{T[\text{K}]}{100}\right)^2$$

$$a = \sum_{i=1}^n N_i a_i + W \sum_{j=1}^o N_j a_j$$



$$b = \sum_{i=1}^n N_i b_i + W \sum_{j=1}^o N_j b_j$$

$$c = \sum_{i=1}^n N_i c_i + W \sum_{j=1}^o N_j c_j$$

gdje su  $N_i$  i  $N_j$  brojnosti određenih skupina prvoga ili drugoga reda,  $a_i$ ,  $b_i$  i  $c_i$  te  $a_j$ ,  $b_j$  i  $c_j$  koeficijenti polinomnog izraza za izračun  $C_p^{\circ L}(T)$ , prvoga, odnosno drugoga reda, a  $W$  je parametar koji u hijerarhijskom pristupu ako se izračunava aproksimacija drugog reda ima vrijednost 1, a ako se izračunava aproksimacija prvog reda ima vrijednost 0. U slučaju nehijerarhijskog pristupa sve su strukturne grupe istoga reda pa postoji samo član  $\sum_{i=1}^n N_i a_i$  i analogni izrazi za  $b$  i  $c$ .

Podesivi parametri  $a_0$ ,  $b_0$  i  $c_0$  te doprinosi  $a_i$ ,  $b_i$  i  $c_i$  te  $a_j$ ,  $b_j$  i  $c_j$  razlikuju se za hijerarhijski i nehijerarhijski pristup.

Ključne grupe i broj pojavljivanja u pojedinoj komponenti Kolskine metode dane su u Tablici 4.25. Radi jednostavnosti, skupine su označene brojevima za nehijerarhijski pristup u izvornom radu.

Izračun će se demonstrirati na primjeru nehijerarhijskog pristupa za EG.

EG ima 2 skupine  $\text{CH}_2$ , 2 skupine  $\text{OH}$  te jednu skupinu  $\text{CH}_m(\text{OH})\text{CH}_n(\text{OH})$ , ( $m, n=0\dots 2$ ), koja je u hijerarhijskom pristupu grupa drugog reda. Skupine su redom označene brojevima (2), (27) i (127). Doprinosi tih skupina parametrima  $a$ ,  $b$ , i  $c$  iznose redom:

16,19 ; 3,21; 0,41 za skupinu (2), 13,08; -17,97; 9,02 za skupinu (27) te -169,45; 150,35; -31,31 za skupinu (127).

Temperatura sustava iznosi 200 °C ili 473 K. (Nije poznato koliko strogo autoklav u literaturnom reakcijskom sustavu kontrolira temperaturu te se ovdje ne predviđa koliko komercijalni autoklavi to dobro rade, stoga se slijedi pravilo značajnih znamenki.)

Podesivi parametri za nehijerarhijski pristup iznose:

$$a_0^{\text{NH}} = 105,94$$

$$b_0^{\text{NH}} = -51,40$$

$$c_0^{\text{NH}} = 17,24$$

$$C_{p,0}^{\circ L, \text{NH}}(T) [\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}] = 105,94 + (-51,40) \cdot \left(\frac{473,15}{100}\right) + 17,24 \cdot \left(\frac{473,15}{100}\right)^2 = 24,82$$

$$a^{\text{NH}} [\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}] = 2 \cdot 16,19 + 2 \cdot 13,08 + 1 \cdot (-169,45) = -110,91$$

$$b^{\text{NH}} [\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-2}] = 2 \cdot 3,21 + 2 \cdot (-17,97) + 1 \cdot 150,35 = 120,83$$

$$c^{\text{NH}} [\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-3}] = 2 \cdot 0,41 + 2 \cdot 9,02 + 1 \cdot (-31,31) = -12,45$$

$$C_p^{oL,NH}(473,15 \text{ K})[\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}] = 24,82 + (-110,91) + 120,83 \cdot \left(\frac{473,15}{100}\right) + (-12,45) \cdot \left(\frac{473,15}{100}\right)^2 = 206,90.$$

Tablica 4.25 Izražavanje strukture komponenti strukturnim grupama Kolskine adaptacije metode Marrera i Ganija

Skupina	Broj pojavljivanja ( $N_i$ )								
	DMI	TMI	EG	PG	DMU	Gly <sup>a</sup>	Gly <sup>b</sup>	Sor <sup>a</sup>	Sor <sup>b</sup>
1 (1. red)	2	3		1					
2 (1. red)			2	1		2	2	2	2
3 (1. red)				1		1	1	4	4
27 (1. red)			2	2		3	3	6	6
51 (1. red)					2				
99 (1. red)	2	1							
100 (1. red)		1							
105 (1. red)	2	2							
107 (1. red)	1	1							
127 (2. red)			1	1		1	2	3	5
147 (2. red)		1							

Analogno su izračunate i ostale procijenjene vrijednosti za druge komponente nehijerarhijskim pristupom. Hijerarhijski pristup, iako ima druge vrijednosti doprinosa, nema ništa drukčiji postupak računanja nego nehijerarhijski. Razlikovanje skupina prvog i drugog reda ne utječe na postupak izračuna metodom već samo na iznose parametara. Sve određene vrijednosti uz oba pristupa dane su u Tablici 4.26.

Tablica 4.26 Svojstva komponenti određena Kolskinom modifikacijom Marrero-Ganijeve metode

Svojstvo	Komponenta									
	DMI	TMI	EG	PG	DMU	Gly <sup>a</sup>	Gly <sup>b</sup>	Gly <sup>sr</sup>	Sor <sup>a</sup>	Sor <sup>b</sup>
$a^{NH} [J mol^{-1} K^{-1}]$	-418,21	-379,71	-110,91	-86,88	29,18	-46,86	-216,31	-131,59	-193,61	-532,51
$b^{NH} [J mol^{-1} K^{-2}]$	411,04	400,47	120,83	116,20	89,54	83,74	234,09	158,92	273,17	573,87
$c^{NH} [J mol^{-1} K^{-3}]$	-61,51	-59,27	-12,45	-10,30	-16,42	0,28	-31,03	-15,38	-24,15	-86,77
$a^H [J mol^{-1} K^{-1}]$	107,58	126,43	-65,73	-72,13	169,82	-153,39	-58,68	-106,04	-226,95	-37,53
$b^H [J mol^{-1} K^{-2}]$	76,94	79,51	90,94	106,35	-24,10	170,73	116,33	143,53	301,30	192,50
$c^H [J mol^{-1} K^{-3}]$	-9,20	-9,06	-7,44	-8,51	6,22	-16,17	-9,81	-12,99	-29,64	-16,92
$C_p^{cL,NH}(200\text{ °C}) [J mol^{-1} K^{-1}]$	174,42	213,05	206,90	257,16	110,07	380,45	221,44	300,94	583,07	265,05
$C_p^{cL,H}(200\text{ °C}) [J mol^{-1} K^{-1}]$	281,50	315,65	213,84	256,39	210,88	308,26	287,96	298,11	550,94	510,34

Iako Kolská i suradnici u radu tvrde da je nehijerarhijski model nešto pouzdaniji, na primjeru glicerola i sorbitola, opisanog u nastavku objašnjeno je zašto je kao glavni odabran hijerarhijski model.

U većini strukturno-grupnih metoda koje su drugog i viših redova (Kolskina je trećeg reda), jedan atom smije istovremeno postojati u dvjema strukturnim grupama drugog ili višeg reda ili u više njih, gdje je uvjet jedino da jedna grupa drugog reda ne obuhvaća cijelu drugu strukturnu grupu drugog reda. Kod glicerola i sorbitola postoji situacija da se na svakom C-atomu nalazi skupina -OH skupina. Stoga, s obzirom na to da se jedan C-atom može nalaziti u dvjema grupama drugog reda, glicerol može imati dvije skupine  $CH_m(OH)CH_n(OH)$  ( $m,n=0\dots2$ ) skupine i središnji C-atom i skupina OH- nalaze se u objema. Kao rješenje za glicerol je uzeta aritmetička sredina između iskazivanja strukture s jednom i dvjema takvim skupine (Gly<sup>sr</sup>), a za sorbitol je iskazana samo vrijednost s trima takvim skupinama (Sor<sup>a</sup>). Takvih skupina, iako ima samo šest skupina OH-, sorbitol može imati čak šest, što se čini vrlo nelogičnim, jer iz toga proizlazi da sorbitol ima 10 C-atoma i 10 skupina OH-.

razmatranje uvršteno je kao alternativni način iskazivanja strukture Gly i Sor radi usporedbe osjetljivosti nehijerarhijskog (NH) i hijerarhijskog (H) modela na doprinose drugog reda i promjene u načinu iskazivanja. Čini se da razlike u načinu iskazivanja puno više utječu na nehijerarhijski model. Pri rastavljanju molekula DMI-ja i TMI-ja na skupine, među Kolskinim skupinama nema skupine N(*cyclic*) pa je upotrebljena najbližnja dostupna skupina, NH(*cyclic*), kojoj je pridružen broj (105). Isto tako, može se očekivati da je za DMI i TMI greška iskazivanja pomoću NH(*cyclic*) manja kada se upotrebljava hijerarhijski pristup zbog manjeg utjecaja skupine (105), koji se vidi iz doprinosa navedenih u izvornom radu [81].

### 4.3 Konačna fizikalna svojstva za daljnji izračun

U Tablicama 4.27 do 4.33 dana su eksperimentalna i procijenjena svojstva zajedno s komentarima te je odabrana vrijednost koja će se upotrebljavati u izračunu, te donja i gornja granica vjerojatnih vrijednosti, koje služe procjeni osjetljivosti sustava. Odabrane vrijednosti i interval u kojem se očekuje stvarna vrijednost označene su **podebljanim** tekstom.

Metoda Rihanija i Doraiswamyja označena je oznakom RD, Domalski-Hearing adaptacija Bensonove metode označena je oznakom BDH, Joback-Reidova metoda oznakom JR, Stein-Brownova modifikacija Joback-Reidove metode oznakom SB, Constantinou-Ganijeva metoda oznakom CG, Marrero-Ganijeva oznakom MG, Tahamijeva oznakom TAH, a Kolskina oznakom KOL.

Tablica 4.27 Eksperimentalna i procijenjena svojstva 1,3-dimetil-2-imidazolidinona

1,3-dimetil-2-imidazolidinon										
	eksperimentalno	RD	BDH	JR i (SB)	CG	MG	TAH	KOL	očekivana vrijednost	komentar
$p_c$ [bar]	[N/A] <sup>§</sup>			49,3	<u>55,8</u>	43,4			44,9±6,7	{b}
$T_c$ [K]	[N/A]			744,1	<u>534,2</u>	776,1			768,1±115,2	{b}
$v_c$ [cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ]	[N/A]			356,5	<u>0,2</u>	363,3			361,6±54,2	{b}
$T_v^\circ$ [K]	495 [95], 498,17 [16]			500,4 (474,4)	<u>329,3</u>	504,6			496,6±24,8	{a}
$T_m^\circ$ [K]	280,5 [95]			407,8	<u>217,7</u>	284,2			280,5±14,0	{a}
$v$ [cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ]	108,5 (298 K, <sup>l</sup> ) [95]				<u>63,3</u> (298,15 K)				108,5±5,4 (298 K, <sup>l</sup> )	{a}
$C_p^{IG}$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	[N/A]	52,37 (200 °C)	<u>129,22</u> (298,15 K)	203,02 (200 °C)	<u>105,4</u> (200 °C)				127,70±19,15 (200 °C)	{d}
$C_p^L$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	205 (20 °C) [95]		<u>161,66</u> (298,15 K)					281,50 (200 °C)	205,0±10,3 (20 °C)	{a}
$\Delta_f H^G$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	[N/A]		-171,24 (298,15 K)	90,1 (298 K)	<u>-15,3</u> (298 K)	-165,5 (298 K)			-136,1±20,4 (298 K)	{c}
$\Delta_f G^G$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	[N/A]			235,7 (298 K)	<u>168,4</u> (298 K)	8,2 (298 K)			58,76±8,81 (298 K)	{c}
$\Delta_f H^L$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	[N/A]		-232,1 (298,15 K)						-232,1±58,0 (298 K)	{g}
$\Delta_f G^L$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	[N/A]		-10,21 (298,15 K)						-10,21±2,55 (298 K)	{g}
$C_p^{oS}$ [J mol <sup>-1</sup> ]	[N/A]		<u>302,74</u> (298,15 K)						[N/A]	{h}
$\Delta_f H^S$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	[N/A]		142,92 (298,15 K)						142,92±35,73 (298 K)	{g}
$\Delta_f G^S$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	[N/A]		365,69 (298,15K)						365,69±91,42 (298 K)	{g}
$\Delta H^v$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	51,9 (298 K) [95] 56,26 (498,17 K) [16]			45,35 ( $T_v^\circ$ )	<u>25,6</u> ( $T_v^\circ$ )	36,0 ( $T_v^\circ$ )			51,9±2,6 (298K) 56,26±2,8 (498 K)	{a}
$\Delta H^m$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	[N/A]		-375,02 (298,15 K)	16,90		9,3			10,99±1,65 (298 K)	{c}
$\Delta G^m$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]			-375,90 (298,15 K)						-375,90±93,98 (298 K)	{g}
$\eta^L$ [10 <sup>-3</sup> Pa s]	1,944 (25 °C) [95]			1,067 · 10 <sup>-1</sup>					1,944±0,097 (25 °C)	{a}
$\omega$	[N/A]				<u>0,2</u>		0,468		0,468±0,117	{g}

§[N/A] označava izostanak eksperimentalnih podataka u dostupnoj literaturi

Tablica 4.28 Eksperimentalna i procijenjena svojstva 1,3,4-trimetil-2-imidazolidinona

1,3,4-trimetil-2-imidazolidinon (TMI)										
	eksperimentalno	RD	BDH	JR i (SB)	CG	MG	TAH	KOL	očekivana vrijednost	komentar
$p_c$ [bar]	[N/A]			41,5	<u>64,1</u>	44,1			43,5±6,5	{b}
$T_c$ [K]	[N/A]			757,5	<u>539,2</u>	768,7			765,9±114,9	{b}
$v_c$ [cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ]	[N/A]			411,5	<u>0,2</u>	361,8			374,2±56,1	{b}
$T_v^o$ [K]	[N/A]			518,6 (499,6)	<u>315,8</u>	496,4			502,0±75,3	{b}
$T_m^o$ [K]	239 [33]			414,85	<u>210,5</u>	269,1			239,0±12,0	{a}
$v$ [cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ]	[N/A]				<u>54,0</u> (298,15K)				[N/A]	{h}
$C_p^{IG}$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	[N/A]	60,42 (200 °C)	<u>150,89</u> (298,15 K)	238,97 (200 °C)	<u>94,6</u> (200 °C)				149,70±22,45 (200 °C)	{d}
$C_p^L$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	[N/A]		<u>196</u> (298,15 K)					315,65 (200 °C)	315,65±78,91 (200 °C)	{g}
$\Delta_f H^G$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	[N/A]		-208,72 (298,15 K)	49,1 (298 K)	<u>1,7</u> (298 K)	-154,9 (298 K)			-152,95± 22,91 (298 K)	{c}
$\Delta_f G^G$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	[N/A]			236,4 (298 K)	<u>180,0</u> (298 K)	5,2 (298 K)			56,58±8,49 (298 K)	{c}
$\Delta_f H^L$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	[N/A]		-270,13 (298,15 K)						-270,13± 67,53 (298,15 K)	{g}
$\Delta_f G^L$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	[N/A]		-16,82 (298,15K)						-16,82± 4,21 (298,15K)	{g}
$C_p^S$ [J mol <sup>-1</sup> ]	[N/A]		<u>348,27</u> (298,15 K)						[N/A]	{h}
$\Delta_f H^S$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	[N/A]		109,59 (298,15 K)						109,59±27,40 (298 K)	{g}
$\Delta_f G^S$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	[N/A]		362,96 (298,15K)						362,96±90,74 (298 K)	{g}
$\Delta H^v$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	[N/A]			47,26 ( $T_v^o$ )	<u>23,7</u> ( $T_v^o$ )	39,1 ( $T_v^o$ )			40,91±6,14 ( $T_v^o$ )	{c}
$\Delta H^m$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	[N/A]		-379,72 (298,15K)	20,55		10,8			-158,83±23,83 (298 K)	{c}
$\Delta G^m$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	[N/A]		-379,72 (298,15K)						-379,72±94,93 (298 K)	{g}
$\eta^L$ [10 <sup>-3</sup> Pa s]	[N/A]			1,201·10 <sup>-1</sup>					2±0,5	{i}
$\omega$	[N/A]				<u>0,1</u>		0,459		0,459±0,115	{g}

Tablica 4.29 Eksperimentalna i procijenjena svojstva etilen-glikola

Etilen-glikol (EG)										
	eksperimentalno	RD	BDH	JR i (SB)	CG	MG	TAH	KOL	očekivana vrijednost	komentar
$p_c$ [bar]	81 [93]			66,5	55,8	74,8			<b>81,0±4,1</b>	{a}
$T_c$ [K]	719 [93]			589,7	534,2	626,9			<b>719,0±36,0</b>	{a}
$v_c$ [cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ]	18 [93]			185,5	0,2	189,3			<b>180,0±9,0</b>	{a}
$T_v^o$ [K]	470,8 (1 atm) [96]			429,8 (426,7)	329,3	446,8			<b>470,8±23,5</b>	{a}
$T_m^o$ [K]	260 [96]			234,1	217,7	265,2			<b>260,0±13,0</b>	{a}
$v$ [cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ]	55,76 (20 °C, <sup>L</sup> ) [96]				58,3 (298,15K)				<b>55,76±2,79</b> (20 °C, <sup>L</sup> )	{a}
$C_p^{oIG}$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	1,10 (478 K) [96]	29,46 (200 °C)	76,98 (298,15 K)	106,29 (20 °C)	105,4 (20 °C)				<b>1,10±0,06</b> (478 K)	{a}
$C_p^{oL}$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	1,34 (300K) [96]		156,56 (298,15 K)					213,84 (200 °C)	<b>1,34±0,07</b> (300 K)	{a}
$\Delta_f H^G$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	-394,4 (298,15 K) [98]		-252,86 (298,15 K)	-388,9 (298 K)	-15,3 (298 K)	-393,4 (298 K)			<b>-394,4±19,7</b> (298 K)	{a}
$\Delta_f G^G$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	[N/A]			-307,3 (298 K)	168,4 (298 K)	-308,0 (298 K)			<b>-131,06±19,66</b> (298 K)	{c}
$\Delta_f H^L$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	[N/A]		-454,6 (298,15 K)						<b>-454,6±113,7</b> (298 K)	{g}
$\Delta_f G^L$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	[N/A]		-318,86 (298,15K)						<b>-318,86±79,72</b> (298 K)	{g}
$C_p^{oS}$ [J mol <sup>-1</sup> ]	[N/A]		102,34 (298,15 K)						<b>102,34±25,59</b> (298,15 K)	{g}
$\Delta_f H^S$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	[N/A]		-465,32 (298,15 K)						<b>-465,32</b> <b>±(116,33)</b> (298,15 K)	{g}
$\Delta_f G^S$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	[N/A]		-315,79 (298,15 K)						<b>-315,79±78,95</b> (298 K)	{g}
$\Delta_f H^v$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	57,4 (385 K) [100] 62,4 (345 K) [101]			53,36 ( $T_v^o$ )	25,6 ( $T_v^o$ )	63,4 ( $T_v^o$ )			<b>57,4±2,87</b> (385 K) <b>62,4±3,12</b> (345 K)	{a}
$\Delta_f H^m$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	11,23 [96]		10,72 (298,15 K)	9,12		11,7			<b>11,23±0,56</b>	{a}
$\Delta_f G^m$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]			10,72 (298,15 K)						<b>10,72±2,68)</b> (298 K)	{g}
$\eta^L$ [10 <sup>-3</sup> Pa s]	21,0 (20 °C) [96]			9,285·10 <sup>-2</sup>					<b>21,0±1,1</b> (20 °C)	{a}
$\omega$	[N/A]				0,915		0,665		<b>0,790±0,119</b>	{f}

Tablica 4.30 Eksperimentalna i procijenjena svojstva propilen-glikola

Propilen-glikol (PG)										
	eksperimentalno	RD	BDH	JR i (SB)	CG	MG	TAH	KOL	očekivana vrijednost	komentar
$p_c$ [bar]	59 [94]			57,9	47,4	62,6			<b>59,0±2,95</b>	{a}
$T_c$ [K]	676 [94]			614,7	639,5	641,9			<b>676,0±33,8</b>	{a}
$v_c$ [cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ]	237 [94]			235,5	0,2	238,8			<b>237,0±11,9</b>	{a}
$T_v^o$ [K]	460,8 [97]			452,2 (441,3)	475,7	459,3			<b>460,8±23,0</b>	{a}
$T_m^o$ [K]	213 [97]			230,3	234,3	266,9			<b>213,0±10,7</b>	{a}
$v$ [cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ]	73,44 (20 °C, <sup>1</sup> ) [94]				75,1 (298,15 K)				<b>73,44±3,67</b> (20 °C, <sup>1</sup> )	{a}
$C_p^{oIG}$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	[N/A]	37,50 (200 °C)	120,5 (298,15 K) isključeno	139,76 (200 °C)	140,6 (200 °C)				<b>123,28±18,49</b> (200 °C)	{d}
$C_p^{oL}$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	189 (298 K) [108]		253,87 (298,15 K)					256,39 (200 °C)	<b>189,0±9,5</b> (298 K)	{a}
$\Delta_f H^G$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	-429,8 (298,15 K) [98]		-513,45 (298,15 K)	-414,9 (298 K)	-422,1 (298 K)	-422,2 (298 K)			<b>-429,8±21,5</b> (298 K)	{a}
$\Delta_f G^G$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	[N/A]			-301,3 (298 K)	-308,2 (298 K)	-304,9 (298 K)			<b>-305,36±45,80</b> (298 K)	{c}
$\Delta_f H^L$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	-485,8 (25 °C) [99]		-685,51 (298,15 K)						<b>-485,8±24,3</b> (25 °C)	{a}
$\Delta_f G^L$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	[N/A]		-528,44 (298,15 K)						<b>-528,44±132,11</b> (298 K)	{g}
$C_p^{oS}$ [J mol <sup>-1</sup> ]	[N/A]		181,89 (298,15 K)						<b>181,89±45,47</b> (298 K)	{g}
$\Delta_f H^S$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	[N/A]		-707,8 (298,15 K)						<b>-707,8±176,95</b> (298 K)	{g}
$\Delta_f G^S$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	[N/A]		-537,76 (298,15 K)						<b>-537,76±134,44</b> (298 K)	{g}
$\Delta H^v$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	66,5 (413 K) [100]			55,19 ( $T_v^o$ )	63,8 ( $T_v^o$ )	66,6 ( $T_v^o$ )			<b>66,5±3,2</b> (413 K)	{a}
$\Delta H^m$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	[N/A]		22,29 (298,15 K)	8,19		10,9			<b>15,54±2,33</b>	{c}
$\Delta G^m$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]			22,29 (298,15 K)						<b>22,29±5,57</b> (298 K)	{g}
$\eta^L$ [10 <sup>-3</sup> Pa s]	58,1 (20 °C) [102] 56,0 (20 °C) [99]			1,080·10 <sup>-1</sup>					<b>57,1±2,9</b> (20 °C)	{a}
$\omega$	[N/A]				0,936		0,665		<b>0,801±0,120</b>	{f}



Tablica 4.31 Eksperimentalna i procijenjena svojstva *N,N'*-dimetiluree

DMU										
	eksperimentalno	RD	BDH	JR i (SB)	CG	MG	TAH	KOL	očekivana vrijednost	komentar
$p_c$ [bar]	[N/A]			49,8	<u>80,0</u>	52,7			<b>52,0±7,8</b>	{b}
$T_c$ [K]	[N/A]			611,8	<u>414,4</u>	<u>289,8</u>			<b>611,8±153,0</b>	{g}
$v_c$ [cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ]	[N/A]			279,5	<u>0,1</u>	144,7			<b>178,4±26,8</b>	{b}
$T_v^\circ$ [K]	542 [94]			421,6 (501,1)	<u>233,7</u>	<u>526,2</u>			<b>542,0±27,1</b>	{a}
$T_m^\circ$ [K]	379,8 [94]			278,9	<u>154,8</u>	<u>349,5</u>			<b>379,8±19,0</b>	{a}
$v$ [cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ]	77,15 (20 °C, <sup>§</sup> ) [94]				<u>38,9</u> (298,15 K)				<b>77,2±3,9</b> (20 °C, <sup>§</sup> )	{a}
$C_p^{\circ IG}$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	[N/A]	52,37 (200 °C)	<u>83,86</u> (298,15 K)	155,71 (200 °C)	<u>55,4</u> (200 °C)				<b>104,0±15,6</b> (200 °C)	{d}
$C_p^{\circ L}$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	[N/A]		<u>119,98</u> (298,15 K)					210,88 (200 °C)	<b>210,9±55,7</b> (200 °C)	{g}
$\Delta_f H^G$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	[N/A]		-228,08 (298,15 K)	-110,7 (298 K)	<u>-51,5</u> (298 K)	<u>-79,4</u> (298 K)			<b>-202,0±30,3</b> (298 K)	{c}
$\Delta_f G^G$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	[N/A]			23,7 (298 K)	67,6 (298 K)	<u>-29,2</u> (298 K)			<b>52,97±7,95</b> (298 K)	{c}
$\Delta_f H^L$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	[N/A]		-319,92 (298,15 K)						<b>-319,9±80,0</b> (298 K)	{g}
$\Delta_f G^L$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	[N/A]		-121,08 (298,15 K)						<b>-121,08±30,27</b> (298 K)	{g}
$C_p^{\circ S}$ [J mol <sup>-1</sup> ]	[N/A]		<u>186,9</u> (298,15 K)						[N/A]	{h}
$\Delta_f H^S$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	[N/A]		90,02 (298,15 K)						<b>90,0±22,5</b> (298 K)	{g}
$\Delta_f G^S$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	[N/A]		284,16 (298,15 K)						<b>284,16±71,04</b> (298 K)	{g}
$\Delta H^v$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	[N/A]			41,89 ( $T_v^\circ$ )	<u>21,3</u> ( $T_v^\circ$ )	<u>12,2</u> ( $T_v^\circ$ )			<b>41,9±10,5</b> ( $T_v^\circ$ )	{g}
$\Delta H^m$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	13,0 [94]		-409,94 (298,15 K)	15,15		<u>10,4</u>			<b>13,0±0,7</b>	{a}
$\Delta G^m$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]			-409,94 (298,15 K)						<b>-</b> <b>409,94±102,49</b> (298 K)	{g}
$\eta^L$ [10 <sup>-3</sup> Pa s]	[N/A]			1,597·10 <sup>-1</sup>					[N/A]	{i}
$\omega$	[N/A]				<u>0,2</u>		0,537		<b>0,537±0,134</b>	{g}

Tablica 4.32 Eksperimentalna i procijenjena svojstva glicerola

Glicerol (Gly)										
	eksperimentalno	RD	BDH	JR i (SB)	CG	MG	TAH	KOL	očekivana vrijednost	komentar
$p_c$ [bar]	76 [94]			67,0	48,5	75,4			<b>76±4</b>	{a}
$T_c$ [K]	850 [94]			703,0	702,6	712,7			<b>850,0±42,5</b>	{a}
$v_c$ [cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ]	251 [94]			254,5	0,3	261,2			<b>251,0±12,6</b>	{a}
$T_v^o$ [K]	563 [94]			544,4 (514,8)	542,1	528,3			<b>563,0±28,2</b>	{a}
$T_m^o$ [K]	291,4 [94]			291,2	272,9	314,4			<b>291,4±14,6</b>	{a}
$v$ [cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ]	73,01 (20 °C, <sup>1</sup> ) [94]				72,1 (298,15 K)				<b>73,0±3,7</b> (20 °C, <sup>1</sup> )	{a}
$C_p^{IG}$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	[N/A]	43,27 (200 °C)	115,1 (298,15 K) izostavljeno	155,37 (200 °C)	157,1 (200 °C)				<b>137,84±20,68</b> (200 °C)	{d}
$C_p^L$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	218,9 (298,15 K) [94]		251,03 (298,15 K)					298,11 (200 °C)	<b>218,9±10,9</b> (298 K)	{a}
$\Delta_f H^G$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	-577,9 (298,15 K) [103]		-438,29 (298,15 K)	-567,0 (298 K)	-578,2 (298 K)	-579,2 (298 K)			<b>-577,9±28,9</b> (298 K)	{a}
$\Delta_f G^G$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	[N/A]			-437,9 (298 K)	-448,6 (298 K)	-444,3 (298 K)			<b>-444,64±28,9</b> (298 K)	{c}
$\Delta_f H^L$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	-669,6 (298,15 K) [94]		-673,7 (298,15 K)						<b>-669,6±33,5</b> (298 K)	{a}
$\Delta_f G^L$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	[N/A]		-470,94 (298,15 K)						<b>-470,94±117,74</b> (298 K)	{g}
$C_p^S$ [J mol <sup>-1</sup> ]	150 (279-284 K) [104]		136,36 (298,15 K)						<b>150 ±7,5</b> (279-284 K)	{a}
$\Delta_f H^S$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	[N/A]		-694,06 (298,15 K)						<b>-694,1 ±173,5</b> (298 K)	{g}
$\Delta_f G^S$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	[N/A]		-483,92 (298,15 K)						<b>-483,92 ±120,98</b> (298 K)	{g}
$\Delta H^v$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	61 ( $T_v^o$ ) [94]			71,85 ( $T_v^o$ )	87,0 ( $T_v^o$ )	92,2 ( $T_v^o$ )			<b>61±3</b> ( $T_v^o$ )	{a}
$\Delta H^m$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	18,3 [94]		20,36 (298,15 K)	12,28		16,5			<b>18,3±0,9</b>	{a}
$\Delta G^m$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]			20,36 (298,15K)						<b>20,36±5,09</b> (298 K)	{g}
$\eta^L$ [10 <sup>-3</sup> Pa s]	934 (25 °C) [94]			1,428·10 <sup>-1</sup>					<b>934±46,7</b> (25 °C)	{a}
$\omega$	[N/A]				1,283		0,868		<b>1,076±0,16</b>	{f}

Tablica 4.33 Eksperimentalna i procijenjena svojstva sorbitola

Sorbitol (Sor)										
	eksperimental no	RD	BDH	JR i (SB)	CG	MG	TAH	KOL	očekivana vrijednost	komentar
$p_c$ [bar]	[N/A]			68,3	34,9	77,1			<b>66,9±10,0</b>	{b}
$T_c$ [K]	[N/A]			1093,1	830,4	865,3			<b>903,9±135,6</b>	{b}
$v_c$ [cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ]	[N/A]			461,5	0,5	476,8			<b>178,5±56,8</b>	{b}
$T_v^\circ$ [K]	<u>568</u> (4,6 mbar) [94]			888,2 (695,2)	679,4	673,9			<b>657,7±98,7</b>	{j}
$T_m^\circ$ [K]	370 [94]			462,5	339,8	405,3			<b>370±18,5</b>	{a}
$v$ [cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ]	122,3 (20 °C, <sup>s</sup> ) [94]				113,5 (298,15 K)				<b>122,3±6,1</b> (20 °C, <sup>s</sup> )	{a}
$C_p^{IG}$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	[N/A]	84,71 (200 °C)	229,46 (298,15 K) izostavljeno	302,58 (200 °C)	307,3 (200 °C)				<b>269,42±40,41</b> (200 °C)	{d}
$C_p^L$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	[N/A]		534,44 (298,15 K)					550,94 (200 °C)	<b>542,7±81,4</b>	{e}
$\Delta_f H^G$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	[N/A]		-994,58 (298,15 K)	-1101,3 (298 K)	-1133,2 (298 K)	-1136,5 (298 K)			<b>-1082,6±162,4</b> (298 K)	{c}
$\Delta_f G^G$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	[N/A]			-829,7 (298 K)	-859,1 (298 K)	-853,3 (298 K)			<b>-851,45±127,72</b> (298 K)	{c}
$\Delta_f H^L$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	[N/A]		-1331 (298,15 K)						<b>-1331±333</b> (298 K)	{g}
$\Delta_f G^L$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	[N/A]		-927,20 (298,15K)						<b>-927,20±231,80</b> (298 K)	{g}
$C_p^S$ [J mol <sup>-1</sup> ]	241,43 (298,15 K) [109]		238,42 (298,15 K)						<b>241,43±12,07</b> (298,15 K)	{a}
$\Delta_f H^S$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	-1353,7 [110]		-1380,28 (298,15 K)						<b>1353,7±67,7</b> (298,15 K)	{a}
$\Delta_f G^S$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	[N/A]		-988,34 (298,15K)						<b>-988,34±247,09</b> (298 K)	{g}
$\Delta H^v$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	132,4 (477 K) [106]			127,32 ( $T_v^\circ$ )	163,4 ( $T_v^\circ$ )	178,9 ( $T_v^\circ$ )			<b>132,4±6,6</b> (477 K)	{a}
$\Delta H^m$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	30,2 (366,5 K) [106]		49,28 (298,15K)	21,76		30,8			<b>30,2±1,5</b> (366,5 K)	{a}
$\Delta G^m$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	[N/A]		49,28 (298,15K)						<b>49,28±12,32</b> (298 K)	{g}
$\eta^L$ [10 <sup>-3</sup> Pa s]	[N/A]			3,144·10 <sup>-1</sup>					[N/A]	{i}
$\omega$	[N/A]				2,186		1,337		<b>1,762±0,264</b>	{f}

Komentari na Tablice 27-33 su sljedeći:

{a} Eksperimentalna vrijednost u načelu ima prednost nad metodama procjene. Kada su priložene dvije ili više eksperimentalnih vrijednosti, računa se aritmetička sredina. Očekivana eksperimentalna vrijednost ima interval od  $\pm 5\%$ .

{b} Pri procjeni kritičnih svojstava te temperatura faznih prijelaza, izračunata je težinski osrednjena vrijednost sa sljedećim koeficijentima: 0,60 za Marrero-Ganijevu metodu, 0,20 za Constantinou-Ganijevu metodu i 0,20 za Joback-Reidovu metodu s intervalom  $\pm 15\%$ . Tamo gdje procjena jedne od metoda izostaje, zadržavaju se omjeri među koeficijentima i traži se odgovarajuća srednja vrijednost. Izostanak doprinosa prvoga reda isključuje rezultat dobivene metode iz razmatranja. Izostanak doprinosa drugog reda ne utječe na koeficijent metode i procjena se tretira kao valjana.

{c} Pri procjeni entalpija i Gibbsovih energija nastajanja te entalpija faznih prijelaza, izračunata je težinski osrednjena vrijednost sa sljedećim koeficijentima: 0,35 za Marrero-Ganijevu metodu, 0,35 za Domalski-Hearingovu metodu, 0,20 za Nielsen-Constantinou-Ganijevu metodu i 0,10 za Joback-Reidovu metodu s intervalom  $\pm 15\%$  od izračunate vrijednosti. Tamo gdje procjena jedne ili više od metoda izostaje, zadržavaju se omjeri među koeficijentima i traži se odgovarajuća srednja vrijednost. Izostanak doprinosa prvoga reda isključuje rezultat dobivene metode iz razmatranja. Izostanak doprinosa drugog reda ne utječe na koeficijent metode i procjena se tretira kao valjana.

{d} Pri procjeni toplinskog kapaciteta idealnog plina izračunata je težinski osrednjena vrijednost sa sljedećim koeficijentima: 0,40 za Domalski-Hearingovu metodu, 0,40 za Nielsen-Constantinou-Ganijevu metodu, 0,10 za Joback-Reidovu metodu i 0,10 za Rihani-Doraiswamyjevu metodu s intervalom  $\pm 15\%$  od izračunate vrijednosti. Tamo gdje procjena jedne od metoda izostaje, zadržavaju se omjeri među koeficijentima i traži se odgovarajuća srednja vrijednost. Izostanak doprinosa prvoga reda isključuje rezultat dobivene metode iz razmatranja. Izostanak doprinosa drugog reda ne utječe na koeficijent metode i procjena se tretira kao valjana.

{e} Pri procjeni toplinskog kapaciteta kapljevine izračunata je težinski osrednjena vrijednost sa sljedećim koeficijentima: 0,50 za Kolskinu metodu, 0,50 za Domalski-Hearingovu metodu s intervalom  $\pm 15\%$  od izračunate vrijednosti. Izostanak doprinosa prvoga reda isključuje rezultat dobivene metode iz razmatranja. Izostanak doprinosa drugoga reda ne utječe na koeficijent metode i procjena se tretira kao valjana.

{f} Pri procjeni Pitzerova koeficijenta acentričnosti izračunata je težinski osrednjena vrijednost sa sljedećim koeficijentima: 0,50 za Constantinou-Ganijevu, 0,50 za Tahamijevu metodu s intervalom  $\pm 15\%$  od izračunate vrijednosti. Tamo gdje procjena jedne od metoda

izostaje, zadržavaju se omjeri među koeficijentima i traži se odgovarajuća srednja vrijednost. Izostanak doprinosa prvoga reda isključuje rezultat dobivene metode iz razmatranja. Izostanak doprinosa drugog reda ne utječe na koeficijent metode i procjena se tretira kao valjana.

{g} Tamo gdje je dostupna samo jedna metoda uzeta je vrijednost te metode s intervalom od 25 % niže i više od izračunate vrijednosti.

{h} Tamo gdje nedostaje valjan rezultat, ne procjenjuje se iznos veličine.

{i} U ovom slučaju pretpostavlja se da je viskoznost TMI-ja slična onoj DMI-ja. Joback-Reidova metoda ovdje značajno podcjenjuje viskoznosti za obje komponente, što je, s obzirom na to da velike greške daje i za molekulama kao što su EG i PG, za kakve je razvijena, vjerojatno znak greške u primjeni metode. Za DMU također izgleda nevjerovatno da je vrijednost viskoznosti tako niska pa se ta procjena ne upotrebljava.

{j} U slučaju kada je temperatura vrenja određena pri iznimno niskom tlaku, tada se za očekivanu vrijednost uzima vrijednost dobivena metodom procjene, a eksperimentalna vrijednost služi za kvalitativnu provjeru (procijenjena vrijednost ne bi smjela biti niža od eksperimentalne u tom slučaju).

U Tablici 4.34 dani su parametri Antoineove jednadžbe za komponente za koje su dostupni.

Tablica 4.34 Iz literature dostupni parametri Antoineove jednadžbe

Komponenta	A	B	C	Oblik jednadžbe	Temperaturni raspon [K]
1,3-dimetil-2-imidazolidinon [16]	9,31024	-3805,766	-88,828	$\ln p' [\text{bar}] = A + \frac{B}{C + T [\text{K}]}$	351,46-498,77
Etilen-glikol [116]	4,97012	1914,951	-84,996	$\log_{10} p' [\text{bar}] = A - \frac{B}{C + T [\text{K}]}$	323-473
1,2-propilen-glikol [117] izračunato iz [118]	6,07936	2692,187	-17,94	$\log_{10} p' [\text{bar}] = A - \frac{B}{C + T [\text{K}]}$	318,7-461,4
Glicerol [119] izračunato iz [120]	3,93737	1411,531	-200,566	$\log_{10} p' [\text{bar}] = A - \frac{B}{C + T [\text{K}]}$	456,40-533,6

Iako se sva navedena eksperimentalna i procijenjena svojstva neće upotrebljavati u izračunima u ovom radu, ovaj dio rada ima i preglednu ulogu te ti podaci možda budu bili od koristi prilikom mogućih dodatnih izračuna u budućnosti te su služili i svojevrsnoj usporedbi strukturno-grupnih metoda procjene.

## 5. Računski dio

### 5.1 Početne pretpostavke

Budući da je otapalo DMI u vrlo velikom suvišku s obzirom na reaktante, te da produkti koji nastaju imaju sljedeće odlike: DMI i vrlo vjerojatno TMI mogu služiti kao otapala celuloze; zaostala celuloza i DMU može ostati u reakcijskom sustavu; EG i PG, kako je pokazano u jednom od eksperimenata mogu se u prvom koraku pod dušikovom atmosferom pretvoriti nazad u male molekule glikoaldehid i hidroksiacetone te vjerojatno u nekoj mjeri u reakciji suprotnog smjera mogu sudjelovati i glicerol te u reakcijskoj smjesi topljiv sorbitol. Iz tih razmatranja jasno je da nema smisla nakon svake reakcije koja daje razmjerno malo produkta provoditi cijelu destilaciju i zatim opet upotrebljavati čisti DMI kao otapalo. Puno više smisla ima upotrebljavati smjesu kao otapalo određeni broj puta, izreagiranu masu celuloze i DMU-a nadomjestiti, a razliku u masi spremiti u zasebni spremnik koji će se nakon akumulacije dovoljne količine odvesti na destilaciju (akumulacijska smjesa). Radi nedovoljnog poznavanja reakcije, a u želji da se opiše realan sastav smjese pred destilaciju, provest će se određene aproksimacije i izraziti moguća smjesa produkata za separaciju destilacijom. Prva pretpostavka je da je reakcijska smjesa jednako dobro otapalo kao i čisti DMI, da ne dolazi do pretvorbe EG-a i PG-a u DMI i TMI te da se promjenom sastava smjese u reaktoru ne mijenjaju promjene koncentracija produkata, to jest da je promjena koncentracija produkata uvijek ista i ovisna samo o broju uzastopnih provedenih reakcija. Druga pretpostavka je da je promjenom reakcijskih uvjeta, tj. trajanja reakcije omogućeno potpuno uklanjanje svih intermedijera (TMHI, DMHI i drugi). Treća pretpostavka je da je količina nekvantificiranih produkata uvijek ista (66 mg) i da se svi uklanjaju međureakcijskim koracima te ne zaostaju u reaktoru. Četvrta pretpostavka je da je sorbitol dovoljno topljiv u reakcijskoj smjesi te ne dolazi do njegova taloženja. Peta pretpostavka je da katalizator, celuloza i ostale čvrstofazne komponente ostaju u reakcijskoj smjesi, to jest ne završavaju u akumuliranoj masi za destilaciju. Šesta pretpostavka je da izuzev komponenti u čvrstoj fazi nema razlike u sastavu smjese u reaktoru i smjese na izlazu iz reaktora, to jest smjesa je sasvim homogena te u produktu nema zaostale otopljene celuloze što znači da je sva otopljena celuloza izreagirala. Sedma je pretpostavka o konstantnom volumenu reakcijske smjese, to jest promjenom sastava kapljevine faze volumen reakcijske smjese ostaje približno isti. Osmi i konačna pretpostavka je da se povećanjem mjerila reakcije s reaktora od 75 mL na reaktor većeg obujma ne mijenja nijedna veličina vezana za reakciju pa ovaj račun može služiti prikupljanju informacija za provođenje reakcije u većem mjerilu

## 5.2 Bilanca tvari

S opisanim skupom aproksimacija pristupljeno je bilanciranju reakcijske smjese nakon svakog reakcijskog stupnja te smjese za destilaciju nakon 20 reakcijskih stupnjeva. Izračun je sljedeći:

Početna masa kapljevite reakcijske smjese, ne računavši katalizator je 21 100 mg (20 mL pri sobnoj temperaturi, 185 mmol) DMI-ja + 200 mg DMU-a (2,27 mmol) otopljenog u reakcijskoj smjesi + 200 mg katalizatora (zanemaren) + 2 000 mg celuloze (zanemarena) = 23 300 mg. Na kraju reakcije u sustavu valja nadomjestiti 260 mg izreagirane celuloze te 120 mg izreagirano DMU-a s isto toliko nove celuloze te nešto dodatnog DMU-a (oko 1 mg), zato što se u određenoj količini, to jest pri konstantnoj masi reakcijske smjese (23 300 mg + katalizator) u smjesi na izlazu, koja je istovjetna reakcijskoj smjesi na kraju provedene reakcije, nalazi i određeni maseni udio DMU-a. Tih dodanih 1 mg zanemaruje se prilikom bilanciranja tvari, jer nakon 20 koraka iznosi svega 20-30 mg u reaktoru od 75 mL, odnosno 2-3 g u reaktoru od 7,5 L. Pritom će masa reakcijske smjese porasti za 380 mg – 66 mg (nekvantificirani produkti) = 314 mg, što se rješava prethodnim otpuštanjem 374 mg reakcijske smjese poznatog sastava i spremanjem u spremnik za naknadnu destilaciju (akumulacijska smjesa). Stoga se u svakom koraku reakcijska i akumulacijska smjesa mijenjaju na sljedeći način: masa katalizatora, celuloze i DMU-a ostaje ista na početku svake nove reakcije; između svakog koraka dodaje se 121 mg DMU-a i odlijeva se 374 mg produkta. Pritom se u svakom reakcijskom koraku u reaktoru akumulira određena količina svih komponenti, umanjena za količinu uklonjenu zbog ponovnog dodatka celuloze i DMU-a. Isti postupak ponavlja se u 20 koraka te se dobiva masa akumulirane smjese produkata od 6280 mg uz poznate sastave i akumulirane i smjese u reaktoru, koje su dane u Tablici 5.1

Radi jasnoće, dan je primjer izračuna bilance tvari na početku prve reakcije i na početku druge provedene reakcije.

Na kraju prvog reakcijskog koraka, u reakcijskoj smjesi su: 1 740 mg neizreagirane celuloze, 80 mg neizreagirano DMU-a, 21 159 mg DMI-ja (21 100 mg unesenog u obliku otapala + 59 mg stvorenog), 80,7 mg TMI-ja, 76,5 mg sorbitola, 29,5 mg glicerola, 28,2 mg PG-a, 40 mg EG-a i 66 mg nepoznatog (plinovitog) produkta i katalizator. Pritom je u drugom koraku u produktima ugrađena i određena masa vodika, no to nije važno za bilancu vezanu za separaciju kapljevite faze. Maseni udjeli u kapljevitoj smjesi to jest otopini na kraju prve reakcije odnosno u izlaznoj smjesi (celuloza, katalizator i plinoviti produkt su isključeni iz računice) su: 98,442 % DMI, 0,375 % TMI, 0,137 % Gly, 0,131 % PG, 0,186 % EG, 0,356 % Sor i 0,372 % DMU, uz isti sastav izlazne smjese. Nakon dodatka celuloze i DMU-a u

reakcijskoj smjesi je opet 2 000 mg celuloze i 200 mg DMU-a. Stoga su masa celuloze i DMU-a u reakcijskoj smjesi stalne, masa reakcijske smjese ostaje približno jednaka te stalnom brzinom nastaju produkti reakcije, uza sve sporiji porast njihova udjela u reakcijskoj smjesi. Masa akumulacijske smjese također raste jednoliko i poznatom brzinom.

Tablica 5.1 Sastavi reakcijske i akumulacijske smjese nakon 20 uzastopnih reakcijskih koraka u reaktoru veličine 75 mL

Reakcijska smjesa	DMI	TMI	Gly	PG	EG	Sor	DMU
$m$ [mg]	16 985	1 409	515	492	698	1 335	80
$n$ [mmol]	148,80	10,99	5,59	6,47	11,25	7,33	0,91
$w^l$ [%]	78,95	6,55	2,39	2,29	3,25	6,21	0,37
$x^l$ [%]	77,77	5,74%	2,92	3,38	5,88	3,83	0,47
Akumulacijska smjesa	DMI	TMI	Gly	PG	EG	Sor	DMU
$m$ [mg]	5 542,9	226,0	82,6	79,0	112,0	214,2	23,4
$n$ [mmol]	48,56	1,76	0,90	1,04	1,80	1,18	0,27
$w^l$ [%]	88,26	3,60	1,32	1,26	1,78	3,41	0,37
$x^l$ [%]	87,49	3,18	1,62	1,87	3,25	2,12	0,48



### 5.3 Ravnoteža para-kapljevina

Osnova ravnoteže para–kapljevina (eng. *Vapor–Liquid Equilibrium*, VLE) jednakost je kemijskih potencijala (parcijalnih molarnih Gibbsovih energija) komponente sustava u dvjema fazama,  $\mu^V = \mu^L$ , gdje je  $\mu^V$  kemijski potencijal parne, a  $\mu^L$  kapljevite faze. Kemijski potencijal tvari  $i$  povezan je s aktivitetom tvari  $i$  ( $a_i$ ) sljedećim izrazom:  $\mu_i = RT \ln a_i$ . Aktivitet parne faze istovjetan je omjeru fugaciteta promatrane tvari  $i$  standardnog fugaciteta, koja za plinove dogovorno iznosi 1 bar. Za kapljevine je standardna fugacitet onaj koji komponenta ima kao čista tvar ima pri uvjetima tlaka i temperature kakvi su u promatranom sustavu te se inače izračunava iz ravnotežnog fugaciteta primjenom Poyntingova faktora koji opisuje promjenu fugaciteta s promjenom tlaka s ravnotežnog na tlak sustava. Za izračun Poyntingova faktora potrebno je poznavati molarni volumen čiste kapljevine. Fugacitet se najčešće izražava umnoškom koeficijenta fugaciteta ( $\varphi_i$ ) i tlaka. Stoga, aktivitet tvari  $i$  u smjesi izražava se parcijalnim koeficijentom fugaciteta i parcijalnim tlakom komponente  $i$  ( $p_i$ ). Parcijalni koeficijent fugaciteta može se izračunati primjerice jednadžbom stanja ili drukčije. Aktivitet komponente u kapljevitoj fazi najčešće se ne izražava putem koeficijenta fugaciteta već putem sadržaja (uobičajeno molarnog udjela,  $x_i$ ) komponente u kapljevitoj smjesi te koeficijenta aktiviteta  $a_i = \gamma_i \cdot x_i$ . Koeficijent aktiviteta najčešće se izražava tzv. modelima koeficijenta aktiviteta koji su najčešće prilagođeni procjeni svojstava kapljevine. S obzirom na to da je riječ o definicijskim jednadžbama, aktivitet plinova može se također izraziti na taj način, no to je rjeđi slučaj. Iz uvjeta jednakosti kemijskih potencijala komponente  $i$  u objema fazama i znajući prikladan način izražavanja aktiviteta u obje faze, izvodi se mješoviti oblik jednadžbe VLE, koji u obliku prilagođenom lakšoj obradi podataka glasi:

$$y_i p \widehat{\varphi}_i^V = x_i \gamma_i^L f_i^{L_0}$$

gdje je  $y_i$  molarni udio komponente  $i$  u parnoj fazi (prema konvenciji molarni udjeli u kapljevitoj fazi označavaju se slovom  $x$ , a u parnoj  $y$ ),  $p$  je tlak sustava,  $\widehat{\varphi}_i^V$  parcijalni koeficijent fugaciteta komponente  $i$  u parnoj fazi,  $x_i$  molarni udio komponente  $i$  u kapljevitoj fazi,  $\gamma_i^L$  koeficijent aktiviteta komponente  $i$  u kapljevitoj fazi, a  $f_i^{L_0}$  standardni fugacitet kapljevine koja se, kako je već spomenuto računa primjenom Poyntingova faktora.

Pod pretpostavkom da se u destilacijskim uvjetima i parna faza i kapljevita faza vladaju neidealno, Peng-Robinsonovom jednadžbom stanja izračunati su parcijalni koeficijenti fugaciteta, ravnotežni koeficijenti fugaciteta te molarni volumen kapljevite faze potreban za izračun Poyntingova faktora. Pomoću modela COSMO–RS izračunat je koeficijent aktiviteta

kapljevite faze u ovisnosti o sastavu. Rezultati su uvršteni u model NRTL te je tako modelirana ravnoteža para-kapljevina.

Velik nedostatak postupka je nedostupnost literaturnih podataka o parametru miješanja  $k_{ij}$  u pravilima miješanja na Peng-Robinsonovu jednadžbu. Stoga je član izostavljen iz jednadžbe, tj. pridružena mu je vrijednost 0, što je pretpostavka koja najčešće nije valjana za smjese koje značajno odstupaju od idealnosti.

Prilikom izračuna, Poyntingov faktor izostavljen je iz izraza zbog ravnotežnih tlakova para s obzirom na to da raspon vrelišta komponenti u sustavu nije jako velik i vrijednost u eksponentu teži nuli, to jest Poyntingov faktor vrlo je blizu jedinice. Kao referentna uzeta je ravnotežni fugacitet kapljevite faze, izračunat jednadžbom stanja. Kada se uzme u obzir da je ravnotežni fugacitet čiste kapljevine jednaka umnošku ravnotežnog tlaka čiste kapljevine i pripadajućeg ravnotežnog koeficijenta fugaciteta, te da ta ravnoteža služi izračunu ravnotežnih koeficijenata raspodjele, tzv.  $K$ -vrijednosti, jednadžba prima oblik:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i^L \varphi_i^L p_i^L}{p \hat{\varphi}_i^V}$$

Dobivene  $K$ -vrijednosti upotrijebljene su za izračun relativnih hlapivosti, tzv.  $\alpha$ -vrijednosti,  $\alpha_{AB} = K_A/K_B$  koje se zatim mogu uvrstiti zajedno sa sastavom i masom pojne smjese dobivenim iz bilance tvari te toplinskim kapacitetima, entalpijama faznih promjena i drugim veličinama u modele za destilaciju, poput McCabe-Thielova i Fenske-Underwood-Gillilandova [82].

## 5.4 Modeliranje parne faze

Gdje je moguće, ravnotežni tlakovi para pri temperaturi destilacijske smjese izračunati su Antoineovom jednadžbom uz parametre dostupne iz literature, dane u Tablici 4.34. Tamo gdje to nije bilo moguće, ravnotežni tlak izračunat je Peng-Robinsonovom jednadžbom stanja (eng. Peng Robinson *Equation of State*, PR EOS). Ravnotežni tlakovi para svih komponenti destilacijske smjese zajedno sa izračunatim parcijalnim koeficijentima fugaciteta dani su u Tablici 5.1. Iako su njegovi Antoineovi parametri dostupni, radi usporedbe točnosti za procjenu termodinamičkih svojstava TMI-ja, napravljen je i račun za DMI pomoću PR EOS-a s unesenim samo  $T_c$ ,  $p_c$  i  $\omega$ .

Peng-Robinsonova jednadžba trećeg stupnja dana je sljedećim osnovnim izrazima:

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

$$v^3 - \left(\frac{RT}{p} - b\right)v^2 - \left(3b^2 + \frac{2RTb}{p} - \frac{a\alpha}{p}\right)v - \left(\frac{a\alpha b}{p} - \frac{RTb^2}{p} - b^3\right) = 0$$

$$Z^3 - \left(1 - \frac{bp}{RT}\right)Z^2 - \left(\frac{3b^2p^2}{R^2T^2} + \frac{2bp}{RT} - \frac{a\alpha p}{R^2T^2}\right)Z - \left(\frac{a\alpha bp^2}{R^3T^3} - \frac{b^2p^2}{R^2T^2} - \frac{b^3p^3}{R^3T^3}\right) = 0$$

$$a = \frac{\Omega_a R^2 T_c^2}{p_c} \qquad b = \frac{\Omega_b RT_c}{p_c}$$

$$\Omega_a = 0,45724$$

$$\Omega_b = 0,07780$$

$$\alpha = \left[1 + \kappa(1 - \sqrt{T_r})\right]^2, \quad \kappa = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2$$

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0$$

$$A = \frac{a\alpha p}{R^2 T^2} = \frac{\Omega_a \alpha p_r}{T_r^2}, \qquad B = \frac{bp}{RT} = \frac{\Omega_b p_r}{T_r}$$

gdje je  $p$  tlak [Pa],  $v$  je molarni volumen [ $\text{m}^3\text{mol}^{-1}$ ],  $T$  je termodinamička temperatura [K],  $R$  je opća plinska konstanta ( $8,31451 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ),  $Z$  je koeficijent kompresibilnosti.  $a$  [ $\text{J m}^3\text{mol}^{-2}$ ],  $b$  [ $\text{J m}^3\text{mol}^{-2}$ ],  $\alpha$ ,  $\kappa$ ,  $A$ ,  $B$  su parametri dani gore navedenim izrazima,  $\Omega$ ,  $\Omega_a$ ,  $\Omega_b$  su numerički koeficijenti,  $T_c$  je kritična temperatura [K],  $p_c$  je kritični tlak [Pa],  $T_r$  je reducirana temperatura definirana kao ( $T_r = T / T_c$ ),  $p_r$  je reducirani tlak definiran kao ( $p_r = p / p_c$ ), a  $\omega$  je Pitzerov koeficijent acentričnosti

Ravnotežni tlakovi čistih tvari određeni su iz uvjeta jednakosti stvarnog rada ukapljivanja:

$$w_{\text{real}} = -\int_{v^L}^{v^V} p dv = -p(v^V - v^L)$$

i onoga izračunatog pomoću PR EOS-a:

$$w_{PR} = - \left\{ RT \ln \frac{v^V - b}{v^L - b} + \frac{a\alpha}{2\sqrt{2}b} \ln \frac{[v^V + b(1 + \sqrt{2})][v^L + b(1 - \sqrt{2})]}{[v^V + b(1 - \sqrt{2})][v^L + b(1 + \sqrt{2})]} \right\}$$

pri čemu se jednakost uspostavlja samo za jednu vrijednost tlaka, to jest ravnotežni tlak  $p^*$ .  $\varphi_i$  se računa sljedećim izrazom:

$$\ln \varphi_i = \ln \frac{v}{v - b} - \frac{a\alpha}{bRT 2\sqrt{2}} \ln \frac{v + b(1 + \sqrt{2})}{v + b(1 - \sqrt{2})} + (Z - 1) - \ln Z$$

pri čemu je, s obzirom na to da je riječ o ravnotežnom koeficijentu fugaciteta, svejedno uzmu li se molarni volumen i koeficijent kompresibilnosti kapljevine ili plina.

Pravila miješanja za PR EOS glase:

$$\bar{\varphi}_j^v = \frac{b_j}{b_M} (Z_M - 1) - \ln(Z_M - B_M) - \frac{A_M}{2\sqrt{2}B_M} \left[ \frac{2 \sum_{i=1}^{nk} x_i (a\alpha)_{ij}}{(a\alpha)_M} - \frac{b_j}{b_M} \right] \ln \left( \frac{Z_M + (1 + \sqrt{2})B_M}{Z_M - (1 - \sqrt{2})B_M} \right)$$

$$b_M = \sum_{i=1}^{nk} x_i b_i$$

$$B_M = \sum_{i=1}^{nk} x_i b B_i$$

$$(a\alpha)_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{(a\alpha)_i (a\alpha)_j}$$

$$(a\alpha)_M = \sum_{i=1}^{nk} \sum_{j=1}^{nk} x_i x_j (a\alpha)_{ij},$$

gdje oznaka  $_M$  označava da je riječ o svojstvu smjese (eng. *mixture*, M),  $nk$  označava broj komponenti sustava, u ovom slučaju 7,  $x_i$  i  $x_j$  označavaju ukupni množinski udio komponente  $i$ , odnosno komponente  $j$  u sustavu.

Kako je već spomenuto, ravnotežni koeficijenti fugaciteta čiste tvari izračunati su pomoću PR EOS, kao i parcijalni koeficijenti fugaciteta pravilima miješanja uz parametar miješanja  $k_{ij} = 0$  za svaki od binarnih sustava. Ta je pretpostavka uvedena zbog nedostupnosti eksperimentalno određenih parametara miješanja ili doprinosa grupa koji bi se uvrstili u neku prediktivnu jednadžbu stanja, poput VTPR modela [121] (eng. *Volume Translated Peng-Robinson*) iako je, kako je već rečeno, vrlo vjerojatno da je taj parametar miješanja neadekvatan za opis smjese polarnih komponenti poput one u ovome radu.

S obzirom na to da dostupni Antoineovi parametri ne opisuju destilacijsko područje temperatura, svi ravnotežni tlakovi čistih tvari, kao i ravnotežni koeficijenti fugaciteta izračunati su pomoću EOS-a i zabilježeni u tablici 5.2 zajedno sa parcijalnim koeficijentima fugaciteta parne faze i to pri dvjema temperaturama. S obzirom na to da je moguće izračunati vrijednosti  $p^*$ ,  $\bar{\varphi}_i^v$  i  $\varphi_i$  pomoću PR EOS-a kao funkcije temperature, te budući da se vrijednost  $\gamma^L$  može također povezati s temperaturom preko modela koeficijenta aktiviteta NRTL (eng. *Non-Random Two Liquid Activity Coefficient Model*, NRTL ACM), moguće je

izvesti jednadžbu ovisnosti koeficijenta raspodjele,  $K_i = y_i/x_i$  o temperaturi za svaku pojedinu komponentu pri stalnom tlaku i u temperaturnom području primjenjivosti NRTL ACM-a (u ovom slučaju od 571,15 K do 598,15 K). Međutim, ovdje to nije izvedeno s obzirom na to da je riječ o relativno uskom temperaturnom rasponu, a tako složen proračun povećava mogućnost pogreške. Zbog greške pri planiranju modeliranja koeficijenata aktiviteta kapljevite faze bilo je moguće primijeniti samo tako usko temperaturno područje jer je ocijenjeno kako jednadžbe ovisnosti interakcijskih parametara o temperaturi nisu valjane za ekstrapolaciju.

Ravnotežni tlak para čistih tvari i pripadajući ravnotežni koeficijenti fugaciteta određeni su metodom pokušaja i pogreške pomoću PR EOS-a uz uvjet da je *ARE* među stvarnom vrijednosti rada i onom izračunatom pomoću PR EOS-a manja od 1 %. Pritom je ravnotežni fugacitet čiste tvari,  $\varphi_i$  izračunat kao aritmetička sredina ravnotežnog fugaciteta parne i kapljevite faze te je kao takva uvrštena u tablicu 5.2.

Tako procijenjeni ravnotežni tlakovi para za glicerol ne slažu se sa eksperimentalnim vrijednostima. Ravnotežni tlak para Gly pri 571,15 K trebao bi iznositi više od 1 bar jer mu je eksperimentalno određeno vrelište 568 K. Ipak, vrijednost izračunata PR EOS-om uvrštena je u daljnji izračun ravnoteže para-kapljevina.

Tablica 5.2 Modelirana svojstva komponenti u parnoj fazi za ravnotežu para kapljevine

Svojstvo	Komponenta						
	DMI	TMI	EG	PG	DMU	Gly	Sor
$p^*$ [bar] (571,15 K)	3,03	3,05	7,4	10,8	29,3	0,37 <sup>§</sup>	0,0202
$\varphi^*$ (571,15 K)	0,93444	0,93604	0,92311	0,87637	0,73859	0,98929	0,99525
$\ln \widehat{\varphi}_i^V A$ (571,15 K)	-0,06501	0,12055	0,06124	0,08128	0,08577	0,07898	0,09308
$\ln \widehat{\varphi}_i^V R$ (571,15 K)	-0,04304	0,11876	0,05908	0,08134	0,08844	0,07866	0,09142
$p^*$ [bar] (598,15 K)	4,95	4,98	12,8	17,9	42,9	0,82	0,064
$\varphi^*$ (598,15 K)	0,88150	0,90316	0,88150	0,82246	0,67926	0,98696	0,99598
$\ln \widehat{\varphi}_i^V A$ (598,15 K)	-0,05937	0,11129	0,05649	0,07499	0,07912	0,07287	0,08594
$\ln \widehat{\varphi}_i^V R$ (598,15 K)	0,96152	1,11587	1,05605	1,07796	1,08499	1,07529	1,08813

<sup>§</sup>Atmosfersko vrelište Gly je oko 290 °C, to jest oko 563 K [94], stoga je ova procjena PR EOS-om netočna.

Ipak, vrijednost je uvrštena u izračun VLE.

## 5.5 Modeliranje koeficijenta aktiviteta kapljevite faze

Koeficijenti aktiviteta u kapljevitoj fazi za 42 binarna podsustava procijenjeni su modelom COSMO-RS [122] u temperaturnom rasponu od 298,15 K do 598,15 K s korakom od 50 K. Koeficijent aktiviteta pojedine komponente u izrazito složenom sustavu sa više od sedam komponenti (postoji određena mala zaostala količina otopljene celuloze i plinova – vodika i dušika) izračunat je pod pretpostavkom da se zanemaruje količina otopljene celuloze i plinova. Koeficijenti aktiviteta i ravnoteža para-kapljevina nužni su uglavnom zbog izračuna destilacije reakcijske smjese. Smjesa se prije destilacije expandira na atmosferski tlak i tada otopljeni vodik gotovo u potpunosti napušta kapljevitu smjesu. Količina otopljene neizreagirane celuloze vjerojatno je vrlo mala zbog inače slabe topljivosti celuloze. Otapanje celuloze je s obzirom na iskorištenje usko grlo procesa i pretpostavka je da gotovo sva otopljena celuloza reagira.

Koeficijenti aktiviteta dobiveni uz model COSMO-RS zatim su uvršteni u model NRTL [123] i tabelirani su procijenjeni binarni interakcijski parametri. Nakon oblikovanja skupa svih interakcijskih parametara, uvršteni su opet u model NRTL, ovaj put u sustavu sa sedam komponenti.

Budući da se nije radilo o eksperimentalnim nego modelnim koeficijentima aktiviteta, nije bilo potrebe provoditi test konzistentnosti. Ipak, kako bi se uočila moguća pogreška u prenošenju podataka ili slično, konzistentnosti u svim binarnim podsustavima prije uvrštavanja u model NRTL testirana je Heringtonovim [124] testom koji se temelji na jednom od oblika Gibbs-Duhemove jednadžbe koja za dvokomponentni sustav glasi:

$$x_1 d \ln(\gamma_1) + x_2 d \ln(\gamma_2) = 0$$

gdje je  $x_1$  molarni udio komponente 1 u kapljevitoj fazi,  $x_2$  molarni udio komponente 2 u kapljevitoj fazi, a  $\gamma_1$  i  $\gamma_2$  označavaju koeficijente aktiviteta komponente 1 i 2.

Osnovna jednadžba Heringtonova modela je:

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

Površina pod krivuljom radi jednostavnosti aproksimirana je metodom trapeza, koja podrazumijeva zbroj površina trapeza koje se računaju kao umnošci promjena u sastavu između dvije točke ( $\Delta x = x_n - x_{n-1}$ ) s aritmetičkom sredinom logaritma omjera koeficijenata aktiviteta pri pripadajućim sastavima, to jest:

$$\ln \left( \frac{\gamma_2}{\gamma_1} \right)^{SR} = \left[ \ln \left( \frac{\gamma_2}{\gamma_1} \right)_{x_{n-1}} + \ln \left( \frac{\gamma_2}{\gamma_1} \right)_{x_n} \right] \cdot \frac{1}{2}.$$

Površina jednog trapeza je:

$$A_i = (\Delta x)_i \cdot \left[ \ln \left( \frac{\gamma_2}{\gamma_1} \right)^{SR} \right]_i,$$

a odabrani uvjet konzistentnosti je:

$$|A| = |\sum_{i=1}^n A_i| < 0,5.$$

U ovoj jednadžbi donji indeksi  $x_{n-1}$  i  $x_n$  označavaju dvije točke poznatog sastava na apscisi, a ne dvije različite komponente. Svi parovi vrijednosti  $\gamma_1$  i  $\gamma_2$  u ovisnosti o sastavu i temperaturi zadovoljili su test konzistentnosti. Model NRTL računa koeficijente aktiviteta u binarnoj smjesi kao:

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

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

gdje je:

$$\ln G_{12} = -\alpha \tau_{12}$$

$$\ln G_{21} = -\alpha \tau_{21}$$

Kako je već spomenuto, ekscesna molarna Gibbsova energija povezana je s koeficijentima aktiviteta sljedećim izrazom:

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

Stoga je izveden sljedeći izraz za ekscesnu Gibbsovu energiju izračunat modelom NRTL:

$$\frac{g^{\text{ex}}}{RT} = x_1 x_2 \left( \frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)$$

$$G_{12} = \exp(-\alpha \tau_{12})$$

$$G_{21} = \exp(-\alpha \tau_{21})$$

$$\tau_{12} = (g_{12} - g_{22})/RT$$

$$\tau_{21} = (g_{21} - g_{11})/RT$$

gdje je  $g_{ii}$  Gibbsova interakcijska energija dviju čestica iste komponente, a  $g_{ij}$  interakcijska energija dviju čestica različitih komponenata. Koeficijent  $\tau_{ij}$  smatra se temperaturno ovisnim koeficijentom, te se gotovo uvijek prikazuje kao jednadžba za neki temperaturni raspon, a  $\alpha$  uglavnom temperaturno neovisnim ili samo u manjoj mjeri ovisnim.

Iz ekscese molarna Gibbsova energija,  $g^{\text{ex}}$  oblikovana je ciljna funkcija (eng. *Objective Function*, OF) nelinearne regresije modela NRTL, prema izrazu:

$$OF = [(g^{\text{ex}})_{\text{COSMO-RS}} - (g^{\text{ex}})_{\text{NRTL}}]^2$$

Binarni interakcijski parametri  $\tau_{21}$  i  $\tau_{12}$  za svaki od binarnih podsustava dani su u Tablicama 5.2 do 5.22. Za svaki od podsustava pri svakoj temperaturi parametar  $\alpha$  modela NRTL fiksiran je na 0,3. Ovisnost parametara  $\tau_{21}$  i  $\tau_{12}$  o temperaturi iskazana je na nekoliko načina, ovisno o broju dostupnih podataka, sljedećim funkcijama:

$$1) \tau(T) = a + b \cdot T^{-1} + c \cdot T^{-2}$$

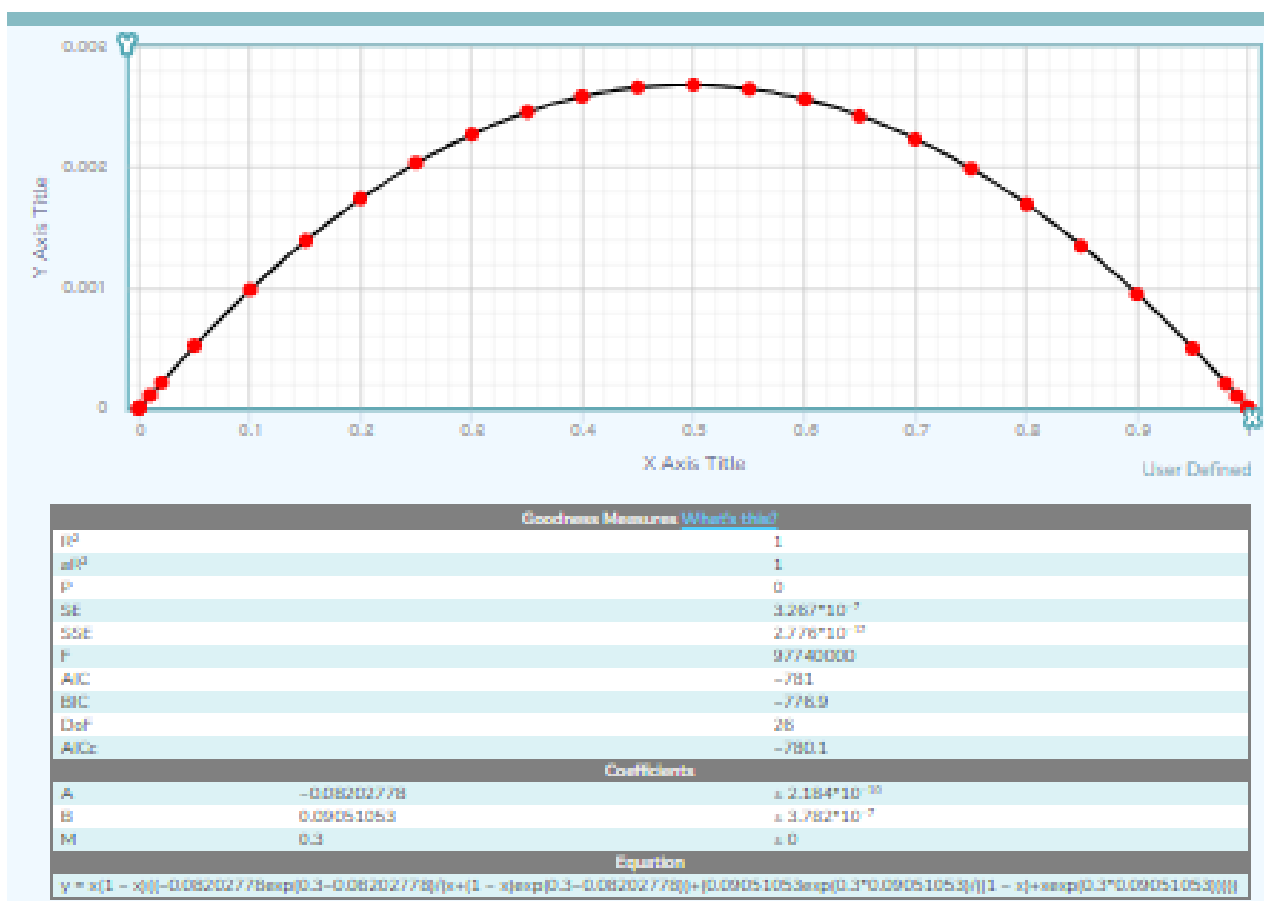


$$2) \tau(T) = a + b \cdot T^{-1} + c \cdot T^{-2} + d \cdot \ln T[\text{K}]$$

$$3) \tau(T) = a + b \cdot T[\text{K}]^{-1} + c \cdot T[\text{K}]^{-2} + d \cdot \ln T[\text{K}] + e \cdot T[\text{K}]^g$$

gdje su  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$ ,  $e$  i  $g$  parametri modela ovisnosti  $\tau$  o  $T$  čije se vrijednosti određuju regresijom.

Regresija je provedena u programu MyCurveFit [125] (Slike 5.1 i 5.2). Nisu postavljena ograničanja vrijednosti  $\tau$ -parametara, no postavljena je početna vrijednost 0. U sučelju programa MyCurveFit nije moguće odrediti vlastiti uvjet konvergencije pa stoga on nije ovdje niti naveden. Prilikom koreliranja  $\tau$ -parametara s temperaturom, svim parametrima ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$ ,  $e$ ,  $g$ ) dana je početna vrijednost 1 i nisu im dana ograničenja.



Slika 5.1 Sučelje programa MyCurveFit na primjeru izoterme binarnog podsustava Gly(2) — PG(3) pri temperaturi  $T = 671,30$  K

Uvjet zadovoljavajućeg opisa odnosa  $g^{\text{ex}}$  i sastava bila je vrijednost koeficijenta determinacije  $R^2 > 0,995$ . Tamo gdje taj uvjet nije bio zadovoljen, vrijednost je napisana u *kurzivu*. Tamo gdje je opis izrazito nezadovoljavajući, to jest za  $R^2 < 0,90$ , vrijednost je stavljena u kurziv i podcrtana je. Takva velika odstupanja najčešće su primijećena u sustavima za koje COSMO-RS predviđa nastajanje azeotropa.

Testirana je i mogućnost variranja parametra  $\alpha = 0,3$ . Dobivene su vrlo visoke vrijednosti bez fizičkoga smisla, najčešće veće od 3, a nekad i preko 40. Budući da se literaturne

vrijednosti parametra  $\alpha$  najčešće kreću oko 0,3 za većinu binarnih sustava, dopuštanje slobodnog variranja toga parametra imalo bi velik utjecaj na vrijednosti koeficijenta aktiviteta u sustavu sa sedam komponenti i cijeli izračun bio bi nepouzdan. Stoga je čak i u slučajevima kada uvjet  $\alpha = 0,3$  nije davao najbolji opis izoterme primijenjena njegova konstantna vrijednost  $\alpha = 0,3$ . U sustavima gdje s barem trima prihvatljivim izotermama sve izrazito nezadovoljavajuće izoterme uklonjene su iz izračuna. Tamo gdje to nije bilo moguće, nezadovoljavajuće izoterme ostavljene su u proračuna unatoč tome što će najvjerojatnije imati nepovoljan utjecaj na pouzdanost modela. Unatoč vrlo dobrom slaganju dvaju modela, u nekim slučajevima  $\tau$ -parametri nisu se uklapali ni u jednu od konvencionalnih jednadžbi ovisnosti o temperaturi. Tada su neki od ovih uvjeta izostavljeni. Kao uvjet uključanja postavljena je vrijednost  $R^2 > 0,90$   $\alpha$  postignuta regresijom parova podataka  $\tau$  vs  $T$ . Podaci koji su unatoč dobrom uklapanju u model ovisnosti  $g^{\text{ex}}$  o sastavu isključeni zbog lošeg uklapanja u model ovisnosti  $\tau$  o temperaturi označeni su dvostrukom zvjezdicom (\*\*). U nekim sustavima, primjerice sustavu TMI(1) – EG(4), danom u Tablici 5.9 nije bilo dovoljno pouzdanih točaka, a ipak su se sve dobro uklapale u model ovisnosti  $\tau$  o  $T$ . Stoga su uvrštene sve točke, na način na koji bi bile uvrštene da su se dobro uklapale u model ovisnosti  $g^{\text{ex}}$  o sastavu.

COSMO-RS predvidio je i nastanak azeotropa u trima binarnim sustavima: DMI(0) – EG(4) (azeotrop s maksimumom vrelišta, pri molarnom udjelu DMI  $x = 62,5$  %), zatim u sustavu DMI(0) – DMU (6) (azeotrop s minimumom vrelišta, pri molarnom udjelu DMI  $x = 3,5$  %) te TMI(1) – Gly (azeotrop s minimumom vrelišta, pri molarnom udjelu TMI  $x = 37,5$  %).

Prije bilo kakvog ozbiljnijeg projektiranja destilacijske kolone nužno je utvrditi postoje li azeotropi u sustavu i ako postoje valja ih preciznije odrediti [14].

**Fit Method**

- Linear
- Polynomial
- Nonlinear
- Cubic Spline
- User Defined**

[How to define my fit?](#)

$$y = x \cdot (1-x) \cdot \left( \frac{A \cdot \exp(M \cdot A)}{x + (1-x) \cdot \exp(M \cdot A)} + \frac{B \cdot \exp(M \cdot B)}{(1-x) + x \cdot \exp(M \cdot B)} \right)$$

Initial Estimates: [What's this?](#)      Constraints: [What's this?](#)

A=       Min:       Max:

B=       Min:       Max:

M=       Min:       Max:

Plot estimate

**Apply**

**Export Equation**

**Weighting**

- NONE
- 1/x
- 1/y
- x<sup>2</sup>
- y<sup>2</sup>
- 1/x<sup>2</sup>
- 1/y<sup>2</sup>

[What's this?](#)

---

**Export** XLSX ▾    **Share**

**Predict** ▾

X Axis Title	Y Axis Title
1e-8	0
0.00001	1.1e-7
0.001	0.00001096
0.01	0.00010061
0.02	0.00021493
0.05	0.00052015
0.1	0.00098325
0.15	0.00138968
0.2	0.00173983
0.25	0.00203488
0.3	0.00227284

[How to enter my data?](#)

**Advanced** ▲

Data Transform: [What's this?](#)

X (None) ▾    Y (None) ▾

Decimal Symbol: **Period (.)** ▾

Use Paste Wizard?

Slika 5.2 Sučelje programa *MyCurveFit* na primjeru izoterme binarnog podsustava Gly(2) — PG(3) pri temperaturi  $T = 671,30$  K

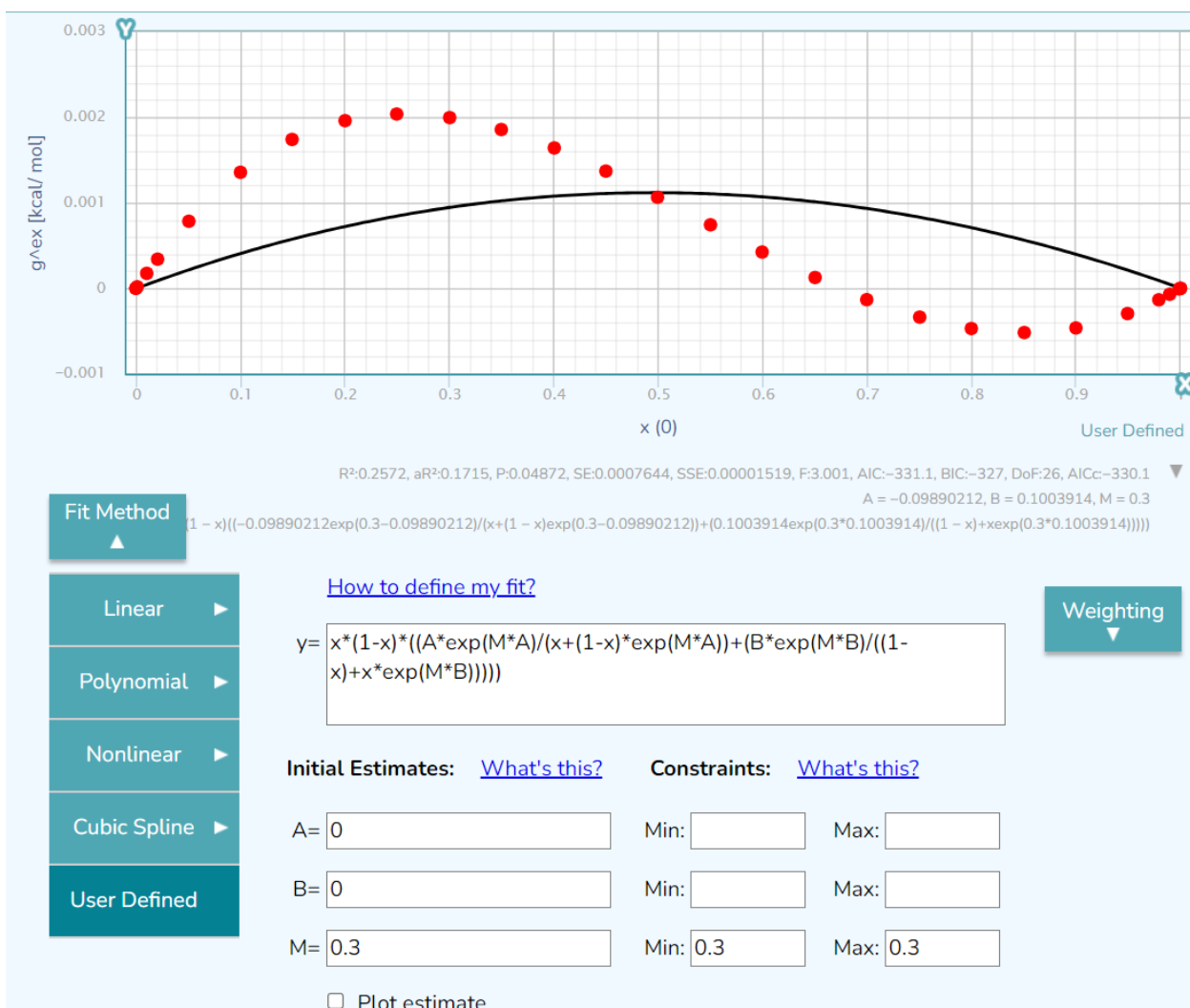
Tablica 5.3 Dobiveni temperaturno ovisni parametri  $\tau_{ji}$  i  $\tau_{ij}$  modela NRTL za sustav DMI(0) – TMI(1) zajedno s pripadajućim koeficijentima ovisnosti o temperaturi

	T [K]						
Koeficijent	298,15	348,15	398,15	448,15	498,15	548,15	598,15
$\tau_{10}$	0,1013399**	0,146139	0,1450148	0,1412749	0,1365098	0,1309168	0,1246374
$\tau_{01}$	-0,09487906**	-0,1429065	-0,1419254	-0,1383314	-0,1337689	-0,1284011	-0,1223523
Oblik funkcije $\tau = f(T)$		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>g</i>
(3)		6,632071	-59,65852	-0,205714	0,1166158	-5,510774	0,04079951
(3)		-6,371028	62,60291	-0,04344145	0,09368663	5,03618	0,01505208

Tablica 5.4 Dobiveni temperaturno ovisni parametri  $\tau_{ji}$  i  $\tau_{ij}$  modela NRTL za sustav DMI(0) – Gly(2) zajedno s pripadajućim koeficijentima ovisnosti o temperaturi (napomena:  $\alpha = 0,26279$ )

	T [K]						
Koeficijent	298,15	348,15	398,15	448,15	498,15	548,15	598,15
$\tau_{20}$	-0,1005065**	0,1950245	0,4124795	0,5384532	0,5950216	0,6112528	0,663311
$\tau_{02}$	-0,4831804**	-0,5716948	-0,6755542	-0,7446077	-0,7680825	-0,7609726	-0,7999982
Oblik funkcije $\tau = f(T)$		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>g</i>
(2)		163,421	-1467,737	-32,55668	-2,432428	-144,7665	0,000001178385
(2)		-92,66944	715,0373	12,67852	-1,261519	84,14322	0,02503998

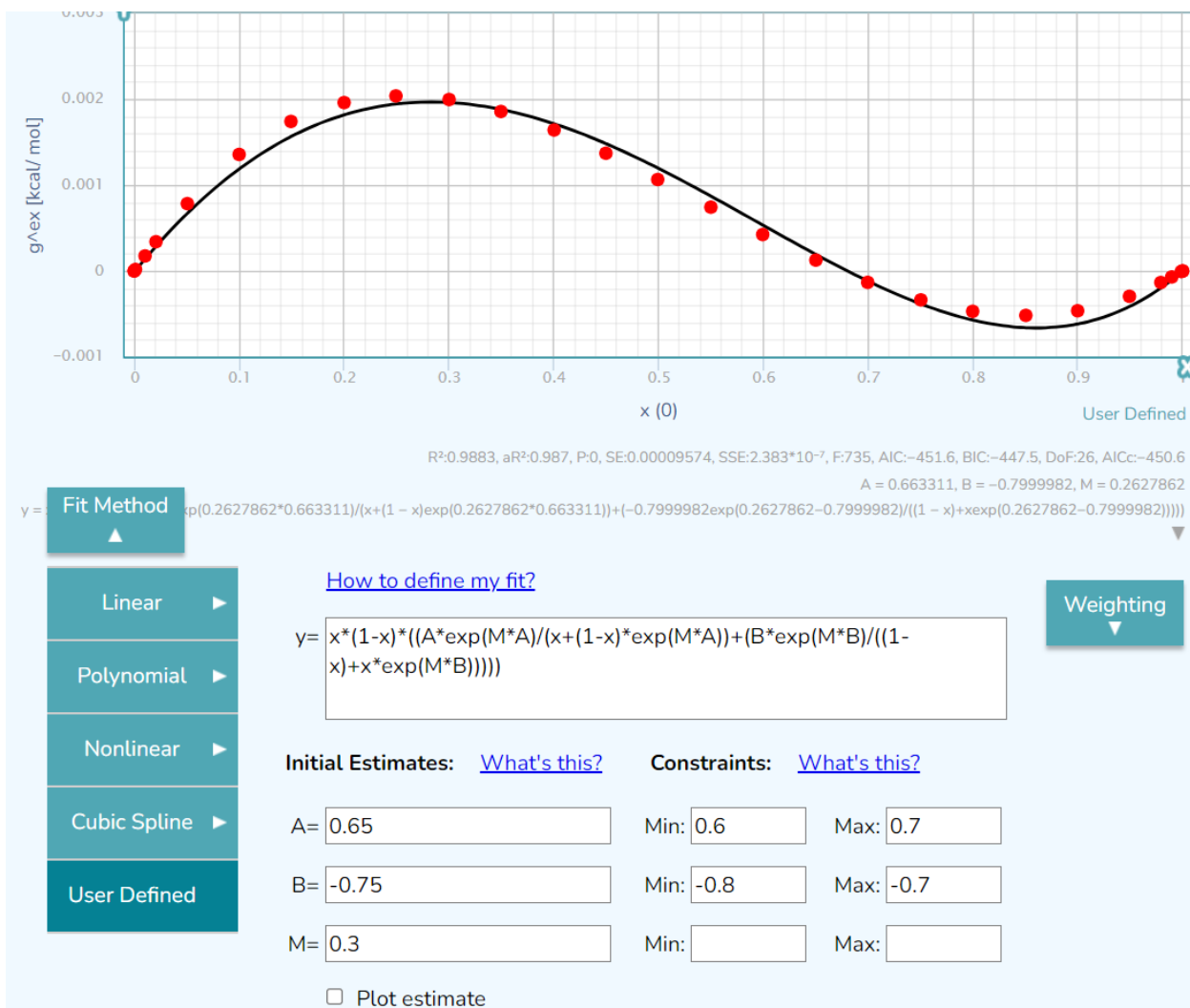
Pri temperaturi od 598,15 K nije bilo moguće zadovoljavajuće opisati binarni podsustav DMI (0) – Gly (2) uz uvjet  $\alpha = 0,3$  (Slika 5.3) pa je uklonjeno ograničenje parametru  $\alpha$ , a parametrima  $\tau$  postavljena su ograničenja takva da se s donekle zadovoljavajućim opisom ovisnosti  $g^{\text{ex}}$  o sastavu (Slika 5.4) i dobiveni  $\tau$  koeficijenti mogu uklopiti u model ovisnosti o temperaturi.



Slika 5.3 Izgled krivulje binarnog podsustava DMI (0) – Gly (2) na temperaturi 598,15 K pri fiksnom parametru  $\alpha = 0,3$  te parametrima  $\tau_{ji}$  ( $\tau_{20}$ ) i  $\tau_{ij}$  ( $\tau_{02}$ ) bez postavljenih ograničenja. Na jednadžbi na slici parametar A istovjetan je parametru  $\tau_{ji}$ , parametar B istovjetan je  $\tau_{ij}$ , a M je istovjetan  $\alpha$ .

Tablica 5.5 Dobiveni temperaturno ovisni parametri  $\tau_{ji}$  i  $\tau_{ij}$  modela NRTL za sustav DMI(0) – PG(3) zajedno s pripadajućim koeficijentima ovisnosti o temperaturi

	T [K]						
Koeficijent	298,15	348,15	398,15	448,15	498,15	548,15	598,15
$\tau_{30}$	-0,7053057**	-0,4232243**	-0,2443788	-0,158911	-0,1395809	-0,158096	-0,1925078
$\tau_{03}$	0,03294002**	-0,00554005**	-0,02747821	-0,02184422	0,0092754	0,0547591	0,1024922
Oblik funkcije $\tau = f(T)$	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>g</i>	
(2)	26,13886	-1803,331	-4926,586	-3,644914			
(2)	4,402393	-1548,885	+287660,2	-0,3932325			



Slika 5.4 Izgled krivulje binarnog podsustava DMI (0) – Gly (2) na temperaturi 598,15 K pri slobodnom parametru  $\alpha$  te parametrima  $\tau_{ji}$  ( $\tau_{20}$ ) i  $\tau_{ij}$  ( $\tau_{02}$ ) u zadanim granicama kako bi nelinearna regresija na parovima vrijednosti  $\tau$  vs  $T$  također bila moguća i kako bi se mogle uključiti i vrijednosti  $\tau$  pri 598,15 K. Na jednadžbi na slici parametar A istovjetan je parametru  $\tau_{ji}$ , parametar B istovjetan je  $\tau_{ij}$ , a M je istovjetan  $\alpha$ . S razmjerno malom promjenom vrijednosti  $\alpha$  parametar ostvaruje se primjetna razlika u kvaliteti opisa čak i pri ograničavanju raspona parametara  $\tau$  (ovo ograničenje posebno je vidljivo na parametru  $\tau_{ij}$  koji bi sudeći po izračunatoj vrijednosti ( $\tau_{ij} \approx -0,8$ ) vjerojatno bio i niži da nije ograničenja.

Tablica 5.6 Dobiveni temperaturno ovisni parametri  $\tau_{ji}$  i  $\tau_{ij}$  modela NRTL za sustav DMI(0) – EG(4) zajedno s pripadajućim koeficijentima ovisnosti o temperaturi

Koeficijent	T [K]						
	298,15	348,15	398,15	448,15	498,15	548,15	598,15
$\tau_{40}$	-0,1779426	0,4687411	0,8497714	-0,3715706	-0,4539327	-0,4743304	-0,468283
$\tau_{04}$	-0,2301032	-0,7482691	-1,173752	0,3934898	0,4870996	0,5106629	0,5036573
Oblik funkcije $\tau = f(T)$	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>g</i>	
(2) $\tau_{ji}$ (448,15K–598,15K)	-31,15951	2333,034	-398,7678	4,190449			
(2) $\tau_{ij}$ (448,15K–598,15K)	35,21447	-2627,666	-2928,488	-4,740637			

Tablica 5.7 Dobiveni temperaturno ovisni parametri  $\tau_{ji}$  i  $\tau_{ij}$  modela NRTL za sustav DMI(0) – Sor(5) zajedno s pripadajućim koeficijentima ovisnosti o temperaturi

	T [K]						
Koeficijent	298,15	348,15	398,15	448,15	498,15	548,15	598,15
$\tau_{50}$	0,1376368**	0,1645333	0,3300153	0,3996871	0,4172677	0,4115598	0,3969819
$\tau_{05}$	-1,59708**	-1,363821	-1,167808	-1,006998	-0,8792616	-0,7796851	-0,7020427
Oblik funkcije $\tau = f(T)$	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>g</i>	
(3)	176,619	-1539,616	-30,13233	-2,965983	-154,4303	0,0002632693	
(3)	-12,352	10,82922	1,965789	1,900155	-6,586512	2,123095	

Tablica 5.8 Dobiveni temperaturno ovisni parametri  $\tau_{ji}$  i  $\tau_{ij}$  modela NRTL za sustav DMI(0) – DMU(6) zajedno s pripadajućim koeficijentima ovisnosti o temperaturi

	T [K]						
Koeficijent	298,15	348,15	398,15	448,15	498,15	548,15	598,15
$\tau_{60}$	-1,051184**	0,3160275**	0,5277171	0,1510943	0,07614677	0,03757438	0,01172266
$\tau_{06}$	0,7532189**	-0,3017277**	-0,5038541	-0,01485686	0,08152501	0,1292562	0,1580542
Oblik funkcije $\tau = f(T)$	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>g</i>	
(2)	245,3706	-34279,14	4693341	-31,46223			
(2)	80,98086	-6026,232	-14527,56	-11,06318			

Tablica 5.9 Dobiveni temperaturno ovisni parametri  $\tau_{ji}$  i  $\tau_{ij}$  modela NRTL za sustav TMI(1) – Gly(2) zajedno s pripadajućim koeficijentima ovisnosti o temperaturi

	T [K]						
Koeficijent	571,30	621,30	671,30	721,30	771,30	821,30	871,30
$\tau_{21}$	-0,4654273	-0,4628986	-0,4501395	-0,4311783	-0,4079149	-0,3812423	-0,3514382
$\tau_{12}$	0,5004136	0,4974825	0,4827672	0,4610143	0,4345121	0,4043699	0,3709963
Oblik funkcije $\tau = f(T)$	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>g</i>	
(3)	-5,202259	13,25581	1,046922	-8,65583	23,70155	0,1454197	
(3)	24,38416	-48,38796	0,7877185	11,41684	-45,09681	0,1194658	

Tablica 5.10 Dobiveni temperaturno ovisni parametri  $\tau_{ji}$  i  $\tau_{ij}$  modela NRTL za sustav TMI(1) – PG(3) zajedno s pripadajućim koeficijentima ovisnosti o temperaturi

	T [K]						
Koeficijent	571,30	621,30	671,30	721,30	771,30	821,30	871,30
$\tau_{31}$	0,3402664	0,2807936	0,1621413	-0,03479056	-0,1896333	-0,2740181	-0,3288416**
$\tau_{13}$	-0,4120736	-0,334232	-0,1975829	0,005342072	0,1464331	0,2148596	0,2548696**
Oblik funkcije $\tau = f(T)$	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>g</i>	
(3)	-5,631364	-11,06751	1,163896	21,47468	-43,33782	0,173423	
(3)	-37,44082	53,72382	1,041979	-14,3597	58,08274	0,1245567	

Tablica 5.11 Dobiveni temperaturno ovisni parametri  $\tau_{ji}$  i  $\tau_{ij}$  modela NRTL za sustav TMI(1) – EG(4) zajedno s pripadajućim koeficijentima ovisnosti o temperaturi

	T [K]						
Koeficijent	571,30	621,30	671,30	721,30	771,30	821,30	871,30
$\tau_{41}$	-0,6539575	-0,6274964	-0,5926934	-0,5516194	-0,5048868	-0,4520466	-0,3914446
$\tau_{14}$	0,7251195	0,6927063	0,6505108	0,6013524	0,5462253	0,4848946	0,415835
Oblik funkcije $\tau = f(T)$	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>g</i>	
(3)	-4,004315	40,59559	-0,7819369	0,6753592	-1,029476	0,0001103305	
(3)	308,7341	463,567	7,099619	-21,62581	-389,4012	-0,1291416	

Tablica 5.12 Dobiveni temperaturno ovisni parametri  $\tau_{ji}$  i  $\tau_{ij}$  modela NRTL za sustav TMI(1) i Sor(5) zajedno s pripadajućim koeficijentima ovisnosti o temperaturi

	T [K]						
Koeficijent	571,30	621,30	671,30	721,30	771,30	821,30	871,30
$\tau_{51}$	0,622218	0,6011962	0,5766078	0,5504874	0,523624	$\frac{-0,07720434^{**}}{(R^2=0,3636)}$	$\frac{-0,1049367^{**}}{(R^2=0,7627)}$
$\tau_{15}$	-0,8548252	-0,7846426	-0,7244967	-0,6717563	-0,6243628	<u>0,0781097</u>	<u>0,1066169</u>
Oblik funkcije $\tau = f(T)$	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>g</i>	
(2)	7,732425	-440,3697	-693,1981	-0,9983052			
(2)	-1,316966	-387,5216	-231,1097	0,1797889			



Tablica 5.13 Dobiveni temperaturno ovisni parametri  $\tau_{ji}$  i  $\tau_{ij}$  modela NRTL za sustav TMI(1) – DMU(6) zajedno s pripadajućim koeficijentima ovisnosti o temperaturi

	T [K]						
Koeficijent	571,30	621,30	671,30	721,30	771,30	821,30	871,30
$\tau_{61}$	-0,08696164	-0,1093281	-0,130725	-0,1514639	-0,1716155	-0,1911807	-0,210312
$\tau_{16}$	0,3584504	0,3740446	0,3856602	0,3947221	0,4020258	0,4080595	0,4132815
Oblik funkcije $\tau = f(T)$	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>g</i>	
(3)	-0,4263933	42,53744	0,1789129	0,1153471	-0,007750613	0,6457382	
(3)	18,45282	-108,2414	-0,5478429	1,939047	-20,10477	0,06416779	

Tablica 5.14 Dobiveni temperaturno ovisni parametri  $\tau_{ji}$  i  $\tau_{ij}$  modela NRTL za sustav Gly(2) – PG(3) zajedno s pripadajućim koeficijentima ovisnosti o temperaturi

	T [K]						
Koeficijent	571,30	621,30	671,30	721,30	771,30	821,30	871,30
$\tau_{32}$	-0,1007758	-0,09002349	-0,08202778	-0,07616882	-0,07322832	-0,07030755	-0,0674252
$\tau_{23}$	0,1101437	0,09896843	0,09051053	0,08416303	0,08066198	0,07723249	0,07387985
Oblik funkcije $\tau = f(T)$	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>g</i>	
(3)	18,70808	-125,444	-0,4100764	1,522553	-19,69977	0,05681099	
(3)	-21,07363	183,565	3,026774	0,1771588	19,73328	0,00003525323	

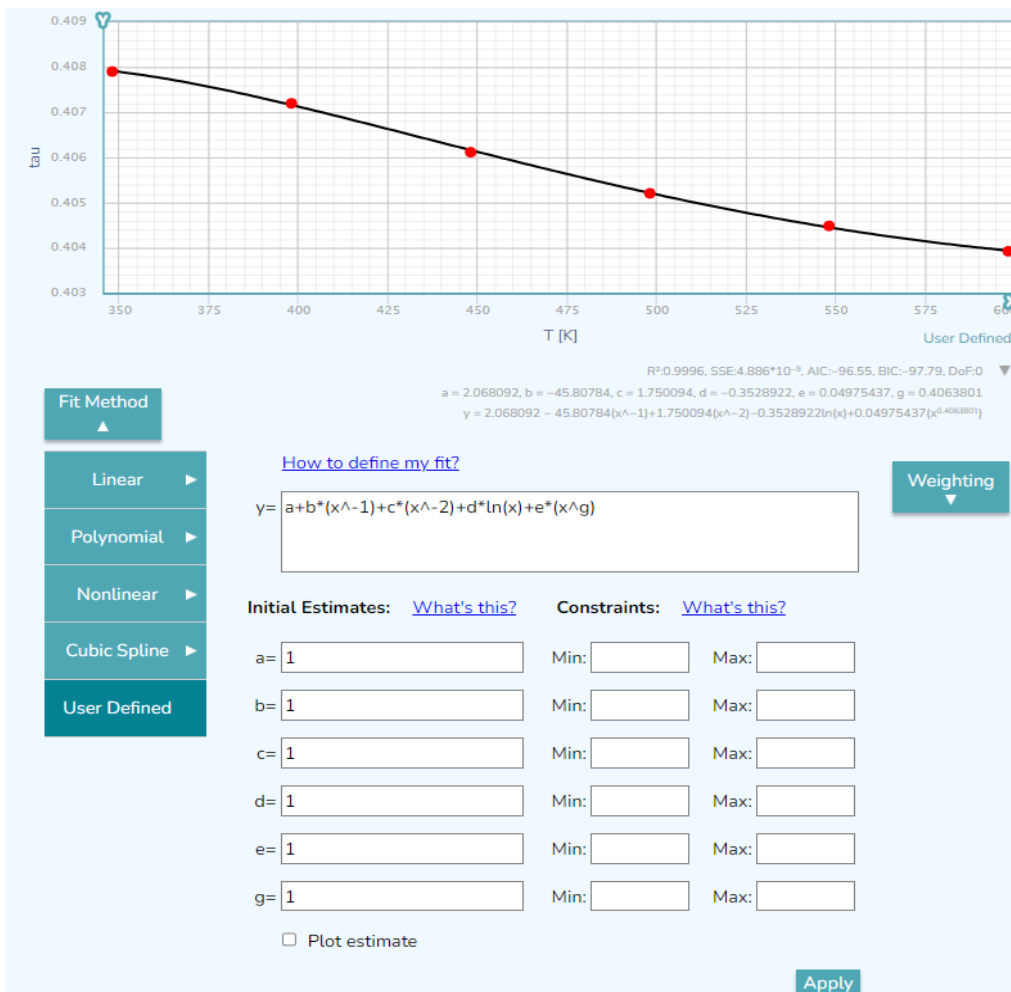
Tablica 5.15 Dobiveni temperaturno ovisni parametri  $\tau_{ji}$  i  $\tau_{ij}$  modela NRTL za sustav Gly(2) – EG(4) zajedno s pripadajućim koeficijentima ovisnosti o temperaturi

	T [K]						
Koeficijent	298,15	348,15	398,15	448,15	498,15	548,15	598,15
$\tau_{42}$	-0,2758749	-0,2577363	-0,2485639	-0,2459642	-0,2478221	-0,2508946	-0,2560981
$\tau_{24}$	0,2517426	0,2363208	0,2273197	0,2232212	0,2226881	0,2231212	0,2253721
Oblik funkcije $\tau = f(T)$	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>g</i>	
(3)	16,79528	-131,5246	-1,306245	-0,287379	-14,98122	0,0001344926	
(3)	-11,62286	76,17426	2,207086	-0,6492196	11,4549	0,05100746	

Tablica 5.16 Dobiveni temperaturno ovisni parametri  $\tau_{ji}$  i  $\tau_{ij}$  modela NRTL za sustav Gly(2) – Sor(5) zajedno s pripadajućim koeficijentima ovisnosti o temperaturi

	T [K]						
Koeficijent	298,15	348,15	398,15	448,15	498,15	548,15	598,15
$\tau_{52}$	0,4060778**	0,4079014	0,4071969	0,4061166	0,405207	0,4044865	0,4039253
$\tau_{25}$	0,6189905**	-0,6019417	-0,5901969	-0,5846311	-0,5834978	-0,5851553	-0,5886171
Oblik funkcije $\tau = f(T)$	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>e</i>	<i>g</i>
(3)	2,068092	-45,80784	1,750094	-0,3528922	0,04975437		0,4063801
(3)	15,82404	-106,6139	-0,338838	1,002966	-15,99018		0,05443732

Na Slici 5.5 demonstriran je na primjeru binarnog podsustava Gly (2) – Sor (5) postupak nelinearne regresije ovisnosti  $\tau$ -parametra o temperaturi.



Slika 5.5 Ovisnost binarnog parametra  $\tau_{ji}$  o temperaturi u binarnom podsustavu Gly (2) – Sor (5) u rasponu temperatura od 348,15 do 598,15 K. Regresija svih šest parametara izvršena je uz početnu vrijednost 1 i bez ikakvih ograničenja. Radi lošeg slaganja s ostali m podacima iz skupa točaka nad kojima je izvršena regresija izbačena je vrijednost  $\tau_{ji}$  pri 298,15K.

Tablica 5.17 Dobiveni temperaturno ovisni parametri  $\tau_{ji}$  i  $\tau_{ij}$  modela NRTL za sustav Gly(2) – DMU(6) zajedno s pripadajućim koeficijentima ovisnosti o temperaturi

	T [K]						
Koeficijent	298,15	348,15	398,15	448,15	498,15	548,15	598,15
$\tau_{62}$	0,1086975**	0,1120542	0,1098907	0,1064772	0,1030617	0,09996102	0,09745768
$\tau_{26}$	$\bar{0,5354135}^{**}$	-0,4234287	-0,3394438	-0,2858165	-0,2531532	-0,2323403	-0,2181592
Oblik funkcije $\tau = f(T)$	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>g</i>	
(3)	1,678591	-14,86326	0,9170299	-0,06082091	-1,16764	0,000005401767	
(3)	61,14773	-510,0448	-5,439354	-0,752277	-55,68629	0,00005055915	

Tablica 5.18 Dobiveni temperaturno ovisni parametri  $\tau_{ji}$  i  $\tau_{ij}$  modela NRTL za sustav PG(3) – EG(4) zajedno s pripadajućim koeficijentima ovisnosti o temperaturi

	T [K]						
Koeficijent	571,30	621,30	671,30	721,30	771,30	821,30	871,30
$\tau_{43}$	-0,3468456	-0,3367565	-0,3261644	-0,3150845	-0,3035917	-0,2917656	-0,2796132
$\tau_{34}$	0,3658581	0,3546794	0,3429472	0,3307187	0,3180821	0,3051199	0,2918479
Oblik funkcije $\tau = f(T)$	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>g</i>	
(3)	1,251472	-36,74106	1,292291	-0,3295493	0,007644291	0,6758594	
(3)	-1,054197	24,94718	0,2472744	0,3110557	-0,009396348	0,6543176	

Tablica 5.19 Dobiveni temperaturno ovisni parametri  $\tau_{ji}$  i  $\tau_{ij}$  modela NRTL za sustav PG(3) – Sor(5) zajedno s pripadajućim koeficijentima ovisnosti o temperaturi

	T [K]						
Koeficijent	571,30	621,30	671,30	721,30	771,30	821,30	871,30
$\tau_{53}$	0,443278	0,4432838	0,4429712	0,4424072	0,4416464	0,4406762	0,4395206
$\tau_{35}$	-0,6752471	-0,6844744	-0,6933891	-0,7021201	-0,7107591	-0,7192879	-0,7277315
Oblik funkcije $\tau = f(T)$	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>g</i>	
(3)	17,27863	49,44637	3,612093	-1,055452	-20,79736	-0,1118925	
(3)	-1,35591	42,25886	0,03179943	0,1265634	-0,001134663	0,8121532	

Tablica 5.20 Dobiveni temperaturno ovisni parametri  $\tau_{ji}$  i  $\tau_{ij}$  modela NRTL za sustav PG(3) – DMU(6) zajedno s pripadajućim koeficijentima ovisnosti o temperaturi

	T [K]						
Koeficijent	571,30	621,30	671,30	721,30	771,30	821,30	871,30
$\tau_{63}$	0,2316075	0,2098259	0,187697	0,164899	0,1416075	0,1145266	0,08111733
$\tau_{36}$	-0,2900764	-0,254505	-0,222093	-0,1913022	-0,1616757	-0,1292746	-0,09137083
Oblik funkcije $\tau = f(T)$	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>g</i>	
(3)	-0,4306056	1,054995	0,9434297	0,13857	-0,00001125879	1,556919	
(3)	-1,547725	0,9838902	1,060369	0,181602	0,000001215597	1,790522	

Tablica 5.21 Dobiveni temperaturno ovisni parametri  $\tau_{ji}$  i  $\tau_{ij}$  modela NRTL za sustav EG(4) – Sor(5) zajedno s pripadajućim koeficijentima ovisnosti o temperaturi

	T [K]						
Koeficijent	571,30	621,30	671,30	721,30	771,30	821,30	871,30
$\tau_{54}$	0,5459274	0,5446278	0,5427979	0,5405189	0,5378359	0,5347736	0,531358
$\tau_{45}$	-0,9147157	-0,932024	-0,9495255	-0,9671595	-0,9848504	-1,002518	-1,020105
Oblik funkcije $\tau = f(T)$	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>g</i>	
(3)	0,3576681	-5,688251	2,916755	0,03797712	-	0,00000657343 7	1,383601
(3)	-2,224025	6,168544	0,1702229	0,7847517	-0,6923867	0,2632906	

Tablica 5.22 Dobiveni temperaturno ovisni parametri  $\tau_{ji}$  i  $\tau_{ij}$  modela NRTL za sustav EG(4) – DMU(6) zajedno s pripadajućim koeficijentima ovisnosti o temperaturi

	T [K]						
Koeficijent	571,30	621,30	671,30	721,30	771,30	821,30	871,30
$\tau_{64}$	0,3014651	0,3025645	0,302602	0,3021616	0,3014923	0,3007077	0,2998429
$\tau_{46}$	-	-0,4247066	-0,4255534	-0,4266945	-0,4280074	-0,4294216	-0,430873
	0,4243384**						
Oblik funkcije $\tau = f(T)$	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>g</i>	
(3)	6,185501	-53,73917	0,3581194	-0,0811623	-5,274561	0,000001931512	
(3)	4,084643	-40,99752	0,6458529	-0,0741556	-3,96619	0,0000104908	

Tablica 5.23 Dobiveni temperaturno ovisni parametri  $\tau_{ji}$  i  $\tau_{ij}$  modela NRTL za sustav Sor(5) – DMU(6) zajedno s pripadajućim koeficijentima ovisnosti o temperaturi

Koeficijent	T [K]						
	571,30	621,30	671,30	721,30	771,30	821,30	871,30
$\tau_{65}$	-0,7137844	-0,7094574	-0,7066025	-0,7046691	-0,703395	-0,7026401	-0,7023307
$\tau_{56}$	0,2930352	0,3083625	0,3190011	0,3266002	0,3321211	0,3361532	0,3390857
Oblik funkcije $\tau = f(T)$	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>e</i>	<i>g</i>
(3)	2,21777	-6,460749	0,9878384	1,130419	-5,094494		0,1077478
(3)	15,13201	-50,83422	0,3469115	3,402622	-20,41392		0,09088875

Prema modelu NRTL, pojedinačne koeficijente aktiviteta komponenti u smjesi moguće je izračunati iz binarnih interakcijskih parametara i to prema sljedećim izrazima:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^n x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_{k=1}^n x_k G_{ki}} + \sum_{j=1}^n \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^n x_k G_{kj}} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_{m=1}^n x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_{k=1}^n x_k G_{kj}} \right)$$

gdje je:

$$G_{ij} = \exp(-\alpha \tau_{ij})$$

$$\alpha = 0,3$$

$$\tau_{ij} = \frac{g_{ij} - g_{ii}}{2},$$

gdje je  $g_{ii}$  Gibbsova interakcijska energija istovrsnih čestica, a  $g_{ij}$  interakcijska energija dviju različitih čestica.  $\tau_{ij}$  je temperaturno ovisni koeficijent te se gotovo uvijek prikazuje kao jednadžba za neki temperaturni raspon, a  $\alpha$  se smatra uglavnom temperaturno neovisnim ili u manjoj mjeri ovisnim. Određeni su koeficijenti aktiviteta pri temperaturama 571,15 K i 598,15 K te je ocijenjeno kako parametri ovisnosti interakcijskih parametara o temperaturi nisu valjani za ekstrapolaciju.

U tablici 5.23 dani su koeficijenti aktiviteta svih komponenti u reakcijskoj (R) i akumulacijskoj (A) smjesi pri temperaturama od 571,15 K i 598,15 K.

Tablica 5.24 Modelirani koeficijenti aktiviteta za sve komponente u kapljevitj fazi sastava reakcijske (R) smjese i akumulacijske (A) smjese pri sastavima na kraju dvadesete uzastopne reakcije

Svojstvo	Komponenta						
	DMI	TMI	EG	PG	DMU	Gly	Sor
$\gamma^L_A$ (571,15 K)	1,04756	0,81799	3,06511	1,17778	1,39143	0,07898	0,27250
$\gamma^L_R$ (571,15 K)	1,08816	0,84872	3,10228	1,18902	1,40032	0,07866	0,27996
$\gamma^L_A$ (598,15 K)	1,04438	0,81979	2,98737	1,23872	1,31005	0,07287	0,28886
$\gamma^L_R$ (598,15 K)	1,08214	0,84783	3,01969	1,24685	1,32171	1,07529	0,29583

## 5.6 Procjena potrebne mase dušika i vodika

S obzirom na to da se proračun volumetrijskih svojstava vodika, odnosno dušika provodi isključivo kako bi se utvrdila njihova potrošnja, volumen reakcijskog sustava fiksirat će se na 53,5 mL. Ta je vrijednost dobivena kao razlika volumena autoklava te zbroja volumena reaktanata u kondenziranoj fazi, za koju se pretpostavlja da je nestlačiva i ne isparava te će razmatranja biti objašnjena dalje u tekstu.

Volumen autoklava iznosi 75 mL. DMI-ja kao otapala dodano je 20 mL. Gustoća celuloze je oko  $1,5 \text{ g cm}^{-3}$  [126] što znači da zauzima približno 1,33 mL. 0,2 g DMU-a je gustoće  $1,142 \text{ g cm}^{-3}$  [94] što daje 0,18 mL. Masa katalizatora iznosi 0,2 g, a gustoća Ru/C katalizatora s 5 % Ru je samo nešto veća od gustoće aktivnog ugljena koja iznosi oko  $2,0 - 2,1 \text{ g cm}^{-3}$  [127]. Adsorpcijom se sigurno povećava gustoća aktivnog ugljena skupa s adsorbiranom komponentom pa je teško procijeniti kolika bi točno bila gustoća tog sustava. Ako je gustoća oko  $2,5 \text{ g cm}^{-3}$  tada zauzima volumen od oko 0,1 mL. Nadalje, otapanjem komponenti i nastajanjem novih komponenti u reakcijskoj smjesi uslijed neidealnosti može doći do povećanja ili smanjenja volumena (ekscen volumen različit od nule i nepoznatog predznaka i iznosa) pa nema smisla previše pažljivo zbrajati ove brojeve.

S obzirom na to da u opisanoj reakciji dolazi do stvaranja nekvantificiranih plinovitih produkata i do djelomičnog isparavanja kapljevite reakcijske smjese, može se pretpostaviti da je reakcijski tlak viši od samoga tlaka dušika, odnosno vodika ili, ako se tlak regulira automatski, parcijalni tlak vodika odnosno dušika manji je od navedenoga (35 bar  $\text{N}_2$ , odnosno 30 bar  $\text{H}_2$ ). S obzirom na to da je riječ o nekvantificiranim i nepoznatim produktima njihov će se tlak zanemariti. Moguće je da pri reakcijskim uvjetima isparavaju tek u neznačajnoj mjeri. Isparavanje otapala DMI-ja, koja je glavna komponenta u kapljevitosti također se zanemaruje, zato što je tlak para DMI pri  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  i atmosferskom tlaku otprilike 600 mmHg [95] (vidjeti Sliku 4.1). Pri visokom tlaku hlapljenje DMI-ja zanemarit će se. Ostale se komponente u reakcijskom sustavu nalaze u tako maloj količini te su također pretpostavljeno visokog vrelišta da će se njihovo hlapljenje također zanemariti.

U nastavku je opisan izračun Peng-Robinsonovom jednadžbom stanja.

Uvrštavanjem u izraze za vodik dobivaju se tri vrijednosti koeficijenta kompresibilnosti, od kojih je ona najvećeg iznosa koeficijent kompresibilnosti ( $Z$ ) plinovite faze. Budući da je poznato da se vodik u tim uvjetima nalazi u nadkritičnom području, nema potrebe provoditi test stabilnosti faza. Za dušik, koji se također nalazi u nadkritičnim uvjetima, dobiva se samo jedna vrijednost  $Z$ .

Parametar  $\alpha$  za vodik izračunat je izrazom Graboskija i Dauberta [128], izvorno razvijenim za kubnu jednadžbu stanja Soave-Redlich-Kwong [129] koji glasi:

$$\alpha = 1,202 \exp(-0,30288 T_r)$$

Molarni volumeni dušika odnosno vodika iznose:

$$v(\text{H}_2, 473\text{K}, 30 \text{ bar}) = 1,3277 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$v(\text{N}_2, 473\text{K}, 35 \text{ bar}) = 1,1468 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Tako izračunati molarni volumeni mogu se upotrijebiti za izračun potrebne količine oba plina samo pod pretpostavkom da se plinovi uopće ne otapaju u kapljevinama niti reagiraju s komponentama reakcijske smjese. Za vodik je ovo sigurno netočno, s obzirom na to da reagira sa gliceraldehidom i hidroksiacetonom te TMHI-jem i DMHI-ijem, te je moguće da sudjeluje i u drugim reakcijama u kojima nastaju već spomenuti nekvantificirani produkti te je upitno u kojoj je mjeri topljiv u reakcijskoj smjesi, a za dušik koji je inertan jedino je pitanje u kojoj je mjeri topljiv u reakcijskoj smjesi.

Molarna količina vodika koji sudjeluje u reakciji izračunat će se iz bilance tvari.

1 mol vodika reagira s 1 molom DMHI-ja, odnosno 1 molom TMHI-ja dajući 1 mol DMI-ja, odnosno TMI-ja.

1 mol vodika reagira s 1 molom glikoaldehyda dajući 1 mol etilen-glikola

1 mol vodika reagira s 1 molom hidroksiacetona dajući 1 mol propilen-glikola

1 mol vodika reagira s 1 molom gliceraldehyda dajući 1 mol glicerola.

1 mol vodika reagira s 1 molom glukoze dajući 1 mol sorbitola. Reakcijom nastaje ukupno 2,91 mmol produkata, odnosno troši se 2,91 mmol  $\text{H}_2$ , što obzirom na potrebnu količinu  $\text{H}_2$  izračunatu PR jednadžbom iznosi  $2,91 \text{ mmol} / 40,30 \text{ mmol} = 7,2 \%$ .

Prije izračuna topljivosti vodika i dušika u otapalima, procjenjuje se kojeg bi reda veličine topljivost mogla biti. Iz podataka o topljivosti vodika u nekim od čestih otapala donekle nalik DMI-ju, to jest u *N*-metilpirolidonu (NMP) i *N,N*-dimetilformamidu (DMF) [130] može se zaključiti, nakon vrlo brze procjene za koju se neće priložiti izračun, da se pri reakcijskim uvjetima tlaka od 30 bar i temperature 473 K može očekivati molarni udio  $\text{H}_2$  u DMI-ju od maksimalno 2-3 %, što je oko 10-15 % ukupne količine  $\text{H}_2$ . Zbroj otopljenoga i reagiranoga vodika daje moguću veću potrebnu količinu  $\text{H}_2$  od prvotno izračunate za čak oko 20 %.

Topljivost dušika, prema procjeni iz topljivosti u NMP i 1,5-dimetil-2-pirolidonu za koje se također neće priložiti izračun, iznosi maksimalno 2-3 %  $\text{N}_2$  (vjerojatno manje od 1 %)  $\text{N}_2$  u DMI-ju [131]. 2-3 % množine  $\text{N}_2$  u DMI-ju iznosi  $2-3 \% \times 185 \text{ mmol} = 3,7-5,6 \text{ mmol}$  što je  $3,7-5,6 \text{ mmol} / 46,7 \text{ mmol} = 8-12\%$  prvotno procijenjene količine  $\text{N}_2$ .



Iako su ti brojevi razmjerno veliki i mogu imati vrlo značajan utjecaj na reakcijski sustav, u izvornom radu [5] ne navodi se kako se održava tlak od 30 bar H<sub>2</sub>, odnosno 35 bar N<sub>2</sub>, što vodi do zaključka da se nastali pad tlaka ispravlja automatskom regulacijom tlaka autoklava ili se tolerira. Također, prilikom promjene reaktorskog plina, temperatura i tlak spuštaju se na sobnu, odnosno atmosfersku i izlazi sav N<sub>2</sub> (koji bi se eventualno moglo sačuvati), odnosno nakon drugog koraka izlazi sav H<sub>2</sub> i ne zadržava se u smjesi za separaciju. Stoga se neće pristupiti daljnjem izračunu već će se samo biti ustanoviti da mogući dodatni troškovi vodika i dušika iznose maksimalno 25 % više vodika i do 12 % dušika ovisno o željenim reakcijskim uvjetima.

## 5.7 Izračun reakcijske entalpije

Reakcijska entalpija izračunata je Hessovim zakonom [108] koji glasi da je reakcijska promjena entalpije jednaka razlici sume formacijskih entalpija produkata i sume formacijskih entalpija reaktanata. Drugim riječima, s obzirom na to da je entalpija veličina stanja, njen iznos ne ovisi o "putu" kojim se iz jednog stanja došlo u drugo. Važan je samo iznos na početku i na kraju procesa.

Formacijska entalpija reaktanata računat će se pri sobnoj temperaturi (25°C) u onom agregatnom stanju u kojem se u normalnim uvjetima nalaze inače.

Formacijska entalpija produkata računat će se pri reakcijskoj temperaturi (200°C) u onom agregatnom stanju u kojem se pri tim uvjetima nalazi.

U Tablici 5.24 dane su entalpije reakcijskih komponenti u standardnom stanju, njihovi toplinski kapaciteti u stanju u kojem se očekivano nalaze, entalpije faznih prijelaza ukoliko je očekivano da do njih dolazi te sadržaj komponenti u ulaznoj i izlaznoj struji. Zbog povoljnog, polinomnog načina izražavanja ovisnosti  $C_p^{\circ L}$  o temperaturi te procijenjene razmjerno dobre pouzdanosti, za vrijednosti toplinskog kapaciteta DMU, DMI, Gly i Sor uzeta je Kolskin model, opisan u 2.4.7 i 4.2.8.

Prilikom izračuna entalpije zanemarena je entalpija otapanja celuloze u reakcijskoj smjesi, zato što iznos nije velik s obzirom na količinu otopljene celuloze. Zanemareno je i isparavanje komponenti zato hlape vrlo malo zastupljeno zbog visokog reakcijskog tlaka. Promjena reakcijske entalpije zagrijavanjem katalizatora također je zanemarena. Toplinski kapaciteti asimetričnih otopina DMU i Sor računati su kao da ne postoje već je riječ o dvije čiste tvari. Za DMU, za koje ne postoje podaci o toplinskom kapacitetu u čvrstoj fazi, i čije je talište oko 75 K više od reakcijske temperature promjena entalpije promjenom temperature aproksimirana je toplinskim kapacitetom kapljevine u cijelom temperaturnom području. Toplinski kapacitet sorbitola kao krutine aproksimiran je kao temperaturno neovisan i iznosa određenog Domalski–Hearing modifikacijom Bensonove metode za kondenzirane faze pri 298,15K. S obzirom na to da je riječ o tvarima u kondenziranoj fazi za koju je pretpostavljeno da je gotovo nestlačiva, zanemarena je promjena entalpije s tlakom. Aproksimirano je idealno otapanje DMU i Sor u DMI, za koje entalpija miješanja iznosi  $\Delta H^M = 0$ .

U reaktoru se događaju i određene promjene entalpije uslijed ekspanzije vodika iz komprimiranog spremnika u reaktor te prvo fazne promjene iz kapljevine u plin ako se dodaje tekući dušik i zatim ekspanzije.

Tablica 5.25 Svojstva nužna za procjenu reakcijske entalpije u dvadesetj uzastopnoj reakciji

komponenta (agregatno stanje)	entalpija nastajanja, $\Delta_f H^m [kJ mol^{-1}]$ (298,15 K, 1 bar)	Izraz za izračun toplinskog kapaciteta	Parametri izraza za izračun toplinskog kapaciteta (a, b, c, d)	Početna i konačna temperatura [K]	količina ili masa u izlaznoj struji [mg] ili [mmol]	Množina ili masa u ulaznoj struji [mg] ili [mmol]
celuloza (s)	953,2	$C_p^S [J g^{-1} K^{-1}] = a + b \cdot (T[K] - 350)$	$a=1,364; b=5,06 \times 10^{-3}$	298,15; 473,15	1740 mg (10,73 mmol)	2000 mg (12,34 mmol)
DMU (s→l)	90,0 (s) $\Delta_f H^m = 13,0$ $T_m^o = 379,8 K$	$C_p^L(T) [J mol^{-1} K^{-1}] = C_{p,0}^L(T) + a + b \cdot \left(\frac{T[K]}{100}\right) + c \cdot \left(\frac{T[K]}{100}\right)^2$ $C_{p,0}^L(T) = 89,53 - 40,13 \cdot \left(\frac{T[K]}{100}\right) + 5,19 \cdot \left(\frac{T[K]}{100}\right)^2$	$a=169,82$ $b=-24,10$ $c=6,22$	298,15; 473,15	0,91 mmol	2,27 mmol
DMI (l)	-232,1 (l)	$C_p^L(T) [J mol^{-1} K^{-1}] = C_{p,0}^L(T) + a + b \cdot \left(\frac{T[K]}{100}\right) + c \cdot \left(\frac{T[K]}{100}\right)^2$ $C_{p,0}^L(T) = 89,53 - 40,13 \cdot \left(\frac{T[K]}{100}\right) + 5,19 \cdot \left(\frac{T[K]}{100}\right)^2$	$a= 107,58$ $b= 76,94$ $c= -9,20$	298,15; 473,15	148,80 mmol	148,28 mmol
TMI (l)	-270,13 (l)	$C_p^L(T) [J mol^{-1} K^{-1}] = C_{p,0}^L(T) + a + b \cdot \left(\frac{T[K]}{100}\right) + c \cdot \left(\frac{T[K]}{100}\right)^2$ $C_{p,0}^L(T) = 89,53 - 40,13 \cdot \left(\frac{T[K]}{100}\right) + 5,19 \cdot \left(\frac{T[K]}{100}\right)^2$	$a=126,43$ $b=79,51$ $c= -9,06$	nastaje u reakcijskoj smjesi	10,99 mmol	10,36 mmol
EG (l)	-454,6 (l)	$C_p^L(T) [J mol^{-1} K^{-1}] = C_{p,0}^L(T) + a + b \cdot \left(\frac{T[K]}{100}\right) + c \cdot \left(\frac{T[K]}{100}\right)^2$ $C_{p,0}^L(T) = 89,53 - 40,13 \cdot \left(\frac{T[K]}{100}\right) + 5,19 \cdot \left(\frac{T[K]}{100}\right)^2$	$a=-65,73$ $b=90,94$ $c=-7,44$	nastaje u reakcijskoj smjesi	11,25 mmol	10,60 mmol
PG (l)	-485,8 (l)	$C_p^L(T) [J mol^{-1} K^{-1}] = C_{p,0}^L(T) + a + b \cdot \left(\frac{T[K]}{100}\right) + c \cdot \left(\frac{T[K]}{100}\right)^2$ $C_{p,0}^L(T) = 89,53 - 40,13 \cdot \left(\frac{T[K]}{100}\right) + 5,19 \cdot \left(\frac{T[K]}{100}\right)^2$	$a=-72,13$ $b=106,35$ $c=-8,51$	nastaje u reakcijskoj smjesi	6,47 mmol	6,10 mmol
Gly (l)	-669,6 (l)	$C_p^L(T) [J mol^{-1} K^{-1}] = C_{p,0}^L(T) + a + b \cdot \left(\frac{T[K]}{100}\right) + c \cdot \left(\frac{T[K]}{100}\right)^2$ $C_{p,0}^L(T) = 89,53 - 40,13 \cdot \left(\frac{T[K]}{100}\right) + 5,19 \cdot \left(\frac{T[K]}{100}\right)^2$	$a=-106,04$ $b=143,53$ $c=-12,99$	nastaje u reakcijskoj smjesi	5,60 mmol	5,27 mmol
Sor	-1353,7 (s) $\Delta_f H^m = 30,2$ $T_m^o = 379,8 K$	$C_p^S(298,15 K) [kJ mol^{-1}] = 241,43$ $C_p^L(T) [J mol^{-1} K^{-1}] = C_{p,0}^L(T) + a + b \cdot \left(\frac{T[K]}{100}\right) + c \cdot \left(\frac{T[K]}{100}\right)^2$ $C_{p,0}^L(T) = 89,53 - 40,13 \cdot \left(\frac{T[K]}{100}\right) + 5,19 \cdot \left(\frac{T[K]}{100}\right)^2$	$a=-226,95$ $b=301,30$ $c=-29,64$	nastaje u reakcijskoj smjesi	7,33 mmol	6,91 mmol

Međutim, kako tlak i temperatura spremnika variraju i ovise o izvoru, te se ne uvode uvijek direktno iz spremnika u reaktor već posredstvom izmjenjivača topline i ekspandera, uz sistem regulacije tlaka koji su redom dio reakcijske opreme, o kojoj je u dijelu 3.2 rečeno da nije tema rada, pretpostavit će se da se vodik i dušik uvode u reakcijsku smjesu pri reakcijskoj temperaturi i željenom tlaku, a promjena reakcijske entalpije bit će samo uslijed reakcije vodika sa već spomenutim međuproduktima.

Reakcijska entalpija izražena je u ovisnosti o broju reakcijskih stupnjeva, prema pretpostavkama iz odjeljka 5.1 te bilanci mase iz odjeljka 5.2.

Pretpostavka je da su sve komponente prije reakcije u standardnom stanju, na 298,15K i pri tlaku 1 bar i da su u ovom stanju zbog odvajanja dijela produkta u akumulacijsku smjesu, što zahtijeva filtraciju. Tlak ne utječe značajno na kapljevine stoga promjena reakcijske entalpije porastom tlaka s 1 bar na 30-35 bar te promjena toplinskog kapaciteta promjenom tlaka nisu razmatrane.

Nadalje, promjena entalpije svake od komponenti računa se u Kolskinjoj metodi sljedećim integralom:

$$\Delta_r H = \int_{T'_1}^{T'_2} (89,53 - 40,13 T' + 5,19 \cdot T'^2 + a + bT' + cT'^2) dT', \text{ gdje je}$$

$$T' = T[\text{K}]/100$$

Analitičkom integracijom dobiva se:

$$\begin{aligned} \Delta_r H &= \left( 89,53T' - \frac{40,13 T'^2}{2} + \frac{5,19 \cdot T'^3}{3} + aT' + \frac{b T'^2}{2} + \frac{c \cdot T'^3}{3} \right) \Big|_{T'_1}^{T'_2} \\ \Delta_r H &= \left[ (89,53 + a)T' - \frac{T'^2}{2} (40,13 - b) + \frac{T'^3}{3} (5,19 + c) \right] \Big|_{T'_1}^{T'_2} \\ \Delta_r H &= (89,53 + a)(T'_2 - T'_1) - \frac{T'^2_2 - T'^2_1}{2} (40,13 - b) + \frac{T'^3_2 - T'^3_1}{3} (5,19 + c) \end{aligned}$$

Uz podatak da reducirane temperature iznose  $T'_1 = 2,7315$  i  $T'_2 = 4,7315$  dobiva se sljedeći izraz:

$$\begin{aligned} \Delta_r H &= (89,53 + a)(4,7315 - 2,7315) - \frac{4,7315^2 - 2,7315^2}{2} (40,13 - b) + \frac{4,7315^3 - 2,7315^3}{3} (5,19 + c) \\ \Delta_r H &= (89,53 + a)(2,00) - 7,463 \cdot (40,13 - b) + 28,5149 \cdot (5,19 + c) \end{aligned}$$

Prvo će se izračunati entalpija na početku reakcije:

Zbroj entalpija nastajanja svih komponenti na početku reakcije iznosi  $(12,134 + 0,204 - 34,416 - 2,799 - 4,819 - 2,963 - 3,529 - 9,354)$  kJ to jest  $-45,542$  kJ

Zbroj entalpija nastajanja svih komponenti poslije reakcije, pri 298,15K iznosi  $-49,125$  kJ.

Promjena entalpije uslijed zagrijavanja reakcijskih komponenti iznosi za celulozu:

$$\Delta H = \int_{T_1=298,15 \text{ K}}^{T_2=498,15 \text{ K}} (1,364 + 5,06 \cdot 10^{-3} (T - 350 \text{ K})) dT = 0,3215 \text{ kJ}$$

Za Sor iznosi

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{Sor}}[\text{kJ}] &= 10^{-3} \left( C_p^{\circ S} [\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}] \int_{T_1=298,15 \text{ K}}^{T_2=370,00 \text{ K}} dT [\text{K}] + 10^3 \cdot \Delta H_{\text{Sor}}^m \right. \\ &\quad \left. + \int_{T'_1=3,70}^{T'_2=4,73} (89,53 - 40,13 T' + 5,19 \cdot T'^2 + a + bT' + cT'^2) dT' \right) \cdot 7,33 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\Delta H_{\text{Sor}}[\text{kJ}] = 0,353$$

$$\Delta H_{\text{DMU}}[\text{kJ}] = 0,91 \cdot 10^{-6} \text{ mol} [(89,53 + a_{\text{DMU}})(2,00) - 7,463 \cdot (40,13 - b_{\text{DMU}}) + 28,5149 \cdot (5,19 + c_{\text{DMU}}) + \Delta H_{\text{Sor}}^m \cdot 10^3]$$

$$\Delta H_{\text{DMU}}[\text{kJ}] = 0,012$$

Za ostale komponente prema postupku kako je opisan gore iznosi:

$$\Delta H_{\text{DMI}}[\text{kJ}] = 148,80 \cdot 10^{-6}(89,53 + a_{\text{DMI}})(2,00) - 7,463 \cdot (40,13 - b_{\text{DMI}}) + 28,5149 \cdot (5,19 + c_{\text{DMI}}) = 0,082$$

$$\Delta H_{\text{TMI}}[\text{kJ}] = 10,99 \cdot 10^{-6}(89,53 + a_{\text{TMI}})(2,00) - 7,463 \cdot (40,13 - b_{\text{TMI}}) + 28,5149 \cdot (5,19 + c_{\text{TMI}}) = 0,007$$

$$\Delta H_{\text{EG}}[\text{kJ}] = 11,25 \cdot 10^{-6}(89,53 + a_{\text{EG}})(2,00) - 7,463 \cdot (40,13 - b_{\text{EG}}) + 28,5149 \cdot (5,19 + c_{\text{EG}}) = 0,004$$

$$\Delta H_{\text{PG}}[\text{kJ}] = 6,47 \cdot 10^{-6}(89,53 + a_{\text{PG}})(2,00) - 7,463 \cdot (40,13 - b_{\text{PG}}) + 28,5149 \cdot (5,19 + c_{\text{PG}}) = 0,003$$

$$\Delta H_{\text{Gly}}[\text{kJ}] = 5,60 \cdot 10^{-6}(89,53 + a_{\text{Gly}})(2,00) - 7,463 \cdot (40,13 - b_{\text{Gly}}) + 28,5149 \cdot (5,19 + c_{\text{Gly}}) = 0,003$$

Ukupna promjena entalpije zagrijavanjem komponenti iznosi 0,785 kJ

Sveukupno, promjena reakcijske entalpije uzevši u obzir zagrijavanje komponenti te razliku u entalpijama nastanka reaktanata i produkata iznosi  $-2,798$  kJ, odnosno  $-2057$  kJ / mol izreagiranog DMU, što je iznimno egzotermno. Ako je reakcija stvarno toliko egzotermna postavlja se sljedeći problem unaprjeđenja reakcije: zagrijavanjem smjese poboljšava se depolimerizacija celuloze (koja je endoterman proces), no zbog iznimne egzoternosti reakcije vjerojatno neće dovesti do većeg iskorištenja. Štoviše, teško je reći hoće li brža kinetika, koja bi sigurno bila postignuta višom temperaturom biti dovoljna kompenzacija smanjenju ravnotežne konstante reakcije te povećanim energetske troškovima, no izgledno je kako neće. Zbog nepouzdanosti ovakvog izračuna, bilo bi više nego korisno napraviti preliminarni kalorimetrijski eksperiment.

## 5.8 Razmatranja vezana za destilaciju

Predlaže se djelomično razdvajanje komponenti literaturnog reakcijskog sustava pri atmosferskom tlaku  $p = 1$  bar. Zbog inicijalne greške pri planiranju modeliranja kapljevite faze te zbog ocjene modeliranih parametara nepouzdanima za ekstrapolaciju moguće je bilo izabrati samo temperaturno područje 571,15 K do 598,15 K koje zahtijeva primjenu tlaka višeg od atmosferskog. Kontinuirano razdvajanje komponenti jest cilj, ali je zbog nedovoljnog poznavanja kinetike reakcije, te dok se ne omogući provođenje reakcije u stacionarnim uvjetima, nemoguće provoditi kontinuirano razdvajanje komponenti po izlasku iz reaktora. Destilaciju je moguće provesti nakon nakupljanja određene količine produkta (prema bilanci tvari, oko 1,5 % mase u svakom koraku je produkt, a oko 98,5 % ostaje u reaktoru prije nadopunjavanja reaktantima). Dobiveni broj teorijskih ravnotežnih tavana  $N_t$  može se izračunati primjerice metodom Fenske-Underwood-Gillilanda ili drukčije, no ovaj rezultat ne bi bio upotrebljiv zato što je nužno prvo ispitati nastaju li azeotropi.

Kratkom provjerom relativnih hlapljivosti ključnih komponenata danih u Tablici 5.26, i pod pretpostavkom da u sustavu nema azeotropa zaključuje se sljedeće:

Tablica 5.26 Modelirani koeficijenti raspodjele za sve komponente pri sastavima reakcijske (R) smjese i akumulacijske (A) smjese pri tlaku od 1 bar i temperaturama 571,15 K i 598,15 K

Svojstvo	Komponenta						
	DMI	TMI	EG	PG	DMU	Gly	Sor
$K_i$ (R) (571,15 K)	3,216	2,152	19,976	10,375	27,739	0,109	0,005
$K_i$ (R) (598,15 K)	1,805	1,249	11,851	6,246	13,014	0,090	0,006
$K_i$ (A) (571,15 K)	3,165	2,070	19,694	10,277	38,977	0,099	0,005
$K_i$ (A) (598,15 K)	4,836	3,299	31,856	16,919	135,612	0,222	0,017

Tablica 5.27 Modelirane relativne hlapljivosti za ključne komponente pri sastavima reakcijske (R) smjese i akumulacijske (A) smjese pri tlaku od 1 bar i temperaturama 571,15 K i 598,15 K

relativna hlapljivost TMI i Gly pri p=1 bar		relativna hlapljivost DMU i EG pri 1 bar	
$\alpha_{\text{TMI/Gly}}(571,15 \text{ K})(\text{R})$	19,7	$\alpha_{\text{DMU/EG}}(571,15 \text{ K})(\text{R})$	1,39
$\alpha_{\text{TMI/Gly}}(598,15 \text{ K})(\text{R})$	13,9	$\alpha_{\text{DMU/EG}}(598,15 \text{ K})(\text{R})$	1,10
$\alpha_{\text{TMI/Gly}}(571,15 \text{ K})(\text{A})$	21,0	$\alpha_{\text{DMU/EG}}(571,15 \text{ K})(\text{A})$	0,235
$\alpha_{\text{TMI/Gly}}(598,15 \text{ K})(\text{A})$	14,8	$\alpha_{\text{DMU/EG}}(598,15 \text{ K})(\text{A})$	0,549

Iz Tablice 5.27 koja pokazuje relativne hlapljivosti ključne komponente TMI-ja te najhlapljivijeg od slabo hlapljivih komponenti procjenjuje se vrlo lagana separacija. Vrlo hlapljiva komponenta DMU teško će se destilacijom reakcijske smjese pri navedenim temperaturama u potpunosti razdvojiti od EG-a, no i EG i DMU mogu se vratiti u reakcijsku smjesu i pustiti da opet reagiraju. Također, dovoljnom akumulacijom može se povećati masa akumulacijske smjese i tako sastav i ravnotežu para-kapljevina postaviti bliže vrijednostima za akumulacijsku smjesu, gdje je EG znatno hlapljiviji i može se lakše odvojiti od DMU-a. Ipak, najvažnije je eksperimentalno ispitati ostvaruje li se ijedna od tri azeotropne točke predviđene modelom COSMO-RS, pa daljnji izračun nije vođen. Također, važno je spomenuti kako je moguće da je hlapljivost glicerola znatno veća od predviđene, zbog netočne procjene ravnotežnog tlaka dobivene PR EOS-om.

## 6. Završna razmatranja

### 6.1 Dodatno ispitivanje reakcijskog sustava

Opis ovako kompleksnog reakcijskog sustava u velikom nedostatku eksperimentalnih podataka vrlo je nepouzdan. Puno je nepoznanica o destilacijskom odvajanju produkata, poput mogućeg postojanja azeotropnih točki te raspodjele nekih otopljenih komponenti, poput sorbitola i DMU-a. Stoga bi za ozbiljnije planiranje separacije komponenti eksperiment bio neophodan. Nadalje, s obzirom na to da se brojna svojstva čistih tvari procjenjuju, i to također ne s visokim stupnjem pouzdanosti, bilo bi vrlo korisno opisati parnu i kapljevitu fazu i drugim modelima te provesti analizu parametarske osjetljivosti opisa sustava. S obzirom na to da je takva analiza za ovaj sustav iznimno opsežna, nije uvrštena u ovaj rad, iako bi prije stvarnog pokušaja projektiranja reakcije u većem kapacitetu bila nužna. Eksperimentalna ispitivanja kinetike reakcije bila bi vrlo korisna, budući da bi dala uvid u potrebno trajanje reakcijskih stupnjeva i otvorila put provođenju reakcije u stacionarnim uvjetima. Ispitivanja više vrsta katalizatora u raznim izvedbama ili upotreba više vrsta katalizatora zajedno vrlo vjerojatno bi značajno poboljšali iskorištenje reakcije.

Stoga je većina mogućih dodatnih ispitivanja vezana za eksperiment.

Nadalje, u eksperimentalnom radu upotrebljavana je komercijalna celuloza, no trebalo bi proučiti kako bi se sirova (neobrađena) celuloza ponašala u reakcijskim uvjetima.

Bolju separaciju moguće je pokušati ostvariti razdvajanjem ekstrakcijom ili, manje vjerojatno, kristalizacijom.



## 6.2 Primjena produkta i isplativost procesa

Reakcija u kojoj se upotrebljavaju otapala i reaktanti koji nisu toksični vrlo je poželjna te čak i smjesa produkata može imati primjenu, kada bi se EG i PG skupa s DMI-jem i TMI-jem odvojili od ostatka smjese. Konkretno, mogli bi služiti kao medij za *inkjet* ispis, kako je već spomenuto [23], budući da je i omjer u kojemu nastaju povoljan. Unatoč tome, proces proveden na opisani način u ovome trenutku ne čini se industrijski isplativim, najviše zbog primjene skupog katalizatora, slabog iskorištenja reakcije na najvrijednijim komponentama to jest DMI-ju i TMI-ju te vrlo vjerojatno razmjerno teškog odvajanja komponenti.

Stoga je ovaj proces, iako ima neke odlike mogućeg industrijskog procesa potrebno puno bolje proučiti i razviti u svakom dijelu, od sintetskog puta do separacije komponenti prije nego li se pristupi projektiranju.

## 7. Zaključak

Nakon provedenih izračuna zaključak je da je u nedostatku eksperimentalnih podataka vrlo teško napraviti pouzdanu procjenu za ovako složen sustav. Unatoč složenosti analize, čini se da reakcija sinteze 1,3-dimetil-2-imidazolidinona i 1,3,4-trimetil-2-imidazolidinona iz celuloze i *N,N'*-dimetiluree nije u ovom obliku spremna za izvođenje u industrijskom mjerilu.

## 8. Popis simbola

$A, B$	parametri Peng-Robinsonove jednadžbe stanja
$A_i$	u okviru testa konzistentnosti Heringtonovim testom, uz aproksimaciju površine pod integralom pravilom trapeza, površina trapeza
$A_r$	relativna atomska masa
$ARE$	srednja relativna pogreška (eng. <i>average relative error</i> )
$a, b, c, d$	parametri, koeficijenti, brojčane vrijednosti
$a_i$	aktivitet tvari $i$
$C$	parametar Tahamijeva modela procjene Pitzerova koeficijenta acentričnosti
$C_p^{IG}$	izobarni toplinski kapacitet idealnog plina pri standardnom tlaku
$C_p^L$	izobarni toplinski kapacitet kapljevine pri standardnom tlaku
$C_{p,0}^L$	temperaturno ovisni parametar Kolskine metode procjene toplinskog kapaciteta kapljevine
$C_p^S$	izobarni toplinski kapacitet krutine pri standardnom tlaku
$D_{y,i}$	doprinos neke strukturne grupe $i$ svojstvu $y$
$\epsilon_r$	relativna dielektrična permitivnost
$f(X)$	funkcija nezavisne varijable $X$
$f_i^*$	ravnotežni fugacitet tvari $i$
$f_1^{L_0}$	standardni fugacitet kapljevine
$G_{ij}, G_{ji}$	binarni interakcijski parametri NRTL modela
$g_{ij}, g_{ji}$	binarni interakcijski parametri NRTL modela među česticama različite vrste
$g_{ii}, g_{jj}$	binarni interakcijski parametri NRTL modela među česticama iste vrste
$g^{ex}$	eksczesna molarna Gibbsova energija
$\Delta_f G^G$	Gibbsova energija nastajanja plina
$\Delta_f G^L$	Gibbsova energija nastajanja kapljevine
$\Delta_f G^S$	Gibbsova energija nastajanja krutine
$\Delta_c H$	entalpija izgaranja
$\Delta_f H^G$	entalpija nastajanja plina
$\Delta_f H^L$	entalpija nastajanja kapljevine
$\Delta_r H$	reakcijska entalpija
$\Delta H^M$	entalpija miješanja

$\Delta H^m$	entalpija taljenja
$\Delta_f H^S$	entalpija nastajanja krutine
$\Delta H^V$	entalpija isparavanja
$K_i$	koeficijent raspodjele tvari $i$ među parnom i kapljevitom fazom
$k_{ij}$	binarni interakcijski parametar među tvarima $i$ i $j$ Peng-Robinsonove jednadžbe stanja
kor	korekcijski član
$M$	molarna masa
$M_r$	relativna molekulska masa
$m$	masa
$N_i, N_j$	brojnost skupine $i$ , odnosno skupine $j$ u promatranoj molekuli
$n$	množina
$n_{\text{atoma}}$	broj atoma u molekuli
$n_{\text{prstenova}}$	broj prstenova u molekuli
$OF$	ciljna funkcija
$p$	tlak, u okviru ravnoteže para-kapljevina ukupni tlak smjese
$p_i^*$	ravnotežni tlak čiste tvari $i$
$p_c$	kritični tlak
$p^*$	ravnotežni tlak para
$R$	opća plinska konstanta, $R = 8,31451 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ;
$R^2$	koeficijent determinacije
$S^{\circ G}$	entropija plina pri standardnim uvjetima
$S^{\circ L}$	entropija kapljevine pri standardnim uvjetima
$S^{\circ S}$	entropija krutine pri standardnim uvjetima
$\Delta_f S^G$	entropija nastajanja plina
$\Delta_f S^L$	entropija nastajanja kapljevine
$\Delta_f S^S$	entropija nastajanja krutine
$S_{\omega 1}, S_{\omega 2}, S_{\omega 3}, s_{\omega 1}, s_{\omega 2}, s_{\omega 3}$	parametri Tahamijeva modela procjene Pitzerovog koeficijenta acentričnosti
$T$	temperatura
$T'$	temperatura reducirana s obzirom na fiksni parametar redukcije
$T_c$	kritična temperatura
$T_m^{\circ}$	temperatura taljenja pri standardnim uvjetima
$T_r$	temperatura reducirana s obzirom na kritičnu temperaturu,

$T_v^\circ$	temperatura vrenja pri standardnim uvjetima
$v$	molarni volumen
$v_c$	kritični molarni volumen
$v^L$	molarni volumen kapljevine
$W$	parametar uključenja procjene drugog reda
$w_{PR}$	rad ukapljivanja izračunat Peng-Robinsonove jednačbe stanja
$w_{real}$	realni rad ukapljivanja
$w_i^L$	u okviru bilance mase, maseni udio komponente $i$ u kapljevitj smjesi
$x_i$	u okviru ravnoteže para-kapjevina, množinski udio tvari $i$ u kapljevitj fazi
$x_i^L$	u okviru bilance mase množinski udio tvari $i$ u kapljevitj smjesi
$y_i$	u okviru ravnoteže para-kapjevina, množinski udio tvari $i$ u parnoj fazi
$Z$	koeficijent kompresibilnosti
$\alpha$	u okviru Peng-Robinsonove jednačbe stanja, parametar ovisan o reduciranoj temperaturi i Pitzerovom koeficijentu acentričnosti ili samo o reduciranoj temperaturi; u okviru NRTL modela koeficijenta aktiviteta parametar nenasumičnosti; u okviru ravnoteže para-kapjevina relativna hlapljivost
$\gamma$	koeficijent aktiviteta
$\gamma_i^L$	koeficijent aktiviteta tvari $i$ u kapljevitj fazi
$\epsilon_r$	relativna dielektrična permitivnost
$\eta^L$	dinamička viskoznost kapljevine
$\kappa$	parametar Peng-Robinsonove jednačbe stanja ovisan o Pitzerovom koeficijentu acentričnosti
$\mu$	dipolni moment
$\mu^L$	kemijski potencijal kapljevine
$\mu^V$	kemijski potencijal pare
$\rho$	gustoća
$\rho^L$	gustoća kapljevine
$\rho_{rel}$	relativna gustoća u odnosu na gustoću vode
$\rho^S$	gustoća krutine
$\Sigma$	u okviru strukturno-grupnih metoda procjene označava sumu umnožaka brojnosti skupine ( $N_i$ ) u strukturnoj formuli i pripadajućih strukturno grupnih doprinosa tih skupina ( $D_{y,i}$ ) određenom svojstvu
$\sigma$	simetrijski broj molekule

$\tau_{ij}, \tau_{ji}$	binarni interakcijski parametri NRTL modela
$\varphi$	koeficijent fugaciteta
$\varphi_i$	ravnotežni koeficijent fugaciteta čiste tvari $i$
$\bar{\varphi}_i^V$	parcijalni koeficijent fugaciteta komponente $i$
$\omega$	Pitzerov koeficijent acentričnosti
$\Omega_a, \Omega_b$	numeričke konstante Peng-Robinsonove enačbe stanja

## 9. Literatura

- [1] Fan, L. T., Gharpuray, M. M., & Lee, Y.-H. (1987). *Cellulose Hydrolysis*, Springer, Berlin.
- [2] Hermanutz, F., Gähr, F., Uerdingen, E., Meister, F., & Kosan, B. (2008). New developments in dissolving and processing of cellulose in ionic liquids. *Macromolecular Symposia*, 262(1), 23–27. doi:10.1002/masy.200850203
- [3] Rinaldi, R., & Schüth, F. (2009). Acid hydrolysis of cellulose as the entry point into biorefinery schemes. *ChemSusChem*, 2(12), 1096–1107. doi:10.1002/cssc.200900188
- [4] Yin, Y., & Wang, J. (2022) Chapter 8 – Production of Biohydrogen, in *Biofuels and Biorefining*, Gómez Castro, F. I., & Gutiérrez-Antonio, C. (eds). Elsevier, Amsterdam, pp. 283–337. doi:10.1016/B978-0-12-824116-5.00002-7
- [5] Champ, T. B. (2020). Non-edible biomass residue to high value-added chemicals: A lignin-derived catalyst design for production of chlorine dioxide & preparation of sustainable polar aprotic solvents from cellulose. PhD Thesis, University of California, Santa Barbara. <https://escholarship.org/uc/item/4zt3177p> (Pristup 15. 9. 2024.)
- [6] Chen, X., Chen, J., You, T., Wang, K., & Xu, F. (2015). Effects of polymorphs on dissolution of cellulose in NaOH/urea aqueous solution, *Carbohydrate Polymers*, 125, 85–91. doi:10.1016/j.carbpol.2015.02.054
- [7] Qi, H. S., Chang, C. Y., & Zhang, L. N. (2008). Effects of temperature and molecular weight on dissolution of cellulose in NaOH/urea aqueous solution. *Cellulose*, 15(6), 779–787. doi:10.1007/s10570-008-9230-8
- [8] El-Kafrawy, A. (1982). Investigation of the cellulose/LiCl/dimethylacetamide and cellulose/LiCl/Nmethyl2pyrrolidinone solutions by <sup>13</sup>C NMR spectroscopy. *Journal of the Applied Polymer Science* 27(7), 2435–2443. doi:10.1002/app.1982.070270714
- [9] Nishino, T., Matsuda, I., & Hirao, K. (2004). All-cellulose composite. *Macromolecules*, 37(20), 7683–7687. doi:10.1021/ma049300h
- [10] Takaragi, A., Minoda, M., Miyamoto, T., Liu, H. Q., & Zhang, L. N. (1999), Reaction characteristics of cellulose in the LiCl / 1,3dimethyl-2imidazolidinone solvent system. *Cellulose* 6(2), 93-102. doi:10.1023/a:1009208417954

- [11] Rosenau, T., Potthast, A., Sixta, H., & Kosma, P. (2001). The chemistry of side reactions and byproduct formation in the system NMMO/cellulose (Lyocell process). *Progress in Polymer Science*, 26(9), 1763–1837. doi:10.1016/S0079-6700(01)00023-5
- [12] Zhang, H., Wu, J., Zhang, J., & He, J. S. (2005). 1-allyl-3-methylimidazolium chloride room temperature ionic liquid: A new and powerful nonderivatizing solvent for cellulose. *Macromolecules*, 38(20), 8272–8277. doi:10.1021/ma0505676
- [13] Bahadur, I., & Phadagi, R. (2020). Ionic Liquids as Environmental Benign Solvents for Cellulose Chemistry: A Review. *IntechOpen*. doi:10.5772/intechopen.76433
- [14] M. Rogošić, *Kemijsko inženjerska termodinamika*, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zavod za fizikalnu kemiju, Zagreb, 2013.
- [15] Lo, C.-C., & Chao, P.-M. (1990). Replacement of carcinogenic solvent HMPA by DMI in insect sex pheromone synthesis. *Journal of Chemical Ecology*, 16(12), 3245–3253. doi:10.1007/bf00982095
- [16] Kneisl, P., & Zondlo, J. W. (1987). Vapor pressure, liquid density, and the latent heat of vaporization as functions of temperature for four dipolar aprotic solvents. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 32(1), 11–13. doi:10.1021/je00047a003
- [17] Patent JPH06192156A
- [18] Patent JPH1112253A
- [19] Patent JP2002293766A
- [20] Patent JP2003306487A
- [21] Valtz, A., de Meyer, F., & Coquelet, C. (2023). Density, viscosity, and excess properties of aqueous solution of 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone (DMI). *Journal of Chemical and Engineering Data*, 68(4), 781–792. doi:10.1021/acs.jced.2c00613
- [22] Patent JP2003026667A
- [23] Patent US8474967B2
- [24] Patent US5783706
- [25] Patent US5872260



- [26] Patent US8574606B2
- [27] Patent US4642351
- [28] Patent US5011936
- [29] Haynes, W. M. (ed.) (2010-2011). CRC Handbook of Chemistry and Physics. 91<sup>st</sup> ed. CRC Press Inc., Boca Raton, FL. pp. 3–232
- [30] Kim, J. H., Joo, C. W., Lee, J., Seo, Y. K., Han, J. W., Oh, J. Y., Kim, J. S., Yu, S., Lee, J. H., Lee, J.-I., Yun, C., Choi, B. H., & Kim, Y. H. (2016). Highly Conductive PEDOT:PSS films with 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone as transparent electrodes for organic light-emitting diodes. *Macromolecular Rapid Communications*, 37(17), 1427–1433. doi:10.1002/marc.201600144
- [31] Huang, Z., Meng, J., Zhang, W., Shen, Yue, & Huang, Y. (2021). 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone: an ideal electrolyte solvent for high-performance Li–O<sub>2</sub> battery with pretreated Li anode. *Science Bulletin*, 67(2), 141–150. doi:10.1016/j.scib.2021.09.015.
- [32] Patent CN107954935B
- [33] Patent US4897480
- [34a] [https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty\\_EN\\_CB55499273.htm](https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB55499273.htm) (Pristup 10. 7. 2024.)
- [35] [https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1\\_3-Dimethyl-2-imidazolidinone#section=U-S-Production&fullscreen=true](https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1_3-Dimethyl-2-imidazolidinone#section=U-S-Production&fullscreen=true) (Pristup 6. 8. 2024.)
- [36] Patent US 6242651B1
- [37] Corbin, D. R., Schwarz, S., & Sonnichsen, G. C. (1997). Methylamines synthesis: A review. *Catalysis Today*, 37(2), 71–102. doi:10.1016/s0920-5861(97)00003-5
- [38] Dokument Agencije za zaštitu okoliša Sjedinjenih Američkih Država (US EPA) EPA-450/4-84-007d.
- [39] Patent US4668793
- [40] Nye, M. J. (1999). *Before Big Science: The Pursuit of Modern Chemistry and Physics, 1800–1940*. Harvard University Press, Cambridge, Massachusetts, pp. 193.

- [40] Patent US4731453
- [42] Patent JP2006170456A
- [42] Patent JP2011124654A
- [43] Patent US4864026
- [45] Patent US6103898
- [46] Patent US3597443
- [47] Patent JP2006312605A
- [48] Patent JP2005145825A
- [49] Patent US5783706
- [50] Patent JP3981186B2
- [51] Patent EP1598342B1
- [52] Patent JP2006112909A
- [53] Pitzer, K. S. (1955a). The volumetric and thermodynamic properties of fluids. I. Theoretical basis and virial coefficients. *Journal of the American Chemical Society*, 77(13), 3427–3433. doi:10.1021/ja01618a001
- [54] Pitzer, K. S., Lippmann, D. Z., Curl, R. F., Huggins, C. M., & Petersen, D. E. (1955b). The volumetric and thermodynamic properties of fluids. II. Compressibility factor, vapor pressure and entropy of vaporization 1. *Journal of the American Chemical Society*, 77(13), 3433–3440. doi:10.1021/ja01618a002
- [55] Lydersen, A. L. (1955). Estimation of Critical Properties of Organic Compounds. Engineering Experiment Station Report. 3. University of Wisconsin, College Engineering, Madison, Wisconsin.
- [56] Joback, K. G., & Reid, R. C. (1987). Estimation of pure-component properties from group-contributions. *Chemical Engineering Communications*, 57(1-6), 233–243. doi:10.1080/00986448708960487

- [57] Klincewicz, K. M., & Reid, R. C. (1984). Estimation of critical properties with group contribution methods. *AIChE Journal*, 30(1), 137–142. doi:10.1002/aic.690300119
- [58] Constantinou, L., & Gani, R. (1994). New group contribution method for estimating properties of pure compounds. *AIChE Journal*, 40(10), 1697–1710. doi:10.1002/aic.690401011
- [59] Constantinou, L., Gani, R., & O'Connell, J. P. (1995). Estimation of the acentric factor and the liquid molar volume at 298 K using a new group contribution method. *Fluid Phase Equilibria*, 103(1), 11–22. doi:10.1016/0378-3812(94)02593-p
- [60] Benson, S. W., & Buss, J. H. (1958). Additivity rules for the estimation of molecular properties. *Thermodynamic properties. The Journal of Chemical Physics*, 29(3), 546–572. doi:10.1063/1.1744539
- [61] Benson, S. W., Cruickshank, F. R., Golden, D. M., Haugen, G. R., O'Neal, H. E., Rodgers, A. S., Shaw, R., & Walsh, R. (1969). Additivity rules for the estimation of thermochemical properties. *Chemical Reviews*, 69(3) 279–324. doi:10.1021/cr60259a002
- [62] O'Neal, H. E., & Benson, S. W. (1970). Entropies and heat capacities of cyclic and polycyclic compounds. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 15, 266–276. doi:10.1021/je60045a042
- [63] Domalski, E. S., & Hearing E. D. (1993–1994) Estimation of the thermodynamic properties of C-H-N-O-S-halogen compounds at 298.15 K. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 22, 805–1159. doi:10.1063/1.555927; *ibid.* 23: 157–159.
- [64] Benson, S. W. (1968). *Thermochemical Kinetics*, Chapter 2, Wiley, New York, NY.
- [65] Marrero, J., & Gani, R. (2001). Group-contribution based estimation of pure component properties. *Fluid Phase Equilibria*, 183–184, 183–208. doi:10.1016/s0378-3812(01)00431-9
- [66] Rihani, D. N., & Doraiswamy, L. K. (1965). Estimation of heat capacity of organic compounds from group contributions. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 4(1), 17–21. doi:10.1021/i160013a003
- [67] Coniglio, L., & Daridon, J. L. (1997). A group contribution method for estimating ideal gas heat capacities of hydrocarbons. *Fluid Phase Equilibria*, 139(1-2), 15–35. doi:10.1016/s0378-3812(97)00143-x

- [68] Nannoolal, Y., Rarey, J., & Ramjugernath, D. (2007). Estimation of pure component properties. *Fluid Phase Equilibria*, 252(1-2), 1–27. doi:10.1016/j.fluid.2006.11.014
- [69] Stein, S. E., & Brown, R. L. (1994). Estimation of normal boiling points from group contributions. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 34(3), 581–587. doi:10.1021/ci00019a016
- [70] Nikitin, E. D., Pavlov, P. A., & Bessonova, N. V. (1994). Critical constants of *n*-alkanes with from 17 to 24 carbon atoms. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 26(2), 177–182. doi:10.1006/jcht.1994.1036
- [71] Constantinou, L., (1993) Estimation of Properties of Acyclic Organic Compounds through Conjugation,” PhD Thesis, University of Maryland, College Park.
- [72] Nielsen, T. L. (1998). ‘Molecular Structure Based Property Prediction,’ 15-point Project Department of Chemical Engineering, Technical University of Denmark, Lyngby.
- [73] Poling, B. E., Prausnitz, J. M., & O’Connell, J. P. (2001). *The Properties of Gases and Liquids*. 5<sup>th</sup> ed. McGraw-Hill Education. New York, NY.
- [74] Seres, L. (1981), Temperature dependence of thermochemical quantities parameters of the polynomial  $C_{pT} = a + bT + cT^2 + dT^3$  from group contributions, *Acta Physica Chemica*, 27(1–4) 31.
- [75] Thompson, P. A. (1977). A simple formula for the heat capacity of polyatomic gases, with constants for 143 substances. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 22(4), 431–436. doi:10.1021/je60075a017
- [76] Luria, M., & Benson, S. W. (1977). Heat capacities of liquid hydrocarbons. Estimation of heat capacities at constant pressure as a temperature function, using additivity rules. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 22(1), 90–100. doi:10.1021/je60072a017
- [77] Bureš, M., Majer, V., & Záborský, M. (1981). Modification of Benson method for estimation of ideal-gas heat capacities. *Chemical Engineering Science*, 36(3), 529–537. doi:10.1016/0009-2509(81)80142-x
- [78] The CAPEC Database, Department of Chemical Engineering, DTU, Lyngby, Denmark, 2000.

- [79] Levenberg, K. (1944). A method for the solution of certain non-linear problems in least squares. *Quarterly of Applied Mathematics*, 2(2), 164–168. doi:10.1090/qam/10666
- [80] Marquardt, D. W. (1963). An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics*, 11(2), 431–441. doi:10.1137/0111030
- [81] Kolská, Z., Kukul, J., Zábanský, M., & Růžička, V. (2008). Estimation of the Heat capacity of organic liquids as a function of temperature by a three-level group contribution method. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(6), 2075–2085. doi:10.1021/ie071228z
- [82] Chohey, N. P. (2003). *Handbook of Chemical Engineering Calculations*. 3<sup>rd</sup> ed. New McGraw-Hill Professional Publishing, New York, NY.
- [83] Reid, R. C., Prausnitz, J. M., & Sherwood, T. K. (1977). *The Properties of Gases and Liquids*. 3<sup>rd</sup> Edition, Chem. Eng. Series, McGraw-Hill, New York, NY.
- [84] Taylor, B. (1715). *Methodus Incrementorum Directa et Inversa*. Typis Pearsonianis prostant apud Gul. Innys ad Insignia Principis in Coemeterio Paulino, Londini.
- [85] Tikhonov, A. N., & Arsenin, V. Y. (1977). *Solution of Ill-posed Problems*. Winston & Sons, Washington.
- [86] Tahami, S., Ghasemitabar, H., & Movagharnejad, K. (2019). Estimation of the acentric factor of organic compounds via a new group contribution method. *Fluid Phase Equilibria*, 112246. doi:10.1016/j.fluid.2019.112246
- [87] Yaws, C. L. (2014) *Thermophysical Properties of Chemicals and Hydrocarbons* (Chapter 1 – Critical Properties and Acentric Factor – Organic Compounds), 2<sup>nd</sup> ed., Gulf Professional, Oxford, UK.
- [88] Rowley, R. L., Wilding, W. V., Oscarson, J. L., Yang, Y., & Giles, N. F. (2006) *DIPPR Data Compilation of Pure Chemical Properties*, Design Institute for Physical Properties, AIChE, New York, NY.
- [89] Smith, B. D., & Srivastava, R. (1986) *Physical Science Data: Thermodynamic Data for Pure Compounds, Part A: Hydrocarbons and Ketones*, Elsevier Science Ltd, Amsterdam.

- [90] Liu, X., Wang, X., Yao, S., Jiang, Y., Guan, J., & Mu, X. (2014). Recent advances in the production of polyols from lignocellulosic biomass and biomass-derived compounds. *RSC Advances* 4(90), 49501–49520. doi:10.1039/c4ra06466f
- [91] Direktiva (EU) 2024/1785 Europskog parlamenta i Vijeća od 24. travnja 2024. o izmjeni Direktive 2010/75/EU Europskog parlamenta i Vijeća o industrijskim emisijama (integrirano sprječavanje i kontrola onečišćenja) i Direktive Vijeća 1999/31/EZ o odlagalištima otpada (Tekst značajan za EGP); Direktiva-EU-2024/1785-EN-EUR-Lex.
- [92] Direktiva 2003/87/EZ Europskog parlamenta i Vijeća od 13. listopada 2003. o uspostavi sustava trgovanja emisijskim jedinicama stakleničkih plinova unutar Unije i o izmjeni Direktive Vijeća 96/61/EZ (Tekst značajan za EGP); EUR-Lex-02003L0087-20240301-EN.
- [93] Haynes, W. M. (ed.) (2010-2011). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 91<sup>st</sup> ed. CRC Press Inc., Boca Raton, FL. pp. 6–63
- [94] Haynes W. M. (ed.) (2014). *Handbook of Chemistry and Physics*. 95<sup>th</sup> ed. CRC Press Inc., Boca Raton, FL.
- [95] [https://jp.mitsuichemicals.com/en/service/product/dmi/index.htm#product-detail\\_tab-item-4325901f82-tab](https://jp.mitsuichemicals.com/en/service/product/dmi/index.htm#product-detail_tab-item-4325901f82-tab) (Pristup 20. 8. 2024.)
- [96] <https://cameochemicals.noaa.gov/chris/EGL.pdf> (Pristup 20. 8. 2024.)
- [97] Lide, D. R. (2007) *CRC Handbook of Chemistry and Physics* 88<sup>th</sup> Edition 2007-2008. CRC Press, Taylor & Francis, Boca Raton, FL, pp. 3–444.
- [98] Knauth, P., & Sabbah, R. (1990) Energetics of inter- and intramolecular bonds in alkanediols. IV. The thermochemical study of 1,2-alkanediols at 298.15 K. *Thermochimica Acta*, 164, 145–152. doi:10.1016/0040-6031(90)80431-W
- [99] Riddick, J. A., Bunger, W. B., & Sakano, T. K. (1985) *Techniques of Chemistry* 4<sup>th</sup> ed., Volume II. Organic Solvents. John Wiley and Sons., New York, NY, pp. 266.
- [100] Al-Najjar, H., & Al-Sammerrai, D. (2007). Thermogravimetric determination of the heat of vaporization of some highly polar solvents, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 37(3), 145–152. doi:10.1002/jctb.280370302
- [101] Petitjean, M., Reyes-Perez, E., Perez, D., Mirabel, Ph., & Le Calve, S. (2010). Vapor pressure measurements of hydroxyacetaldehyde and hydroxyacetone in the temperature

range (273 to 356) K. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 55(2), 852–855.

doi:10.1021/je9004905

[102] Lewis, R. J. Sr. (2007). *Hawley's Condensed Chemical Dictionary 15<sup>th</sup> Edition*. John Wiley & Sons, Inc. New York, NY, pp. 1050

[103] Bastos, M., Nilsson, S-O., Ribeiro Da Silva, M. D. M. C., Ribeiro Da Silva, M. A. V., & Wadso, I. (1988). Thermodynamic properties of glycerol enthalpies of combustion and vaporization and the heat capacity at 298.15 K. Enthalpies of solution in water at 288.15, 298.15, and 308.15 K, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 20, 1353–1359. doi:10.1016/0021-9614(88)90173-5

[104] Volmer, M., & Marder, M. (1931). Zur theorie der linearen kristallisationsgeschwindigkeit unterkühlter schmelzen und unterkühlter fester modifikationen, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 154A, 97–112. doi:10.1515/zpch-1931-15405

[105] Lian, Y. N., Chen, A. T., Suurkuusk, J., & Wadsoe, I. (1982). Polyol-water interactions as reflected by aqueous heat capacity values, *Acta Chemica Scandinavica*, A36(9), 735–739.

[106] Barone, G., DellaGatta, G., Ferro, D., & Piacente, V. (1990). Enthalpies and entropies of sublimation, vaporization and fusion of nine polyhydric alcohols, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 86, 75–79. doi:10.1039/FT9908600075

[107] Hess, G. H. (1840). Recherches sur les quantités de chaleur dégagées dans les combinaisons chimiques. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 10, 759–763.

[108] Zaripov, Z. I. (1982). Experimental study of the isobaric heat capacity of liquid organic compounds with molecular weights of up to 4000 a.e.m., *Teplomassoobmen. Teplofizicheska Svoistva Veshchestv*, 73–78.

[109] Gerasimov, P. A., Blokh, E. L., & Gubareva, A. I. (1985). Standard heats of formation of intermediates in the synthesis of vitamin C, *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya*, 28, 54–56.

[110]

[110] Antoine, C. (1888), Tensions des vapeurs; nouvelle relation entre les tensions et les températures. Comptes Rendus des Séances de l'Académie des Sciences, 107, 681–684, 778–780, 836–837.

[111] Peng, D. Y., & Robinson, D. B. (1976). A new two-constant equation of state. Industrial and Engineering Chemistry: Fundamentals. 15, 59–64. doi:10.1021/i160057a011.

[112] Chinga-Carrasco G. (2011). Cellulose fibres, nanofibrils and microfibrils: The morphological sequence of MFC components from a plant physiology and fibre technology point of view. Nanoscale Research Letters 6(1), 417. doi:10.1186/1556-276X-6-417.

[113] Ur'yash, V. F., Larina, V. N., Kokurina, N. Y., & Novoselova, N. V. (2010). The thermochemical characteristics of cellulose and its mixtures with water. Russian Journal of Physical Chemistry A, 84(6), 915–921. doi:10.1134/s0036024410060051

[114] Hatakeyama, T., Nakamura, K., & Hatakeyama, H. (1982). Studies on heat capacity of cellulose and lignin by differential scanning calorimetry. Polymer, 23(12), 1801–1804. doi:10.1016/0032-3861(82)90125-2

[115] Hansen, H. K., Rasmussen, P., Fredenslund, A., Schiller, M., & Gmehling, J. (1991). Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. 5. Revision and extension (Supporting Information). Industrial and Engineering Chemistry Research, 30(10), 2352–2355, doi:10.1021/ie00058a017

[116] Jones, W. S., & Tamplin, W. S. (1952). Chapter 3. Physical Properties of Ethylene Glycol in Glycols, Curme, G. O. Jr., ed., Reinhold Publishing Corporation, New York, U.S.A., pp. 27–62.

[117] <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C57556&Mask=4> (Pristup 10. 9. 2024.)

[118] Stull, D. R. (1947). Vapor pressure of pure substances. Organic and inorganic compounds, Industrial and Engineering Chemistry, 39(4) 517–540. doi:10.1021/ie50448a022

[119]

<https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C56815&Units=SI&Mask=4&Type=ANTOINE&Plot=on#ref-1> (Pristup 10. 9. 2024.)



- [120] Richardson, A. (1886) LXXIII. Determinations of vapour-pressures of alcohols and organic acids, and the relations existing between the vapour-pressures of the alcohols and organic acids, *Journal of the Chemical Society, Transactions*, 49, 761–776, doi:10.1039/ct8864900761
- [121] Ahlers, J., & Gmehling, J. (2001). Development of an universal group contribution equation of state. *Fluid Phase Equilibria*, 191(1–2), 177–188. doi:10.1016/s0378-3812(01)00626-4
- [122] Klamt, A. (1995). Conductor-like screening model for real solvents: A new approach to the quantitative calculation of solvation phenomena, *The Journal of Physical Chemistry*, 99, 2224–2235 (1995), doi:10.1021/j100007a062
- [123] Abrams, D. S., & Prausnitz, J. M. (1975). Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. *AIChE Journal*, 21(1), 116–128. doi:10.1002/aic.690210115
- [124] Wisniak, J. (1994). The Herington test for thermodynamic consistency. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 33(1), 177–180. doi:10.1021/ie00025a025
- [125] <https://mycurvefit.com> (Pristup 11. 9. 2024.)
- [126] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Cellulose> (pristup 6. 9. 2024.)
- [127] <https://www.newterra.com/article/what-is-activated-carbon/> (pristup 6. 9. 2024.)
- [128] Graboski, M. S., & Daubert, T. E. (1978). A modified Soave equation of state for phase equilibrium calculations. 1. Hydrocarbon systems. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 17(4), 443–448. doi:10.1021/i260068a009
- [129] Soave, G. (1972). Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chemical Engineering Science*, 27(6), 1197–1203. doi: 10.1016/0009-2509(72)80096-4
- [130] Brunner, E. (1985). Solubility of hydrogen in 10 organic solvents at 298.15, 323.15, and 373.15 K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 30(3), 269–273. doi:10.1021/je00041a010

[131] Battino, R., Rettich, T. R., & Tominaga, T. (1984) The solubility of nitrogen and air in liquids. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 13, 563–600.  
<https://doi.org/10.1063/1.555713>