

UNIVERZITET U BEOGRADU  
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Jovana M. Ilić Pajić

**EKSPERIMENTALNO ODREĐIVANJE  
VOLUMETRIJSKIH KARAKTERISTIKA  
BIOGORIVA NA VISOKOM PRITISKU I  
NJIHOVO MODELOVANJE KORIŠĆENJEM  
SAFT I PC-SAFT MODELA**

Doktorska disertacija

Beograd, 2020

UNIVERSITY OF BELGRADE  
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Jovana M. Ilić Pajić

**EXPERIMENTAL DETERMINATION OF  
VOLUMETRIC PROPERTIES OF BIOFUELS  
UNDER HIGH PRESSURE CONDITIONS AND  
THEIR MODELING USING SAFT AND PC-  
SAFT EQUATIONS OF STATE**

Doctoral dissertation

Belgrade, 2020

**Mentor:**

---

Dr Mirjana Kijevčanin, redovni profesor, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-Metalurški fakultet

**Članovi komisije:**

---

Dr Ivona Radović, redovni profesor, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-Metalurški fakultet

---

Dr Gorica Ivaniš, naučni saradnik, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-Metalurški fakultet

---

Dr Mirko Stijepović, docent, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-Metalurški fakultet

---

Dr Jasna Stajić-Trošić, naučni savetnik, Univerzitet u Beogradu, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju-Institut od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju

---

Dr Aleksandar Grujić, naučni savetnik, Univerzitet u Beogradu, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju-Institut od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju

Datum odbrane \_\_\_\_\_

## **Zahvalnica**

*Zahvaljujem se svom mentoru profesoru dr Mirjani Kiječćanin na prilici da radim doktorsku disertaciju pod njenim vođstvom, na svim vrednim savetima tokom izrade ove disertacije i prilici da naučim puno novih stvari iz oblasti hemijskog inženjerstva i termodinamike.*

*Veliku zahvalnost dugujem profesoru dr Ivoni Radović na pomoći u procesu pisanja i objave radova, dr Gorici Ivaniš na ogromnoj pomoći tokom eksperimentalnog merenja i obrade rezultata. Hvala vam što ste bile oči koje sve vide i što sam pored vas naučila da je dobro samo ono što je perfektno.*

*Doktorska diertacija ne bi dobila svoj pečat bez bezuslovne pomoći i posvećenosti i ogromnog zalaganja docenta dr Mirka Stijepovića. Mirko hvala što si me uveo u oblast modelovanja i pokazao da je svaki problem rešiv.*

*Ogromnu zahvalnost dugujem svom timu centra za materijale i metalurgiju, posebno naučnim svetnicima dr Jasni Stajić-Trošić i dr Aleksandru Grujiću na vrednim savetima, pomoći i podršci tokom izrade teze. Hvala vam što ste pre svega prijatelji, kolege koje su postale moj uzor za budući rad.*

*Prisustvo, podrška, motivacija i najveći oslonac, moja porodica, doprineli su finalizaciji doktorske disertacije i podizanju moje karijere na lestvicu više. Hvala Vam što ste uvek verovali u mene i gurali me napred.*

*Hvala Vam!*

## **Rezime**

Kontinualni razvoj vazdušnog saobraćaja na svetskom nivou uslovljava veću potrošnju energije, što vodi do povećanja štetnog uticaja na životnu sredinu. U cilju smanjenja negativnog uticaja fosilnih goriva na životnu sredinu, raste interesovanje za primenom bioobnovljivih izvora energije. Alternativna biogoriva, tj. njihova implementacija predstavlja sve interesantniji izazov avio industrije u cilju odgovora na zahtev za smanjenje emisije štetnih gasova.

Predmet istraživanja ove doktorske disertacije podrazumeva određivanje volumetrijskih i termodinamičkih karakteristika terpena. Termodinamičke karakteristike terpena na visokim pritiscima i različitim temperaturama su od izuzetnog značaja za efikasno funkcionisanje motora. Eksperimentalno su merene gustine čistih uzoraka četiri različita terpena (p-cimen,  $\alpha$ -pinen, limonen i citral) na pritiscima  $p=(0,1-60)$  MPa i temperaturama  $T=(293,15-413,15)$  K. Dobijene eksperimentalne vrednosti gustina na visokim pritiscima modelovane su modifikovanom Tammann-Tait-ovom jednačinom i dalje korišćene za proračune koeficijenta izotermnog sabijanja i izobarskog toplotnog širenja, unutrašnjeg pritiska i razlike specifičnih toplotnih kapaciteta pri konstantnoj zapremini i konstantnom pritisku. Imajući u vidu da je za modelovanje volumetrijskih karakteristika pomoću kubnih jednačina stanja neophodno poznavanje kritičnih osobina, koje je veoma komplikovano odrediti za većinu biokomponenti, razvijene su SAFT i PC-SAFT jednačine. Modeli jednačina stanja, SAFT i PC-SAFT korišćeni su za korelaciju konačnih gustina na visokim pritiscima. Odabrani terpeni su pojedinačno okarakterisani sa pet parametara karakterističnih za svaki od pomenutih modela (broj segmenta, energija segmenta, prečnik segmenta, zapremina asocijacije i energija asocijacije). Rezultati su prikazani grafički i tabelarno, i pokazuju veoma dobro slaganje sa eksperimentalnim podacima.

Volumetrijska i transportna svojstva (gustine, viskoznosti, indeksi refrakcije i brzine zvuka) čistih terpena kao i njihovih binarnih smeša (p-cimen+ $\alpha$ -pinen; p-cimen+limonen; p-cimen+citral) određena su eksperimentalnim merenjem u temperaturnom opsegu (288,15-323,15) K i na atmosferskom pritisku. Na osnovu izmerenih vrednosti proračunate su dopunske zapremine, promene viskoznosti, promene izentropske kompresibilnosti i dopunske slobodne Gibbs-ove energije aktivacije viskoznog toka i rezultati fitovani Redlich-Kister polinomom. Kako bi se objasnilo neidealno ponašanje smeša izračunate su i parcijalne molarne zapremine, dopunske parcijalne molarne zapremine, dopunske parcijalne molarne zapremine pri beskonačnim razblaženjima.

Istraživanja urađena u ovoj doktorskoj disertaciji predstavljaju vrednu bazu eksperimentalnih podataka potencijalno važnih biogoriva. Izračunati termofizički, termodinamički i mehanički parametri čistih terpena i njihovih binarnih smeša pružaju dragocene informacije o njihovom ponašanju u uslovima povišenih pritisaka i temperatura. Detaljna analiza molekulskih interakcija na osnovu dobijenih parametra daje uvid u neidealno ponašanje odabranih sistema.

***Ključne reči: terpeni, binarne smeše, gustina, indeks refrakcije, viskoznost, brzina zvuka, termodinamička svojstva, povišen pritisak i temperature, CK-SAFT i PC-SAFT modeli***

***Naučna oblast: Tehnološko inženjerstvo***

***Uža naučna oblast: Biohemijsko inženjerstvo i biotehnologija***

***UDK broj:***

## ***Abstract***

Continuous development of air transport at the world level causes higher energy consumption, which leads to an increase in the environmental impact. In order to reduce the negative impact of fossil fuels on the environment, there is increasing interest in the use of bio-renewable energy sources. Alternative biofuels, i.e. their implementation represents an increasingly interesting challenge for the aviation industry to respond to the requirement to reduce greenhouse gas emissions. Naturally occurring terpenes in plants can potentially be used as additives to existing fuels.

The subject of this doctoral dissertation involves determining the volumetric and thermodynamic characteristics of terpenes. The thermodynamic characteristics of the terpenes at high pressures and at different temperatures are of great importance for the efficient operation of the engine. The densities of pure samples of four different terpenes (p-cymene,  $\alpha$ -pinene, limonene and citral) were experimentally measured at pressures  $p = (0.1-60)$  MPa and temperatures  $T = (293.15-413.15)$  K. The obtained experimental values of high-pressure densities were modeled by the modified Tammann-Tait equation and further used to calculate isothermal compressibility and isobaric thermal expansivity coefficients, internal pressure, and the difference of specific heat capacities at constant pressure and at constant volume. Bearing in mind that knowledge of critical properties, which is very complicated to determine for most biocomponents, requires the development of volumetric characteristics using cubic state equations, SAFT and PC-SAFT equations have been developed. State equation models, SAFT, and PC-SAFT were used to correlate finite densities at high pressures. The selected terpenes were individually characterized by five parameters characteristic of each of the mentioned models (number of segments, segment energy, segment diameter, association volume and association energy). The results are presented graphically and in tabular form, and show very good agreement with the experimental data.

Volumetric and transport properties of pure terpenes as well as their binary mixtures (p-cymen +  $\alpha$ -pinene; p-cymen + limonene; p-cymen + citral) were determined in the temperature range (288.15-323.15) K and at atmospheric pressure. Based on the measured values, the additional volumes, viscosity changes, changes in isentropic compressibility, and the additional free Gibbs energy of activation of the viscous flow were calculated and the results fit with the Redlich-Kister polynomial. In order to explain the non-ideal behavior of mixtures, partial molar volumes, additional partial molar volumes, supplemental partial molar volumes at infinite dilutions were also calculated.

The research done in this doctoral dissertation represents a valuable database of experimental data on potentially important biofuels. The calculated thermophysical, thermodynamic and mechanical properties of pure terpenes and their binary mixtures provide valuable information about their behavior under high-pressure and high-temperature conditions. A comprehensive analysis of molecular interactions based on the obtained properties provides insight into the non-ideal behavior of selected systems.

***Keywords: terpenes, their binary mixtures, density, refractive index, viscosity, speed of sound, thermodynamic properties, high pressure and temperature, CK-SAFT and PC-SAFT models***

***Scientific field: Technological engineering***

***Scientific subfield: Biochemical engineering and biotechnology***

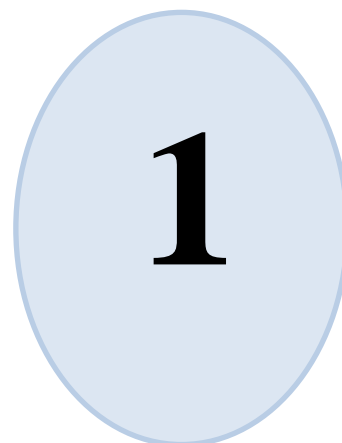
***UDC number:***

# SADRŽAJ

<b>1. Uvod</b> .....	2
1.1. Definisane problematike istraživanja .....	2
1.2. Predmet istraživanja .....	4
<b>2. Teorijski deo</b> .....	7
2.1. Terpeni kao potencijalne obnovljive sirovine.....	7
2.1.1. p-Cimen .....	9
2.1.2. $\alpha$ -Pinen.....	10
2.1.3. Limonen.....	10
2.1.4. Citral.....	11
2.2. Termodinamička svojstva izabranih sistema .....	12
2.2.1. Gustina.....	12
2.2.2. Indeks refrakcije .....	13
2.2.3. Viskoznost .....	14
2.2.4. Brzina zvuka .....	16
2.3. Volumetrijske karakteristike čistih komponenata i njihovih binarnih smeša na atmosferskom pritisku.....	17
2.3.1. Dopunska molarna zapremina .....	17
2.3.3. Devijacija viskoznosti.....	18
2.3.4. Promena koeficijenta izentropske kompresibilnosti .....	18
2.3.5. Dopunska molarna Gibbs-ova energija aktivacije viskoznog toka.....	18
2.3.6. Parcijalne zapremine.....	19
2.4. Izvedena volumetrijska svojstva čistih komponenata na visokim pritiscima .....	20
2.4.1. Korelisanje gustine .....	20
2.4.2. Koeficijent izotermnog sabijanja .....	21
2.4.3. Koeficijent izobarskog toplotnog širenja.....	21
2.4.4. Unutrašnji pritisak .....	22
2.4.5. Razlika specifičnih toplotnih kapaciteta pri konstantnom pritisku i zapremini.....	22
2.5. Teorijski pregled SAFT i PC-SAFT jednačina stanja .....	22

2.5.1.	Jednačine SAFT termodinamičkog modela.....	25
<b>3.</b>	<b>Eksperimentalni deo.....</b>	<b>32</b>
3.1.	Odabir i priprema uzoraka za analizu.....	32
3.1.1.	Materijali .....	32
3.1.2.	Priprema čistih uzoraka .....	33
3.1.3.	Priprema binarnih sistema .....	34
3.2.	Procedura merenja.....	34
3.2.1.	Gasna hromatografija .....	34
3.2.2.	Eksperimentalno merenje na atmosferskom pritisku.....	35
3.2.3.	Eksperimentalno merenje na visokim pritiscima.....	37
<b>4.</b>	<b>Eksperimentalni rezultati i njihova diskusija .....</b>	<b>43</b>
4.1.	GC/MS analiza .....	43
4.2.	Rezultati merenja čistih terpena i njihovih binarnih smeša .....	46
4.2.1.	Gustine na atmosferskom pritisku .....	46
4.2.2.	Indeks refrakcije na atmosferskom pritisku.....	50
4.2.3.	Dinamička viskoznost na atmosferskom pritisku .....	54
4.2.4.	Brzine zvuka na atmosferskom pritisku .....	58
4.2.5.	Dobijene volumetrijske karakteristike čistih terpena i njihovih binarnih smeša .....	61
4.3.	Rezultati merenja čistih terpena na visokim pritiscima .....	65
4.3.1.	Kalibracija aparature za merenje na visokim pritiscima.....	65
<b>5.</b>	<b>Modelovanje dobijenih rezultata .....</b>	<b>73</b>
5.1.	Prikaz primene CK-SAFT i PC-SAFT modela na primerima n-heksana, n-heptana, n-oktana, dihlormetana i etanola .....	73
5.2.	Primena CK-SAFT i PC-SAFT modela na gustine čistih terpena na visokim pritiscima .....	76
<b>6.</b>	<b>Zaključak.....</b>	<b>87</b>
<b>7.</b>	<b>Literatura .....</b>	<b>91</b>
<i>Prilog</i> .....		100





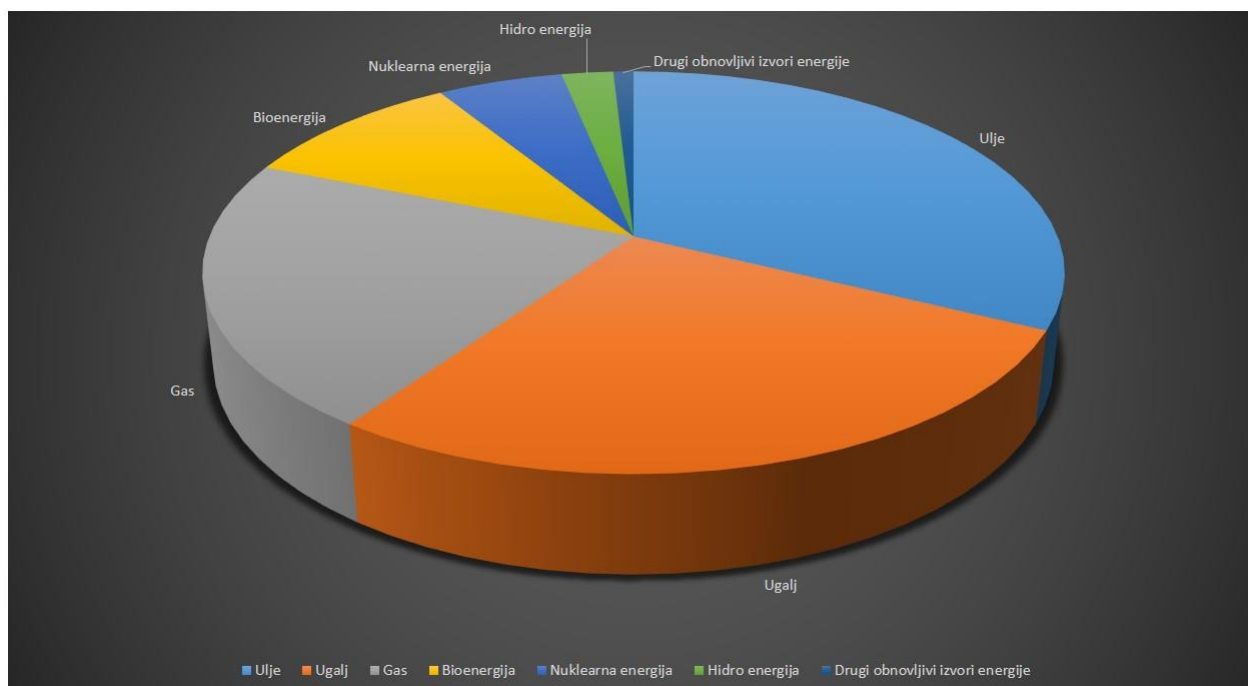
## **1. Uvod**

### **1.1. Definisane problematike istraživanja**

Intenzivna modernizacija načina života današnjeg čoveka i snažan industrijski razvoj usloveli su da energetska sektor dobije na važnosti. Potrošnja energije na globalnom nivou raste 2,3% godišnje (Prasad and Dhanya 2011). Prema podacima Prasad i saradnika 86,4% potrošnje primarne energije u svetu se zasniva na fosilnim resursima (Prasad and Dhanya 2011). Ta činjenica uslovlila je nastanak mnogobrojnih problema. Najznačajni problem se odnosi na zaštitu životne sredine. Usled masovnog korišćenja transportnih sredstava dolazi do velikog zagađenja vazduha, klimatskih promena, efekta staklene bašte, jer se sagorevanjem fosilnih goriva oslobađaju oksidi azota, ugljen monoksid, ugljen dioksid, sumpor dioksid kao i druge toksične materije (Prasad and Dhanya 2011). Prioritet mnogih zemalja je podizanje svesti ljudi po pitanju ekologije kao i intenzivnije poštovanje „dvanaest principa zelene hemije” (Anastas and Warner John 2000). Pomenuti principi predloženi od Anastas i saradnika imaju za cilj da motivišu kako proizvođače tako i istraživače da što manje upotrebljavaju toksične materijale, da smanje utroške energije i povećaju efikasnost procesa proizvodnje (Firdaus 2013; Anastas and Warner John 2000). Mnoge grane industrije, poput proizvodnje farmaceutskih i prehrambenih proizvoda, separacionih procesa obično podrazumevaju upotrebu isparljivih organskih hemikalija (Z. Li, Smith, and Stevens 2016; Jeevan Kumar et al. 2017; Riyaz-Ul-Hassan et al. 2013; Płotka-Wasyłka et al. 2017). Ta organska jedinjenja su obično alkoholi, aldehidi, ketoni, aromatični ugljovodonici čija su tačke ključanja iznad 323,15 K, pri čemu su i veoma toksični i zapaljivi (Z. Li, Smith, and Stevens 2016; Jeevan Kumar et al. 2017; Riyaz-Ul-Hassan et al. 2013; Płotka-Wasyłka et al. 2017). Zeleni rastvarači kao alternativna zamena toksičnim hemikalijama dobijaju na značaju (Z. Li, Smith, and Stevens 2016; Jeevan Kumar et al. 2017; Riyaz-Ul-Hassan et al. 2013; Płotka-Wasyłka et al. 2017; Filly et al. 2014)). Ali je potrebno da zadovolje određene uslove koji se ogledaju u niskoj toksičnosti, minimalnoj viskoznosti, nezapaljivosti i drugim (Z. Li, Smith, and Stevens 2016). Uzimajući u obzir navedene činjenice terpeni izolovani iz biljaka su odličan kandidat za upotrebu u različitim oblastima industrijske proizvodnje i kao zamenskih goriva (Płotka-Wasyłka et al. 2017; Sun et al. 2013; Liolios et al. 2009; Monteiro and Veloso 2004; Martins et al. 2017; Vallinayagam et al. 2014; Kamitsou et al. 2014).

Drugi značajan problem je iscrpljivanje neobnovljivih fosilnih rezervi za proizvodnju energije što nije održivo u bliskoj budućnosti. Fosilni resursi su i danas široko rasprostranjen izvor za proizvodnju transportnih goriva, električne energije, kao i početne sirovine za sintezu različitih proizvoda mnogih grana industrije (Slika 1.1.) (Firdaus 2013; Koizumi, n.d.). Tokom prošlog veka

fosilnih rezervi je bilo sasvim dovoljno za tadašnje potrebe društva i dostupnih po veoma niskim cenama (Asghar Rastegari, Nath Yadav, and Gupta 2019). Međutim, naglim širenjem ljudske populacije povećali su se apetiti za energijom koja predstavlja pokretačku snagu sadašnjeg modernog doba (Asghar Rastegari, Nath Yadav, and Gupta 2019; Eckert and Trinh, n.d.). Većom eksploatacijom neobnovljivih fosilnih resursa troše se dostupne rezerve, samim tim raste cena nafte i svih proizvoda koji se dobijaju iz nje, ali se i stvara opasni otpad koji utiče na okolinu (Firdaus 2013). Činjenica da priroda pokazuje znake zasićenja, a rezerve fosilnih goriva su ograničene, biorazgradivi, netoksični izvori energije su veoma poželjni (Monteiro and Veloso 2004; Dejoye Tanzi, Abert Vian, and Chemat 2013; Wu and Davis 2016).



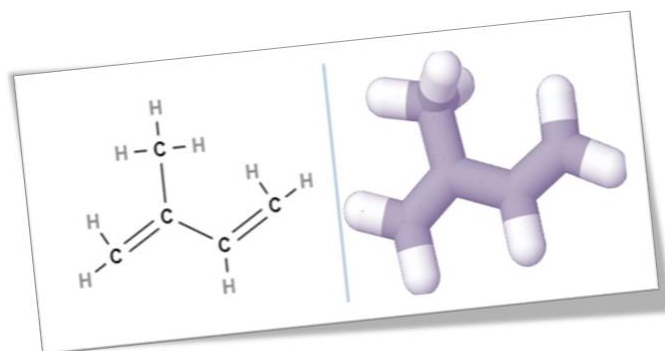
**Slika 1.1.** Prikaz potrošnje energije iz različitih izvora prema podacima iz 2010. godine (Koizumi, n.d.)

Briga današnjice je zaštita životne sredine i maksimalno smanjenje upotrebe toksičnih hemikalija u industriji i tokom proizvodnje goriva. Kontinuirana potreba za transportnim gorivima i sve rigoroznija pravila zaštite životne sredine zahtevaju primenu i razvoj novih zelenih tehnologija koje se baziraju na upotrebi alternativnih obnovljivih izvora energije (Meylemans et al. 2011; Oßwald et al. 2017; Cho et al. 2018a; Meylemans et al. 2014).

Biogoriva su se pojavila kao veoma bitno globalno strateško rešenje za rešavanje već gore objašnjenih problema i kao alternativa gorivima na bazi nafte i njenih derivata (Prasad and Dhanya 2011). Goriva koja se mogu proizvesti iz nekog obnovljivog izvora energije ili biomase se mogu smatrati biogorivima (Koizumi, n.d.). Za izradu ove doktorske disertacije najinteresantniji je razvoj biogoriva za potrebe avionskog prevoza. Trenutno je upotreba alternativnih goriva u postojećim letelicama vrlo ograničena zbog specifičnih zahteva koje je neophodno ispuniti (Oßwald et al. 2017; Parker and Lathoud 2010; Dryer 2015; Rye and Wilson 2012; Blakey, Rye, and Wilson 2011). Uticaj gustine i sadržaja energije tečnih goriva predstavlja najbitniji aspekt za pogonske performanse aviona. Takođe, veoma bitna karakteristika potencijalnih zamenskih goriva je niska viskoznost i što efikasnije i čistije sagorevanje (Harvey, Wright, and Quintana 2010; Cho et al. 2018b; Yuan et al. 2018; Meylemans, Baldwin, and Harvey 2013; Sikder and Sikder 2004; Harvey, Merriman, and Koontz 2015). Transportna sredstva namenjena vazdušnom saobraćaju su ograničena prostorom što uslovljava da rezervoari malih kapaciteta moraju biti napunjeni gorivom

velike gustine energije (ASTM 2010). Biogoriva pomenutih svojstava mogu biti sintetisana iz biomase koja sadrži izoprenska jedinjenja (terpene), hemicelulozu, celulozu, lignin. Ta biomasa najčešće potiče od otpadnog materijala različitih grana industrije, algi, drveta i njegovih ostataka (Wu and Davis 2016; Laitinen et al. 2016; Rupar and Å 2005)

Istraživanjem u oblasti obnovljive energije indetifikovana su, za sad najviše u literaturi, prirodna hemijska jedinjenja koja potiču od izoprena i imaju sjajan potencijal za zamenu odnosno dodatak postojećim fosilnim gorivima (Mewalal et al. 2017a). Izopren (2-metil-1,3-butadien) (Slika 1.2.) koji pripada grupi ugljovodoničnih jedinjenja je monomerni blok od pet ugljenikovih atoma i predstavlja prirodni proizvod biljaka (Sharkey and Yeh 2001). Oni su jedinjenja koja se koriste kao sirovina i prelazna jedinjenja u različitim granama industrije, poput prehrambene, farmaceutske, proizvodnje pesticida, rastvarača. Značajan potencijal ovih jedinjenja je njihova moguća upotreba za proizvodnju aditiva biogorivima.



**Slika 1.2.** Hemijska struktura izoprena i njegov trodimenzionalni prikaz

S obzirom na to da izopreni sadrže dvostruke veze i razgranatu hemijsku strukturu, kao što je prikazano na slici 1.2., moguće je sintetisati veoma lako jedinjenja ciklične strukture. Ciklične strukture su interesantnije za primenu u biogorivima, jer sadrže značajniju gustinu energije (Mewalal et al. 2017a). Takođe, procesom oligomerizacije izoprenskih jedinica stvara se potencijal za proizvodnju molekula koji se mogu koristiti kao aditivi benzinu, dizelu i mlaznim gorivima.

## 1.2. Predmet istraživanja

Vazdušni saobraćaj značajno doprinosi procesu globalnog zagrevanja usled masovnije upotrebe avio transporta (Gutiérrez-Antonio et al. 2013). Takođe, zbog stalnog porasta cene goriva i rigoroznije regulative vazduhoplovna industrija trpi pritisak u cilju razvijanja i upotrebe novih zamenskih goriva (Gutiérrez-Antonio et al. 2013; Cho et al. 2018a; Demirbas 2009; Oßwald et al. 2017; Meylemans et al. 2011, 2014). Veoma se težak zadatak postavlja pred naučno-istraživačke timove, obzirom da je potrebno zadovoljiti veliki broj uslova kako bi se neko jedinjenje moglo koristiti u tražene svrhe. Naučna istraživanja bazirana na prirodnim izoprenskim jedinjenjima (terpenima) mogu dovesti do potencijalnih rešenja istaknutih problema u bliskoj budućnosti. Prirodna hemijska jedinjenja, terpeni, predstavljaju potencijalne kandidate za primenu kao aditiva u zamenskim gorivima za potrebe vazdušnog saobraćaja. Njihova sposobnost za upotrebu kao alternativnih izvora energije se ogleda u njihovoj hemijskoj strukturi koja ne sadrži kiseonik za razliku od biodizela i alkohola (Wu and Davis 2016; Dryer 2015; Rupar and Å 2005; Meylemans, Quintana, and Harvey 2012).

Međutim, izoprenska jedinjenja moraju zadovoljiti sledeće uslove kako bi se mogli primeniti u transportnom sektoru (Meylemans, Quintana, and Harvey 2012):

- Visoka gustina energije

- Niska viskoznost
- Visoka tačka mržnjenja
- Visoka tačka paljenja
- Sposobnost brzog isparavanja
- Dobra hemijska stabilnost
- Netoksičnost.

Izopreni su interesantni za proizvodnju biogoriva, sadrže veliki broj jedinjenja sa razgranatom i cikličnom strukturom (Niu et al. 2017; Zargar et al. 2017). Ciklična struktura doprinosi povećanju gustine energije, pa su takva jedinjenja posebno vredna za eventualnu proizvodnju mlaznih goriva (Mewalal et al. 2017a; Yuan et al. 2018). Obnovljiva goriva se mogu sintetisati iz široko rasprostranjenih terpena i terpentinskog ulja (Phulara, Chaturvedi, and Gupta 2016). Kao terpeni od interesa izdvajaju se p-cimen, pineni, limonen koji i predstavljaju sastavne komponente terpentinskog ulja. Napredak u procesu razvoja mlaznih biogoriva predstavlja istraživanje na primeni takozvanih „drop in” biogoriva gde se javlja zainteresovanost za aldehidima poput citrala (Mewalal et al. 2017b).

Predmet ove doktorske teze predstavlja ispitivanje volumetrijskih i termodinamičkih karakteristika terpena. Kao najznačajnija veličina kako za ovaj doktorat tako i za sve industrijske procese izdvaja se gustina. Pored gustine veoma je značajno poznavati i druge fizičke osobine poput indeksa refrakcije, brzine zvuka, viskoznosti ispitivanih jedinjenja. Opšte je poznato da takve informacije pružaju mogućnost proračuna različitih svojstava poput dopunskih veličina koeficijenata izotermnog sabijanja, izobarskog toplotnog širenja, unutrašnjeg pritiska. Volumetrijska svojstva pružaju mogućnost analize molekulskih interakcija koje dalje govore o odstupanju sistema od idealnog ponašanja. Nasuprot njima termodinamičke karakteristike su bitne za ispitivanje sistema kao potencijalnih goriva i njihovog uticaja na rad motora pri sagorevanju.

Naučni doprinos doktorske disertacije ogleda se u obogaćenju baza podataka za p-cimen,  $\alpha$ -pinen, limonen i citral kao i dvokomponentnih sistema p-cimen+ $\alpha$ -pinen, p-cimen+limonen i p-cimen+citral osnovnim volumetrijskim, transportnim, termodinamičkim svojstvima na različitim pritiscima i temperaturama. Suština je popunjavanje baze podataka vrednostima čija je praktična primena bitna pri projektovanju i optimizaciji procesa proizvodnje. Objavljenih podataka u literaturi na atmosferskom pritisku ima, ali na visokim pritiscima i temperaturama nije pronađeno puno i to ne za sve sisteme.

Doprinos se ogleda i u razvijanju modela CK-SAFT i PC-SAFT za optimizaciju parametara uz modelovanje eksperimentalnih gustina. Primena modela je raznovrsna po pitanju hemijskih jedinjenja. Ne zahteva poznavanje vrednosti kritičnih temperatura i pritisaka koje je komplikovano odrediti. Modeli su matematički razvijeni i veoma pojednostavljeni za upotrebu na čistim i neasocijativnim hemikalijama.



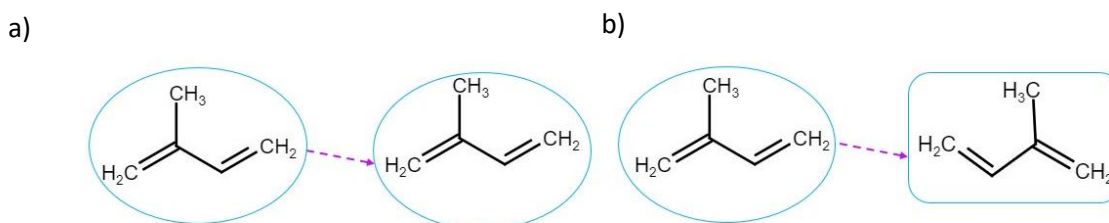
## 2. Teorijski deo

### 2.1. Terpeni kao potencijalne obnovljive sirovine

Biljke i organska jedinjenja koja se mogu izolovati iz njih veoma su interesantna od davnina za različite primene, poput prehrambene, farmaceutske, hemijske industrije. Ogroman broj prirodnih organskih jedinjenja izolovano je iz biljaka od kojih više od 30 hiljada čine terpeni (Habermehl and Fliegner 1997; Martins et al. 2017, Flavours and Fragrances, Chemistry, Bioprocessing and Sustainability). Identifikovani su kao sekundarni metaboliti različitih biljnih vrsta, odnosno sastavni deo etarskih ulja (Kramer and Kozlowski 2014). Međutim, mogu ih sintetisati i neki insekti, morski mikroorganizmi, gljive, ili se komercijalno mogu izolovati iz algalne biomase, ostataka drveća (kore, lišća, cveta, ploda) (Langa et al. 2012; Kramer and Kozlowski 2014).

Osobina od presudnog značaja za porast interesovanja mnogih naučnih timova za terpenima je pre svega njihova funkcionalna i strukturna raznolikost (Gandini and Silvestre 2008). Ona se ogleda u nastanku strukturnih izomera i stereoizomera (Gandini and Silvestre 2008). Zajedničko za većinu terpena je njihov put biosinteze koja se zasniva na dva univerzalna prekursora, izopentil-difosfat (IPP) i dimetilalil-difosfat (DMAPP) (Flavours and Fragrances, Chemistry, Bioprocessing and Sustainability).

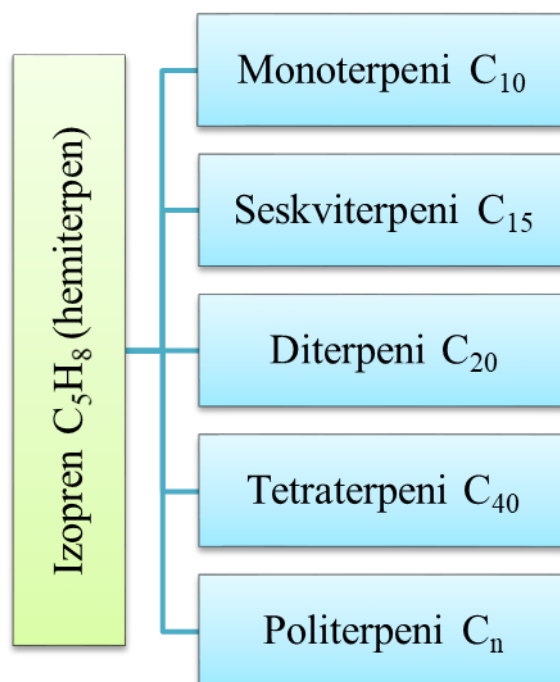
Izopren (2-metil-1,3-butadien) hemijske formule  $C_5H_8$ , čija je struktura prikazana u prethodnom poglavlju na slici 1.2., predstavlja osnovni gradivni monomerni blok terpena (Okuniewski, Padaszyński, and Domańska 2016). Oni predstavljaju lako isparljive komponente karakterističnih drvenastih i voćnih mirisa. Naučnik Kekulé je 1880. godine prvi uveo pojam „terpen” za jedinjenja sa hemijskom formulom  $C_{10}H_{16}$  koja su izolovana iz terpentinskog ulja (Sharkey and Yeh 2001). Wallach, asistent Kekulé, je 1887. godine postavio hipotezu da su terpeni sačinjeni iz dve ili više izoprenskih jedinica, a njegov naslednik Robinson je unapredio izoprensko pravilo međusobnog povezivanja izoprena po principu "glava-rep" (Berger 2007). Prema pravilu Robinson-a ovi zanimljivi ugljovodonici formiraju se kondenzacijom dve ili više izoprenskih jedinica međusobnim povezivanjem po principu "glava-rep" (slika 2.1. (a)) (Monteiro and Veloso 2004). Međutim, postoje neki izuzeci od ovog pravila kod kojih je način povezivanja "rep-rep" (slika 2.1. (b)).



Slika 2.1. Povezivanje izoprenskih jedinica (a) glava-rep i (b) rep-glava (Šarac 2014)

Molekulska formula terpena je  $(C_5H_8)_n$  gde  $n$  ukazuje na broj izoprenskih jedinica. Tako formirana ugljovodonična jedinjenja prema broju povezanih izoprenskih jedinica se mogu klasifikovati na:

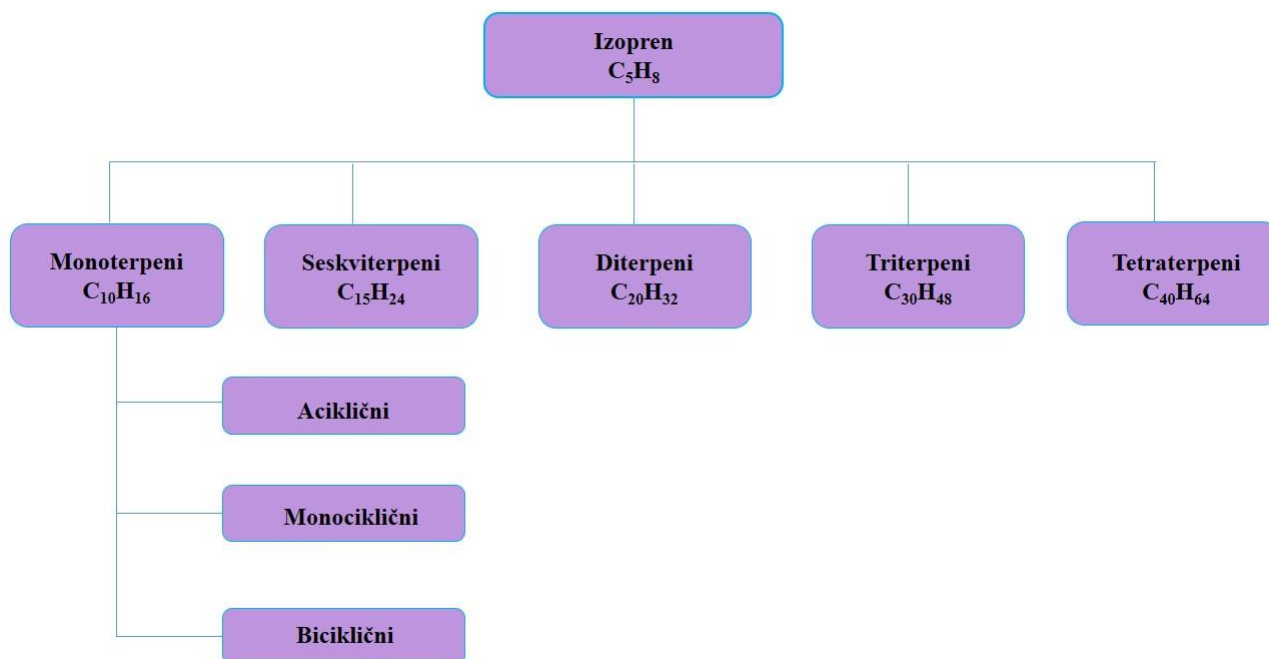
- Monoterpeni (2 izoprenske jedinice)
- Seskviterpeni (3 izoprenske jedinice)
- Diterpeni (4 izoprenske jedinice)
- Triterpeni (6 izoprenske jedinice)
- Tetraterpeni (8 izoprenske jedinice)
- Politerpeni ( $n$  izoprenskih jedinica) (Fink 2018).



**Slika 2.2.** Klasifikacija terpena prema broju izoprenskih jedinica

Ona terpenska jedinjenja koja sadrže u svojoj strukturi atom kiseonika nazivaju se izoprenoidima ili terpenoidima (Bakkali and Idaomar 2008). Na osnovu građe ugljeničnog skeleta mogu se podeliti na aciklične, monociklične i biciklične (slika 2.3.).



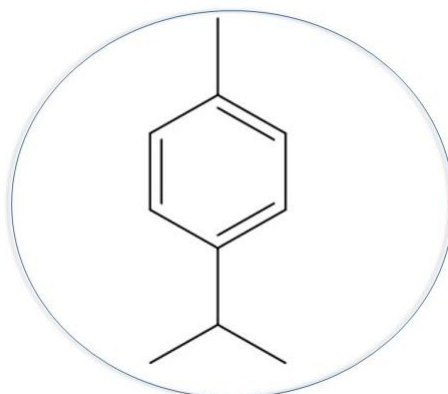


**Slika 2.3.** Klasifikacija terpena na osnovu građe ugljeničnog skeleta

Terpentinsko ulje se smatra dobrim kandidatom za upotrebu kao zamenskih goriva, zbog niske viskoznosti i energije koja se oslobađa sagorevanjem i uporediva je sa biodizelom (Hellier et al. 2013; Dubey and Gupta 2017). Ono se koristi od davnina, mada su novije studije pokazale smanjenu emisiju štetnih gasova i poboljšane performanse motora koji rade uz njihovu upotrebu kao dodatka postojećim gorivima (Dubey and Gupta 2017). U osnovi je biogorivo koje se izoluje iz smole najčešće drveta bora. Sadrži u najvećem procentu pinene, mada pored njih i limonene i p-cimen (Langa et al. 2012; Sun et al. 2013). Adekvatan potencijal smanjenja zavisnosti od fosilnih goriva se ogleda u njegovoj viskoznosti, i velikoj gustini energije (Dubey and Gupta 2017).

#### 2.1.1. p-Cimen

p-Cimen (1-metil-4-metil(1-metiletil) benzen) je monociklični monoterpen. Aromatično hemijsko jedinjenje koje sadrži benzenov prsten sa izopropilenskom i metilenskom grupom supstituisanih u para položaju (Rotavera et al. 2015a). Ima deset ugljenikovih atoma.



**Slika 2.4.** Hemijska struktura p-cimena

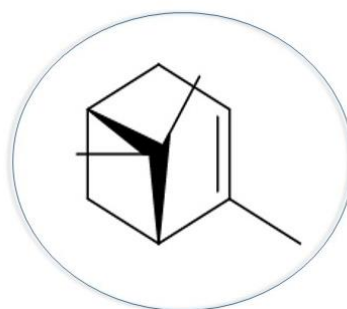
Komercijalno se proizvodi iz toluena i propilena. Međutim, interesantniji su oni koji se dobijaju iz pinena, limonena, ulja eukaliptusa, kumina i timijana (J. Ilić Pajić et al. 2020; Rotavera et al. 2015b;

Oßwald et al. 2017). Od interesa je njegova potencijalna primena kao dodatka mlaznim biogorivima. Najčešće se dodaje HEFA gorivima koja ne sadrže druga aromatična jedinjenja (Oßwald et al. 2017).

Ogroman industrijski značaj p-cimena ogleda se u njegovoj primeni kao inetrmedijara ili polazne sirovine za sintezu širokog asortimana jedinjenja koja se obično dobijaju iz jedinjenja na bazi nafte (Oßwald et al. 2017; Makarouni et al. 2018; Al-wadaani, Kozhevnikova, and Kozhevnikov 2009; Sun et al. 2013; Kamitsou et al. 2014).

### 2.1.2. $\alpha$ -Pinen

$\alpha$ -Pinen (1S, 5S)-2,6,6 trimetilbiciklo [3.1.1]-2-hepten je biciklični monoterpen sa rigidnom strukturom (Yuan et al. 2018). Pineni su osnovna komponenta terpentinskih guma, mada se dobijaju i kao nusproizvod u industriji papira (Meylemans, Quintana, and Harvey 2012; Jung et al. 2016). Izoluje se iz drvenih ostataka najčešće bora, smreke. Fizičke i hemijske karakteristike etarskog ulja izdvojenog iz drvenih ostataka su uporedive sa fosilnim gorivima (Cho et al. 2018b). Naprezanje u prstenu vodi do povećanja gustine energije u odnosu na linearne molekule. Dimeri pinena su se pokazali kao veoma pogodni za upotrebu kao zamenskih dizel i mlaznih goriva koja su slična komercijalnom JP10 (Harvey, Wright, and Quintana 2010; Jung et al. 2016; Meylemans, Quintana, and Harvey 2012).

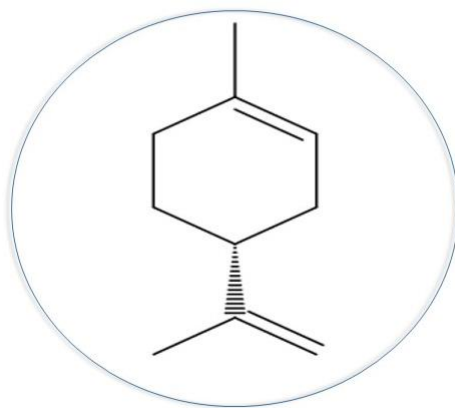


**Slika 2.5.** Hemijska struktura  $\alpha$ -pinena

Generalno, pineni se koriste u kozmetičkoj i farmaceutskoj industriji zbog svojih bioaktivnih svojstava. Takođe, našli su primenu kao rastvarači u različitim tipovima destilacija i proizvodnji mnogih hemikalija (Sun et al. 2013).

### 2.1.3. Limonen

Limonen (1-metil-4-(metilfenil)-cikloheksan) je terpen koji ima hemijsku strukturu veoma blisku p-cimenu (Langa et al. 2011). Predstavlja ciklični monoterpen sa deset atoma ugljenika.

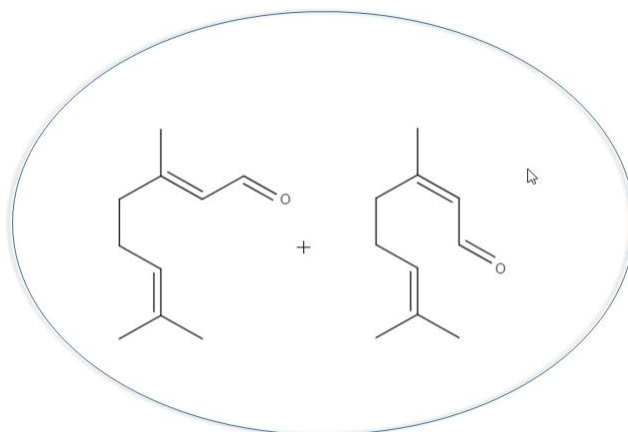


**Slika 2.6.** Hemijska struktura limonene

Kao pinen, veoma je važna komponenta borove smole (Meylemans, Quintana, and Harvey 2012). Njihova svojstva su veoma slična i komercijalno se proizvode frakcionom destilacijom terpentinskog ulja (Meylemans, Quintana, and Harvey 2012; Langa et al. 2011). Međutim, D-izomer je veoma često nusproizvod prehrambene industrije. Izdvaja se parnom destilacijom etarsko ulja pomorandže koje se nalazi u kori citrusa (Yılmazoğlu and Akgün 2018; Martin-luengo et al. 2010). Limonen predstavlja još jedno obećavajuće biogorivo. Njegove fizičke i hemijske osobine daje mu mogućnost primene u avio transportu kao mešavine sa kerozinom (Chuck and Donnelly 2014; Martin-luengo et al. 2010).

#### 2.1.4. Citral

Citral (3,7-dimetil-2,6-oktadienal) pripada klasi acikličnih monoterpena. Po svojoj strukturi je aldehid. Dobija se destilacijom voća i limunske trave (Berger 2007).



**Slika 2.7.** Hemijska struktura citrala

Obično se koristi kao repelent (Martins et al. 2017). Njegova važna uloga je kao kod p-cimena polazno jedinjenje za sintezu drugih monoterpena (Berger 2007).

## 2.2. Termodinamička svojstva izabranih sistema

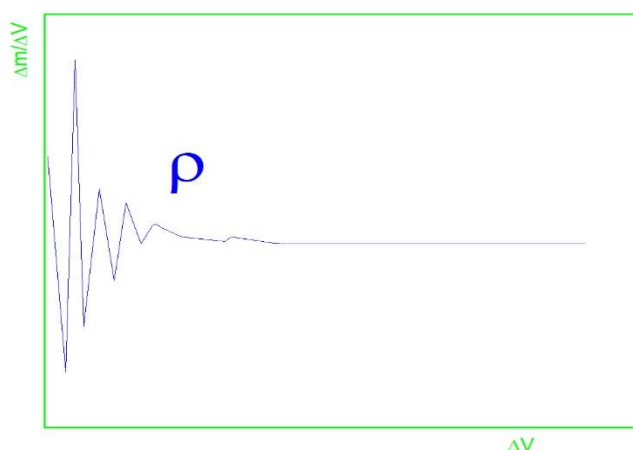
Osnovni inženjerski proračuni, realnih problema u industriji se zasnivaju na poznavanju ponašanja odabranih fluida odnosno njihovih fizičkih osobina. U cilju karakterizacije izabranih sistema za potrebe ove doktorske disertacije i ispitivanja njihove potencijalne primene kao zamenskih goriva u avio industriji, neophodno je odrediti termodinamička svojstva istih. Polazna tačka izučavanja su najčešće lako merljive intenzivne veličine poput zapremine, pritiska, temperature. Na osnovu pomenutih veličina pri zadatim pritiscima i temperaturama merene su gustine, viskoznosti, indeksi refrakcije i brzine zvuka. Takođe, razmatrane su sve njihove promene koje se dešavaju pod uticajem pritiska ili temperature.

Veoma često osnovna termodinamička svojstva sistema nisu dovoljna za potrebe modelovanja i opisivanja, u našem slučaju terpena, što zahteva uvođenje različitih osobina poput koeficijenata izoternskog sabijanja i izobarskog toplotnog širenja, unutrašnjeg pritiska kao izohorskog i izobarskog specifičnog toplotnog kapaciteta i drugih.

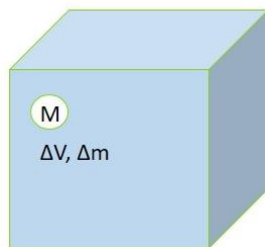
Teorijski prikaz merenih termodinamičkih veličina biće detaljno dat u okviru ovog poglavlja.

### 2.2.1. Gustina

Opšte je poznato da se tečnosti i gasovi drugačije nazivaju fluidima i za razliku od čvrstih tela imaju sposobnost deformacije pod dejstvom sila. Radi lakše karakterizacije fizičkih veličina koje opisuju ponašanje fluida, on se može zamisliti kao kontinualna sredina koju čini veliki broj elementarnih delića koji se mogu kretati. Ukoliko se gustina posmatra kao svojstvo modela fluida kao neprekidne sredine onda ona predstavlja funkciju vremena i prostora (Bar-Meir 2010) (slika 2.5). Na slici 2.5. prikazana je promena gustina na molekulskom nivou i ulazak u koncept kontinuiteta kada postaje konstantna. Ovakvo posmatranje fluida ima osnova samo ukoliko pretpostavimo da neka elementarna zapremina sadrži dovoljan broj čestica čije se osobine ne razlikuju od tačke do tačke.



**Slika 2.5.** Prikaz gustine na molekulskom nivou i ulaska u koncept kontinuiteta



**Slika 2.6.** Prikaz zamišljenog fluidnog delića elementarne zapremine  $\Delta V$  i mase  $\Delta m$

Prema slici 2.6 gustina se definiše sledećom jednačinom:

$$\rho = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{\Delta m}{\Delta V} = \frac{dm}{dV} \quad (2.2.1)$$

gde je  $\Delta V$  elementarna zapremina delića fluida,  $\Delta m$  njegova elementarna masa.

Gustina predstavlja jednu od veoma bitnih svojstava jedinjenja koja može pomoći pri identifikaciji sastava kao i agregatnog stanja. Vrednosti gustina gasova su znatno niže od gustina tečnosti ili čvrstih supstanci, jer su njihovi atomi na većem međusobnom rastojanju, što predstavlja jedan od dokaza navedenoj tvrdnji. Takođe, veoma je bitna za različite proračune termodinamičkih veličina koje omogućavaju bolje opisivanje izabranih terpena.

Osnovna razlika između tečnosti i gasova ogleda se u njihovoj zapremini, a samim tim i gustini, koja je kod tečnosti, koje su nama interesantnije, konstantna. Moguća promena gustine uvodi pojam stišljivosti odnosno nestišljivosti fluida. Tečnosti, nestišljivi fluidi, zanemarljivo menjaju svoju zapreminu, a samim tim i gustinu dejstvom površinskih sila. Stišljivost fluida zavisi od temperature i pritiska. S porastom pritiska gustina ispitivanih jedinjenja raste, dok je kod temperature obrnuto, sa njenim porastom opadaju vrednosti gustina.

Materija zauzima određenu masu i zapreminu u prostoru. Odnos mase po jedinici zapremine daje fizičku veličinu koja se naziva gustina čija je jedinica [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ] (B. Đorđević, Valent, and Šerbanović 2005):

$$\rho = m/V \quad (2.2.2)$$

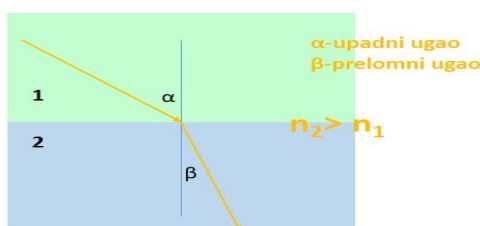
Dok se specifična zapremina može izračunati kao recipročna vrednost gustine:

$$v = 1/\rho \quad (2.2.3)$$

### 2.2.2. Indeks refrakcije

Indeks prelamanja (refrakcije) predstavlja bitno fizičko svojstvo kako čistih supstanci tako i njihovih smeša tokom kontrole i praćenja proizvodnih procesa različitih grana industrije. Takođe, njegovo poznavanje pruža mogućnost bolje karakterizacije odabranih molekula i njihovih struktura.

Refrakcija svetlosti se definiše kao prelamanje svetlosnog zraka pri prolasku iz jedne u drugu optičku sredinu kroz graničnu površinu odnosno ispitivani materijal (u našem slučaju tečnost) pri čemu dolazi do promene brzine svetlosti. Na slici 2.7. prikazan je primer refrakcije svetlosti iz optički gušće u optički ređu sredinu, gde upadni zrak pod uglom  $\alpha$  u odnosu na normalu pada na graničnu površinu i tada je prelomni ugao  $\beta$  bliži normalu odnosno manji od upadnog.



Slika 2.7. Refrakcija svetlosti

Međutim, poređenjem brzine svetlosti u vakuumu i brzine svetlosti u ispitivanoj sredini uvodi pojam indeksa refrakcije koji se definiše narednom jednačinom:

$$n_D = c_{\text{vakuum}} / c \quad (2.2.4)$$

gde je  $c_{\text{vakuum}}$  brzina svetlosti u vakuumu, a  $c$  brzina svetlosti kroz ispitivani uzorak.

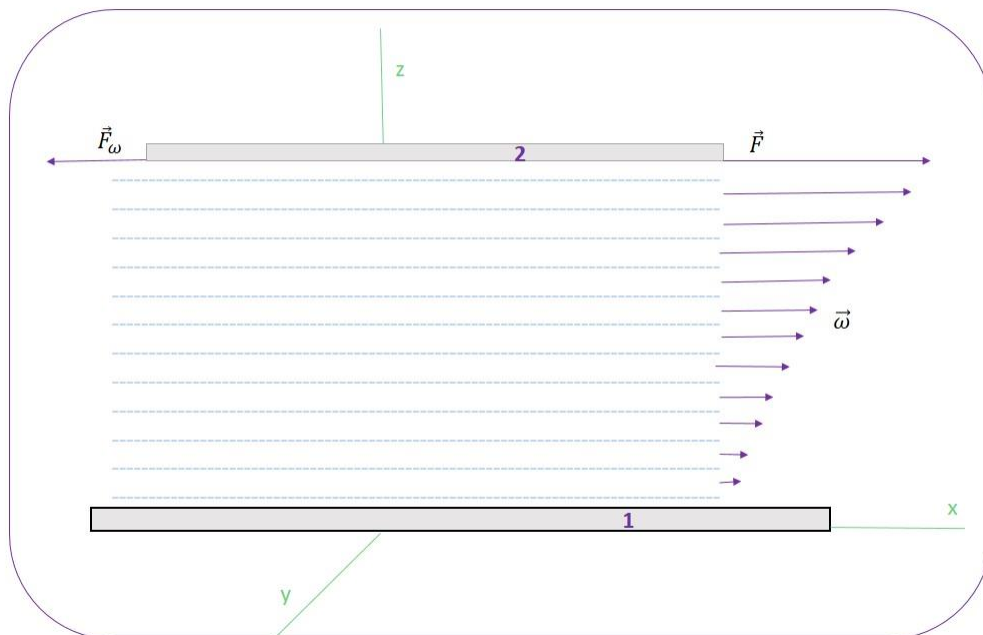
Opšte je poznato da je brzina prostiranja svetlosti najveća u vakuumu, samim tim je indeks refrakcije uvek veći od 1.

Indeks refrakcije,  $n_D$  je karakteristika svake supstance. Takođe, bitno zavisi od primenjene talasne dužine tokom merenja, temperature i pritiska.

### 2.2.3. Viskoznost

Pored gustine koja je već opisana kao bitno svojstvo koje karakteriše realni fluid, viskoznost predstavlja još jednu fizičku veličinu od velikog značaja za rad sa realnim fluidima koji se kreću. Definiše se kao osobina koja se manifestuje isključivo prilikom transporta količine kretanja normalno na pravac kretanja fluida (S. Đorđević and Dražić 2005). Odnosno, viskoznost predstavlja unutrašnje trenje između molekula fluida koje se javlja kao posledica oblika i veličine molekula i njihovih međusobnih interakcija.

Najjednostavnije se može objasniti na primeru dve zamišljene paralelne ploče prikazane na slici 2.8. Ploča označena brojem 1 nalazi se u stanju mirovanja, dok se ploča označena brojem 2 kreće dejstvom sile  $\vec{F}$  nekom brzinom  $\omega$ . Njenom kretanju se suprotstavlja sila trenja  $\vec{F}_\omega$ . Između ove dve ploče je fluid koji se raslojava usled pojave smicanja. Pri tome se svaki sloj fluida kreće različitom brzinom u x-pravcu, a samim tim ima i različite količine kretanja, pa se uspostavlja gradijent brzine i odvija se prenos količine kretanja među njima.



**Slika 2.8.** Gradijent brzine slojeva fluida dejstvom smicajne sile

Tokom prenosa količine kretanja stalno je prisutna težnja da brži slojevi ubrzaju spore, odnosno sporiji uspore brže što uslovljava pojavu sile trenja. One deluju tangencijalno na površinu sloja A i time se uspostavlja tangencijalni napon  $\tau$ :

$$\tau = dF/dA \quad (2.2.5).$$

Sila trenja koja se opire tečenju je analogna Njutnovoj sili trenja i matematički se može izraziti:

$$F = -\eta A \partial \omega / \partial z \quad (2.2.6)$$

gde je  $\eta$  konstanta proporcionalnosti, odnosno dinamička viskoznost koja zavisi od prirode fluida, njegove temperature i pritiska, čija je jedinica Pa·s. Kod tečnosti koje imaju veću viskoznost javi će se veći otpor tečenju. Povećanjem temperature pokretljivost molekula se povećava, pa viskoznost opada. Nasuprot tome sa povećanjem pritiska njena vrednost opada. Recipročna vrednost dinamičke viskoznosti naziva se fluidnost:

$$\phi = 1/\eta \quad (2.2.7).$$

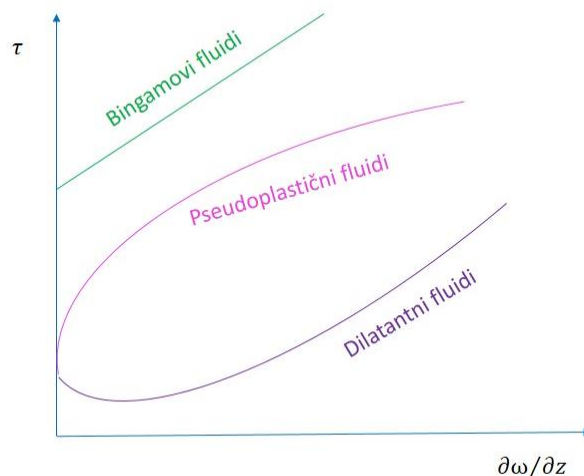
Kombinovanjem jednačina (2.2.5) i (2.2.6) dobija se jednačina koja predstavlja Njutnov zakon viskoznosti:

$$\tau = -\eta \partial \omega / \partial z \quad (2.2.8).$$

Fluidi (homogene tečnosti i gasovi) na koje se može primeniti Njutnov zakon viskoznosti, jednačina (2.2.8), nazivaju se Njutnovim. Međutim, grupa fluida (suspencije i koloidi) koji se ne pokoravaju ovom zakonu i kod kojih je zavisnost tangencijalnog napona i gradijenta brzine nelinearan su nenjutnovske tečnosti. Na osnovu zavisnosti tangencijalnog napona od brzine smicanja nenjutnovske tečnosti se mogu razvrstati na (slika 2.9.):

- Bingamove
- Pseudoplastične

➤ Dilatantne.



**Slika 2.9.** Klasifikacija nenjutnovskih fluida na osnovu zavisnosti tangencijalnog napona  $\tau$  od gradijenta brzine  $\partial\omega/\partial z$

U praksi se veoma često koristi i kinematska viskoznost opisana sledećom jednačinom:

$$\nu = \eta/\rho \quad (2.2.9).$$

#### 2.2.4. Brzina zvuka

Poznavanje brzine zvuka je interesantno za opisivanje strujanja fluida. Usled pojave oscilacija molekula neke elastične sredine dolazi do turbulentnog strujanja odnosno pojave zvuka prilikom proticanja fluida kroz cevi, ventilacione sisteme. To je veoma značajno za karakterizaciju izabranih sistema radi njihove upotrebe u industrijskim uslovima.

Delovanjem neke spoljašnje sile odnosno izvora zvuka javljaju se oscilacije molekula u okviru elastične sredine čime se menja njena gustina i formiraju se zvučni talasi. Brzina zvuka predstavlja jednu od osnovnih veličina kojom se mogu opisati oscilacije sredine i prostiranje zvuka kroz istu. Definiše se sledećom jednačinom:

$$u = d/t \quad (2.2.10)$$

gde  $d$  označava pređeno rastojanje zvuka za neko vreme  $t$ . Jedinica je  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Ona se za tečne uzorke može izraziti Newton-Laplace jednačinom:

$$u = \sqrt{K/\rho} \quad (2.2.11)$$

gde  $\rho$  upućuje na gustinu ispitivane tečnosti, a  $K$  je modul stišljivosti.

Agregatno stanje uzorka značajno utiče na brzinu prostiranja zvuka, tačnije njegova elastična svojstva. Zato brzina zvuka opada u nizu  $u_{\text{čvrsto telo}} > u_{\text{tečnost}} > u_{\text{gas}}$ . Na vrednost brzine zvuka pored

agregatnog stanja uzorka značajnu utiču i njegova gustina i temperatura. Smanjenjem gustine zvučni talas se brže prostire kroz ispitivanu tečnost što je u slučaju temperature obrnuto. Sa porastom temperature povećava se brzina zvuka.



### 2.3. Volumetrijske karakteristike čistih komponenata i njihovih binarnih smeša na atmosferskom pritisku

Eksperimentalno merenje termodinamičkih veličina definisanih u poglavlju 2.2. na atmosferskom pritisku i različitim temperaturama pruža mogućnost određivanja dopunskih veličina. One će poslužiti boljoj karakterizaciji izabranih čistih jedinjenja i njihovih binarnih smeša. Samim tim, poznavanjem dopunskih veličina moguće je objasniti i analizirati interakcije među molekulima, njihovo pakovanje kao i odstupanje od idealnog ponašanja.

#### 2.3.1. Dopunska molarna zapremina

Na osnovu izmerenih eksperimentalnih vrednosti gustina na atmosferskom pritisku i zadatim temperaturama može se proračunati dopunska molarna zapremina na osnovu sledeće jednačine:

$$V^E = V - \sum_{i=1}^N x_i V_i \quad (2.3.1)$$

$V^E$  predstavlja traženu dopunsku molarnu zapreminu,  $V$  i  $V_i$  molarne zapremine smeše i čiste komponente  $i$ , redom, dok je  $x_i$  molski udeo komponente  $i$ , a  $N$  broj komponenata koje čine smešu (D. Soldatović et al. 2017; D. A. Soldatović et al. 2016; J. M. Vuksanović et al. 2015; J. Vuksanović et al. 2019).

Obzirom da je:

$$V = M/\rho \quad (2.3.2)$$

gde je  $M$  molarna masa supstance, a  $\rho$  njena gustina, jednačina (2.3.1) se može napisati u sledećem obliku:

$$V^E = \sum_{i=1}^N x_i M_i \left( (1/\rho) - (1/\rho_i) \right) \quad (2.3.3)$$

$\rho$  je gustina smeše, a  $\rho_i$  gustina čiste komponente  $i$ .

Ukoliko se ispituju binarni sistemi, onda je  $N=2$ , pa se  $V^E$  može izraziti kao:

$$V^E = \left[ (x_1 M_1 + x_2 M_2) / \rho \right] - (x_1 M_1 / \rho_1) - (x_2 M_2 / \rho_2) \quad (2.3.4)$$

gde su  $x_1$  i  $x_2$  molski udeli komponenata 1 i 2,  $M_1$  i  $M_2$  njihove molarne mase, a  $\rho$ ,  $\rho_1$  i  $\rho_2$  gustine binarne smeše, čiste komponente 1 i 2, redom.

#### 2.3.2. Devijacija indeksa refrakcije

Devijacija indeksa refrakcije  $\Delta n_D$  se izračunava pomoću jednačine (2.3.5) na osnovu izmerenih podataka za indeks refrakcije  $n_D$ :

$$\Delta n_D = n_D - \sum_{i=1}^N x_i n_{Di} \quad (2.3.5)$$

$n_D$  i  $n_{Di}$  predstavljaju indeks refrakcije smeše i čiste komponente  $i$ , redom.  $x_i$  je molski udeo komponente  $i$ , a  $N$  broj komponenata koje čine smešu (D. Soldatović et al. 2017; D. A. Soldatović et al. 2016; J. M. Vuksanović et al. 2015; J. Vuksanović et al. 2019).

Za binarnu smešu  $N=2$ , devijacija indeksa refrakcije  $\Delta n_D$  se izračunava:

$$\Delta n_D = n_D - x_1 n_{D1} - x_2 n_{D2} \quad (2.3.6)$$

gde su kao u poglavlju 2.3.1.  $x_1$  i  $x_2$  molski udeli komponenata 1 i 2,  $n_{D1}$  i  $n_{D2}$  njihovi indeksi refrakcije, a  $n_D$  indeks refrakcije smeše.

### 2.3.3. Devijacija viskoznosti

Proračun devijacije viskoznosti  $\Delta\eta$  definisan je sledećom jednačinom na osnovu eksperimentalnih podataka za viskoznost smeše  $\eta$  i viskoznost čiste komponente  $i$ ,  $\eta_i$  (D. Soldatović et al. 2017; D. A. Soldatović et al. 2016; J. M. Vuksanović et al. 2015; J. Vuksanović et al. 2019):

$$\Delta\eta = \eta - \sum_{i=1}^N x_i \eta_i \quad (2.3.7)$$

Jednačina (2.3.7) se transformiše u jednačinu (2.3.8) kada je  $N=2$ :

$$\Delta\eta = \eta - x_1 \eta_1 - x_2 \eta_2 \quad (2.3.8)$$

gde su  $\eta$ ,  $\eta_1$  i  $\eta_2$  viskoznosti smeše, komponente 1 i komponente 2, redom.

### 2.3.4. Promena koeficijenta izentropske kompresibilnosti

Merenjem brzine zvuka  $u$  na atmosferskom pritisku i zadatim temperaturama daje mogućnost izračunavanja koeficijenta izentropske kompresibilnosti  $\kappa_S$  korišćenjem jednačine:

$$\kappa_S = 1/(\rho u^2) \quad (2.3.9)$$

gde je  $\rho$  gustina ispitivanog fluida, a  $u$  brzina prostiranja zvuka kroz uzorak na zadatoj temperaturi i atmosferskom pritisku.

Promena koeficijenta izentropske kompresibilnosti se definiše kao (Aissa et al. 2017):

$$\Delta\kappa_S = \kappa_S - \sum_{i=1}^N \kappa_{Si} \phi_i \quad (2.3.10)$$

$\kappa_S$  i  $\kappa_{Si}$  su koeficijenti izentropske kompresibilnosti smeše i komponente  $i$ , redom. Dok  $\phi_i$  predstavlja zapreminski udeo čiste komponente  $i$  koji se definiše jednačinom (2.3.11):

$$\phi_i = (x_i V_i) / \sum_{i=1}^N x_i V_i \quad (2.3.11)$$

gde su  $x_i$  molski udeo komponente  $i$ , a  $V_i$  molarna zapremina iste.

Jednačine (2.3.10) i (2.3.11) se transformišu u jednačine (2.3.12) i (2.3.13) za  $N=2$ , odnosno za slučaj binarnih smeša.

$$\Delta\kappa_S = \kappa_S - \kappa_{s1} \phi_1 - \kappa_{s2} \phi_2 \quad (2.3.12)$$

gde su  $\kappa_S$ ,  $\kappa_{s1}$  i  $\kappa_{s2}$  koeficijenti izentropske kompresibilnosti smeše i čistih komponenata 1 i 2, redom.  $\phi_1$  i  $\phi_2$  su zapreminski udeli komponenata 1 i 2.

$$\phi_1 = (x_1 V_1) / (x_1 V_1 + x_2 V_2); \phi_2 = (x_2 V_2) / (x_1 V_1 + x_2 V_2) \quad (2.3.13)$$

$x_1$  i  $x_2$  su molski udeli jedinjenja 1 i 2, dok su  $V_1$  i  $V_2$  njihove molarne zapremine.

### 2.3.5. Dopunska molarna Gibbs-ova energija aktivacije viskoznog toka

Dopunska molarna Gibbs-ova energija aktivacije viskoznog toka  $\Delta G^{*E}$  se smatra pored gore navedenih još jednu veoma bitnu volumetrijsku karakteristiku višekomponentnih sistema. Definiše se sledećom jednačinom (D. Soldatović et al. 2017; J. M. Vuksanović et al. 2015; J. Vuksanović et al. 2019):

$$\Delta G^{*E} = RT \left[ \ln(\eta V / \eta_2 V_2) - x_1 \ln(\eta_1 V_1 / \eta_2 V_2) \right] \quad (2.3.14)$$

gde je  $R$  univerzalna gasna konstantna,  $T$  je zadata temperatura,  $\eta$ ,  $\eta_1$  i  $\eta_2$  su eksperimentalne viskoznosti smeše, komponente 1 i 2, redom.  $x_1$  predstavlja molski udeo komponente 1, dok su  $V$ ,  $V_1$  i  $V_2$  molarne zapremine smeše i čistih komponenata 1 i 2, redom.

### 2.3.6. Parcijalne zapremine

Volumetrijske karakteristike definisane u poglavljima (2.3.1.-2.3.5.) modelovane su Redlich-Kister-ovim (RK) polinomom (D. Soldatović et al. 2017; J. M. Vuksanović et al. 2015):

$$Y_{i,j} = x_i x_j \sum_{p=1}^k A_p (x_i - x_j)^{p-1} = x_i x_j \sum_{p=1}^k A_p (2x_i - 1)^{p-1} \quad (2.3.15)$$

gde  $Y_{i,j}$  upućuje na traženu dopunsku veličinu:  $V^E$ ,  $\Delta n_D$ ,  $\Delta \eta$  ili  $\Delta G^{*E}$ ,  $A_p$  predstavlja parametre polinoma koji se određuju fitovanjem. Optimizacija parametra  $A_p$  izvodi se korišćenjem F-testa (Bevington et al. 1993).

Tokom procesa fitovanja primenjuje se jednačina za srednje kvadratno odstupanje  $\sigma$  (RMSD-root mean square deviation):

$$\sigma = \left( \sum_{i=1}^m (Y_{\text{exp}} - Y_{\text{cal}})^2 / m \right)^{1/2} \quad (2.3.16)$$

radi upoređivanja eksperimentalno izmerenih vrednosti i dobijenih korišćenjem RK polinoma. U jednačini (2.3.16)  $m$  predstavlja broj eksperimentalnih podataka.

Nakon korelacije prethodnih dopunskih veličina i određivanja parametara RK polinoma za svaku od njih moguće je proračunati parcijalne zapremine smeše.

Proračun ovih veličina je od značaja za karakterizaciju višekomponentnih sistema tačnije svake pojedinačne komponente u funkciji sastava (B. Đorđević, Valent, and Šerbanović 2005). Parcijalna molarna zapremina zavisi od sastava smeše i na osnovu poznatih vrednosti dopunskih molarnih zapremina (vidi poglavlje 2.3.1.) može se odrediti na osnovu jednačina (2.3.17) i (2.3.18) (D. A. Soldatović et al. 2016):

$$\bar{V}_1 = V_1 + (1 - x_1)^2 \left[ \sum_{p=0}^k A_p (2x_1 - 1)^p + x_1 \sum_{p=1}^k 2p A_p (2x_1 - 1)^{p-1} \right] \quad (2.3.17)$$

$$\bar{V}_2 = V_2 + (1 - x_2)^2 \left[ \sum_{p=0}^k A_p (2x_1 - 1)^p + x_2 \sum_{p=1}^k (-2) p A_p (2x_1 - 1)^{p-1} \right] \quad (2.3.18)$$

gde  $V_1$  i  $V_2$  predstavljaju molarne zapremine čistih komponenata 1 i 2,  $x_1$  i  $x_2$  su njihovi sastavi odnosno molski udeli u smeši,  $A_p$  su parametri dobijeni fitovanjem dopunske molarne zapremine RK polinomom.

$\bar{V}_1^E$ ,  $\bar{V}_2^E$  su dopunske parcijalne molarne zapremine čistih komponenata 1 i 2 i izračunavaju se primenom jednačina (2.3.19) i (2.3.20) (D. A. Soldatović et al. 2016):

$$\bar{V}_1^E = \bar{V}_1 - V_1 \quad (2.3.19)$$

$$\bar{V}_2^E = \bar{V}_2 - V_2 \quad (2.3.20).$$

Dopunske parcijalne molarne zapremine pri beskonačnim razblaženjima za čiste komponente 1 i 2 se definišu (D. A. Soldatović et al. 2016):

$$\bar{V}_1^{E,\infty} = \sum_{p=0}^k A_p \quad (2.3.21)$$

$$\bar{V}_2^{E,\infty} = \sum_{p=0}^k A_p (-1) \quad (2.3.22).$$

## 2.4. Izvedena volumetrijska svojstva čistih komponentata na visokim pritiscima

### 2.4.1. Korelisanje gustine

U okviru poglavlja 2.2.1. je već objašnjen uticaj temperature i pritiska na gustinu. Da bi se odredila gustina na pritiscima i temperaturama na kojima nisu vršena direktna merenja može se koristiti modifikovana Tammann-Tait-ova jednačina (Dymond and Malhotra 1988; Aissa et al. 2017; Ivaniš et al. 2016b; Sas et al. 2018; Ivaniš, Tasic, et al. 2015):

$$\rho(T; p) = \frac{\rho^{ref}(T)}{1 - C \ln\left(\frac{B(T) + p}{B(T) + p^{ref}}\right)} \quad (2.4.1)$$

gde je  $\rho(T;p)$  tražena gustina na željenom pritisku i temperaturi,  $p^{ref}$  i  $\rho^{ref}(T)$  su referentni pritisak koji iznosi 0,1 MPa i odgovarajuća gustina.  $B(T)$  i  $C$  su parametri, pri čemu  $B(T)$  zavisi od temperature, a za  $C$  se pretpostavlja da je nezavisan. Jednačinama (2.4.2) i (2.4.3) moguće je odrediti  $\rho^{ref}(T)$  i  $B(T)$  koje će se dalje upotrebiti u konačnoj jednačini (2.4.1):

$$\rho^{ref}(T) = \sum_{i=0}^2 a_i T^i \quad (2.4.2)$$

$$B(T) = \sum_{i=0}^2 b_i T^i \quad (2.4.3)$$

$$C = c_i \quad (2.4.4).$$

Do vrednosti parametara  $a_i$ ,  $b_i$  i  $c_i$  dolazi se primenom Marquardt-ove metode kojom se minimizuje funkcija označena jednačinom (2.4.8). Najpre se određuje prvi parametar  $a_i$  fitovanjem jednačine (2.4.2) upotrebom eksperimentalnih podataka na  $p^{ref}$ . Zatim se preostala dva parametra određuju na zadatim pritiscima višim od  $p^{ref}$  (Aissa et al. 2017; Ivaniš et al. 2016b). U cilju potvrde tačnosti proračuna gustine koriste se naredne četiri jednačine kojima se utvrđuje: srednja procentualna apsolutna greška (AAD), maksimalna apsolutna procentualna greška (MD), srednja procentualna greška (Bias) i standardna devijacija (sdev) (Aissa et al. 2017; Ivaniš, Tasić, et al. 2015; Ivaniš et al. 2016b, 2016a).

$$AAD = (100/N) \sum_{i=1}^N \left| (\rho_i^{exp} - \rho_i^{cal}) / \rho_i^{exp} \right| \quad (2.4.5)$$

$$MD = \max \left( 100 \left| (\rho_i^{exp} - \rho_i^{cal}) / \rho_i^{exp} \right|, i = 1, \dots, N \right) \quad (2.4.6)$$

$$Bias = (100/N) \sum_{i=1}^N (\rho_i^{exp} - \rho_i^{cal}) / \rho_i^{exp} \quad (2.4.7)$$

$$sdev = \sqrt{\left[ \sum_{i=1}^N (\rho_i^{exp} - \rho_i^{cal})^2 \right] / (N - m)} \quad (2.4.8).$$

Veličine koje figurišu u jednačinama (2.4.5-2.4.8):  $\rho_i^{exp}$ ,  $\rho_i^{cal}$  su eksperimentalne vrednosti gustine i izračunate vrednosti na osnovu jednačine (2.4.1), redom,  $N$  je broj eksperimentalnih tačaka, dok je  $m$  broj parametara.

Dobijeni podaci za gustinu na visokim pritiscima i zadatim temperaturama iz modifikovane Tammann-Tait-ove funkcije omogućavaju dalji proračun termodinamičkih svojstava poput: koeficijenata izoternskog sabijanja i izobarskog toplotnog širenja, unutrašnjeg pritiska i razlike specifičnih toplotnih kapaciteta pri konstantnom pritisku i zapremini.

#### 2.4.2. Koeficijent izoternskog sabijanja

Promena gustine koja se događa variranjem pritiska pri izoternskim uslovim odnosno  $T=const.$  definiše se koeficijentom izoternskog sabijanja  $\kappa_T$  (Safarov et al. 2009; Ivaniš, Tasic, et al. 2015):

$$\kappa_T = (1/\rho)(\partial\rho/\partial p)_T \quad (2.4.9).$$

Diferenciranjem jednačine (2.4.1) po pritisku dobija se sledeći izraz:

$$\partial\rho/\partial p = [\rho^{ref}(T)C/(B(T)+p)] / [1 - C \ln((B(T)+p)/(B(T)+p^{ref}))]^2 \quad (2.4.10).$$

Zamenom prethodne jednačine (2.4.9) u jednačinu (2.4.10) i njenim sređivanjem dobija se:

$$\kappa_T = C / [(B(T)+p)(1 - C \ln((B(T)+p)/(B(T)+p^{ref})))] \quad (2.4.11).$$

#### 2.4.3. Koeficijent izobarskog toplotnog širenja

Meru zavisnosti gustine od temperature pri izobarskim uslovima ( $p=const.$ ) predstavlja koeficijent izobarskog toplotnog širenja  $\alpha_p$  (Ivaniš, Tasic, et al. 2015):

$$\alpha_p = -(1/\rho)(\partial\rho/\partial T)_p \quad (2.4.12).$$

Kako bi se došlo do finalnog izraza za  $\alpha_p$ , neophodno je diferencirati jednačinu (2.4.1) po temperaturi. Radi pojednostavljivanja i lakšeg sređivanja izraza uvodimo promenljive  $Q$ ,  $R$ ,  $S$ :

$$Q = C \ln((B(T)+p)/(B(T)+p^{ref})) \quad (2.4.13),$$

$$R = C \ln((B(T)+p)/(B(T)+p^{ref})) \quad (2.4.14),$$

$$S = C \left( (B'(T)(p^{ref}-p)) / ((B(T)+p)/(B(T)+p^{ref})) \right) \quad (2.4.15).$$

Prvi izvodi jednačina (2.4.2-2.4.4) koji figurišu u prethodne tri jednačine mogu se izraziti na sledeći način:

$$\rho^{ref} = \sum_{i=0}^2 ia_i T^{i-1} \quad (2.4.16),$$

$$B'(T) = \sum_{i=0}^2 ib_i T^{i-1} \quad (2.4.17),$$

$$C = 0 \quad (2.4.18).$$

Konačan izraz za  $\partial\rho/\partial T$  ima sledeći oblik:

$$\partial\rho/\partial T = [\rho^{ref'}(T)(1-Q) + \rho^{ref}(T)S] / [1-Q]^2 \quad (2.4.19).$$

Zamenom dobijenog izraza (2.4.19) u jednačinu (2.4.12) dobija se finalna jednačina za koeficijent izobarskog širenja  $\alpha_p$ :

$$\alpha_p = -(\rho^{ref'}(T)/\rho^{ref}(T)) - (S/(1-Q)) \quad (2.4.20).$$

#### 2.4.4. Unutrašnji pritisak

Dobijanjem podataka za koeficijente izoternskog sabijanja i izobarskog širenja može se doći do vrednosti unutrašnjeg pritiska  $p_{int}$ . Ova termodinamička veličina daje informacije o molekulskim interakcijama unutar ispitivanog uzorka (Aissa et al. 2017; Ivaniš, Tasic, et al. 2015; Safarov et al. 2009). Definiše se kao:

$$p_{int} = T\alpha_p P / \kappa_T \quad (2.4.21).$$

#### 2.4.5. Razlika specifičnih toplotnih kapaciteta pri konstantnom pritisku i zapremini

Razlika specifičnih toplotnih kapaciteta pri konstantnom pritisku  $c_p$  i konstantnoj zapremini  $c_v$  predstavlja još jednu značajnu termodinamičku karakteristiku koja se može izračinati na osnovu poznatih vrednosti za  $\kappa_T$  i  $\alpha_p$  (vidi jednačinu (2.4.22)) (Ivaniš, Tasic, et al. 2015). Njena bitnost se ogleda u mogućnosti dobijanja vrednosti za izohorski specifični toplotni kapacitet  $c_v$  koji je veoma teško eksperimentalno odrediti, na osnovu poznatog izobarskog specifičnog toplotnog kapaciteta  $c_p$ .

$$c_p - c_v = \alpha_p^2 T / (\rho \kappa_T) \quad (2.4.22).$$

### 2.5. Teorijski pregled SAFT i PC-SAFT jednačina stanja

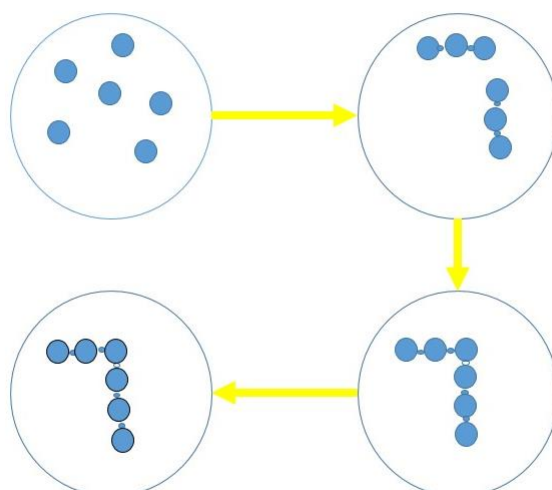
Često je veliki broj jedinjenja izložen surovim procesnim uslovima rada, pa je od suštinskog značaja poznavanje njihovih termodinamičkih svojstava u širokim opsezima pritiska i temperatura (Z. Li, Smith, and Stevens 2016). Precizno predviđanje termofizičkih i faznih karakteristika kako čistih hemijskih jedinjenja tako i njihovih smeša pri ekstremnim uslovima je neophodno u hemijskoj industriji posebno onoj koja se bavi gorivima (Liu et al. 2010). Gustina, kao i već spomenuta termofizička i fazna svojstva ispitivanih jedinjenja su bitna za uspostavljanje masenih i energetskih bilansa, i analizu prenosa mase i toplote (Senol 2011). Sa druge strane, projektovanje savremenih industrijskih procesa zahteva bogate baze podataka, koje mogu dati informacije o koeficijentima kompresibilnosti, specifičnim toplotnim kapacitetima, gustinama, naponima pare i drugim, na čemu se intezivno radi poslednjih decenija (Polishuk 2012). Izazov moderne termodinamike je da uspostavi odgovarajuće modele za predviđanje i proračun svih gore pomenutih karakteristika prvenstveno pri uslovima visokih pritiska, jer su njihove baze podataka veoma oskudne.

Dosadašnji pristupi uključuju empirijske korelacije za proračun jednostavnijih sistema ili kubne jednačine stanja za određivanje faznih ravnoteža (Diamantonis and Economou 2011). Sa praktične

strane najčešće korišćeni modeli se zasnivaju na primeni jednačina stanja (Senol 2011). Skupini jednačina stanja koje se najčešće primenjuju pri visokim pritiscima pripadaju kubne jednačine stanja. Najpoznatije od njih su Van der Waals, Redlich-Kwong, Soave-Redlich-Kwong, Peng-Robinson (Senol 2011; Lee and Liu 1995). Međutim, one zahtevaju podatke za kritične vrednosti molekula, što je u mnogim situacijama veoma teško eksperimentalno odrediti. Sve je veće interesovanje za razvitkom modela čija će primena biti moguća za širok opseg sistema jedinjenja pri ekstremnim procesnim uslovima. Takvi modeli podrazumevaju upotrebu semiempirijskih jednačina stanja koje su dosta kompleksnije u odnosu na kubne jednačine stanja (Diamantonis and Economou 2011). Međutim, razvojem kompjuterskog modelovanja dosta je olakšano i veoma ubrzano njihovo rešavanje.

Neophodno je u takve modele radi predviđanja ponašanja izabranih sistema uvrstiti i intermolekulske interakcije. Bitan napredak učinjen je upotrebom principa statističke mehanike u jednačinama stanja (Gross and Sadowski 2001). Neki raniji modeli pretpostavljaju da su molekuli raspoređeni u rešetku, dok neki drugi smatraju da se oni slobodno kreću u neograničenom prostoru (Gross and Sadowski 2001). Studije novijeg datuma pretpostavljaju da nesferični molekuli predstavljaju lance slobodno povezanih sfernih segmenata čime se analizira uticaj oblika i veličine molekula. Inspiracija za dalji razvoj pronađena je u radovima Prausnitz i saradnika (Beret and Prausnitz 1975). Primenom Wertheim-ove termodinamičke teorije perturbacije krajem osamdesetih godina razvijen je termodinamički model SAFT tačnije statistička teorija asocijacije fluida i modifikovan kako bi bio primenljiv za smeše od strane Chapman i saradnika (Wertheim 1984a, 1984b, 1986b, 1986a; Chapman et al. 1990).

Fizička osnova Saft modela se najjednostavnije može objasniti na osnovu prikazane slike 2.10. Pretpostavljeno je da fluid čine čvrste sfere jednakih dimenzija koje mogu da formiraju lance dejstvom privlačnih interakcija tačnije kovalentne veze. Kako bi se formirali lanci neophodno je da svaka sfera ima minimum dva ili više "lepljivih" mesta. Povezivanje lanaca preko terminalnih asocijativnih mesta odvija se posredstvom vodoničnih veza. Takođe, u proračun treba uvrstiti i uticaj slabih disperzivnih sila (Diamantonis and Economou 2011; Kontogeorgis and Folas 2009).



**Slika 2.10.** Formiranje molekula prema SAFT modelu

Razvijene su različite verzije SAFT modela:

- Originalni ili pojednostavljeni SAFT
- CK-SAFT
- LJ-SAFT
- Soft-SAFT
- SAFT-VR
- PC-SAFT(Kontogeorgis and Folas 2009; Gross and Sadowski 2001; Huang and Radosz 1990; Chapman et al. 1990; Fu and Sandler 1995; Tihic et al. 2006).

Osnovna razlika kod nabrojanih verzija modela ogleda se u disperzionom članu koji će detaljno biti objašnjen u odeljku 2.5.2. U tabeli 2.5.1.su prikazane razlike za nekoliko verzija SAFT modela. Huang sa saradnicima je prvi predložio i razvio jednu od varijanti SAFT modela (CK-SAFT) primenjujući disperzioni član dobijen od strane Chen i saradnika (Huang and Radosz 1990; Gross and Sadowski 2001; Chen and Kreglewski 1977). Međutim, u literaturi i u praksi najčešće korišćen tip SAFT modela je PC-SAFT koga su razvili Gross i Sadowski (Gross and Sadowski 2001). Pomenute dve varijante modela korišćene su u okviru ove doktorske disertacije.

**Tabela 2.5.1.** Jednačine za disperzioni član za nekoliko verzija SAFT modela

Verzija SAFT modela	Disperzioni član ( $a^{disp}$ )
<b>Original SAFT</b>	$a_0^{disp} = \frac{\varepsilon R}{k} (a_{01}^{disp} + \frac{a_{02}^{disp}}{T_R}); T_R = kT / \varepsilon; \rho_R = [6 / (2^{0.5} \pi)] \eta$ $a_{01}^{disp} = \rho_R [-0.85959 - 4.5424 \rho_R - 2.1268 \rho_R^2 + 10.285 \rho_R^3]$ $a_{02}^{disp} = \rho_R [-1.9075 + 9.9724 \rho_R - 22.216 \rho_R^2 + 15.904 \rho_R^3]$
<b>CK-SAFT</b>	$\frac{a_0^{disp}}{RT} = \sum_i \sum_j D_{ij} \left[ \frac{u}{kT} \right]^i \left[ \frac{\eta}{\tau} \right]^j$ $u = u^0 (1 + e / kT); e/k = 10; \tau = 0.74048$
<b>SAFT-VR</b>	$a^{disp} = \frac{a_1}{kT} + \frac{a_2}{(kT)^2}$ $a_1 = -\rho_s \sum_i \sum_j x_{s,i} x_{s,j} \alpha_{ij}^{VDW} g^{HS} [\sigma_x; \zeta_x^{eff}]; a_2 = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_{s,i} x_{s,j} \frac{1}{2} K_{HS} \varepsilon_{ij} \rho_s \frac{\partial a_1}{\partial \rho_s}$ $\alpha_{ij}^{VDW} = 2\pi \varepsilon_{ij} \sigma_{ij}^3 (\lambda_{ij}^3 - 1) / 3; \zeta_x^{eff} = c_1 \zeta_x + c_2 \zeta_x^2 + c_3 \zeta_x^3$ $\sigma_x^3 = \sum_i \sum_j x_{s,i} x_{s,j} \sigma_{ij}^3; \zeta_x = \frac{\pi}{6} \rho_s \sigma_x^3; K_{HS} = \frac{\zeta_0 (1 - \zeta_3)^4}{\zeta_0 (1 - \zeta_3)^2 + 6 \zeta_1 \zeta_2 (1 - \zeta_3) + 9 \zeta_2^3}$
<b>PC-SAFT</b>	$\frac{a^{disp}}{kTN} = \frac{A_1}{kTN} + \frac{A_2}{kTN}; \frac{A_1}{kTN} = -2\pi \rho m^2 \left( \frac{\varepsilon}{kT} \right) \sigma^3 \int_1^\infty \tilde{u}(x) g^{hc}(m; x\sigma / d) x^2 dx$ $\frac{A_2}{kTN} = -\pi \rho m (1 + Z^{hc} + \rho \frac{\partial Z^{hc}}{\partial \rho})^{-1} m^2 \left( \frac{\varepsilon}{kT} \right)^2 \sigma^3 \cdot \frac{\partial}{\partial \rho} \left[ \rho \int_1^\infty \tilde{u}(x)^2 g^{hc}(m; x\sigma / d) x^2 dx \right]$ $x = r / \sigma; \tilde{u}(x) = u(x) / \varepsilon$



### 2.5.1. Jednačine SAFT termodinamičkog modela

Koncept CK-SAFT modela se bazira na pretpostavci da su molekuli formirani od čvrstih sfera jednakih dimenzija koje imaju sposobnost formiranja lanaca (Fuenzalida, Cuevas-Valenzuela, and Pérez-Correa 2016). Nasuprot tome, kod PC-SAFT modela za referentni sistem je odabran čvrsti lanac fluida (Pedrosa et al. 2006; Chapman et al. 1990). Molekulske interakcije se mogu opisati Helmholtz-ovom energijom. Matematički se opisani model može definisati kao zbir različitih doprinosa koji konačno daju izraz za rezidualnu Helmholtz-ovu slobodnu energiju (Kontogeorgis and Folas 2009):

$$a^{res} = a^{seg} + a^{chain} + a^{assoc} \quad (2.5.1),$$

$$a^{seg} = a^{hs} + a^{disp} \quad (2.5.2).$$

$a^{seg}$  upućuje na doprinos segmenta koji uključuje temperaturno zavisni doprinos tvrde sfere  $a^{hs}$  i disperzioni  $a^{disp}$  koji je najčešće povezan sa Lennard-Jones potencijalom (Huang and Radosz 1990; Chapman et al. 1990).  $a^{chain}$  se odnosi na doprinos formiranja lanaca među segmentima (Kontogeorgis and Folas 2009; Senol 2011; Pedrosa et al. 2006). Ukoliko postoje vodonične interakcije  $a^{asocs}$  je neophodno uvrstiti u jednačinu 2.5.1.

Svaka čista supstanca u okviru ispitivanih modela je definisana sa pet parametara koji bitno utiču na proračun rezidualne Helmholtz-ove energije (vidi jednačinu 2.5.1 i tabelu 2.5.2).

**Tabela 2.5.2.** Parametri CK-SAFT i PC-SAFT termodinamičkih modela

	CK-SAFT	PC-SAFT
Dužina lanca (broj segmenata u molekulu)	$m_i$	$m_i$
Parametar veličine	$v^0$	$\sigma$
Energija segmenta	$u^0/k$	$\varepsilon/k$
Zapremina asocijacije	$\kappa^{AiBi}$	$\kappa^{AiBi}$
Energija asocijacije	$\varepsilon^{AiBi}$	$\varepsilon^{AiBi}$

### Doprinos segmenta

#### 1) CK-SAFT

Prema jednačini (2.5.2) Helmholtz-ova energija segmenta se definiše kao suma doprinosa čvrste sfere i disperzionog doprinosa. Ta jednačina se transformiše u jednačinu (2.5.3) ukoliko se računa Helmholtz-ova energija segmenta po molu molekula:

$$a^{seg} = m_i a_0^{seg} = a_0^{hs} + a_0^{disp} \quad (2.5.3)$$

gde je  $m_i$  prvi parametar modela prikazan u tabeli 2.5.2.

Doprinos čvrste sfere, koja je u CK-SAFT modelu uzeta za referentni sistem, se izračunava na osnovu jednačine (2.5.4) koju je predložio Carnahan sa saradnicima (Carnahan and Starling 1969):

$$\frac{a_0^{hs}}{RT} = m_i \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1-\eta)^2} \quad (2.5.4)$$

R je univerzalna gasna konstanta,  $T$  željena temperatura,  $m_i$  parametar modela,  $\eta$  je modifikovana gustina koja se definiše sledećim izrazom:

$$\eta = \frac{\pi N_{Av}}{6} \rho m_i d^3 \quad (2.5.5)$$

Prethodna jednačina je ekvivalentna sledećoj (2.5.6):

$$\eta = \tau \rho m_i v^0 \quad (2.5.6)$$

Veličine koje figurišu u izrazima (2.5.5) i (2.5.6) su:  $N_{Av}=6,0221 \cdot 10^{23} \text{mol}^{-1}$  – Avogadrov broj,  $\rho$  – molarna gustina,  $d$  – efektivni prečnik segmenta koji zavisi od temperature,  $\tau$  – konstanta koja iznosi 0,74048,  $v^0$  – molarna zapremina segmenta koja je takođe temperaturno zavisna (Huang and Radosz 1990).

Iz jednačina (2.5.5) i (2.5.6) se može izraziti  $v^0$ :

$$v^0 = \frac{\pi N_{Av}}{6\tau} d^3 \quad (2.5.7).$$

Na osnovu prethodnog izraza uvodi se nova veličina na koju temperatura nema nikakav uticaj i predstavlja drugi parametar modela, odnosno  $v^\infty$  je parametar zapremine po molu segmenta za razliku od svih prethodno definisanih veličina koje su date po molu molekula. Njena jedinica je  $\text{mlmol}^{-1}$ .

$$v^\infty = \frac{\pi N_{Av}}{6\tau} \sigma^3 \quad (2.5.8)$$

gde je  $\sigma$  prečnik segmenta i zavisi od temperature.

Po uzoru na pristup Barker-Henderson definiše se efektivni prečnik segmenta  $d$  (Barker i Henderson):

$$d = \sigma \left[ 1 - 0,12 \exp\left(\frac{-3u^0}{kT}\right) \right] \quad (2.5.9).$$

Ovom jednačinom se uvodi treći parametar CK-SAFT modela  $u^0/k$  koji kao i prethodna dva ne zavisi od temperature. Njime se opisuju interakcije između segmenata i predstavlja energiju segmenta. Jedinica za  $u^0/k$  je K.  $k$  koje se pojavljuje u prethodnom izrazu, a i u daljim proračunima je Boltzmann-ova konstanta i iznosi  $1,3806505 \cdot 10^{-23}$ .

Zamenom jednačine (2.5.9) u jednačinu (2.5.7) i po uzoru na rad Chen-a i saradnika dobija se sledeći izraz (Chen and Kreglewski 1977):

$$v^0 = v^\infty \left[ 1 - 0,12 \exp\left(\frac{-3u^0}{kT}\right) \right]^3 \quad (2.5.10)$$

Disperzioni doprinosi Helmholtz-ove energije za CK-SAFT model se definiše pomoću jednačine koju je predložio Alder (Huang and Radosz 1990; Alder, Young, and Mark 1972):

$$\frac{a_0^{disp}}{RT} = \sum_i \sum_j D_{ij} \left(\frac{u}{kT}\right)^i \left(\frac{\eta}{\tau}\right)^j \quad (2.5.11)$$

Ova jednačina je zasnovana na teoriji Beret-Prausnitz, gde  $D_{ij}$  predstavlja univerzalnu konstantu preuzetu od Chen i Kreglewski (Chen and Kreglewski 1977; Kontogeorgis and Folas 2009)

**Tabela 2.5.3.** Univerzalna konstanta  $D_{ij}$  (kontegeorgis)

$D_{ij}$	$i=1$	$i=2$	$i=3$	$i=4$
$j=1$	-8,8043	2,9396	-2,8225	0,34
$j=2$	4,164627	-6,0865383	4,760015	-3,1875014
$j=3$	-48,203555	40,13796	11,25718	12,2318
$j=4$	140,4362	-76,230797	-66,382743	-12,110681
$j=5$	-195,23339	-133,70055	69,24879	0,0
$j=6$	113,515	860,2535	0,0	0,0
$j=7$	0,0	-1535,3224	0,0	0,0
$j=8$	0,0	1221,426	0,0	0,0
$j=9$	0,0	-409,10539	0,0	0,0

U jednačini (2.5.12) se pojavljuje promenljiva  $u$  koja se izračunava na sledeći način:

$$u = u^0 \left[ 1 + \frac{e}{kT} \right] \quad (2.5.11)$$

gde je  $e/k$  konstanta koja iznosi 10. Za nekoliko molekula u gasovitom stanju ima izuzetaka što je prikazano u literaturi (Huang and Radosz 1990).

## 2) PC-SAFT

Doprinos čvrste sfere potreban za proračun doprinosa formiranja lanca se u ovoj modifikaciji SAFT modela izračunava na osnovu jednačine (2.5.12).  $\zeta$  koji u subskriptu sadrže 0,1,2,3 se preračunavaju rešavanjem jednačine (2.5.13).

$$\frac{a_0^{hs}}{RT} = \frac{1}{\zeta_0} \left[ \frac{3\zeta_1\zeta_2}{(1-\zeta_3)} + \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3(1-\zeta_3)^2} + \left( \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3^2} - \zeta_0 \right) \ln(1-\zeta_3) \right] \quad (2.5.12)$$

$$\zeta_n = \frac{\pi}{6} \rho \sum_i^n x_i m_i d_i^n; n = 0, 1, 2, 3 \quad (2.5.13).$$

Na osnovu prethodne i jednačine (2.5.5) može se zaključiti da je  $\eta = \zeta_3$ .

Disperzioni doprinos Helmholtz-ove energije koji i predstavlja razliku razmatranih modifikacija SAFT modela se u slučaju PC-SAFT definiše kao:

$$\frac{a^{disp}}{RT} = -2\pi I_1(\eta, m_i) \gamma - \pi \bar{m} C_1 I_2(\eta, m_i) \delta \quad (2.5.14).$$

Veličine poput  $\bar{m}$ ,  $C_1$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $I_1$ ,  $I_2$  su izražene sledećim jednačinama:

$$C_1 = \left( 1 + m_i \frac{8\eta - 2\eta^2}{(1-\eta)^4} + (1-m_i) \frac{20\eta - 27\eta^2 + 12\eta^3 - 2\eta^4}{[(1-\eta)(2-\eta)]^2} \right)^{-1} \quad (2.5.15)$$

$$\gamma = \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left( \frac{\varepsilon_{ij}}{kT} \right) \sigma_{ij}^3 \quad (2.5.16)$$

$$\delta = \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left( \frac{\varepsilon_{ij}}{kT} \right)^2 \sigma_{ij}^3 \quad (2.5.17)$$

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \quad (2.5.18)$$

$$\varepsilon_{ij} = \frac{\varepsilon_i + \varepsilon_j}{2} \quad (2.5.19)$$

$$I_1(\eta, m_i) = \sum_{i=0}^6 a_i(m_i) \eta_i \quad (2.5.20)$$

$$I_2(\eta, m_i) = \sum_{i=0}^6 b_i(m_i) \eta_i \quad (2.5.21)$$

$$a_i = a_{0i} + \frac{m_i - 1}{m_i} a_{1i} + \frac{m_i - 1}{m_i} \frac{m_i - 2}{m_i} a_{2i} \quad (2.5.22)$$

$$b_i = b_{0i} + \frac{m_i - 1}{m_i} b_{1i} + \frac{m_i - 1}{m_i} \frac{m_i - 2}{m_i} b_{2i} \quad (2.5.23)$$

gde je  $x_i$  molski udeo formiranih lanaca u komponenti  $i$ ,  $\sigma$  i  $\varepsilon/k$  drugi i treći parametar PC-SAFT modela (Gross and Sadowski 2001; Kontogeorgis and Folas 2009).

**Tabela 2.5.4.** Univerzalne konstante za proračun  $a_i$  i  $b_i$  (Gross and Sadowski 2001; Kontogeorgis and Folas 2009)

$i$	$a_{0i}$	$a_{1i}$	$a_{2i}$	$b_{0i}$	$b_{1i}$	$b_{2i}$
<b>0</b>	0,9105631445	-0,3084016918	-0,0906148351	0,7240946941	-0,5755498075	0,0976883116
<b>1</b>	0,6361281449	0,1860531159	0,4527842806	2,2382791861	0,6995095521	-0,2557574982
<b>2</b>	2,6861347891	-2,5030047259	0,5962700728	-4,0025849485	3,8925673390	-9,1558561530
<b>3</b>	-26,547362491	21,419793629	-1,7241829131	-21,003576815	-17,215471648	20,642075974
<b>4</b>	97,759208784	-65,255885330	-4,1302112531	26,855641363	192,67226447	-38,804430052
<b>5</b>	-159,59154087	83,318680481	13,776631870	206,55133841	-161,82646165	93,626774077
<b>6</b>	91,297774084	-33,746922930	-8,6728470368	-355,60235612	-165,20769346	-29,666905585

### Doprinos formiranja lanca

Helmholtz-ova energija formiranja lanca se ne razlikuje kod ispitivanih verzija modela. Predstavlja doprinos koji se objašnjava uspostavljanjem kovalentnih veza između segmenata i formiranjem lanaca (Huang and Radosz 1990). Jednačinu (2.5.24) je predložio i objasnio Chapman sa saradnicima (Chapman et al. 1990):

$$\frac{a^{chain}}{RT} = \sum_i x_i (1 - m_i) \ln \left( g_{ii} (d_{ii})^{hs} \right) \quad (2.5.24).$$

Nepoznata veličina  $g_{ii}(d_{ii})^{hs}$  koja se naziva funkcija radijalne distribucije se dobija iz sledećeg izraza:

$$g_{ij}^{seg}(d_{ij}) \approx g_{ij}^{hs}(d_{ij}) = \frac{1}{(1 - \zeta_3)} + \left[ \frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right] \frac{3\zeta_2}{(1 - \zeta_3)} + \left[ \frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right]^2 \frac{2\zeta_2^2}{(1 - \zeta_3)} \quad (2.5.25).$$

U radu Huang i Radosz jednačina (2.6.24) je pojednostavljena na osnovu objašnjenja Chapman-a sa sardnicima:

$$\frac{a^{chain}}{RT} = (1 - m_i) \ln \frac{1 - 0,5\eta}{(1 - \eta)^3} \quad (2.5.26).$$

Asocijativni doprinos

Asocijativni doprinos Helmholtz-ove energije za čiste komponente definisan je jednačinom (2.5.27) (Kontogeorgis and Folas 2009):

$$\frac{a^{assoc}}{RT} = \sum_i x_i \left[ \sum_{A_i} \left( \ln X^{A_i} - \frac{X^{A_i}}{2} \right) + \frac{1}{2} M_i \right] \quad (2.5.27)$$

gde je  $X^{A_i}$  molški udeo molekula koji nisu vezani na mesto  $A$ ,  $\sum_{A_i}$  je suma svih asocijativnih mesta u molekulu, i  $M_i$  je broj asocijativnih mesta na molekulima.

$$X^{A_i} = \left[ 1 + \sum_j \sum_{B_j} \rho_j X^{B_j} \Delta^{A_i B_j} \right]^{-1} \quad (2.5.28)$$

gde  $\Delta^{A_i B_j}$  predstavlja asocijativne veze između asocijativnih mesta  $A$  i  $B$  dva različita molekula i definiše se jednačinom (2.6.29).

$$\Delta^{A_i B_j} = d_{ij}^3 g_{ij} (d_{ij})^{seg} \kappa^{A_i B_j} \left[ \exp \left( \frac{\epsilon^{A_i B_j}}{kT} \right) - 1 \right] \quad (2.5.29)$$

$\kappa^{A_i B_j}$  i  $\epsilon^{A_i B_j}$  su četvrti i peti parametar modela.  $d_{ij}$  koje figuriše u jednačini (2.5.29) se računa kao srednja vrednost zbira  $d_i$  i  $d_j$ :

$$d_{ij} = \frac{1}{2} (d_i + d_j) \quad (2.5.30)$$

Međutim, asocijativni doprinos nije razmatran u okviru ove doktorske disertacije. Razlog tome je ispitivanje i modelovanje čistih, neasocijativnih jedinjenja.

## 2.6. Procena parametara

Tokom procesa modelovanja veoma bitan korak pored uspostavljanja modela je i njegova validacija ispravnosti. Kako bi formulacija termodinamičkog modela bila relevantna neophodni među korak u čitavom postupku je procena parametara. Ona se odnosi na dobijanje vrednosti parametara uz poređenje i podudaranje sa podacima merenja ili podacima iz literature. Ukoliko su jednačine koje se koriste u okviru predloženog modela linearne govori se o linearnoj proceni. Međutim, u realnim inženjerskim uslovim veoma često je slučaj da su jednačine modela veoma kompleksne, nelinearne što se definiše kao nelinearna procena. Postupak procene i određivanja parametara je od suštinskog značaja za valjan razvoj modela koji će imati sposobnost da opišu i analiziraju ponašanje nekih fizičkih procesa (Englezos and Kalogerakis 2000).

Fokus ove doktorske disertacije je, pored uspostavljanja CK-SAFT i PC-SAFT termodinamičkih modela kojima se vrši modelovanje eksperimentalnih podataka na visokom pritisku i umerenim temperaturama, procena parametara. Oni se određuju kako bi se u navedenim verzijama modela koristili u prediktivne svrhe. Biće dobijeni minimizovanjem funkcije cilja koja uglavnom predstavlja meru odstupanja eksperimentalnih vrednosti od modela. Različite numeričke metode se koriste u cilju optimizacije željenih parametara. Detalji o postupku optimizacije i metodama objašnjeni su u odeljku 4.



### 3. Eksperimentalni deo

#### 3.1. Odabir i priprema uzoraka za analizu

##### 3.1.1. Materijali

Tokom izrade doktorske disertacije izabrana su četiri različita čista terpena (vidi Tabelu 3.1). U literaturi postoji veoma malo podataka o njihovim volumetrijskim, transportnim i termodinamičkim svojstvima na različitim temperaturama i pritiscima. Imajući u vidu, nakon detaljnog pregleda dostupne literature, da pokazuju potencijalnu primenu kao aditiva za goriva, a veoma su zastupljeni u mnogim granama industrije, odlučili smo se za njih. U planu je bio i  $\beta$ -pinen, međutim u našim laboratorijskim uslovima nije bilo moguće kontrolisati ga samo u inertnoj atmosferi azota, pa smo od njega odustali na samom početku.

Eksperimentalno ispitivane hemikalije kupljene su od proizvođača Acros Organics. Detaljni prikaz hemikalija i njihove osnovne karakteristike prikazane su u Tabeli 3.1. Njihove čistoće su potvrđene gasnom hromatografijom (GC/FID, GC/MS). Fizička i hemijska svojstva svake supstance pojedinačno prikazane su u Tabelama (3.2-3.5).

**Tabela 3.1.1.** Prikaz korišćenih hemikalija

Naziv hemikalije	Proizvođač	CAS broj	Čistoća	
p-cimen	Acros Organics	99-87-6	0,99 <sup>a</sup>	0,994 <sup>b</sup>
(1S)-(-)- $\alpha$ -pinen	Acros Organics	7785-26-4	0,98 <sup>a</sup>	0,986 <sup>b</sup>
(+)-limonen	Acros Organics	5989-27-5	0,96 <sup>a</sup>	0,994 <sup>b</sup>
citral	Acros Organics	5392-40-5	0,95 <sup>a</sup>	0,969 <sup>b</sup>
(smeša geraniala i nerala)				(0,493 geranial, 0,476 neral)

<sup>a</sup> Čistoća hemikalija koju daje proizvođač

<sup>b</sup> Čistoća hemikalija potvrđena gasnom hromatografijom sa relativnom nesigurnošću od 3% (interval poverenja 95%)

**Tabela 3.1.2.** Fizička i hemijska svojstva p-cimena (www.acros.com)

Molekulska formula	$C_{10}H_{14}$
Molarna masa	134,22g/mol
Agregatno stanje	tečnost
Gustina	0,854g/cm <sup>3</sup>
Napon pare	2 hPa ( $t=20^{\circ}C$ )
Temperatura topljenja	-68 $^{\circ}C$
Temperatura ključanja	176-178 $^{\circ}C$
Temperatura paljenja	47 $^{\circ}C$
Rastvorljivost u vodi	nerastvoran



**Tabela 3.1.3.** Fizička i hemijska svojstva  $\alpha$ -pinena (www.acros.com)

Molekulska formula	$C_{10}H_{16}$
Molarna masa	136,24g/mol
Agregatno stanje	tečnost
Gustina	0,860g/cm <sup>3</sup>
Napon pare	1,5hPa ( $t=25^{\circ}C$ )
Temperatura topljenja	-64°C
Temperatura ključanja	155-156°C
Temperatura paljenja	33°C
Rastvorljivost u vodi	nerastvoran

**Tabela 3.1.4.** Fizička i hemijska svojstva limonena (www.acros.com)

Molekulska formula	$C_{10}H_{16}$
Molarna masa	136,24g/mol
Agregatno stanje	tečnost
Gustina	0,841g/cm <sup>3</sup>
Napon pare	2,1hPa ( $t=20^{\circ}C$ )
Temperatura topljenja	-74°C
Temperatura ključanja	175,4-176°C
Temperatura paljenja	48°C
Rastvorljivost u vodi	nerastvoran

**Tabela 3.1.5.** Fizička i hemijska svojstva citrala (www.acros.com)

Molekulska formula	$C_{10}H_{16}O$
Molarna masa	152,24g/mol
Agregatno stanje	tečnost
Gustina	0,889g/cm <sup>3</sup>
Napon pare	0,3hPa ( $t=200^{\circ}C$ )
Temperatura topljenja	<-10°C
Temperatura ključanja	229°C
Temperatura paljenja	101°C
Rastvorljivost u vodi	nerastvoran

### 3.1.2. Priprema čistih uzoraka

Pojedinačno svaki od navedenih terpena (Tabela 3.1.) su iz originalnog pakovanja sipani u laboratorijske čaše od 25mL i degazirani u ultrazvučnom kupatilu Bandelin Sonorex (slika 3.1.1) u trajanju od 10 min. Svaka originalna boca je pre zatvaranja inertizovana gasom  $N_2$  čistoće 0.99%, u cilju sprečavanja narušavanja hemijske strukture jedinjenja usled kontakta sa vazduhom ili svetlošću. Sa istim ciljem, preostala zapremina iz čaša presuta je u male tamne boce od 25mL, jer je za svako merenje bilo potrebno samo oko 4mL uzorka. Zapremina iz tamnih bočica korišćena je tokom dnevnih eksperimenata.



**Slika 3.1.** Ultrazvučno kupatilo Bandelin Sonorex

### 3.1.3. Priprema binarnih sistema

Svaka komponenta je pojedinačno sipana u laboratorijsku čašu od 25 mL i degazirana u trajanju od 10min u gore pomenutom ultrazvučnom kupatilu. Nakon degaziranja na osnovu već uspostavljenog proračuna [neki od njihovih doktorata] izračunava se masa svake komponente pojedinačno koja se ukapava kroz špric sa iglom u čašu od 50 mL upotrebom analitičke vage Mettler Toledo AG 204 sa preciznošću  $1 \cdot 10^{-4}$ kg. Napravljena smeša se odlaže na magnetnu mešalicu u trajanju od 30min kako bi se dobila što homogenija smeša. Odmah po merenju ukapane mase čistog uzorka zapisuje se vrednost prikazana na analitičkoj vagi radi daljeg proračuna zapreminskih udela.

## 3.2. Procedura merenja

### 3.2.1. Gasna hromatografija

Gasna hromatografija predstavlja analitičku metodu koja se koristi za analizu organskih jedinjenja koja se veoma lako mogu prevesti u gasovitu fazu. Tokom izrade doktorske disertacije analiza je rađena u cilju provere čistoće odabranih jedinjenja koje je naveo proizvođač Acros Organics na originalnim pakovanjima. Time je potvrđeno da su one zapravo više od navedenih. Metoda je veoma značajna, jer čistoća bitno utiče na preciznost daljih merenja. Analiza je izvršena u laboratorijama centra za hemiju na Institutu za hemiju, tehnologiju i metalurgiju.

Princip rada gasnog hromatografa se zasniva na rastvaranju željenog terpena u mobilnoj fazi. Njegova razgradnja na eventualne komponente omogućena je kretanjem kroz stacionarnu fazu u koloni. Nakon prolaska kroz kolonu razloženo ispitivano jedinjenje dospeva do detektora koji beleži signale i na kompjuteru iscertava odgovarajući hromatogram.

Tokom ispitivanja čistoće korišćenih uzoraka je korišćena i masena spektroskopija u kombinaciji sa gasnom hromatografijom. Ona je veoma značajna i efikasna metoda koja je u praksi široko rasprostranjena. Rad masenog spektrometra se zasniva na procesu razdvajanja čestica prema naelektrisanju i masi. Uređaj sadrži sistem kojim se uvodi uzorak našeg terpena. Dejstvom jonskog izvora formiraju se joni u uzorku i vrši se njihova selekcija koju registruje detektor i beleži na računaru.

Na slici 3.2. prikazana je aparatura korišćena za GC/MS analizu uzoraka koja je fotografisana u laboratoriji.



**Slika 3.2.** Izgled aparature za ispitivanje čistoće uzoraka (<https://ihtm.bg.ac.rs/sr/o-nama-ch/oprema-ch>)

Aparaturu za gasnu hromatografiju *Agilent 7890A* čine:

- ✘ Boca sa nosećim gasom *He* (1mL/min na  $T=210^{\circ}\text{C}$ )
- ✘ Injektor  $250^{\circ}\text{C}$  (zapremina ubrizgavanja 1 $\mu\text{L}$ , zapreminski odnos 3:1)
- ✘ Pećnica-programirana na temperaturni opseg  $T=(60-315)^{\circ}\text{C}$  sa  $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , a zatim je držana u izotermalnim uslovima u trajanju od 5min
- ✘ *HP-5MSI* kapilarna kolona izrađena od silikatnog materijala (dimenzija 30m $\cdot$ 0,25mm, debljine 0,25 $\mu\text{m}$ )
- ✘ detektor *FID* (Flame Ionization Detector) na  $300^{\circ}\text{C}$
- ✘ detektor *MS 5975C MSD* (Mass Spectrometry) gde se vrši razdvajanje mase i naelektrisanja jona  $m/z$  u rasponu 40-550; EI-MS (70eV)

### 3.2.2. Eksperimentalno merenje na atmosferskom pritisku

- Merenje gustine, indeksa refrakcije i brzine zvuka na atmosferskom pritisku

Uređaj za eksperimentalno merenje gustine i brzine zvuka, takođe, predstavlja gustinomer sa vibrirajućom U-cevi ispunjenom uzorkom. Na rezonantnu frekvenciju pomenute U-cevi bitno utiče njena masa i primenjena temperatura. Aparat austrijskog proizvođača Anton Paar ima sposobnost da direktno ispisuje gustine uzoraka. Dakle, on meri period oscilacije U-cevi i direktno ih prevodi u gustine uzimajući u obzir korekciju usled viskoznosti (Majstorović 2016; Ivaniš 2016).

Brzina zvuka se meri direktno na istom uređaju (slika 3.3) tako što on sadrži pored one opisane za gustinu još jednu ćeliju za merenje. Rad se zasniva na direktnom preračunavanju brzine zvuka na osnovu razdaljine predajnika ultrazvučnih talasa i njegovog prijemnika.

Rad na DSA 5000 M omogućava dobijanje gustina sa preciznošću  $1 \cdot 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  i brzina zvuka  $0,1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ . Radni uslovi poput temperature podešavaju se automatski i održavaju konstantnim pomoću integrisanog Peltier P100 elementa sa preciznošću  $\pm 0,001 \text{ K}$ . Veoma je bitno da prilikom ubrizgavanja uzorka ne udje vazduh, jer se u vibrirajućoj cevi stvaraju mehurići koji utiču na tačnost merenja.

Eksperimentalno merenje indeksa refrakcije vršeno je istovremeno sa merenjem gustine i brzine zvuka, na uređaju Anton Paar RXA 156, koji predstavlja nadograđeni element na DSA 5000 M. Indeks refrakcije je meren sa preciznošću  $2 \cdot 10^{-5}$  na emitovanoj svetlosti talasne dužine  $\lambda = 589,3 \text{ nm}$ . Detaljan opis pomenutih uređaja dat je u doktorskoj tezi Divne Majstorović, uzevši u obzir da tamo objašnjen DMA 5000 radi na isti način kao i ovde korišćen DSA 5000 M (Majstorović 2016).

Nepouzdanost merenja na DSA 5000 M procenjena je za odabrane sisteme za gustinu  $2,8 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ , brzinu zvuka  $4,5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  i indeks refrakcije  $4,6 \cdot 10^{-3}$ . Na ove vrednosti bitno utiče čistoća korišćenih hemikalija, koja je kod citrala ispod 97%.



**Slika 3.3.** Uređaj DSA 5000 M proizvođača Anton Paar i viskozimetar RXA 156

➤ Merenje viskoznosti na atmosferskom pritisku

Viskoznost odabranih terpena i njihovih binarnih smeša izmerena je na viskozimetru SVM 3000 (Anton Paar). Uređaj pruža mogućnost merenja gustine, kinematske i dinamičke viskoznosti željenog uzorka. Viskozimetar daje dinamičku viskoznost sa preciznošću  $3 \cdot 10^{-3} \text{ mPa} \cdot \text{s}$ . Kao ulazni podatak zadaje se željena temperatura koju reguliše integrisani termostat. Način rada SVM 3000 koji se bazira na Kuet-ovom modelu rotacije cilindra opisana je u doktorskoj disertaciji Divne Majstorović (Majstorović 2016). Kao i kod DSA 5000 M uzorak se aplikuje špricom uz vođenje računa o stvaranju mogućih mehura koji utiču na nesigurnost merenja. Ona je procenjena za odabrane terpene na 0,31 %.



Slika 3.4. Viskozimetar SVM 3000 proizvođača Anton Paar

### 3.2.3. Eksperimentalno merenje na visokim pritiscima

Nasuprot razvijenim brojnim metodama merenja gustine, najintezivnije se koristi gustinomer sa vibrirajućom cevi zbog svoje preciznosti i jednostavnosti (Ivaniš 2016). Po uzoru na prototip predložen od strane Kratky sa saradnicima austrijska kompanija Anton Paar proizvela je uređaj za komercijalnu upotrebu (Kratky, Leopold, and Stabinger 1969). Eksperimentalne vrednosti gustina merene su primenom merne ćelije *DMA-HP* austrijskog proizvođača Anton Paar na  $p=(0,1-60)$  MPa i  $T=(293,15-413,15)$  K koja je prikazana na slici 3.5. (a). Aparatura je projektovana za merenje perioda oscilovanja (frekvencije rezonancije) U-cevi koja je ispunjena uzorkom. Ona se definiše sledećom jednačinom (M. Kijevčanin et al. 2014; Ivaniš 2016):

$$1/f = 2\pi \left( \frac{m_t + \rho V_t}{K} \right)^{1/2} \quad (3.2.1)$$

Veličine koje figurišu u jednačini (3.2.1) redom predstavljaju masu cevi i gustinu fluida, zapreminu unutar same U cevi u kojoj se nalazi ispitivani fluid, dok  $K$  oslikava zavisnost karakteristika cevi (kog je oblika, od kog je materijala izrađena i koje je veličine).

Obzirom da je  $\tau = 1/f$  može se izvesti jednačina za traženu gustinu:

$$\rho = A\tau^2 + B \quad (3.2.2)$$

gde  $A$  i  $B$  označavaju parametre koji zavise od primenjenog pritiska i temperature, a definišu se jednačinama (3.2.3) i (3.2.4) (M. Kijevčanin et al. 2014):

$$A = \frac{K}{4\pi^2 V_t} \quad (3.2.3)$$

$$B = -\frac{m_t}{V_t} \quad (3.2.4).$$

Korišćen laboratorijski uređaj se najlakše može objasniti na osnovu slike 3.5. (b). Ona prikazuje njegove osnovne sastavne delove:

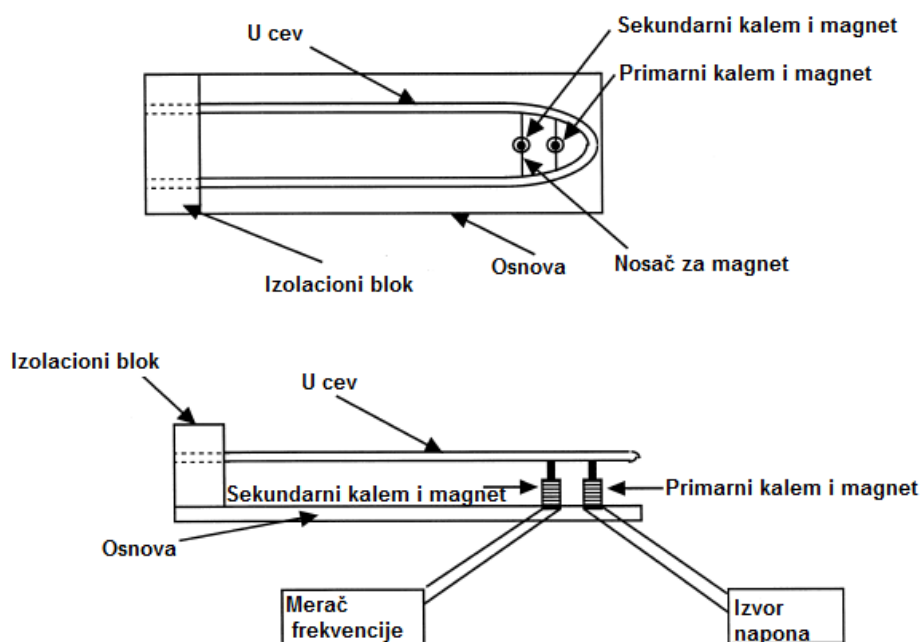
- U-cev
- Primarni navoj žice i odgovarajući magnet
- Sekundarni navoj žice i njegov magnet
- Izvor napona
- Merač frekvencije
- Izolacioni blok.

Izvor napona šalje impuls na primarni navoj koji utiče na svoj magnet. Tada se pokreću vibracije cevi, samim tim se izaziva kretanje drugog magneta koji je povezan na sekundarni navoj. Njegovu frekvenciju detektuje merač frekvencije. Uloga izolacionog bloka je da spreči uticaj spoljnih vibracija na cev (M. Kijevčanin et al. 2014). Ko što je već puno puta rečeno, efekat pritiska i gustine je od suštinskog značaja za eksperimentalno merenje na ovom gustinomeru. Kako se obara pritisak cev se izdužuje uz smanjenje prečnika čime  $f$  opada. Shodno tome sa opadanjem temperature cev se skuplja i povećava se njena krutost što dovodi do porasta  $f$  (M. Kijevčanin et al. 2014).

a)



b)



Slika 3.5. (a) Prikaz DMA HP uređaja proizvođača Anton Paar, (b) Skica U-cevi unutar uređaja (M. Kijevčanin et al. 2014)

Dakle, eksperimentalne vrednosti gustine nisu dobijene direktno, pa je za njihov proračun, na osnovu izmerenih perioda oscilovanja, bilo potrebno odrediti kalibracionu jednačinu. Kalibraciona jednačina predstavlja odnos perioda oscilovanja U-cevi ispunjene uzorkom i gustine istog (M. Kijevčanin et al. 2014). U cilju njenog određivanja sprovedena je klasična metoda kalibracije sa jednim referentnim fluidom (Lagourette et al. 1992; Comuñas et al. 2008) Za odabir kalibracionog fluida potrebno je uzeti onaj fluid čiji su periodi oscilovanja i gustine poznati u širokom opsegu temperatura i pritisaka (M. Kijevčanin et al. 2014). Tako je za merenje na temperaturama jednakim i nižim od 363,15 K u celokupnom zadatom opsegu pritisaka odabrana voda kao referentni fluid. Dok je na atmosferskom pritisku i temperaturama jednakim ili višim od 373,15 K korišćen *n*-dekan,

jer voda ključa pri takvim radnim uslovima. Postupak kalibracije detaljno je objašnjen u doktorskoj tezi Gorice Ivaniš (Ivaniš 2016).

Za postizanje željenog opsega  $p=(0,1-60)$  MPa korišćen je generator pritiska HiP model 50-6-15 upotrebom acetona kao potisnog radnog fluida. Pritisak unutar sistema meren je senzorom pritiska Wika S-10, Alexander Wiegand GmbH&Co sa standardnom nesigurnošću od  $\pm 0,05$  MPa u intervalu pouzdanosti 68%.

Zahvaljujući integrisanom Peltier termostatu sa standardnom nesigurnošću  $\pm 0,05$  K (interval pouzdanosti 68%) bilo je moguće veoma precizno zadati i regulisati temperaturu.

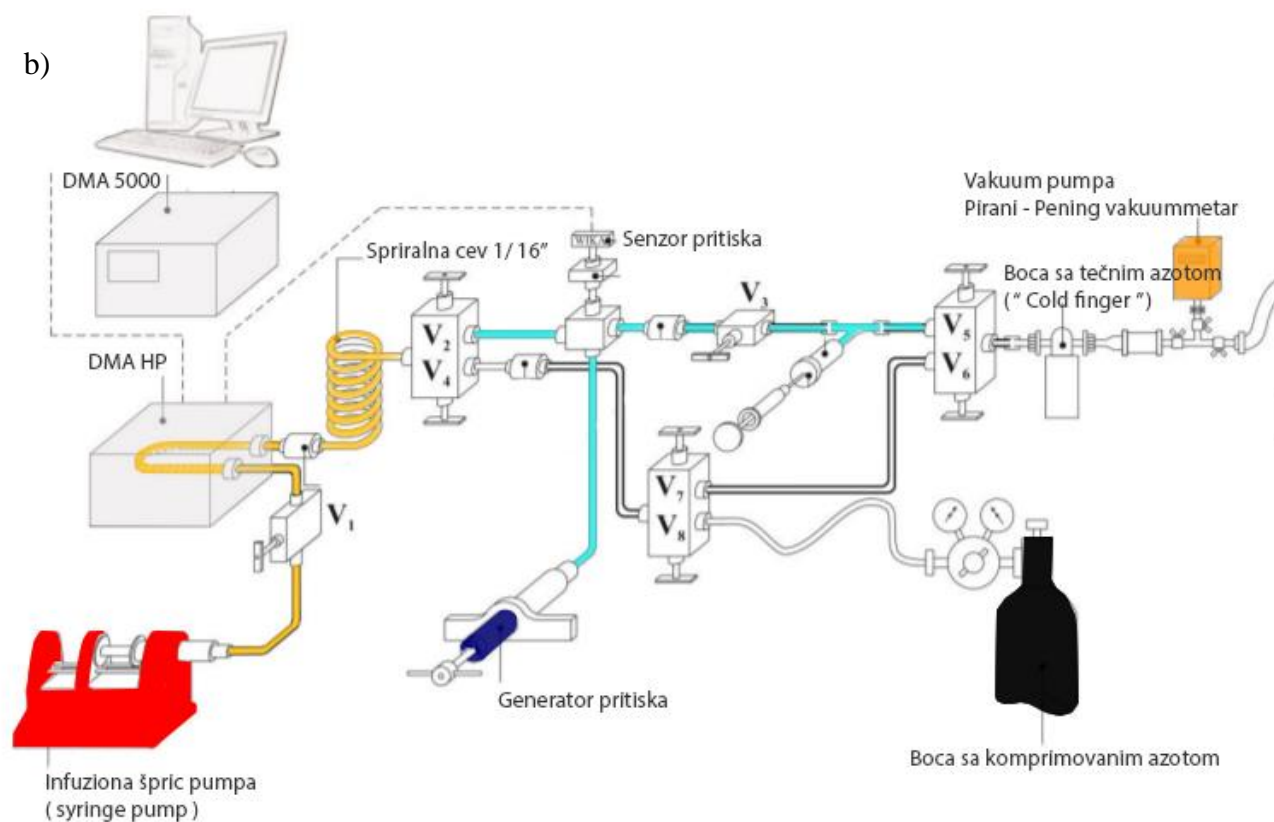
Viskoznost uzorka bitno utiče na period oscilovanja cevi unutar gustomera, pa su korekcije gustine izračunate na osnovu vrednosti za viskoznost pronađenih u literaturi. Ona je za sve odabrane terpene bila manja od  $0,2 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  (R. Francesconi, Castellari, and Comelli 2001; Clará, Marigliano, and Sólino 2009; Florido et al. 2014; Comelli et al. 2002) Korekcija gustine je izračunata na osnovu jednačine:

$$\frac{(\rho_{\text{HP}} - \rho)}{\rho_{\text{HP}}} = (-0,5 + 0,45\sqrt{\eta})10^{-4} \quad (3.2.5)$$

gde  $\rho_{\text{HP}}$  predstavlja gustinu dobijenu na osnovu merenja na DMA HP aparturi,  $\rho$  je korekcija gustine na osnovu viskoznosti,  $\eta$  je dinamička viskoznost uzorka.

Standardna nesigurnost gustine  $u(\rho)$  korišćenih hemikalija (interval pouzdanosti 68%) procenjena je uzimajući u obzir nesigurnosti temperature, pritiska i gore pomenutu korekciju gustine. Izračunata je  $u(\rho)=\pm 0,5 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  na temperaturama  $293,15 \leq T \leq 363,15 \text{ K}$  i  $u(\rho)=\pm 0,7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  na temperaturama  $373,15 \leq T \leq 413,15 \text{ K}$  (J. Ilić Pajić et al. 2020). Čistoća hemikalija (potvrđena gasnom hromatografijom i prikazana u Tabeli 3.1.1.) veoma utiče na nesigurnost merenja na DMA HP aparturi, pa je ona procenjena na osnovu jednačine koju su predložili Chirico i autori (Chirico et al. 2013). Relativna nesigurnost  $u_r(\rho)$  za p-cimen i limonen je  $6 \cdot 10^{-4}$ , za  $\alpha$ -pinen  $1,4 \cdot 10^{-3}$  i citral  $3,1 \cdot 10^{-3}$  (J. Ilić Pajić et al. 2020).





**Slika 3.6.** (a) Fotografija aparature za merenje na visokim pritiscima, (b) Skica aparature i svih propratnih delova

Pomenuta merna ćelija bila je povezana sa Anton Paar *DMA 5000* gustinomerom pomoću *S-BUS* interfejsa. *DMA 5000* je imao ulogu u podešavanju radnih parametara poput pritiska i temperatura i čitanje dobijenih rezultata (Ivaniš 2016). Izmereni pritisci i periodi oscilovanja U-cevi, kao i zadate temperature bile su zabeležene softverskim paketom *AP SoftPrint*. Detaljan opis o eksperimentalnom postavljanju i načinu rada laboratorijskog postrojenja (vidi sliku 3.6.) (priprema, ubrizgavanje uzorka, čišćenje) dat je u prethodnim radovima (Ivaniš, Tasić, et al. 2015; Ivaniš et al. 2016b).

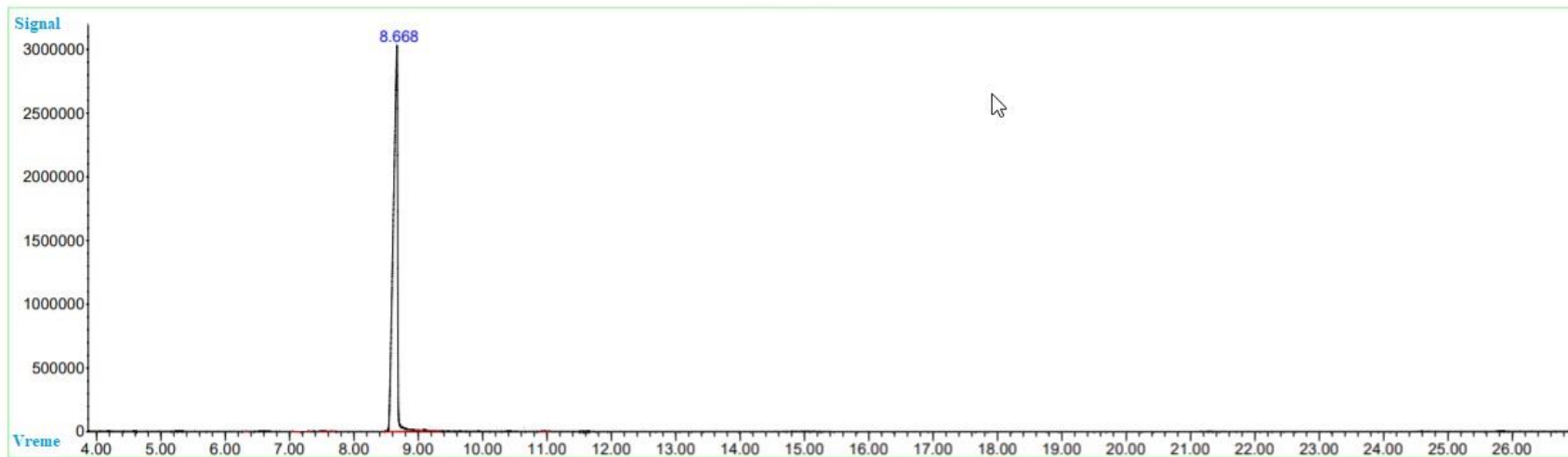


#### **4. Eksperimentalni rezultati i njihova diskusija**

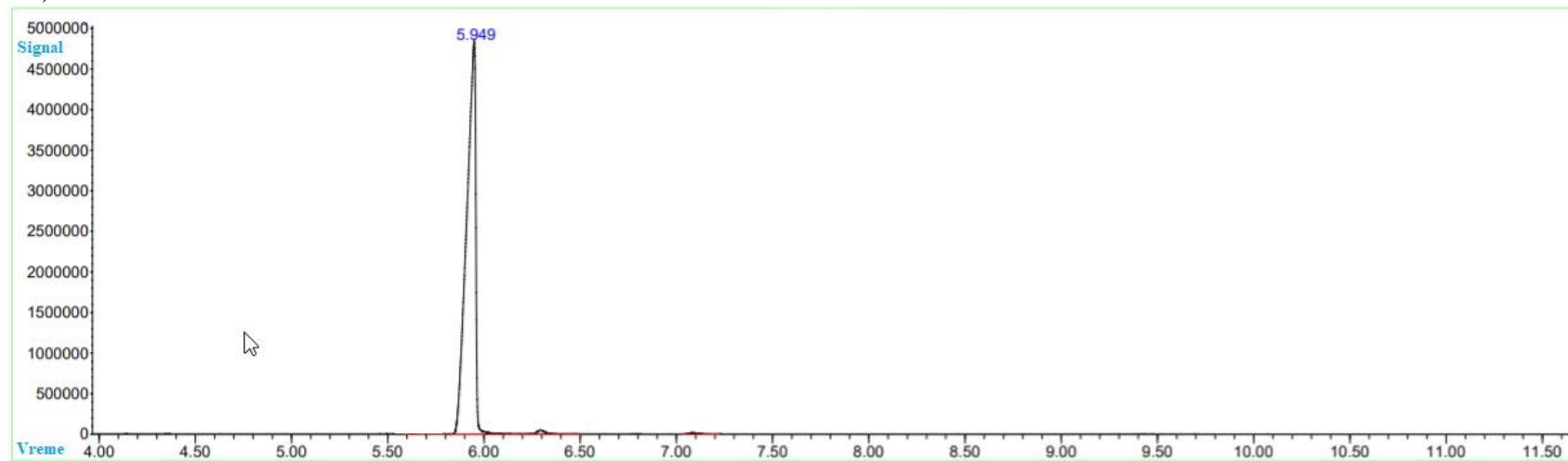
Doktorska disertacija pokriva dva seta eksperimentalnih merenja termodinamičkih svojstava terpena navedenih u tabeli 3.1.1. Prvi podrazumeva merenje čistih terpena i njihovih binarnih sistema na temperaturama do 323,15 K na atmosferskom pritisku. Dok drugi predstavlja set merenja ovih čistih jedinjenja na visokim pritiscima do 60 MPa i dosta širem opsegu temperatura do 140° C. Na osnovu dobijenih eksperimentalnih rezultata merenja proračunata su volumetrijska svojstva definisana u poglavlju 2.4. na atmosferskom pritisku i 2.5. na visokim pritiscima. Eksperimentalni rezultati pružaju mogućnost analiziranja odabranih terpena, kako čistih tako i njihovih smeša, na molekulskom nivou. To podrazumeva uticaj njihovih molekulskih interakcija na pakovanje molekula i njihovo ponašanje.

##### **4.1. GC/MS analiza**

Analitička metoda definisana u eksperimentalnom delu disertacije iskorišćena je kako bi se utvrdila čistoća p-cimena,  $\alpha$ -pinena, limonena i citrala i time potvrdila sa onom koju navodi proizvođač Acros Organics (vidi tabelu 3.1.1). Čistoća selektovanih hemikalija bitno utiče na dalji tok eksperimentalnog merenja i dobijanja validnijih rezultata. Dobijeni hromatogrami prikazani su na slikama 4.1. i 4.2.

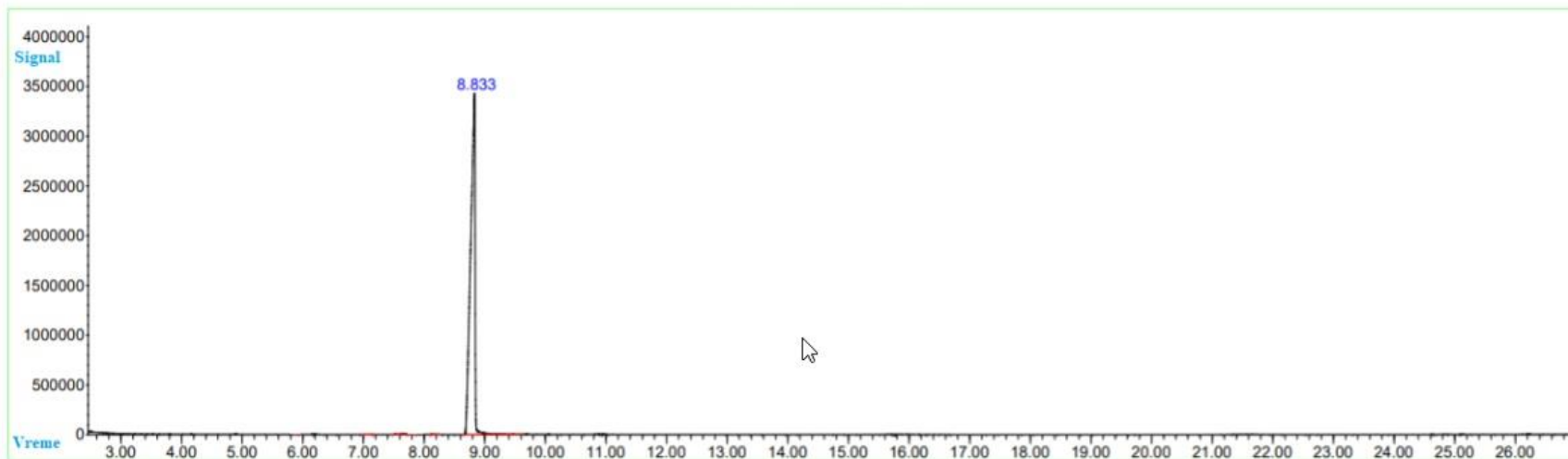


a)

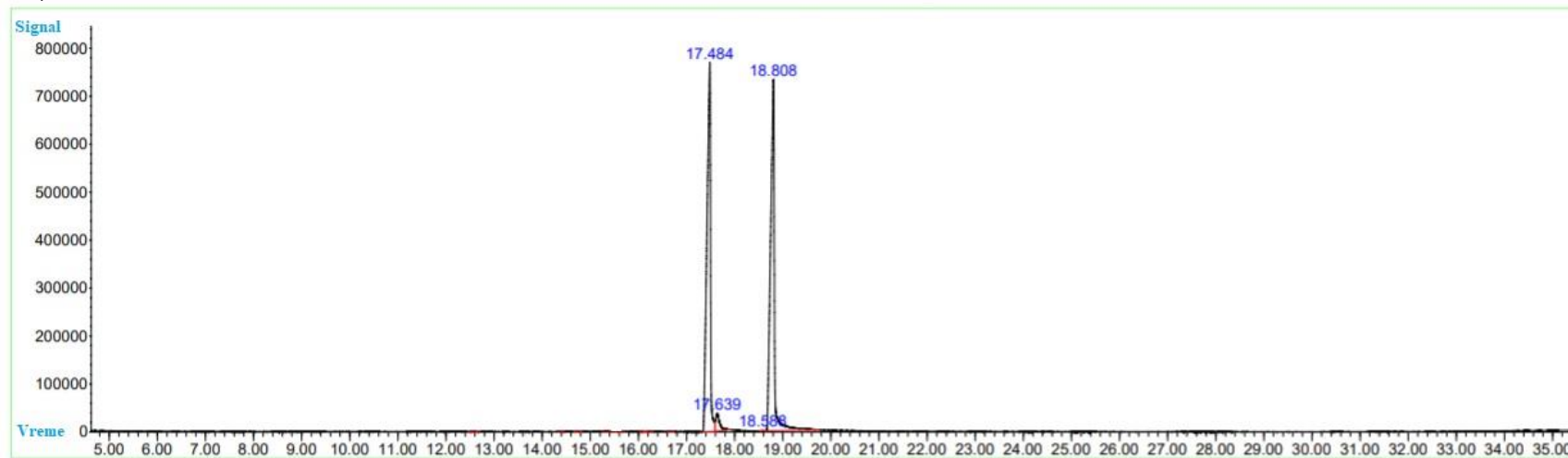


b)

Slika 4.1. Prikaz hromatograma a) p-cimena, b)  $\alpha$ -pinena



a)



b)

Slika 4.2. Prikaz hromatograma a) limonena, b) citrala

Detektovani su pikovi p-cimena pri retencionom vremenu 8,668 min,  $\alpha$ -pinena pri 5,949 min, limonena pri 8,833 min. Time su zabeležene čistoće standarda redom 99,353; 98,566; 99,444 %. Tokom identifikacije, jedinjenja su bila upoređena sa odgovarajućim retencionim vremenima za C<sub>8</sub>-C<sub>36</sub> n-alkana na koloni HP-5MSI, dok su MS spektri upoređeni sa njihovim standardima iz NIST11 baze podataka. Potvrđeno je da su izmerene vrednosti više od onih koje navodi proizvođač na originalnim bocama (vidi tabelu 3.1.1).

Kod citrala je nešto drugačija situacija, jer on predstavlja smešu cis i trans izomera, nerala i geraniala. Tokom gasne hromatografije dolazi do njihovog razdvajanja pri čemu detektor beleži dva značajna pika pri retencionim vremenima 17,484 min za neral i 18,808 min za geranial. Dobijena razlika u retencionim vremenima je 1,2 min. Kovatsz-ev indeks za neral i geranial je iznosio 1238 (teorijski 1234) i 1268 (teorijski 1265), redom.

#### 4.2. Rezultati merenja čistih terpena i njihovih binarnih smeša

Uzorci p-cimena,  $\alpha$ -pinena, limonena i citrala (Tabela 3.1.1) pripremljeni na način objašnjen u poglavljima 3.1.2 i 3.1.3 korišćeni su za merenje gustina, indeksa refrakcije, viskoznosti i brzine zvuka na atmosferskom pritisku i temperaturama  $T=(288,15-323,15)$  K sa razmakom od 5 K uz upotrebu uređaja DSA 5000 M, RXA 156 i SVM 3000. Dobijeni eksperimentalni rezultati su dati u tabeli P1 u prilogu. Njihov grafički prikaz je poslužio za analiziranje i prikazan je u odeljcima (4.2.1.-4.2.4.).

Obzirom da je veoma značajno proveriti validnost eksperimentalnih podataka urađeno je njihovo poređenje sa literaturnim podacima. Kako bi se uradilo poređenje bilo je potrebno izračunati relativnu promenu veličine od interesa (gustine, indeksa refrakcije, viskoznosti, brzine zvuka) korišćenjem jednačine (4.2.1):

$$RD = 100 \left( Y^{\text{exp}} - Y^{\text{lit}} \right) / Y^{\text{exp}} \quad (4.2.1)$$

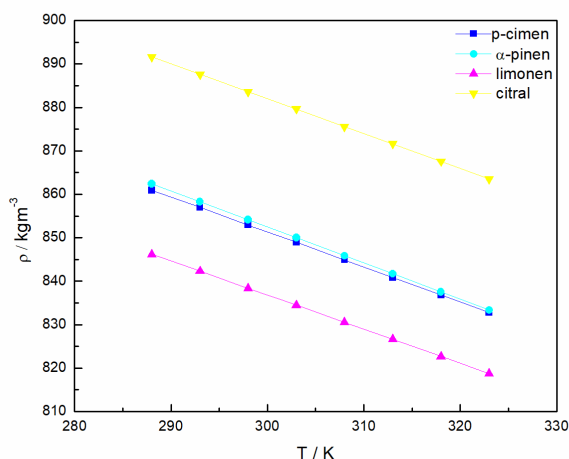
gde je  $Y$  termodinamička veličina od interesa, a  $exp$  i  $lit$  u superskriptu označavaju eksperimentalnu i literaturnu vrednost, redom.

Oni su dalje upotrebljeni za proračun dopunske molarne zapremine, devijacije viskoznosti, promene koeficijenta izentropske kompresibilnosti, dopunska molarna Gibbs-ova energija aktivacije viskoznog toka i parcijalnih molarnih zapremina (vidi poglavlje 2.3.). Devijacija indeksa refrakcije nije prikazana u rezultatima i nije dalje razmatrana, jer su početni proračuni iste dali veoma male vrednosti reda veličine nesigurnosti merenja aparature. Izračunate vrednosti su fitovane Redlich-Kister-ovim polinomom kako je objašnjeno u istom odeljku na osnovu jednačina (2.3.15) i (2.3.16.). Srednje kvadratno odstupanje  $\sigma$  (vidi jednačinu 2.3.16) kao i parametri RK polinoma dati su u tabeli P3 u prilogu.

Rezultati eksperimentalnih merenja i podaci proračuna pomenuti iznad su detaljno izanalizirani u cilju što boljeg objašnjenja molekulskih interakcija među komponentama odabranih binarnih smeša, njihovog pakovanja, efekta temperature.

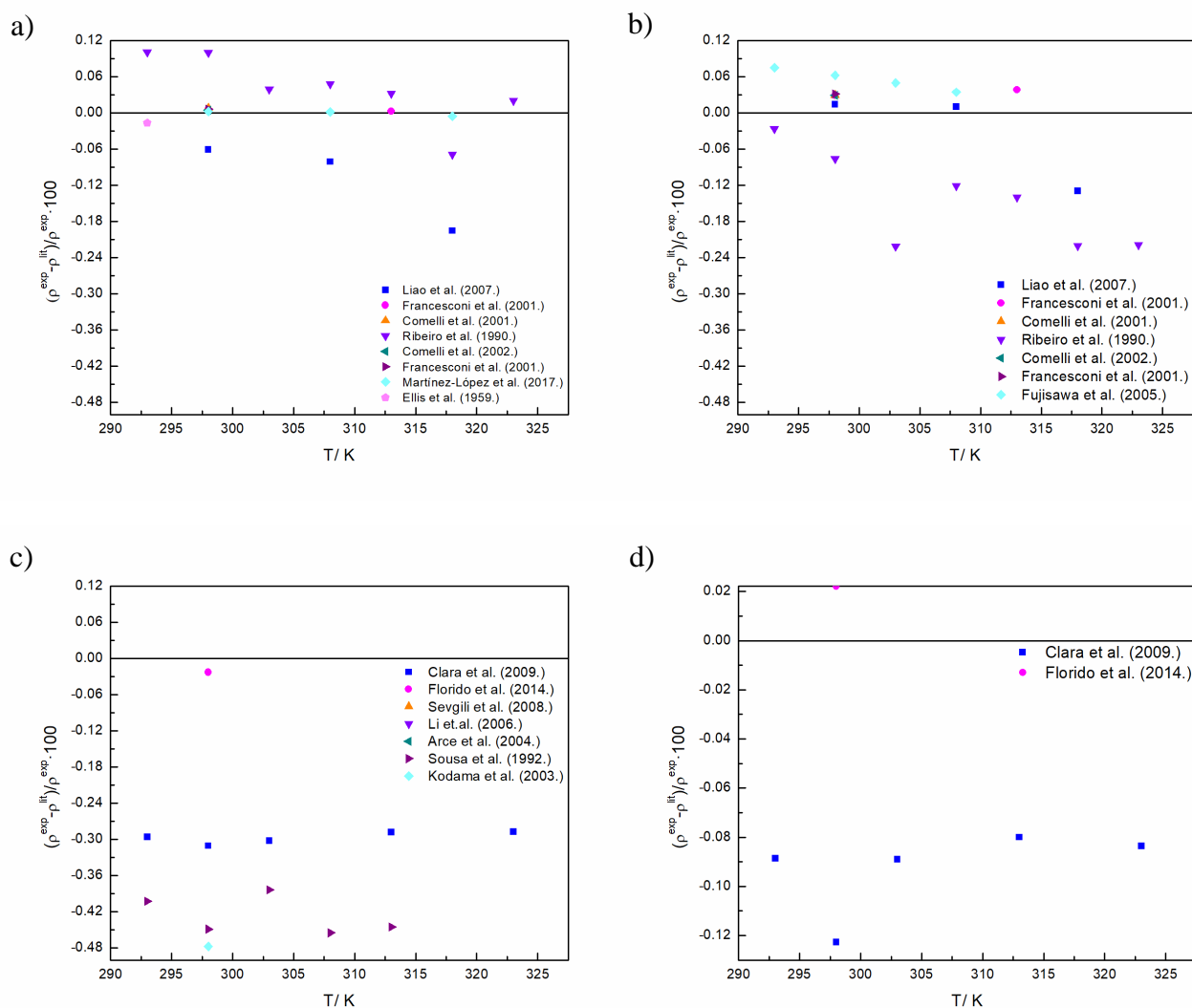
##### 4.2.1. Gustine na atmosferskom pritisku

Prvenstveno je odrađeno merenje čistog p-cimena,  $\alpha$ -pinena, limonena i citrala na atmosferskom pritisku i zadatim temperaturama od 288,15 do 323,15 K. Na slici 4.3. grafički je prikazana zavisnost gustine svih korišćenih terpena od primenjene temperature.



**Slika 4.3.** Vrednosti gustina čistih terpena na atmosferskom pritisku i temperaturama  $T=(288,15-323,15)$  K

Na osnovu slike 4.3. može se primetiti bitan uticaj promene temperature na eksperimentalnu vrednost gustine. Kod sva četiri čista jedinjenja gustina opada sa povećanjem temperature. Kako je već pomenuto urađeno je poređenje eksperimentalnih podataka sa onima pronađenim u literaturi (tabela P2 i slika 4.4.).

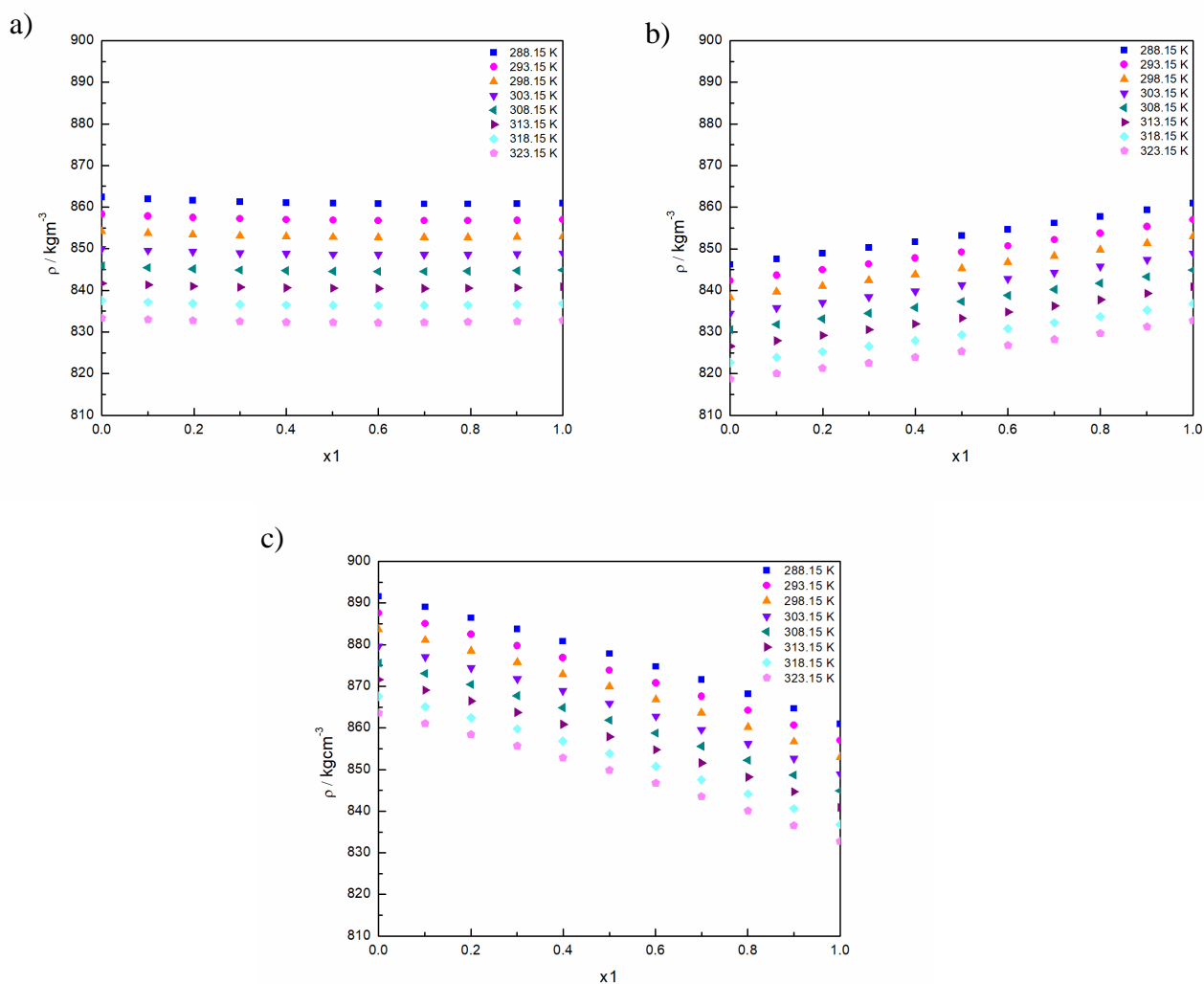


**Slika 4.4.** Poređenje eksperimentalnih vrednosti gustine (a) p-cimena, (b)  $\alpha$ -pinena, (c) limonena i (d) citrala na atmosferskom pritisku i  $T=(293,15-323,15)$  K sa literaturnim podacima (Clará, Marigliano, and Sólino 2009; Liao et al. 2007; Comelli, Francesconi, and Castellari 2001; Ribeiro and Bernardo-Gil 1990; Comelli et al. 2002; Romolo Francesconi, Castellari, and Comelli 2001; Martínez-López et al. 2017; Ellis and Razavipour 1959; R. Francesconi, Castellari, and Comelli 2001; Florido et al. 2014; Sevgili, Şahin, and Kirbaşlar 2008; H. Li and Tamura 2006; Arce, Marchiaro, and Soto 2004; Tavares Sousa and Nieto de Castro 1992; Fujisawa, Matsushita, and Kimura 2005; Kodama et al. 2003)

Poređenje predstavljeno na slici 4.4. dokazuje ispravnost ovog eksperimentalnog merenja, jer se dobija odstupanje ne veće od 0,25 %.

Eksperimentalno ispitivanje gustina binarnih smeša odabranih terpena u zadatom opsegu temperatura i na atmosferskom pritisku su date u tabeli P1 koja se nalazi u prilogu. Kao osnovna komponenta svih smeša uzet je p-cimen, zbog svoje zastupljenosti u različitim granama industrije kao polazna sirovina ili intermedijar. Takođe, detaljnim pregledom literature utvrđeno je da ne postoje binarne smeše sa p-cimenom kod kojih je pod ovim radnim uslovima vršeno određivanje volumetrijskih i termodinamičkih svojstava istih. Ispitivane su tri binarne smeše p-cimen +  $\alpha$ -pinen; p-cimen + limonene i p-cimen + citral. Zavisnost eksperimentalne gustine od sastava binarne smeše grafički je prikazana na slici 4.5.

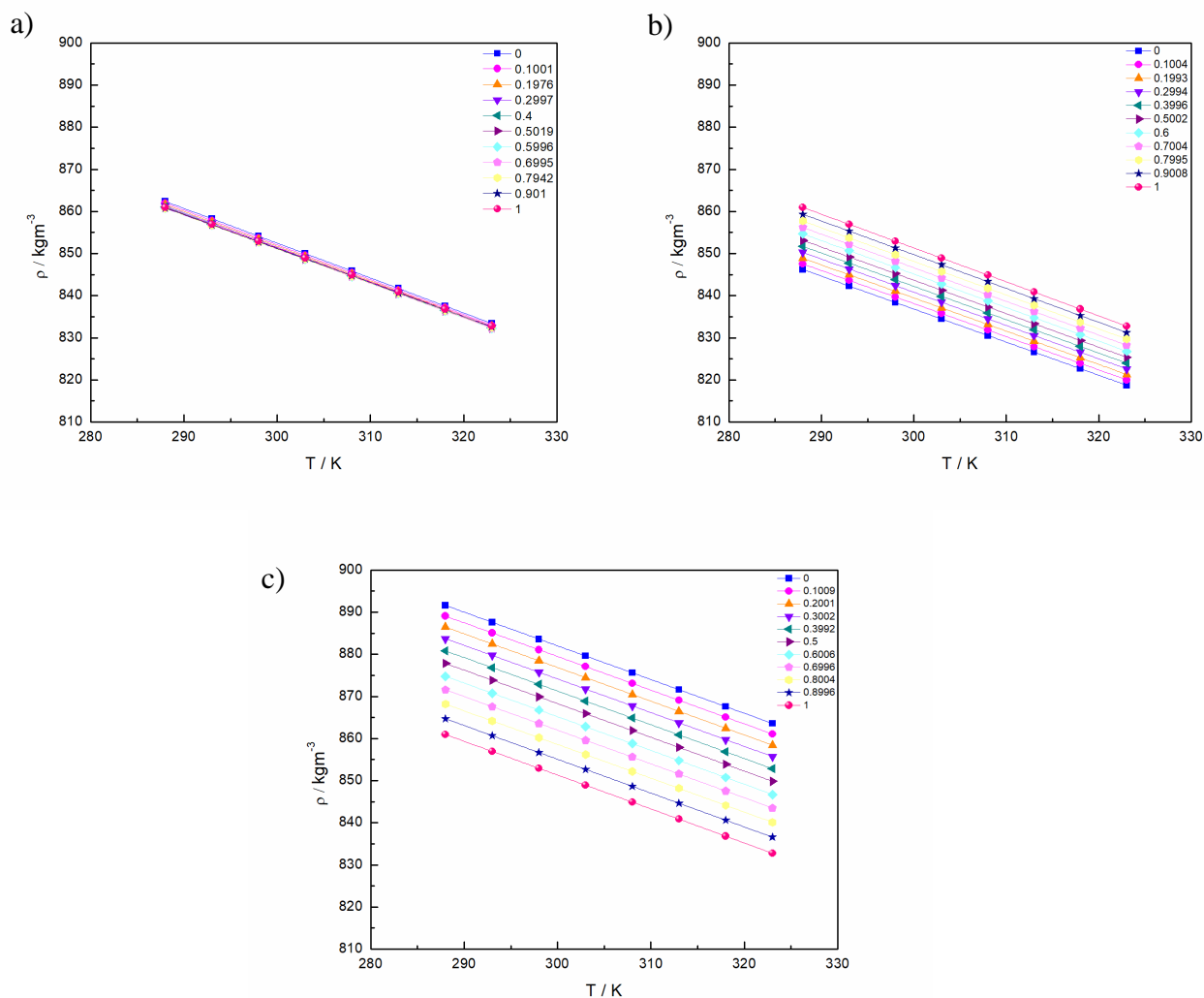




**Slika 4.5.** Eksperimentalna gustina (a) p-cimen +  $\alpha$ -pinen; (b) p-cimen + limonen; (c) p-cimen + citral u zavisnosti od sastava binarne smeše na atmosferskom pritisku i temperaturama  $T=(288,15-323,15)$  K

Na osnovu prethodnih grafika primećeno je da je kriva zavisnosti gustine od molskog udela čiste komponente u smeši praktično linearna. Ovi dijagrami nisu od nekog posebnog značaja za analizu, jer ne daju puno informacija. Na osnovu njih se može jedino zaključiti da sa povećanje udela p-cimena u smeši gustina kod p-cimen +  $\alpha$ -pinen veoma blago opada, p-cimen + limonen raste, i p-cimen + citral opada.

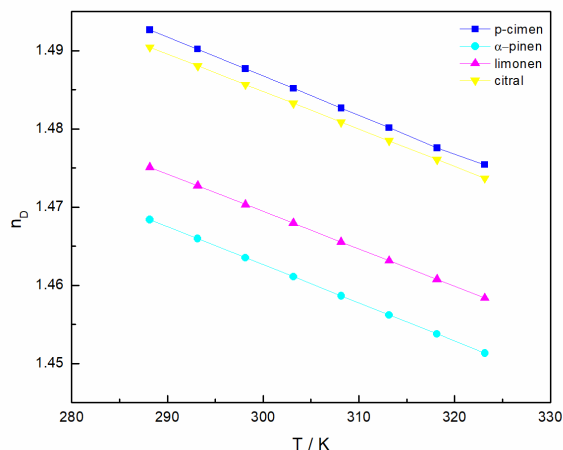
Međutim, značajna za analizu je sledeća slika 4.6. Prkazan je efekat promene temperature na gustinu: (a) p-cimen +  $\alpha$ -pinen; (b) p-cimen + limonene; (c) p-cimen + citral. Nagib kod sva tri ispitivana sistema je negativan, pa svako povećanje temperature za 1 K uslovljava smanjenje gustine. Mada uticaj molskog udela p-cimena u binarnim smešama varira od sistema do sistema. Najizraženiji uticaj  $x_1$  je u slučaju (c) p-cimen + citral. Nasuprot tome, kod prvog binarnog sistema (a) p-cimen +  $\alpha$ -pinen taj efekat je zanemarljiv, što dokazuje delimično poklapanje krivih grafika.



**Slika 4.6** Grafik zavisnosti gustine (a) p-cimen +  $\alpha$ -pinen; (b) p-cimen + limonen; (c) p-cimen + citral od temperature na atmosferskom pritisku pri različitim sastavima binarne smeše  $x_I=(0-1)$

#### 4.2.2. Indeks refrakcije na atmosferskom pritisku

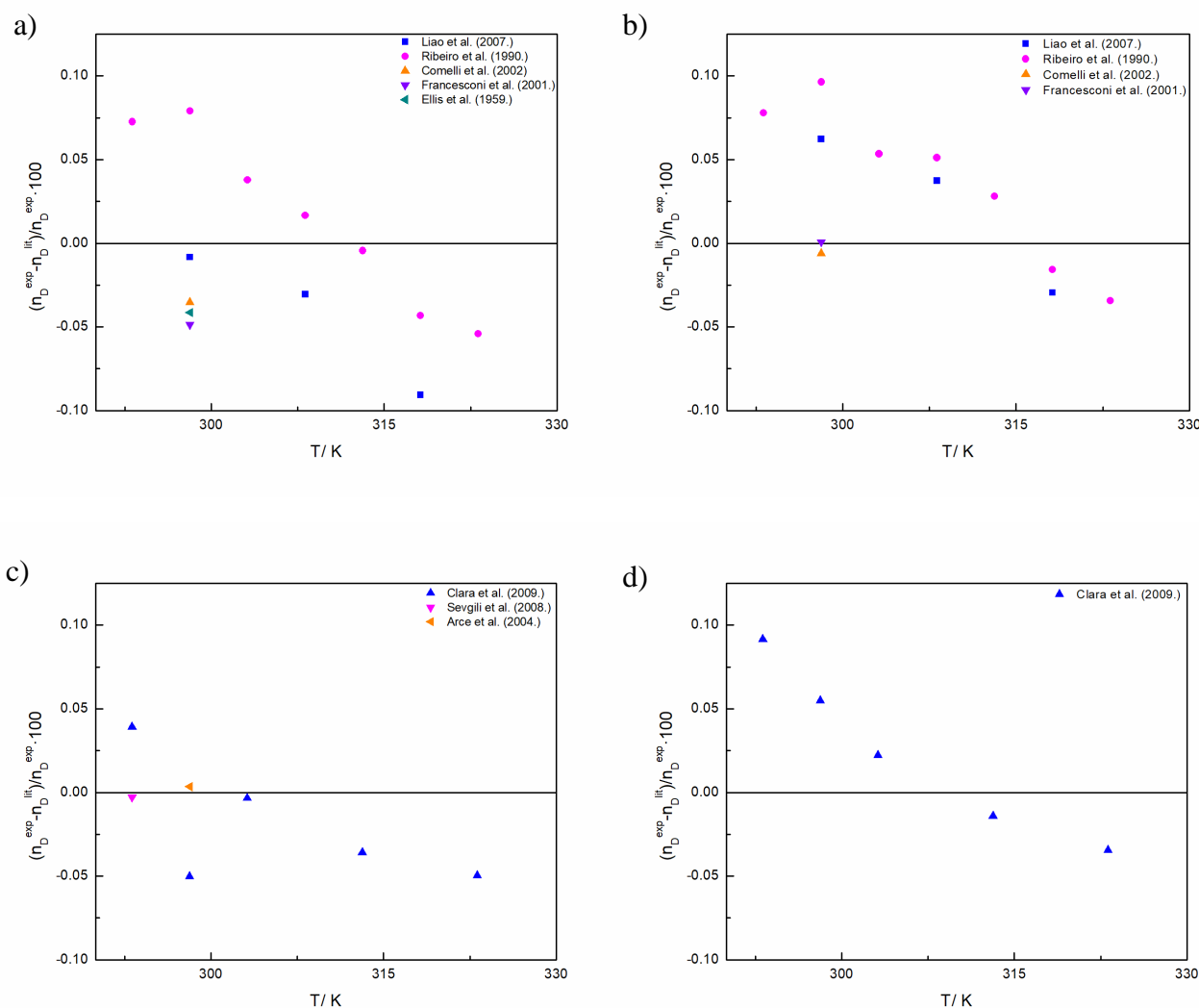
Veličina  $n_D$  izmerena je istovremeno sa gustinom pri istim radnim uslovima tačnije atmosferskom pritisku i temperaturama od 288,15 do 323,15 K. Na identičan način, prvo su utvrđeni indeksi refrakcije za čist p-cimen,  $\alpha$ -pinen, limonen i citral i evidentirani u tabeli P1 u prilogu. Grafička zavisnost  $n_D$  od  $T$  se može videti na slici 4.7.



**Slika 4.7** Eksperimentalne vrednosti  $n_D$  na atmosferskom pritisku i temperaturama  $T=(288,15-323,15)$  K.

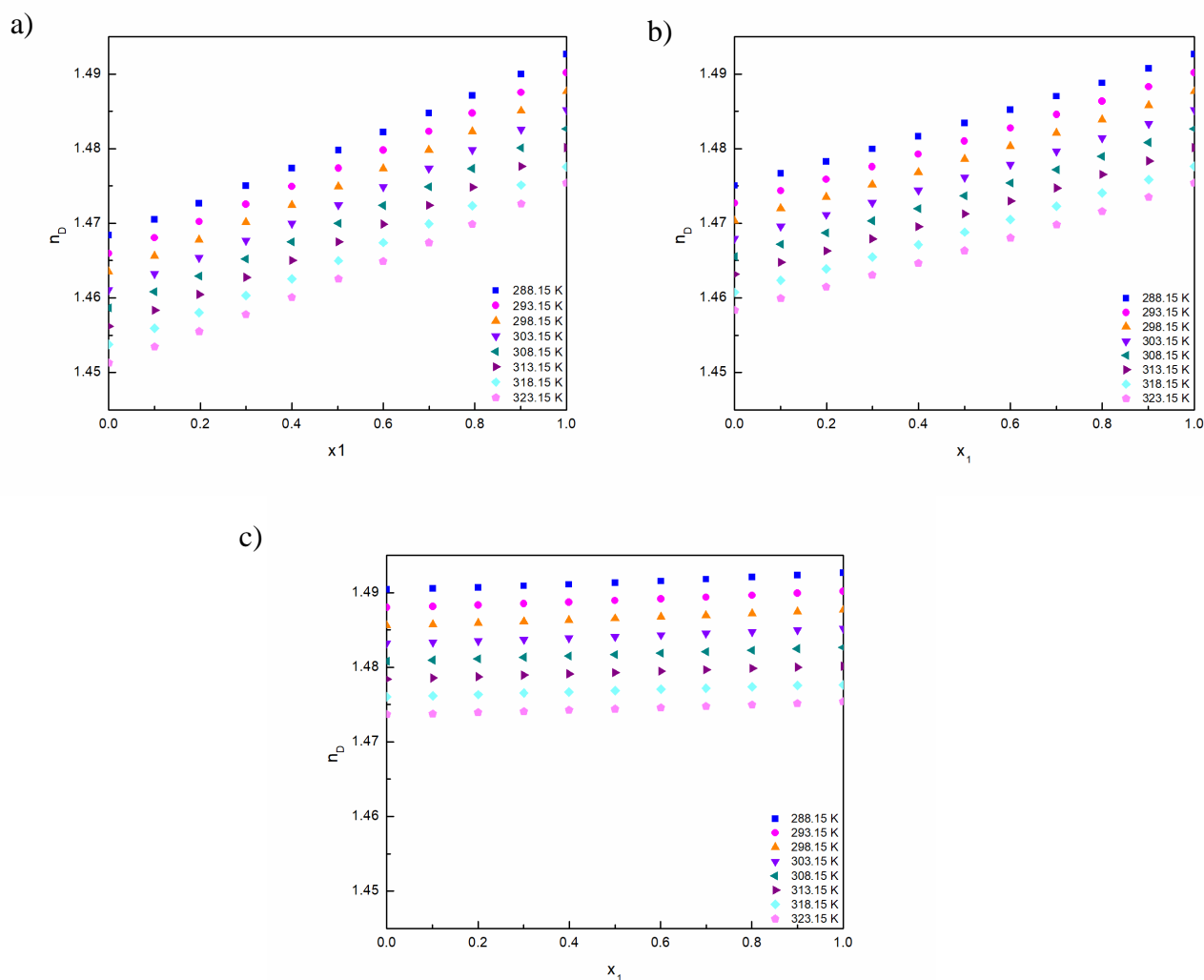
Temperatura definitivno utiče na vrednost indeksa refrakcije. Sa njenim porastom  $n_D$  opada. Linearna zavisnost veoma podseća na zavisnost gustine.

Poređenjem eksperimentalnih podataka indeksa refrakcije sa adekvatnim vrednostima koje su pronađene u literaturi dato je grafički (slika 4.8.) i tabelarno (tabela P2). Izračunata maksimalna relativna devijacija je niža od 0,01 %. Time je pokazano veoma dobro slaganje sa literaturnim podacima.



**Slika 4.8.** Poređenje izmerenih vrednosti indeksa refrakcije na atmosferskom pritisku i  $T=(293,15-323,15)$  K sa literaturnim podacima (Liao et al. 2007; Ribeiro and Bernardo-Gil 1990; Comelli et al. 2002; R. Francesconi, Castellari, and Comelli 2001; Ellis and Razavipour 1959; Clara, Marigliano, and Sólmo 2009; Sevgili, Şahin, and Kirbaşlar 2008; Arce, Marchiaro, and Soto 2004)

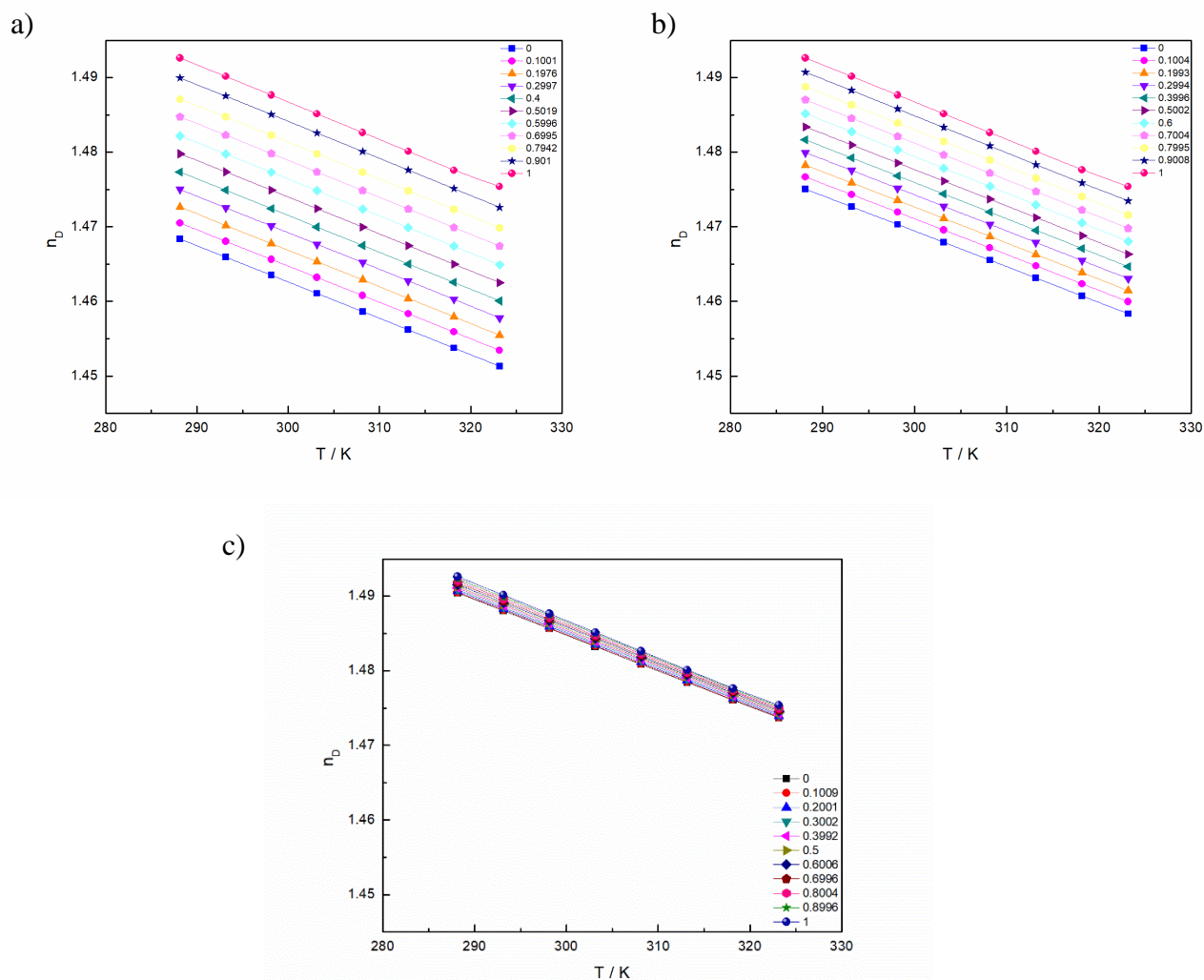
Utvrđivanjem ispravnosti eksperimentalnog merenja p-cimena,  $\alpha$ -pinena, limonena i citrala na atmosferskom pritisku na osnovu dobijenog dobrog slaganja indeksa refrakcije sa literaturom, pristupljeno je sređivanju rezultata dobijenih za njihove dvokomponente sisteme. Eksperimentalni podaci su navedeni u tabeli P1 u prilogu ovog rada, dok je na slici 4.9. nacrtana zavisnost  $n_D$  od sastava smeše.



**Slika 4.9.** Eksperimentalni indeks refrakcije (a) p-cimena +  $\alpha$ -pinen; (b) p-cimena + limonen; (c) p-cimena + citral u zavisnosti od sastava binarne smeše na atmosferskom pritisku i temperaturama  $T=(288,15-323,15)$  K

Za sve tri ispitivane smeše krive veoma podsećaju jedna na drugu. Prikazana zavisnost je linearna tokom celog koncentracionog opsega  $x_1=(0,0-1,0)$ . Suprotno od ponašanja gustine na slici 4.5. povećanjem molskog udela p-cimena u sistemu indeks refrakcije kod prve dve ispitivane smeše raste, dok kod treće je taj rast veoma blag.

Za razliku od grafika (slika 4.9.) koji ne daju puno informacija, grafici indeksa refrakcije u funkciji od temperature su veoma bitni (slika 4.10.).

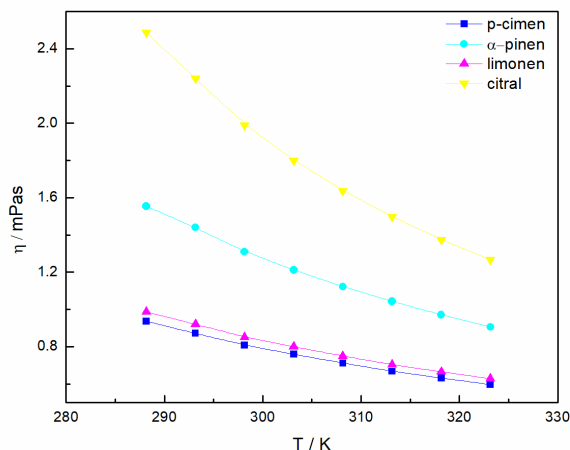


**Slika 4.10.** Grafik zavisnosti indeksa refrakcije (a) p-cimen +  $\alpha$ -pinen; (b) p-cimen + limonen; (c) p-cimen + citralom od temperature na atmosferskom pritisku pri različitim sastavima binarne smeše  $x_1=(0-1)$

Slika pokazuje značajan uticaj temperature na vrednost indeksa refrakcije. Porast temperature uslovljava istu pojavu kao kod gustine, smanjenje  $n_D$ . U poređenju sa uticajem sastava smeše koja je data na slici 4.6. . u ovom slučaju je sve obrnuto, kod smeše sa citralom je zavisnost skoro pa zanemarljiva, a najizraženija je u prvoj smeši sa  $\alpha$ -pinenenom.

#### 4.2.3. Dinamička viskoznost na atmosferskom pritisku

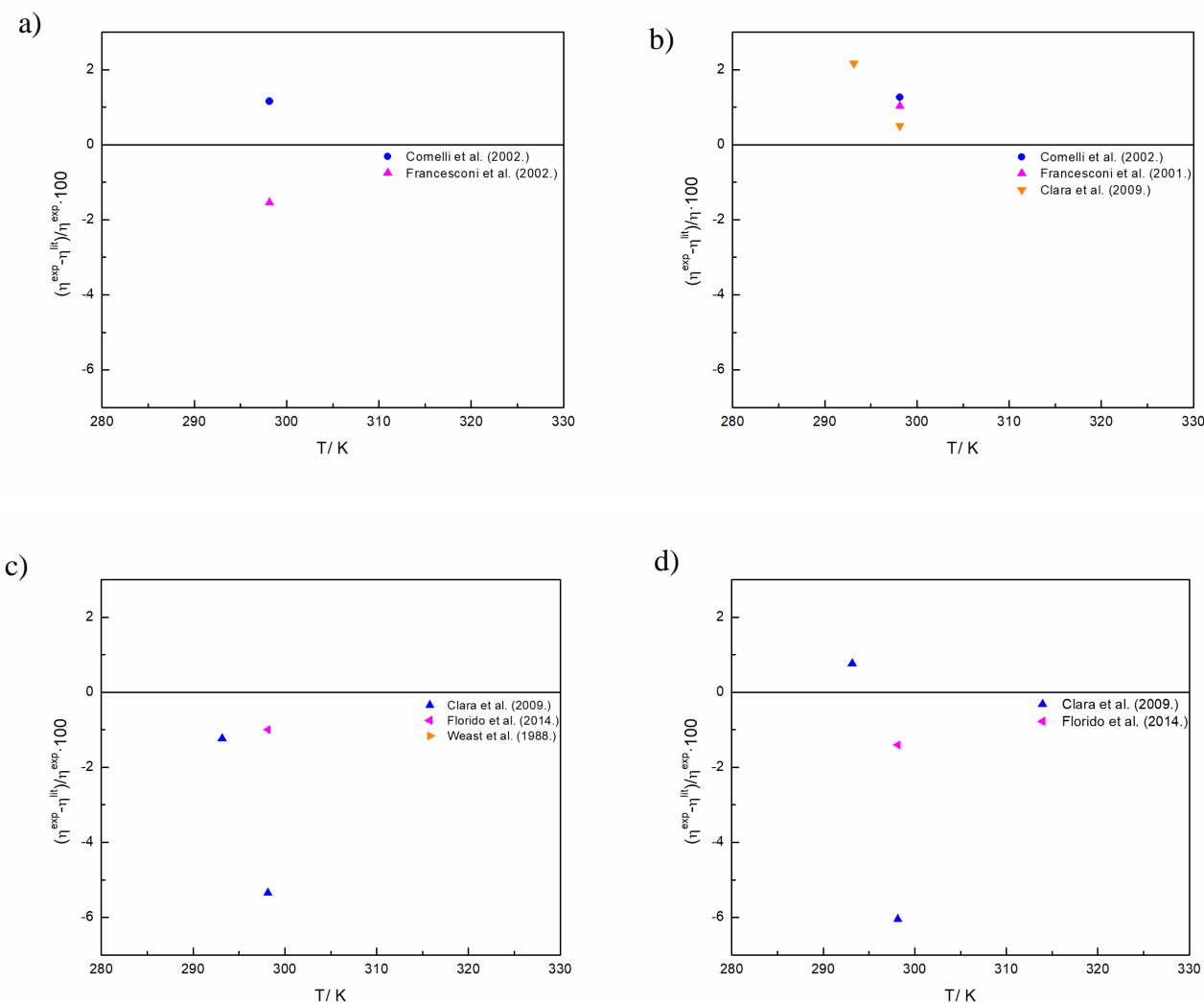
Dinamička viskoznost je izmerena nezavisno od prethodne dve veličine na zasebnom uređaju SVM 3000. Međutim, postupak se nije razlikovao. Prvo su ispitane viskozности čistih terpena, upoređene sa literaturom, nakon čega su izmerene iste za njihove smeše. Dobijeni eksperimentalni rezultati prikazani su u tabeli P6. Na slikama 4.11., 4.12. nacrtani su dijagrami za dinamičku viskoznost čistih p-cimena,  $\alpha$ -pinena, limonena i citrala u funkciji od  $T$  i dijagrami poređenja istih sa literaturom, redom.



**Slika 4.11.** Dinamička viskoznost čistih terpena na atmosferskom pritisku i temperaturama  $T=(288,15-323,15)$ .

Dinamička viskoznost čistih p-cimena,  $\alpha$ -pinena, limonena i citrala opada sa porastom temperature kao što je slučaj i za dve prethodno opisane veličine. Međutim, zavisnost  $\eta$  od  $T$  više nije linearna.

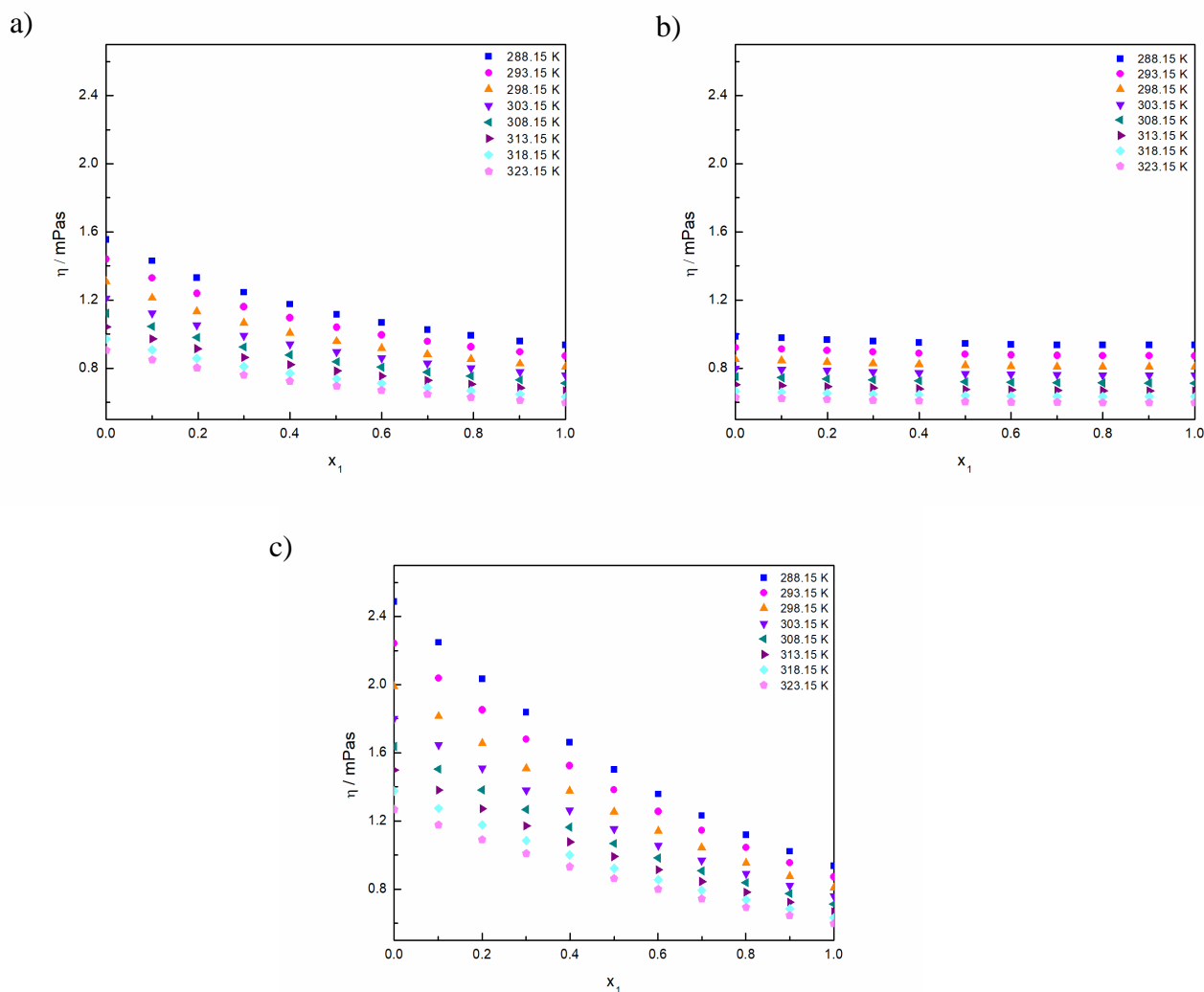
Relativna devijacija dinamičke viskoznosti u funkciji od temperature (vidi sliku 4.12) je upotrebljena za poređenje eksperimenata sa literaturom. Za viskoznost je pronađeno veoma malo podataka za izabrane komponente na atmosferskom pritisku i temperaturama do 323,15 K. Na osnovu pronađenih nekoliko podataka dobijeno je RD za  $\alpha$ -pinen 2,173 i ostale hemikalije nešto ispod 1% što implicira dobrom slaganju.



**Slika 4.12.** Poređenje izmerenih vrednosti dinamičke viskoznosti na atmosferskom pritisku i  $T=(293,15-323,15)$  K sa literaturnim podacima (Comelli et al. 2002; Romolo Francesconi, Castellari, and Comelli 2001; Clará, Marigliano, and Sólamo 2009; Florido et al. 2014; Weast 1988)

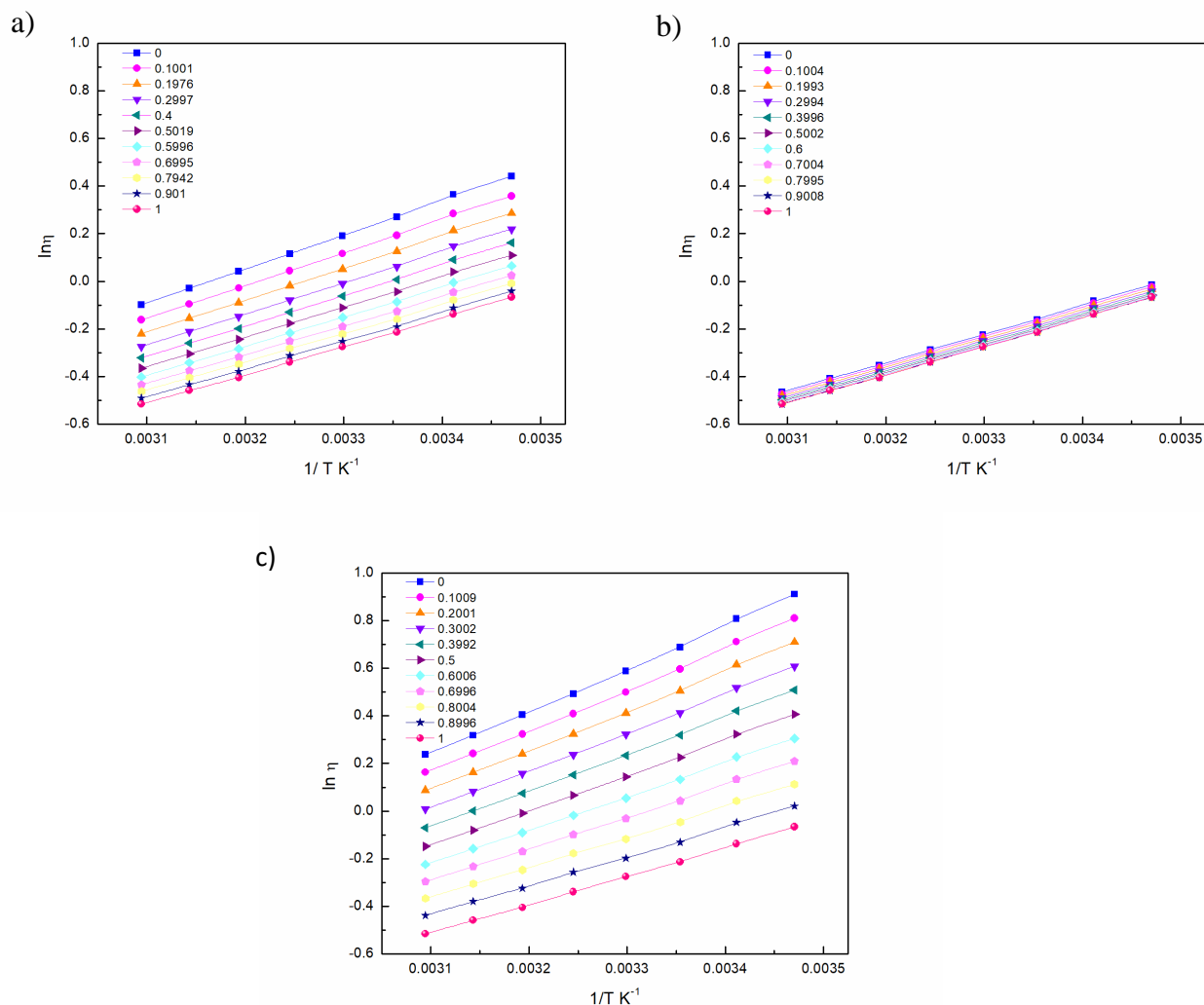
Podaci za eksperimentalnu dinamičku viskoznost binarnih sistema dati su u tabeli P1, dok je njena zavisnost od sastava grafički prikazana na slici 4.13.  $\eta$  sa porastom  $x_1$  opada u nizu: p-cimen + citral < p-cimen +  $\alpha$ -pinen < p-cimen + limonen.





**Slika 4.13.** Eksperimentalna dinamička viskoznost (a) p-cimen +  $\alpha$ -pinen; (b) p-cimen + limonene; (c) p-cimen + citral u zavisnosti od sastava binarne smeše na temperaturama  $T=(288,15-323,15)$  K

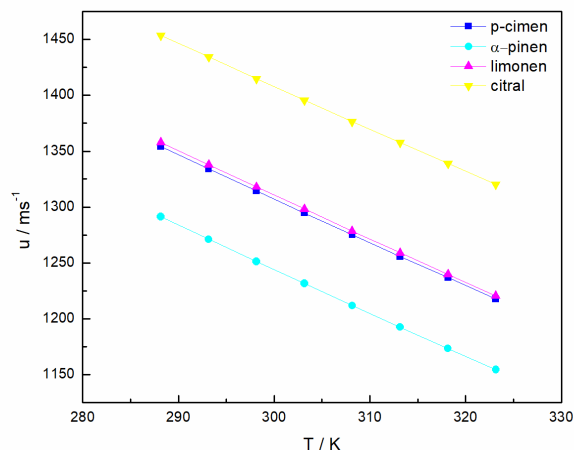
Za razliku od dijagrama (vidi sliku 4.11) zavisnost dinamičke viskoznosti tri ispitivane smeše od temperature je prikazana na drugačiji način (vidi sliku 4.14). Uobičajeno je da se za opisivanje uticaja  $T$  na  $\eta$  preračunava prirodni logaritam od  $\eta$  i recipročna vrednost od temperature i crta njihova zavisnost. Sa dijagrama se vidi da kod sva tri sistema  $\ln\eta$  raste sa porastom  $1/T$ . Kada se to vrati nazad zaključujemo kao što je već poznato da viskoznost opada sa porastom temperature. Pri čemu je kod p-cimen + limonen efekat moluskog udela zanemarljiv, dok je kod p-cimen + citral najznačajniji.



**Slika 4.14.** Grafik  $\ln \eta$  na atmosferskom pritisku za (a) p-cimen +  $\alpha$ -pinen; (b) p-cimen + limonen; (c) p-cimen + citral u funkciji od  $1/T$  na temperaturama  $T=(288,15-323,15)$  K.

#### 4.2.4. Brzine zvuka na atmosferskom pritisku

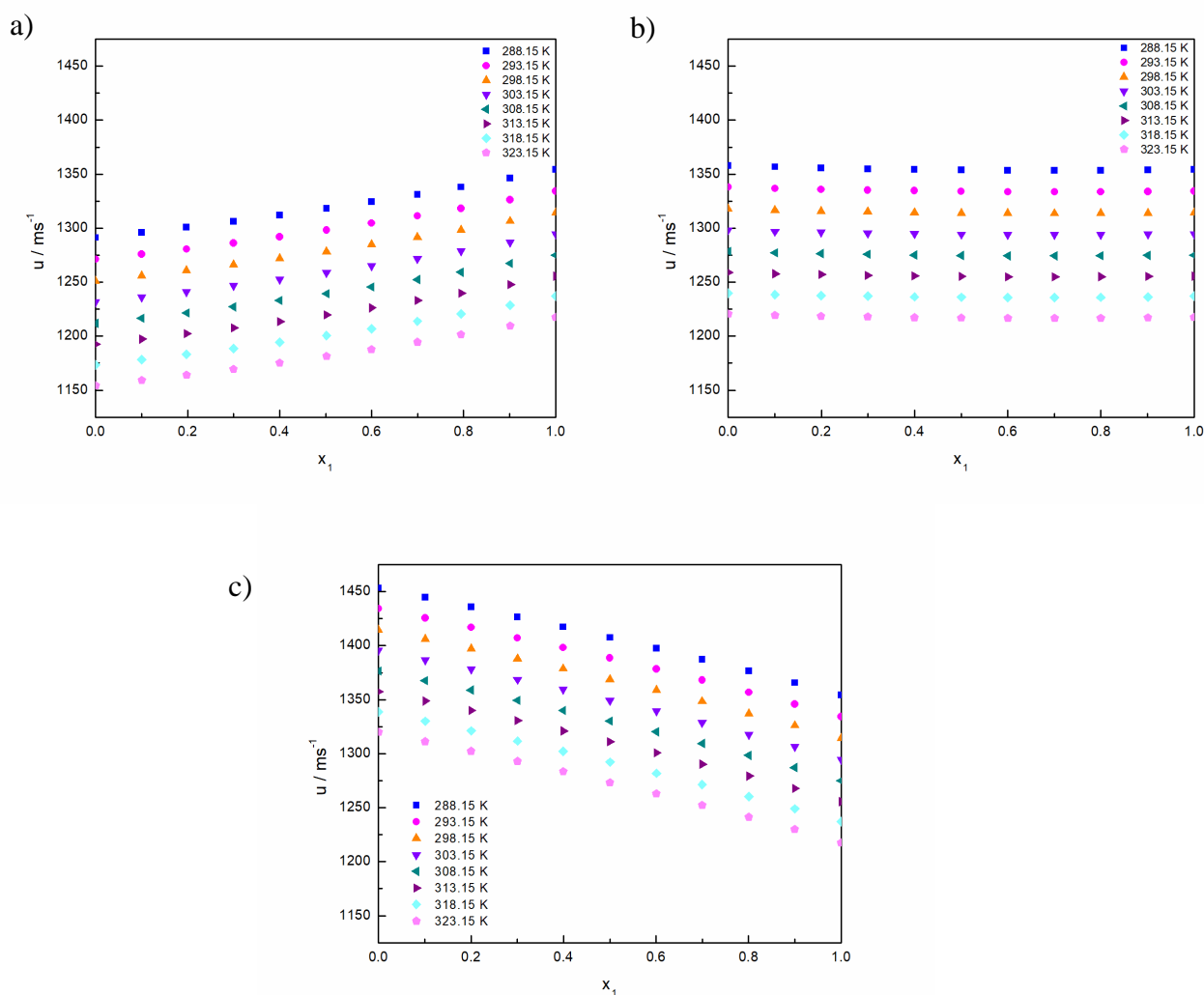
Brzina zvuka je eksperimentalno određena direktno i istovremeno sa gustinom i indeksom refrakcije kako je objašnjeno u eksperimentalnom delu disertacije. Procedura se naravno poklapa kao kod ostalih veličina, prvo su ispitane čiste hemikalije, a nakon toga njihove dvokomponentne smeše. Poređenje sa literaturom nije bilo moguće, jer ne postoje podaci za brzinu zvuka za p-cimen,  $\alpha$ -pinen, limonen i citral na atmosferskom pritisku i temperaturama od 288,15 do 323,15 K.



**Slika 4.15.** Brzina zvuka čistih terpena na atmosferskom pritisku i temperaturama  $T=(288,15-323,15)$ .

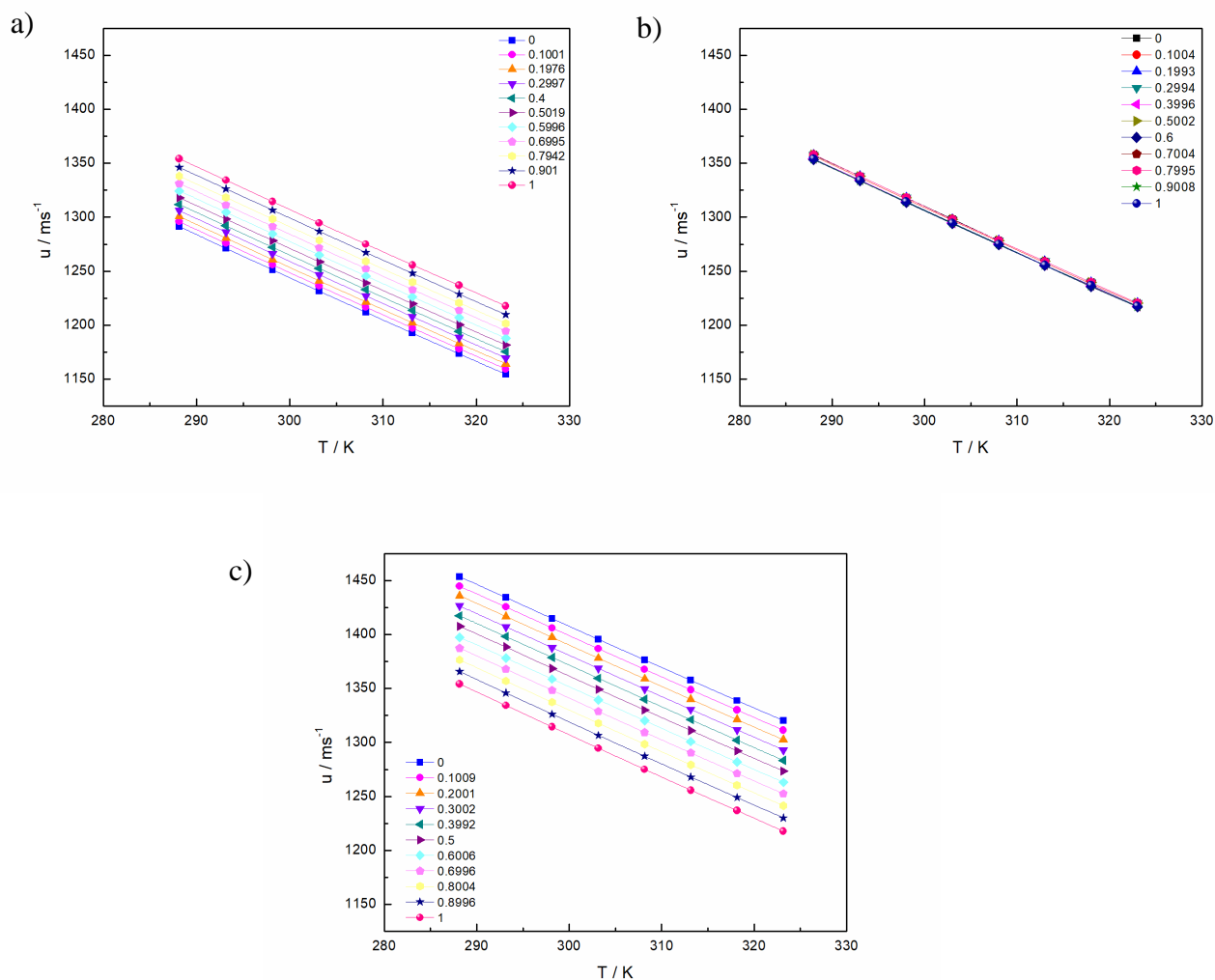
Zavisnost brzine zvuka odabranih čistih jedinjenja od temperature data je na slici 4.15. Situacija je identična kao kod gustine, indeksa refrakcije i viskoznosti, povećanje temperature uslovljava pad brzine zvuka.

Na slici 4.16 analizirana je brzina zvuka u funkciji od sastava p-cimena u smeši. Sa povećanjem udela  $x_1$  samo u slučaju p-cimen +  $\alpha$ -pinen  $u$  raste. U suprotnom kod ostale dve ispitivane smeše opada.



**Slika 4.16.** Eksperimentalna brzina zvuka (a) p-cimene +  $\alpha$ -pinen; (b) p-cimene + limonene; (c) p-cimene + citral u zavisnosti od sastava binarne smeše na atmosferskom pritisku i temperaturama  $T=(288,15-323,15)$  K

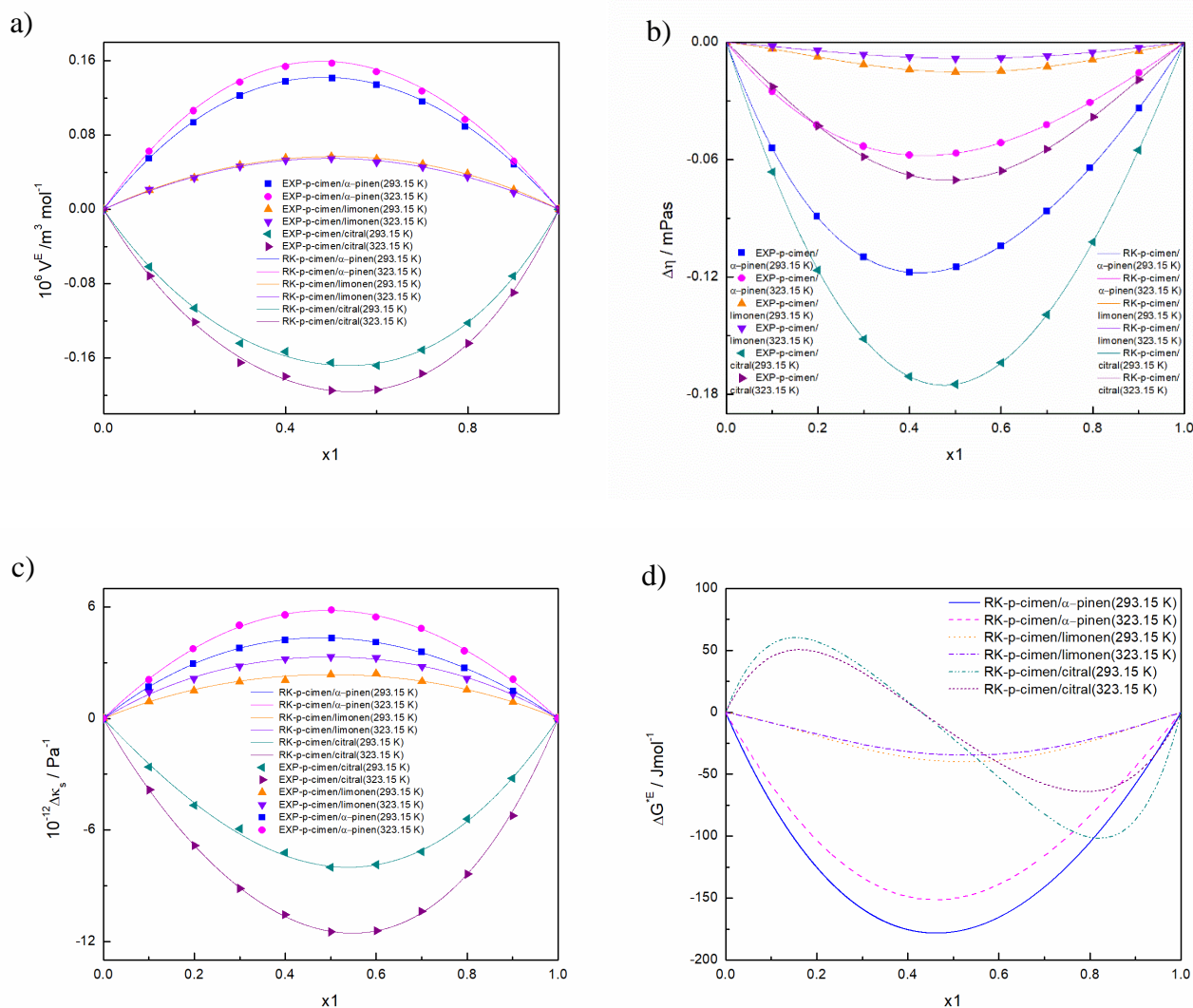
Binarni sistemi p-cimene +  $\alpha$ -pinen, p-cimene + limonen, p-cimene + citral pokazuju isto ponašanje kao odgovarajuće čiste komponente (vidi sliku 4.15). Negativan nagib na dijagramima ukazuje na pad brzine zvuka sa porastom temperature. Dok je uticaj  $x_1$  kao kod viskoznosti veoma mali kod drugog sistema, a najveći kod trećeg.



**Slika 4.17.** Grafik zavisnosti brzine zvuka na atmosferskom pritisku za (a) p-cimen +  $\alpha$ -pinen; (b) p-cimen + limonen; (c) p-cimen + citral od temperature pri različitim sastavima binarne smeše  $x_1=(0-1)$

#### 4.2.5. Dobijene volumetrijske karakteristike čistih terpena i njihovih binarnih smeša

U ovom poglavlju dati su i analizirani rezultati određenih volumetrijskih karakteristika ispitivanih čistih jedinjenja i njihovih dvokomponentnih sistema na atmosferskom pritisku i  $T=(288,15-323,15)$  K na osnovu jednačina (vidi odeljak 2.3.). Dobijeni rezultati na osnovu eksperimentalnih merenja izlistani su u tabeli P1 u prilogu. Međutim, radi jednostavnije analize i boljeg međusobnog poređenja smeša nacrtani su dijagrami dopunske molarne zapremine (slika 4.18 (a)), devijacije viskoznosti (slika 4.18 (b)), promene koeficijenta izentropske kompresibilnosti (slika 4.18 (c)) i dopunske molarne Gibbs-ove energije aktivacije viskoznog toka (slika 4.18 (d)) na dve temperature 293,15 i 323,15 K.



**Slika 4.18.** Volumetrijska svojstva na atmosferskom pritisku i temperaturama 293,15 K i 323,15 K:

(a) dopunska molarna zapremina (b) devijacija viskoznosti (c) promena koeficijenta izentropske kompresibilnosti (d) dopunska molarna Gibbs-ova energija aktivacije viskoznog toka za sisteme p-cimen +  $\alpha$ -pinen, p-cimen + limonen, p-cimen + citral.

Izračunate vrednosti parcijalnih molarnih zapremina i dopunskih molarnih zapremina date su u tabeli P4 u prilogu, dok je grafički prikaz dat na slici 4.19. Dopunske parcijalne molarne zapremine pri beskonačnim razblaženjima su takođe date u prilogu u tabeli P5.

Dopunska molarna zapremina binarnih sistema p-cimen +  $\alpha$ -pinen, p-cimen + limonen u odnosu na sastav ima pozitivan trend krivih. Pomenute smeše formiraju simetrične krive sa maksimumom  $x_1=0,5$ . Za razliku od njih, p-cimen + citral ima negativan i blago asimetričan trend krivih sa minimumom oko  $x_1=0,6$ . Efekat temperature je zanemarljiv za smešu sa limonenom, dok se za preostala dva sistema vrednosti  $V^E$  menjaju sa porastom temperature. Kako  $T$  raste  $V^E$  takođe raste.

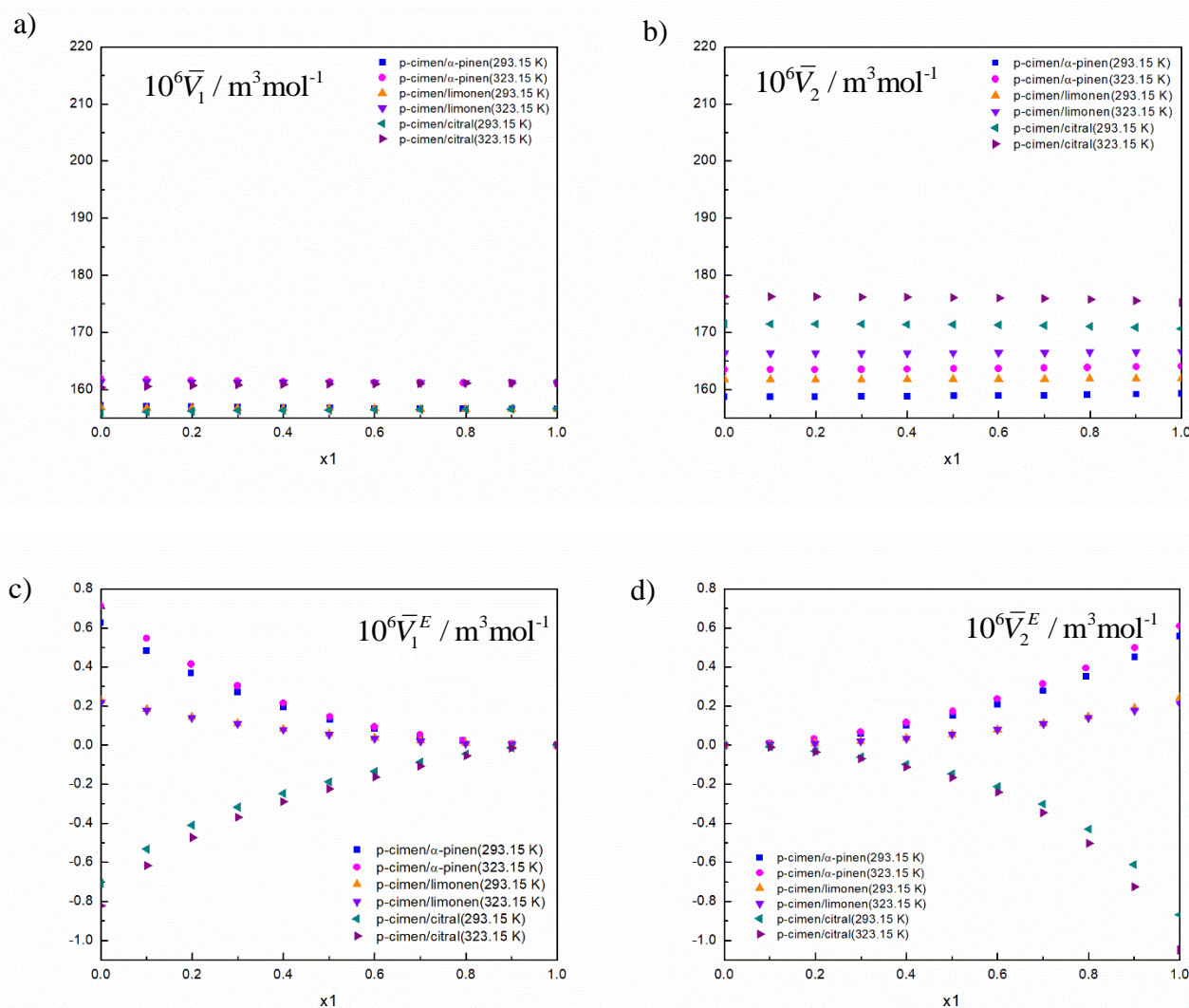
Devijacija viskoznosti za sva tri ispitivana sistema pri temperaturama 293,15 i 323,15 K ima negativan trend, pri čemu je kriva simetrična samo u slučaju smeše sa limonenom. Dok su za ostala dva binarna sistema krive blago asimetrične. Suprotno  $V^E$ , uticaj temperature je vidljiv i prilično značajan, kada  $\Delta\eta$  pri nižim  $T$  postaje negativnija.  $\Delta\eta$  se smanjuje u nizu: p-cimen + citral > p-cimen +  $\alpha$ -pinen > p-cimen + limonen.

Ponašanje promene koeficijenta izentropske kompresibilnosti je veoma slično kao kod dopunske molarne zapremine. Konkretno, za sisteme sa  $\alpha$ -pinenom i limonenom krive su pozitivne i simetrične, dok su za smešu sa citralom negativne. Sa povećanjem temperature kod sve tri smeše odstupanja od idealnog ponašanja se povećavaju.

Posmatrajući dopunsku molarnu Gibbs-ovu energiju aktivacije viskoznog toka u funkciji od sastava vidi se da kod p-cimen +  $\alpha$ -pinen i p-cimen + limonen krive imaju sličan simetrični trend sa negativnim predznakom. Suprotno tome, kod p-cimen + citral  $\Delta G^{*E}$  menja znak iz pozitivnog u negativni sa povećanjem molskog udela p-cimena u smeši. Odstupanja od idealnog ponašanja sistema, bile im krive sa pozitivnim ili negativnim znakom, izraženije su pri nižim temperaturama.

**Tabela 4.2.1.** Kamlet-Taft parametri i dipolni momenti p-cimena,  $\alpha$ -pinena, limonena i citrala (Clark, Macquarrie, and Sherwood 2012; Clark et al. 2017; Yaws 2014; Amelynck et al. 2015)

	kiselost	baznost	polarnost	dipolni moment/D
p-cymene	0.000	0.130	0.390	0.000
(1S)-(-)- $\alpha$ -pinene	0.000	0.000	0.110	0.360
(+)-limonene	0.000	0.000	0.160	1.570
citral	/	/	/	4.390



**Slika 4.19.** Dijagrami parcijalnih molarnih zapremina (a) i (b), dopunskih parcijalnih molarnih zapremina (c) i (d) na atmosferskom pritisku i temperaturama 293,15 K i 323,15 K za smeše: p-cimen +  $\alpha$ -pinen, p-cimen + limonen, p-cimen + citral

Urađena su različita eksperimentalna ispitivanja na atmosferskom pritisku i zadatim temperaturama do 323,15 K da bi se okarakterisale binarne smeše i njihove molekulske interakcije. Na osnovu njihovih proračunatih volumetrijskih svojstava razmatrano je neidealno ponašanje izabranih sistema, uzimajući u obzir da bi vodonične veze, disperziona i dipol-dipol interakcije, sterna smetnja, efikasno geometrijsko pakovanje molekula mogli ukazivati na odstupanje od idealnosti (M. L. Kijevčanin et al. 2012). Dopunske molarne zapremine su pozitivne za p-cimen +  $\alpha$ -pinen i p-cimen + limonen što bi moglo ukazivati na slabe molekulske interakcije. Pretpostavljeno je prisustvo disperzionih sila među molekulima. Suprotno,  $V^E$  za binarnu smešu sa citralom pokazuje negativan predznak. Pomenute negativne vrednosti upućuju na prisustvo jakih interakcija poput vodoničnih ili dipol-dipol i dobrog geometrijskog pakovanja molekula (D. A. Soldatović et al. 2016).

Na dobijene rezultate ne utiče polarna priroda citrala (dipolni moment 4,390 D dat u tabeli 4.2.1.), jer je drugo komponenta smeše p-cimen koji je nepolaran. Stoga, mogao bi se očekivati dominantni efekat geometrijskog pakovanja. Devijacije viskoznosti su negativne za sve ispitivane smeše, što prema literaturi podrazumeva prisustvo disperzionih sila (Fort and Moore 1966). Na promenu viskoznosti za razliku od dopunske molarne zapremina veliki uticaj ima temperatura. Opadanjem  $T$



devijacija viskoznosti postaje sve negativnija što verovatno ukazuje na slabljenje inetrakcija među molekulima. Trend promene koeficijenta izentropske kompresibilnosti veoma liči na trend kod dopunske molarne zapremine. Objašnjenja vezana za pozitivne i negativne  $\Delta k_s$  podudaraju se se onim gore navedenim za  $V^E$  i  $\Delta \eta$ . Međutim, negativni trend krive  $\Delta k_s$  može upućivati na neadekvatan intersticijalni raspored p-cimena i citrala ili mogući dominantni efekat pakovanja (Aissa, Radović, and Kijevčanin 2018). Dopunska molarna Gibbs-ova energija aktivacije viskoznog toka je negativna za prve dve smeše, dok kod trećeg sistema kriva ima S-oblik što ne daje jasne informacije potrebne za analizu neidealnog ponašanja sistema. Obično se na osnovu negativnog predznaka funkcije  $\Delta G^{*E}$  smatra da postoji prisustvo fizičkih interakcija, uticaja strukture, disperzionih sila (Majstorović, Živković, and Kijevčanin 2017; Reed and Taylor 1959). Obrnuto, pozitivni predznak funkcije može ukazivati na hemijske interakcije poput dipol-dipol (Majstorović, Živković, and Kijevčanin 2017; Reed and Taylor 1959). Dobijeni eksperimentalni rezultati se poklapaju sa literaturom. Na podatke dobijene za dopunske parcijalne molarne zapremine mogu se primeniti gore navedene pretpostavke vezane za  $V^E$ . Dobijene pozitivne vrednosti upućuju na slabljenje privlačnih interakcija i jačanje sternih smetnji. Veoma mala razlika u molarnim zapreminama p-cimena ( $156,61 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ),  $\alpha$ -pinena ( $158,73 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ), limonena ( $161,74 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) i citrala ( $171,52 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) bi mogli uticati na efikasnije geometrijsko pakovanje u okviru dvokomponentnih sistema. Međutim, proračuni i eksperimentalni rezultati potvrđuje loše pakovanje molekula, sem u slučaju smeše sa citralom gde je nešto bolja situacija. Sve ispitane smeše nemaju sposobnost uspostavljanja jakih interakcija poput vodoničnih i dipol-dipol što se vidi na osnovu njihove hemijske strukture. Njihovo vezivanje potiče verovatno od slabih disperzionih sila i sternih smetnji što potvrđuju dobijeni rezultati (slike 4.18. i 4.19.).

#### 4.3. Rezultati merenja čistih terpena na visokim pritiscima

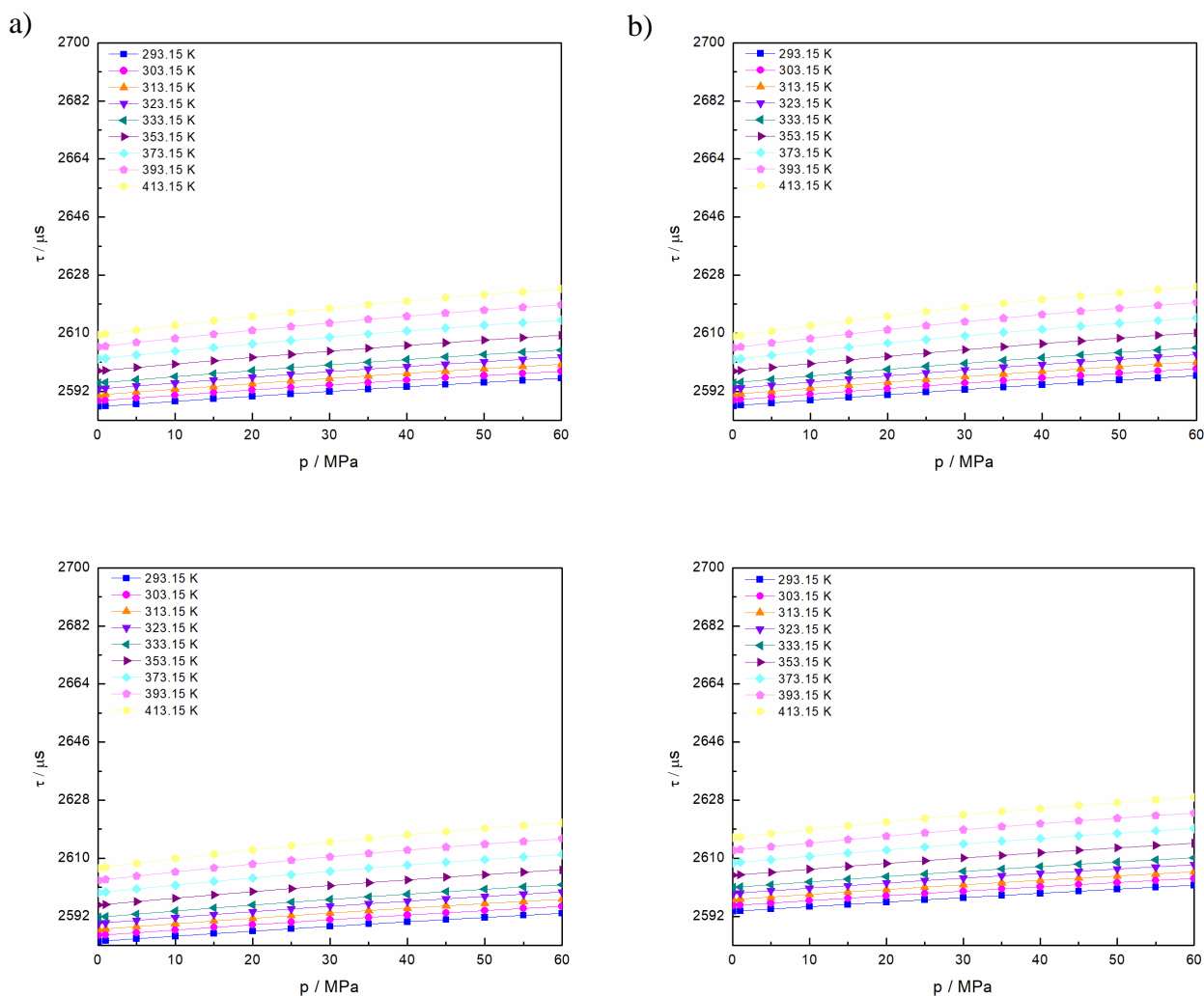
##### 4.3.1. Kalibracija aparature za merenje na visokim pritiscima

Na aparaturi za merenje na visokim pritiscima detaljno objašnjenom u eksperimentalnom delu 3.2.3. direktno se mere periodi oscilovanja U-cevi u kojoj se nalazi uzorak čistog terpena (p-cimena,  $\alpha$ -pinena, limonena ili citrala). Kako bi se došlo do tih vrednosti i kako bismo bili sigurni u ispravnost ustanovljene eksperimentalne metode neophodno je bilo kalibrisati laboratorijsko postrojenje. Detaljni opis kalibracije uključujući i potrebne jednačine date se u doktorskoj disertaciji Gorice Ivaniš (Ivaniš 2016).

##### 4.3.2. Gustine čistih terpena na visokim pritiscima

Za proračun gustina čistih p-cimena,  $\alpha$ -pinena, limonena i citrala na pritiscima do 60 MPa i temperaturama do 413,15 K bilo je neophodno imati eksperimentalne rezultate perioda oscilacija U-cevi sa odgovarajućim uzorkom. Oni su izmereni nakon izvršene pripreme laboratorijskog postrojenja i dobijanja parametra iste.

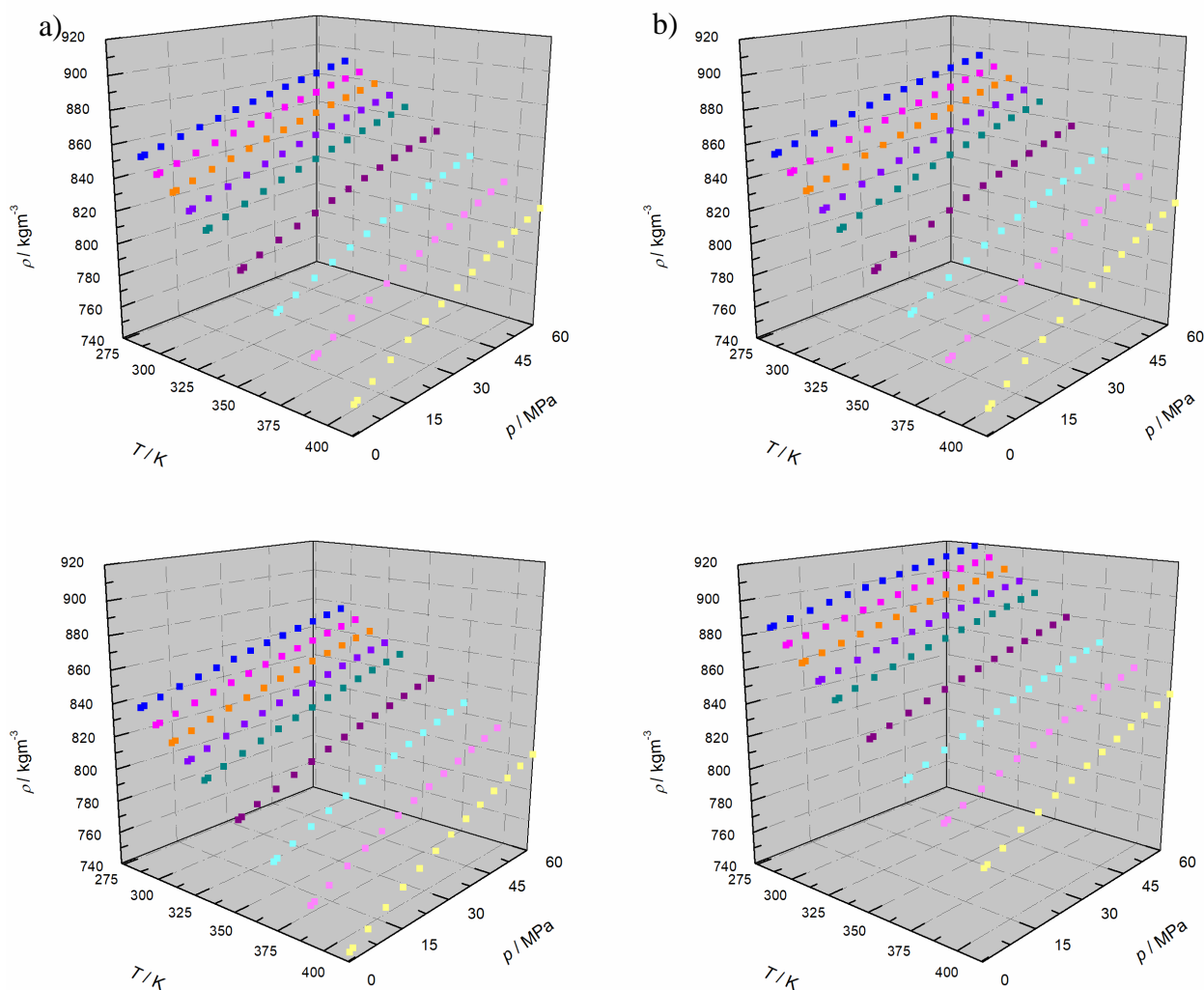
Dobijene vrednosti  $\tau$  na temperaturama  $T=(293,15-413,15)$  i pritiscima  $p=(0,1-60)$  MPa date su u prilogu u tabelama (P11, P14, P17, P20). Međutim, grafički je prikazana zavisnost  $\tau$  od radnih pritisaka (slika 4.20.).



**Slika 4.20.** Period oscilovanja (a) p-cimena, (b)  $\alpha$ -pinena, (c) limonena, (d) citrala u funkciji od  $p$  (0,1-60) MPa na temperaturama  $T=(293,15-413,15)$  K

Krive zavisnosti  $\tau$  od  $p$  p-cimena,  $\alpha$ -pinena, limonena i citrala imaju isti trend. Kod svih ispitivanih jedinjenja period oscilacije raste sa porastom pritiska. Isto se dešava i sa povećanjem temperature. Ovakvo ponašanje perioda oscilovanja potvrđeno je i prilikom postupka kalibracije kada su mereni  $\tau$  pod vakuumom, vode i n-dekana što je već objašnjeno iznad.

Izračunate vrednosti gustina odabranih čistih jedinjenja dobijene na osnovu izmerenih perioda oscilovanja na  $p=(0,1-60)$  MPa i  $T=(293,15-413,15)$  K prikazane su u prilogu u tabelama (P12, P15, P18, P21). Grafički prikaz gustina za sva četiri terpena u funkciji od temperature i pritiska dat je na slici (4.21).

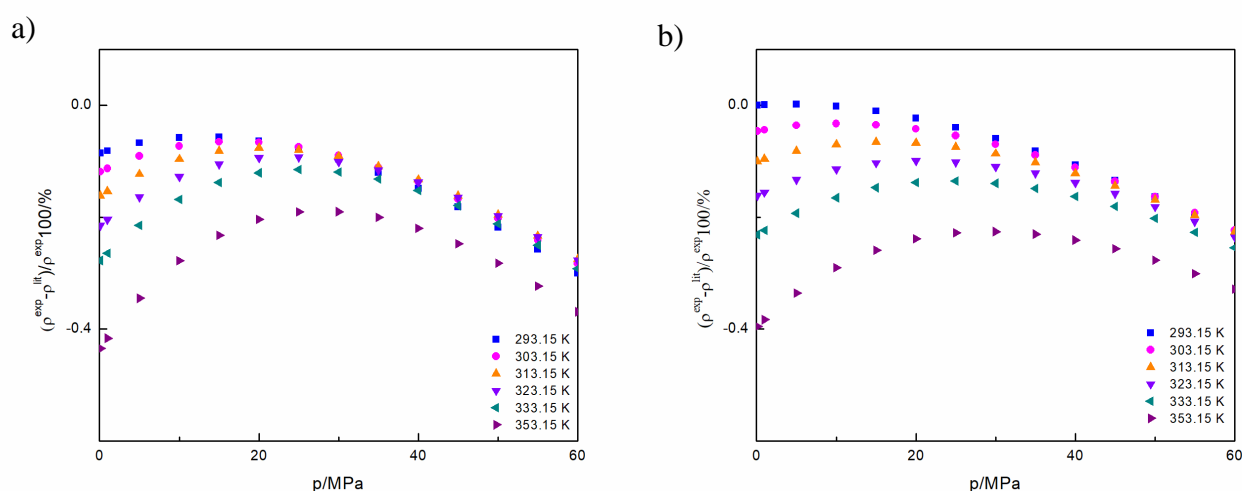


**Slika 4.21.** Gustine (a) p-cimena, (b)  $\alpha$ -pinena, (c) limonena, (d) citrala u funkciji od  $p$  (0,1-60) MPa na temperaturama  $T=(293,15-413,15)$  K.

Kako dijagrami (vidi sliku 4.21.) pokazuju, trend krivih za ispitivana jedinjenja je vrlo sličan. Takođe se može uočiti da je funkcija  $\rho$  od  $p$  pri niskim temperaturama linearna, što se menja na visokim  $T$ . Vrednosti  $\rho$  rastu sa porastom pritiska pri  $T=\text{const.}$  i smanjenjem temperature  $p=\text{const.}$  Ukoliko se uporede vrednosti gustina ispitivanih terpena zaključujemo da ona opada u sledećem nizu: citral> $\alpha$ -pinen>p-cimen>limonen.

U cilju boljeg razumevanja ponašanja gustine, bilo je potrebno izanalizirati strukture svakog od terpena pojedinačno. Njihova struktura je analizirana u poglavlju 4.2.5. Međutim, tamo je bio akcenat na binarnim smešama, dok su ovde bitni čisti p-cimen,  $\alpha$ -pinen, limonen i citral. Svi oni sadrže deset atoma ugljenika, samo citral ima u svojoj strukturi i atom kiseonika. Prva tri pripadaju klasi ugljovodonika, gde p-cimen ima aromatičnu,  $\alpha$ -pinen i limonen cikličnu strukturu. Suprotno od njih, citral je aciklični aldehid. On pokazuje sposobnost donora vodonika, dok ne može biti njegov akceptor (vidi tabelu 4.2.1). Stoga, ne postoji mogućnost formiranja vodonične veze. Na osnovu vrednosti dipolnog momenta (vidi tabelu 4.2.1) citral se posmatra kao polarno jedinjenje kod koga su moguće dipol-dipol molekulske interakcije. Nasuprot njemu, ostala tri jedinjenja su nepolarna, pa su kod njih zastupljene samo slabije molekulske interakcije poput disperzionih sila (Amelynck et al. 2015; Yaws 2014). Gustine citrala su najveće u poređenju sa ostalim jedinjenjima, što potiče od njegove aciklične strukture koja ukazuje na najbolje pakovanje molekula (J. Ilić Pajić et al. 2020).

Obzirom da je bilo potrebno proveriti dobijene eksperimentalne gustine u cilju potvrđivanja ispravnosti korišćene metode merenja i proračuna pronađeni su literaturni podaci za  $\alpha$ -pinen i limonene u uslovima visokih pritisaka. Za preostala dva čista terpena nema podataka u literaturi pri sličnim radnim uslovima. Objavljene vrednosti gustina podrazumevaju vrednosti na pet različitih pritisaka (20-40) MPa i šest temperatura (283,15-358,15) K (Langa et al. 2013). Međutim, jedina izoterma koja se poklapa sa nekom iz našeg zadatog opsega je 313,15 K. Kako bi se proširilo poređenje, jer jedna izoterma ne govori puno, upotrebljeni su parametri modifikovane Tammann-Tait-ove jednačine pronađeni u odgovarajućoj literaturi na osnovu kojih su dalje izračunate gustine na  $p=(0,1-60)$  MPa i  $T=(293,15-358,15)$  K (Langa et al. 2013). Rezultati poređenja prikazani su u vidu dijagrama na slici 4.22. Pokazano je da je izabrana metoda odgovarajuća, jer je slaganje sa literaturnim podacima veoma dobro, obzirom da je relativna devijacija 0,11 i 0,10 % za  $\alpha$ -pinen i limonen.



**Slika 4.22.** Poređenje eksperimentalnih vrednosti gustina (a)  $\alpha$ -pinena i (b) limonena sa dostupnom literaturom na  $p=(0,1-60)$  MPa i  $T=(293,15-358,15)$  K.

#### 4.3.3. Izvedena termodinamička svojstva na visokim pritiscima

Prethodno dati eksperimentalni rezultati upotrebljeni su za određivanje termodinamičkih svojstava p-cimena,  $\alpha$ -pinena, limonena i citrala pri identičnim radnim uslovima. Dobijeni podaci za koeficijent izoternskog sabijanja, koeficijent izobarskog toplotnog širenja, unutrašnji pritisak i razlika specifičnih toplotnih kapaciteta pri konstantnom pritisku i konstantnoj zapremini dati su u tabelama P13, P16, P19, P22. Svi ovi rezultati objavljeni su u našem radu (J. Ilić Pajić et al. 2020).

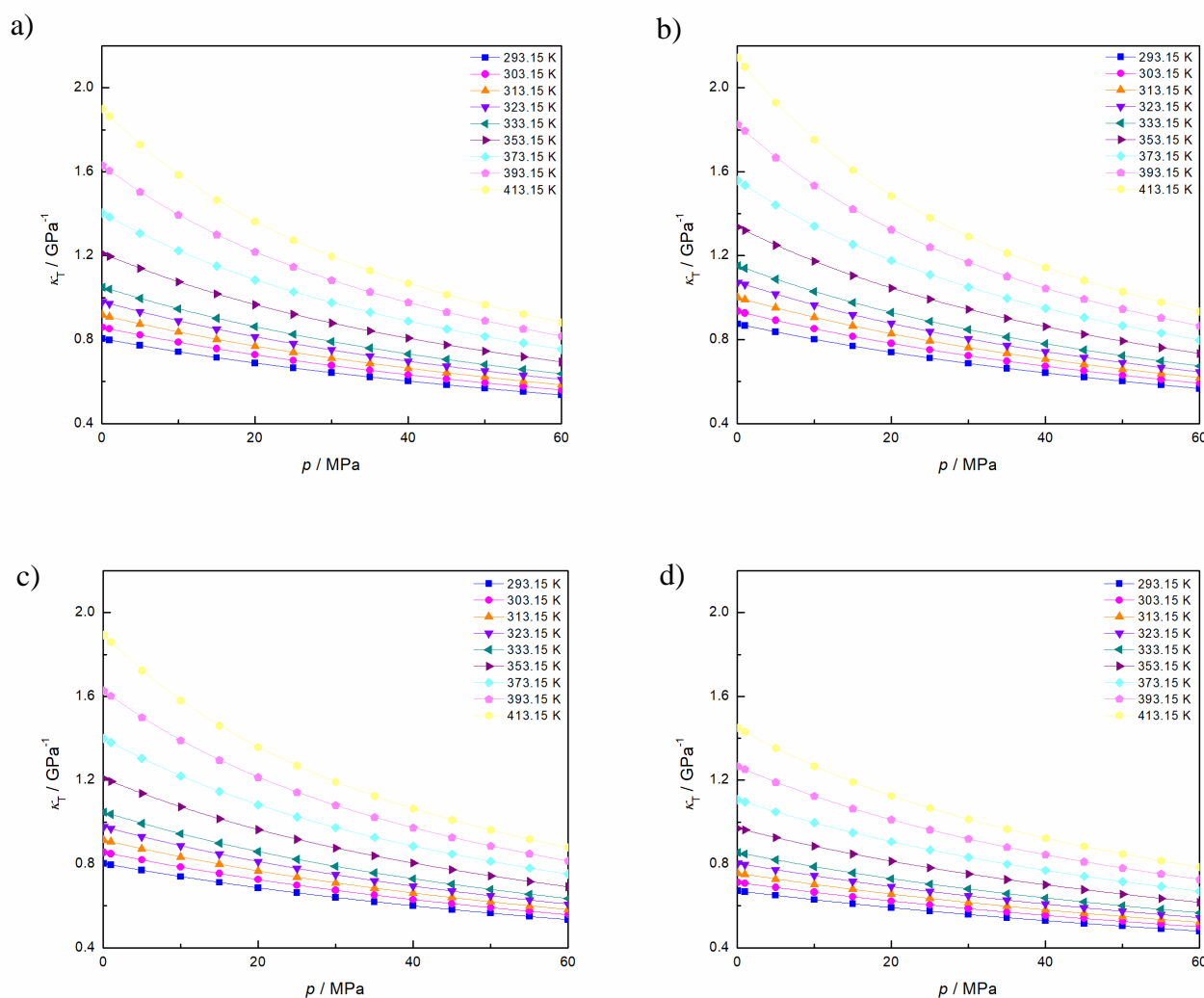
U cilju bolje analize izračunatih termodinamičkih veličina dat je grafički prikaz istih kroz naredne četiri slike. Koeficijent izoternskog sabijanja, koeficijent izobarskog toplotnog širenja i unutrašnji pritisak u funkciji od pritiska koji odgovara našim mernim uslovima dati su na slikama 4.23., 4.24. i 4.25., redom.

Koeficijent izoternskog sabijanja prema prikazanim dijagramima opada sa porastom pritiska i raste sa porastom temperature. Međusobnim poređenjem  $\kappa_T$  naših ispitivanih terpena primećeno je da najniža vrednost kod citrala, a najviša kod  $\alpha$ -pinena. Konkretno, on opada u nizu:  $\alpha$ -pinen > p-cimen  $\approx$  limonen > citral.

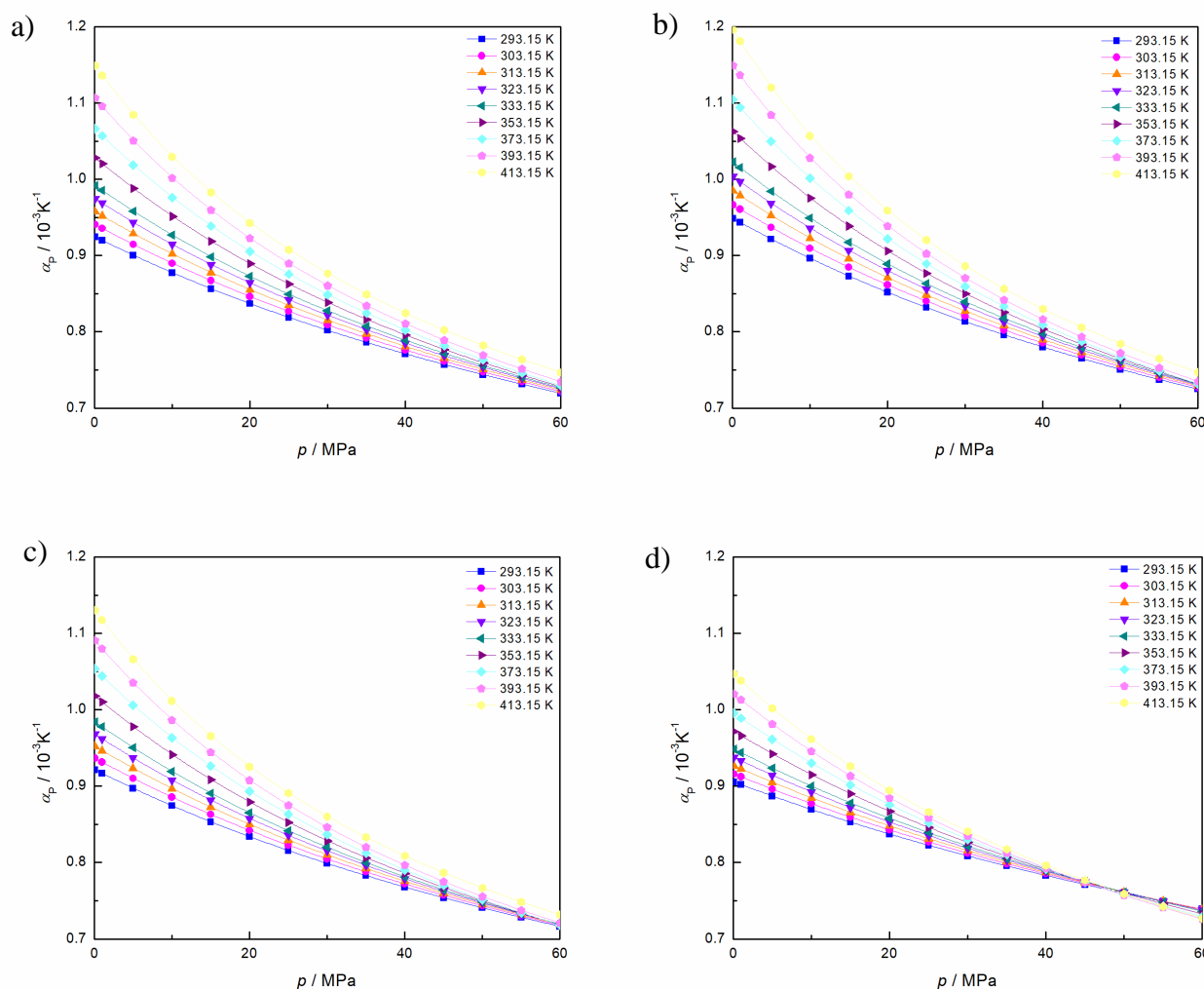
Koeficijent izobarskog toplotnog širenja se na sličan način ponaša kao  $\kappa_T$ , povećanjem temperature raste, dok povećanjem pritiska opada. Mada, kod oba dobijena koeficijenta  $\kappa_T$  i  $\alpha_p$  izoterme su bliže

jedna drugoj na višim vrednostim pritiska, pa se može reći da se temperaturni uticaj smanjuje sa porastom  $p$ . Vrednosti  $\alpha_p$  naših hemikalija opadaju u istom nizu koji je naveden za  $\kappa_T$ . Citral ima najnižu vrednost oba koeficijenta. Njegova hemijska struktura je rigidna u slučaju kompresije i ekspanzije što verovatno potiče od prisustvo dipol-dipol interakcija. Treba primetiti da se na dijagramu za koeficijent izobarskog toplotnog širenja citrala javlja presecanje izoterma. Tačka u kojoj se izoterme seku je označena kao tačka prelaza. Praktično se to može objasniti kao vrednost pritiska pri kojoj je koeficijent izobarskog toplotnog širenja nezavistan od temperature. Prema tome, nakon tačke prelaza ponašanje koeficijenta izobarskog širenja je suprotno pod uticajem temperature od prethodno opisanog. Izoterme limonena se seku na pritisku malo iznad 60 MPa, kod citrala na pritisku oko 47 Mpa. Dok kod preostala dva čista jedinjenja nema presecanja.

$\alpha_p$  predstavlja veoma značajno termodinamičko svojstvo koje daje informacije o gubitku snage motora. Njegove više vrednosti upućuju na veću promenu gustine do koje dolazi kao odgovor na promenu temperature. Budući da se sistem za ubrizgavanje goriva bazira na zapremini, pa samim tim niža vrednost gustine vodi ka smanjenju mase odnosno nižeg sadržaja energije. Prema tome, manje vrednosti  $\alpha_p$  dovode do manjih gubitaka u snazi motora usled zagrevanja goriva (Ivaniš et al. 2016a; J. Ilić Pajić et al. 2020). Uzimajući u obzir sve navedene činjenice prema dobijenim rezultatima  $\alpha$ -pinen je najmanje prihvatljiv za upotrebu kao dodatak biogorivima.



**Slika 4.23.** Koeficijenti izotermnog sabijanja (a) p-cimena, (b)  $\alpha$ -pinena, (c) limonena, (d) citrala u funkciji od  $p$  (0,1-60) MPa na  $T=(293,15-358,15)$  K.



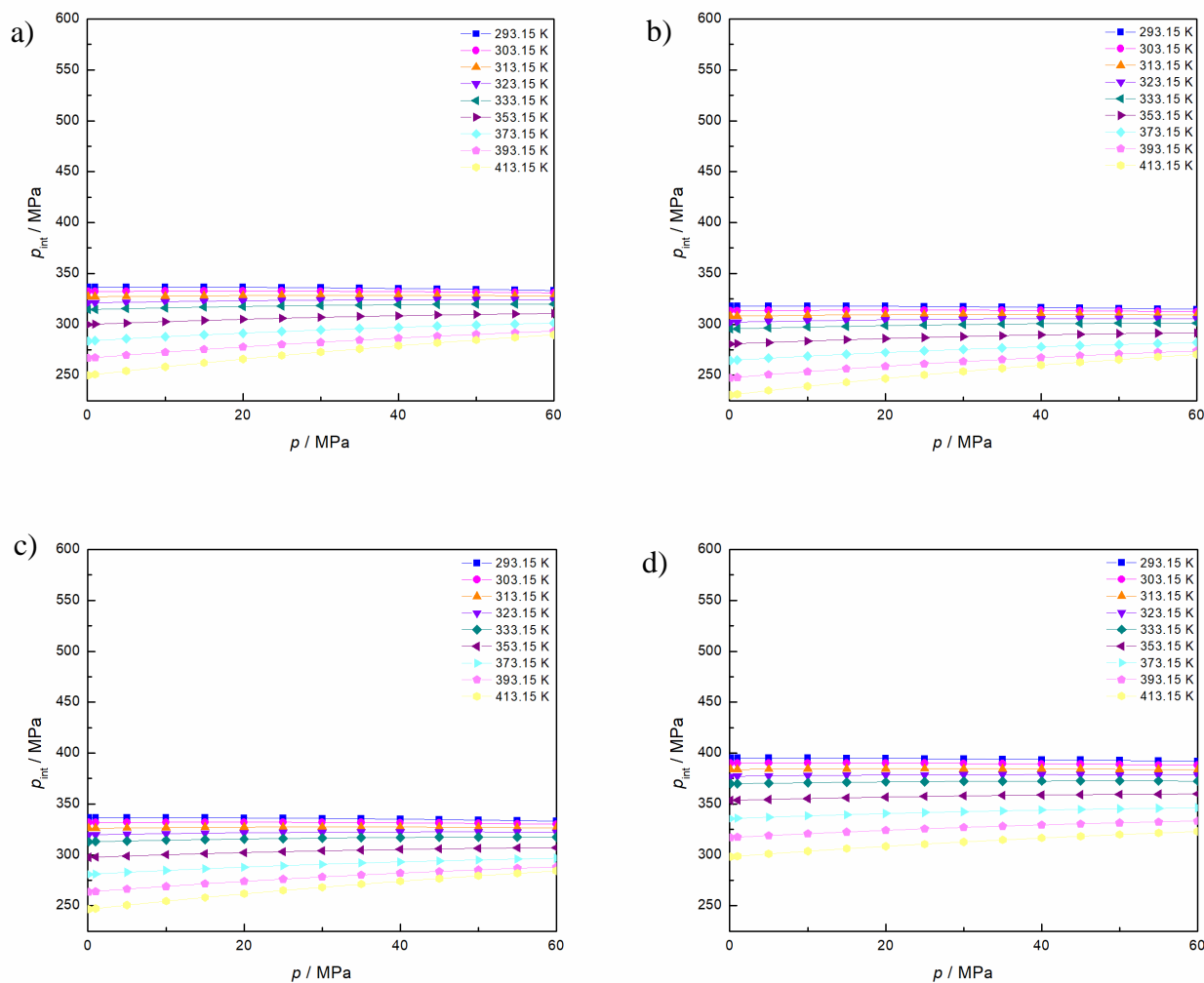
**Slika 4.24.** Koeficijenti izobarskog sabijanja (a) p-cimena, (b)  $\alpha$ -pinena, (c) limonena, (d) citrala u funkciji od  $p$  (0,1-60) MPa na  $T=(293,15-358,15)$  K.

Langa sa saradnicima je u svom radu ispitivala gustine  $\alpha$ -pinena i limonena kako je već pokazano kroz poređenje sa literaturom (vidi prethodno poglavlje) (Langa et al. 2011). Ona je takođe, preračunala vrednosti za  $\kappa_T$  i  $\alpha_p$  pri pritiscima od 20 do 40 MPa i temperaturama od 283,15 do 358,15 K. AAD (jednačina 2.4.5.) na  $T=313,15$  K i pri njenom opsegu pritisaka za  $\kappa_T$  je iznosio 4,19 % za limonen i 3,58 % za  $\alpha$ -pinen. Dok je AAD za  $\alpha_p$  pri istim uslovima bio 2,68 % za limonen i 1,47 % za  $\alpha$ -pinen (Langa et al. 2011).

Unutrašnji pritisak u funkciji od primenjenog pritiska na  $T=(293,15-413,15)$  K razmatran je posmatranjem dijagrama (vidi sliku 4.25.). Trend izoterma je sličan kod sva četiri jedinjenja. Vrednosti  $p_{int}$  imaju identičan opadajući redosled kao u slučaju gustina ako poredimo sve ispitivane hemikalije, i to opada u sledećem nizu citral> $\alpha$ -pinen>p-cimen>limonen. Time je pokazano da unutrašnji pritisak ima najznačajniji uticaj na ponašanje citrala, tačnije na kompresiju ili ekspanziju.

Uticaj pritiska na  $p_{int}$  nije svuda isti, već zavisi na kojoj se temperaturi posmatra. Tako je pri nižim temperaturama skoro zanemarljiv. Dok kako se temperatura sve više približava tački ključanja samog terpena temperaturni efekat je sve značajniji. Odnosno  $p_{int}$  raste sa povećanjem radnog pritiska. Evidentno je da povećanjem temperature vrednosti ove veličine se smanjuju. Takođe je posmatrajući dijagrame primećeno da  $p_{int}$  ima najvišu vrednost na  $T=293,15$  K i atmosferskom

pritisku. Time je pokazano da unutrašnja energija tečnosti pri navedenim mernim uslovima pokazuje najveću promenu nakon kompresije ili ekspanzije.



**Slika 4.25.** Unutrašnji pritisak u zavisnosti od pritiska (a) p-cimena, (b)  $\alpha$ -pinena, (c) limonena, (d) citrala u funkciji od  $p$  (0,1-60) MPa na  $T=(293,15-358,15)$  K.

Dobijeni rezultati razlike specifičnih toplotnih kapaciteta pri konstantnom pritisku i zapremini nije grafički predstavljena. Međutim, ova termodinamička karakteristika nije zbog toga manje bitna. Veoma je značajna za proračune izohorskog specifičnog toplotnog kapaciteta, koga je veoma komplikovano eksperimentalno odrediti, ukoliko su poznate vrednosti izobarskog specifičnog toplotnog kapaciteta. Na osnovu dobijenih rezultata prikazanih u tabeli P20 može se primetiti da promene pritiska i temperature utiču na isti način na vrednosti  $c_p - c_v$  kao u slučaju  $\kappa_T$  i  $\alpha_p$ . Tačnije sa porastom temperature i pritiska, raste odnosno opada, redom.





## 5. Modelovanje dobijenih rezultata

Eksperimentalne vrednosti gustina p-cimena,  $\alpha$ -pinena, limonena i citrala dobijene su modelovanjem modifikovanom Tammann-Tait-ovom jednačinom (vidi jednačinu 2.4.1.). Optimizovani parametri  $a_i$ ,  $b_i$ ,  $c$ , uz upotrebu Marquardt-ove metode, koji su dalje korišćeni u proračunu gustine na visokom pritisku (objašnjeno u poglavlju 2.4.) dati su u Prilogu u tabeli P23.

U cilju dolaska do što tačnijih podataka za volumetrijske karakteristike na visokim pritiscima i temperaturama bilo je neophodno izvršiti proces optimizacije. Zastupljene su različite numeričke metode za rešavanje problematike nelinearne optimizacije bez ograničenja. Najpre se pristupa definisanju samog problema optimizacije, čime se mora utvrditi funkcija cilja, kao i promenljive koje je potrebno optimizovati. Radi minimizacije funkcije cilja najčešće se koriste metode najmanjih kvadrata (LSQR) ili metode sekvenciranog kvadratnog programiranja (SQP).

Ideja je bila iskoristiti literaturne vrednosti parametara u cilju dobijanja novog seta istih i međusobno ih uporediti radi provere modela. Procena parametara CK-SAFT ( $m$ ,  $V^\infty$ ,  $u^0/k$ ) i PC-SAFT ( $m$ ,  $\sigma$ ,  $\varepsilon_i/k$ ) jednačina stanja urađena je na osnovu izmerenih eksperimentalnih gustina na visokim pritiscima do 60MPa i različitim temperaturama. Takođe su sve četiri hemikalije posmatrane kao čiste i neasocijativne, što i predstavlja činjenično stanje jer nemaju sposobnost formiranja vodoničnih veza. Shodno tome asocijativni član u modelima (vidi jednačinu 2.6.27) je zanemaren. U slučaju binarnih ili višekomponentnih sistema, kao i asocijativnih hemijskih jedinjenja potrebno je modifikovati modele. Korelisanje gustina sa preuzetim parametrima iz literature dobijena su veoma loša slaganja, zbog čega je pristupljeno optimizaciji parametara navedenih modela (Huang and Radosz 1990; Gross and Sadowski 2001, 2002; Tihic et al. 2006). Poređenjem dobijenih vrednosti gustine sa eksperimentalnim vrednostima na osnovu opisanih kriterijuma (jednačine (2.4.5)-(2.4.8)) dobija se malo bolje slaganje korišćenjem LSQR metode.

Za izvođenje svih korišćenih jednačina korišćen je programski paket Wolfram Mathematica. Rešene jednačine su prevedene u programski paket Matlab gde je i urađena procena parametara.

### 5.1. Prikaz primene CK-SAFT i PC-SAFT modela na primerima n-heksana, n-heptana, n-oktana, dihlormetana i etanola

Razvijene CK-SAFT i PC-SAFT jednačine stanja testirane su na primerima n-heksana, n-heptana, n-oktana, dihlormetana i etanola čije su gustine objavljene u radovima (Ivaniš, Tasic, et al. 2015; Abdussalam et al. 2016). Korišćene eksperimentalne vrednosti gustina izmerene su na aparaturi DMA HP (odjeljak 3.2.2) na pritiscima  $p=(0,1-60)$ MPa i temperaturama  $T=(288,15-413,15)$ K. Takođe, vrednosti parametra pomenutih modela koji su objašnjeni i definisani u odeljku 2.5. i preuzeti iz literature korišćeni su kao početne pretpostavke (Huang and Radosz 1990; Gross and Sadowski 2001).

Postupak optimizacije je započet definisanjem vektora parametara  $k$  koji će minimizovati funkciju  $S(k)$  prema jednačini:

$$S(k) = \sum_{i=1}^{N_{\text{exp}}} e_i^T Q_i e_i \quad (5.1.1)$$

gde  $k=[k_1, k_2, \dots, k_p]^T$  predstavlja  $N_{\text{exp}}$ -dimenzioni vektor parametara. Dok je  $e=[e_1, e_2, \dots, e_m]^T$   $m$ -dimenzioni vektor greške  $e_i = [\hat{y}_i - f(x_i, k)]$ , dok je  $Q_i = 1/\sigma_\varepsilon^2$  recipročna vrednost kvadrata odstupanja, gde je za  $\sigma_\varepsilon$  tokom našeg istraživanja uzeta vrednost  $0,8\text{kgm}^{-3}$  ili nesigurnost merenja na DMA HP (J. M. Ilić Pajić et al. 2018). Kao što je već pomenuto početna pretpostavka vrednosti parametara  $k^{(0)}$  je preuzeta iz literature (Huang and Radosz 1990; Gross and Sadowski 2001, 2002; Tihic et al. 2006).

Funkcija cilja je dobijena kombinacijom jednačine (2.5.1) sa sledećom termodinamičkom relacijom (Walas 1985):

$$p - (\partial a_{\text{res}} / \partial V)_T = 0 \quad (5.1.2).$$

$$\partial a_{\text{res}} / \partial V = f(\rho, m_i, v^\infty, u^0/k) \text{ za CK-SAFT} \quad (5.1.3)$$

$$\partial a_{\text{res}} / \partial V = f(\rho, m_i, \sigma, \varepsilon/k) \text{ za PC-SAFT} \quad (5.1.4).$$

Funkcija cilja se definiše kao:

$$S = \sum_{i=1}^N \frac{(\rho^{\text{lit}} - \rho^{\text{cal}})^2}{\sigma_\varepsilon^2} \quad (5.1.5)$$

gde  $\rho^{\text{lit}}$  predstavlja eksperimentalne vrednosti gustine preuzete iz literature (Ivaniš, Tasic, et al. 2015; Abdussalam et al. 2016), dok  $\rho^{\text{cal}}$  predstavlja naše kalkulatívne vrednosti dobijene modelovanjem CK-SAFT i PC-SAFT modelima.

Kako bi se rešila jednačina (5.1.2) bilo je neophodno pronaći prvi izvod rezidualne Helmholtz-ove energije (jednačina 2.5.1) po zapremini što je prikazano jednačinama (5.1.3) i (5.1.4). Radi jednostavnijih proračuna urađeni su prvi izvodi svakog člana koji figuriše u istoj jednačini pojedinačno i izraženi preko gustine. Nakon toga u cilju nalaženja minimuma funkcije prvi izvod funkcije se izjednačava sa nulom.

Dobijene diferencijalne jednačine za  $\partial a_{\text{res}} / \partial V$  su bile veoma kompleksne i nije bilo moguće rešiti ih, pa su prevedene u polinom četrnaestog stepena za CK-SAFT i dvadesetčetvrtog stepena za PC-SAFT (J. M. Ilić Pajić et al. 2018). Te jednačine su definisane na sledeći način:

$$\begin{aligned} \Omega_{\text{CK-SAFT}} = p - (\partial a_{\text{res}} / \partial V)_T = p - f(\rho, m_i, v^\infty, u^0/k) = & \varphi_{14}(m_i, v^\infty, u^0/k) \rho^{14} + \\ & + \varphi_{13}(m_i, v^\infty, u^0/k) \rho^{13} + \varphi_{12}(m_i, v^\infty, u^0/k) \rho^{12} + \varphi_{11}(m_i, v^\infty, u^0/k) \rho^{11} + \\ & + \varphi_{10}(m_i, v^\infty, u^0/k) \rho^{10} + \varphi_9(m_i, v^\infty, u^0/k) \rho^9 + \varphi_8(m_i, v^\infty, u^0/k) \rho^8 + \\ & + \varphi_7(m_i, v^\infty, u^0/k) \rho^7 + \varphi_6(m_i, v^\infty, u^0/k) \rho^6 + \varphi_5(m_i, v^\infty, u^0/k) \rho^5 + \\ & + \varphi_4(m_i, v^\infty, u^0/k) \rho^4 + \varphi_3(m_i, v^\infty, u^0/k) \rho^3 + \varphi_2(m_i, v^\infty, u^0/k) \rho^2 + \\ & + \varphi_1(m_i, v^\infty, u^0/k) \rho + \varphi_0(m_i, v^\infty, u^0/k) = 0 \end{aligned} \quad (5.1.5)$$

$$\begin{aligned}
 \Omega_{PC-SAFT} = p - (\partial a_{res} / \partial V)_T = p - f(\rho, m_i, \sigma, \varepsilon/k) = \varphi_{24}(m_i, \sigma, \varepsilon/k) \rho^{24} + \\
 + \varphi_{23}(m_i, \sigma, \varepsilon/k) \rho^{23} + \varphi_{22}(m_i, \sigma, \varepsilon/k) \rho^{22} + \varphi_{21}(m_i, \sigma, \varepsilon/k) \rho^{21} + \\
 + \varphi_{20}(m_i, \sigma, \varepsilon/k) \rho^{20} + \varphi_{19}(m_i, \sigma, \varepsilon/k) \rho^{19} + \varphi_{18}(m_i, \sigma, \varepsilon/k) \rho^{18} + \\
 + \varphi_{17}(m_i, \sigma, \varepsilon/k) \rho^{17} + \varphi_{16}(m_i, \sigma, \varepsilon/k) \rho^{16} + \varphi_{15}(m_i, \sigma, \varepsilon/k) \rho^{15} + \\
 + \varphi_{14}(m_i, \sigma, \varepsilon/k) \rho^{14} + \varphi_{13}(m_i, \sigma, \varepsilon/k) \rho^{13} + \varphi_{12}(m_i, \sigma, \varepsilon/k) \rho^{12} + \\
 + \varphi_{11}(m_i, \sigma, \varepsilon/k) \rho^{11} + \varphi_{10}(m_i, \sigma, \varepsilon/k) \rho^{10} + \varphi_9(m_i, \sigma, \varepsilon/k) \rho^9 + \\
 + \varphi_8(m_i, \sigma, \varepsilon/k) \rho^8 + \varphi_7(m_i, \sigma, \varepsilon/k) \rho^7 + \varphi_6(m_i, \sigma, \varepsilon/k) \rho^6 + \\
 + \varphi_5(m_i, \sigma, \varepsilon/k) \rho^5 + \varphi_4(m_i, \sigma, \varepsilon/k) \rho^4 + \varphi_3(m_i, \sigma, \varepsilon/k) \rho^3 + \\
 + \varphi_2(m_i, \sigma, \varepsilon/k) \rho^2 + \varphi_1(m_i, \sigma, \varepsilon/k) \rho + \varphi_0(m_i, \sigma, \varepsilon/k) = 0
 \end{aligned} \tag{5.1.6}$$

gde  $\varphi$  predstavlja nule odnosno korene polinoma.

Kada se izvrši optimizacija veoma je značajno obaviti dodatne proračune za određivanje standardne greške već dobijenih parametara. Tokom procene parametara jednačine modela su linearizovane, čime vrednosti istih poprimaju karakteristike najmanjih kvadrata. U takvim slučajevima procena parametara ne zavisi od početnih pretpostavki što se može izraziti:

$$A = \sum_{i=1}^N (\partial S / \partial k)^T (1/\sigma_\varepsilon^2) (\partial S / \partial k) \tag{5.1.7}$$

$A$  predstavlja  $N_{exp} \times N_{exp}$ -dimenzionu matricu,  $A^*$  je Jacobean-ova matrica odnosno matrica  $A$  sa procenjenim vektorom parametara  $k^*$  (Englezos and Kalogerakis 2000; J. M. Ilić Pajić et al. 2018).

Interval poverenja  $(1-\alpha)100\%$  za vektor parametara  $k$  definisan je jednačinom:

$$[k - k^*]^T [A^*]^{-1} [k - k^*] = (pS(k^*) / (Nm - 1)) F_{p, Nm-p}^\alpha \tag{5.1.8}$$

gde je  $\alpha$  nivo verovatnoće u Fischer-ovoj  $F$  raspodeli i  $F_{p, Nm-p}^\alpha$  se dobija iz tablica (Englezos and Kalogerakis 2000; J. M. Ilić Pajić et al. 2018).

Granični interval poverenja za parameter se određuje jednačinom:

$$k_i^* - t_{0,5\alpha}^v \hat{\sigma}_{ki} \leq k_i \leq k_i^* + t_{0,5\alpha}^v \hat{\sigma}_{ki} \tag{5.1.9}$$

$t_{0,5\alpha}^v$  se dobija iz tablica za Student-ovu  $T$ -raspodelu (Englezos and Kalogerakis 2000; J. M. Ilić Pajić et al. 2018).

Standardna greška procenjenih parametara  $k_i$  se računa upotrebom sledeće jednačine (Englezos and Kalogerakis 2000; J. M. Ilić Pajić et al. 2018):

$$\hat{\sigma}_{ki} = \hat{\sigma}_\varepsilon \sqrt{\left\{ [A^*]^{-1} \right\}_{ii}} \tag{5.1.10}$$

Dobijeni rezultati optimizovanih parametara za n-heksan, n-heptan, n-oktan, dihlormetan i etanol dati su u tabelama 5.1.1 i 5.1.2.

**Tabela 5.1.1.** Procenjeni parametri čistih test hemikalija korišćenjem CK-SAFT modela

Hemikalija	Izračunate vrednosti						Literaturne vrednosti <sup>14</sup>		
	$m_i$	$ci_{m_i}$	$v^\infty$ / cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	$ci_{v^\infty}$ / cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	$u^0k^{-1}$ / K	$ci_{u^0k^{-1}}$ / K	$m_i$	$v^\infty$ / cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	$u^0k^{-1}$ / K
n-heksan	3.951	±0.064	17.455	±0.306	265.503	±1.914	4.724	12.475	202.720
n-heptan	4.415	±0.055	17.955	±0.238	278.237	±1.540	5.391	12.282	204.610
n-oktane	4.894	±0.125	18.288	±0.517	287.493	±3.271	6.045	12.234	206.030
dihlormetan	2.542	±0.014	13.489	±0.078	305.261	±0.851	3.114	10.341	253.030
etanol	1.341	±0.010	24.909	±0.181	453.894	±1.719	2.457	12.000	213.480

**Tabela 5.1.2.** Procenjeni parametri čistih test hemikalija korišćenjem PC-SAFT modela

Hemikalija	Izračunate vrednosti						Literaturne vrednosti <sup>14</sup>		
	$m_i$	$ci_{m_i}$	$\sigma$ / Å	$ci_\sigma$ / Å	$\epsilon_{ik}^{-1}$ / K	$ci_{\epsilon_{ik}^{-1}}$ / K	$m_i$	$\sigma$ / Å	$\epsilon_{ik}^{-1}$ / K
n-heksan	1.736	±0.023	3.886	±0.018	305.764	±2.115	3.058 <sup>10</sup>	3.798 <sup>10</sup>	236.770 <sup>10</sup>
n-heptan	2.184	±0.032	3.755	±0.019	290.088	±2.153	3.483 <sup>10</sup>	3.805 <sup>10</sup>	238.400 <sup>10</sup>
n-oktane	2.583	±0.038	3.692	±0.019	282.321	±2.096	3.818 <sup>10</sup>	3.837 <sup>10</sup>	242.780 <sup>10</sup>
dihlormetan	1.000	±0.073	3.717	±0.099	389.312	±10.861	3.114	10.341	253.030
etanol	1.000	±0.291	3.617	±0.385	416.042	±44.864	2.457	2.289	213.480

U cilju utvrđivanja valjanosti metode modelovanja upoređene su dobijene vrednosti gustina preuzetih iz literarure i naših izračunatih na osnovu kriterijuma datih jednačinama (2.4.5)-(2.4.8) i prikazani u tabeli 5.1.3. Na osnovu prikazanih rezultata primećujemo veoma dobro slaganje sa literaturom što potvrđuje ispravnost metode. Međutim, nešto su bolji rezultati dobijeni modelovanjem PC-SAFT modelom u odnosu na CK-SAFT.

**Tabela 5.1.3.** Kriterijumi poređenja dobijenih rezultata sa eksperimentom za CK-SAFT i PC-SAFT

Hemikalija	CK-SAFT				PC-SAFT			
	AAD / %	MD / %	Bias / %	sdev / kg·m <sup>-3</sup>	AAD / %	MD / %	Bias / %	sdev / kg·m <sup>-3</sup>
n-heksan	0.185	2.207	-0.001	0.002	0.068	0.339	0.000	0.001
n-heptan	0.155	1.389	-0.001	0.001	0.075	0.324	0.000	0.001
n-oktane	0.143	1.145	0.000	0.001	0.076	0.295	0.001	0.001
dihlormetan	0.104	1.099	0.001	0.002	0.179	1.171	0.001	0.003
etanol	0.203	0.554	0.007	0.002	0.574	1.452	0.015	0.005

## 5.2. Primena CK-SAFT i PC-SAFT modela na gustine čistih terpena na visokim pritiscima

Po istom principu kako je objašnjeno za test supstance urađeno je modelovanje čistog p-cimena,  $\alpha$ -pinena, limonena i citrala.

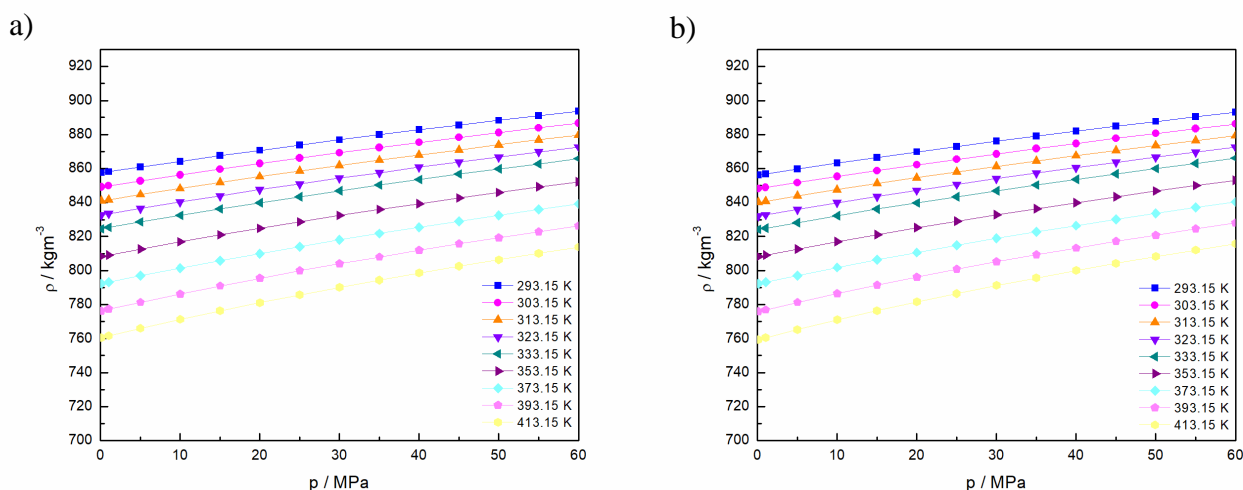
➤ p-cimen

Optimizovani parametri dobijeni na osnovu oba modela kao i procenjena standardna greška prikazani su u tabeli 5.2.1.

**Tabela 5.2.1.** Optimizovani parametri p-cimena korišćenjem CK-SAFT i PC-SAFT modela

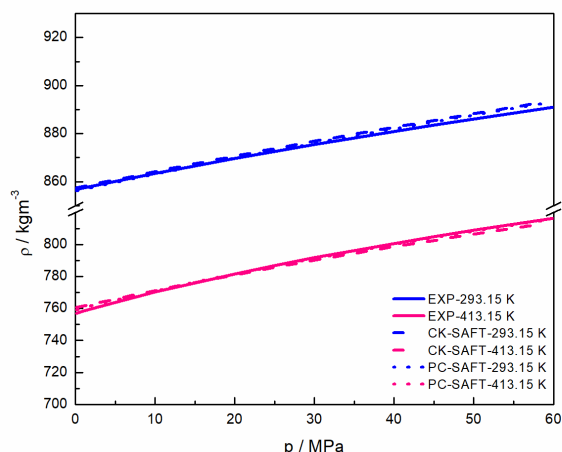
	CK-SAFT			PC-SAFT		
	$m_i$	$v^\infty$ / $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$	$u^0 k^{-1}$ / K	$m_i$	$\sigma$ / $\text{Å}$	$\varepsilon_i k^{-1}$ / K
$c_i$	4.935	18.361	340.509	2.488	3.749	333.490
	0.018	0.071	1.025	0.052	0.027	3.504

Na osnovu dobijenog seta parametara fitovane su gustine eksperimentalno izmerene na pritisku  $p=(0,1-60)$  MPa i temperaturama  $T=(293,15-413,15)$  K. Na slici 5.1. grafički je predstavljena zavisnost dobijenih gustina korišćenjem SAFT (a) i PC-SAFT jednačina stanja, dok su svi podaci izlistani u tabelama P24 i P28.



**Slika 5.1.** Gustine p-cimena modelovane (a) CK-SAFT, (b) PC-SAFT modelima na pritiscima  $p=(0,1-60)$  MPa i temperaturama  $T=(293,15-413,15)$  K.

Već je u poglavlju 4. detaljno objašnjena zavisnost gustine od pritiska i temperature. Oba modela pokazuju identično ponašanje gustine sa promenom pritiska i temperature. Takođe, vrednosti dobijeni CK-SAFT modelom veoma liče na one iz PC-SAFT-a. Međutim, kako bismo dali odgovor koji model je bolji, u smislu tačnijih rezultata nacrtan je dijagram na kome poredimo eksperimentalna merenja na visokim pritiscima i gustine fitovane uz upotrebu oba opisana modela na dve temperature (slika 5.2.).



**Slika 5.2.** Poređenje eksperimentalnih gustina p-cimena i dobijenih na osnovu CK-SAFT i PC-SAFT modela na  $p=(0,1-60)$  MPa i temperaturama 293,15 K i 413,15 K.

Analiziranjem prethodne slike primećuje se da je veoma dobro slaganje modela sa eksperimentom. Mada modelovanjem PC-SAFT-om se dobijaju neznatno bolji rezultati. Dokaz ovim tvrdnjama predstavljaju vrednosti kriterijuma poređenja prikazanih u tabeli 5.2.2.

**Tabela 5.2.2.** Kriterijumi poređenja dobijenih rezultata za p-cimen sa eksperimentom za CK-SAFT i PC-SAFT

Hemikalija	CK-SAFT				PC-SAFT			
	AAD / %	MD / %	Bias / %	sdev / $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	AAD / %	MD / %	Bias / %	sdev / $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
p-cimen	0.117	0.450	0.004	0.001	0.069	0.283	0.001	0.001

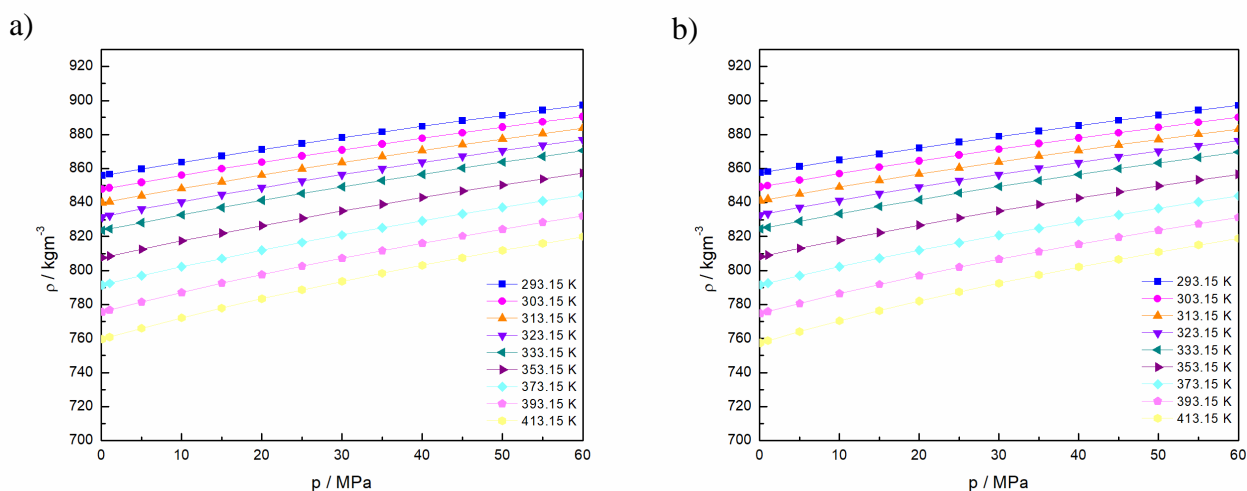
### ➤ $\alpha$ -pinen

U tabeli 5.2.3. evidentirani su rezultati dobijenih parametara za  $\alpha$ -pinen na osnovu kojih su dobijene gustine prikazane u tabelama P25 i P29 koja se nalazi u prilogu.

**Tabela 5.2.3.** Optimizovani parametri  $\alpha$ -pinena korišćenjem CK-SAFT i PC-SAFT modela

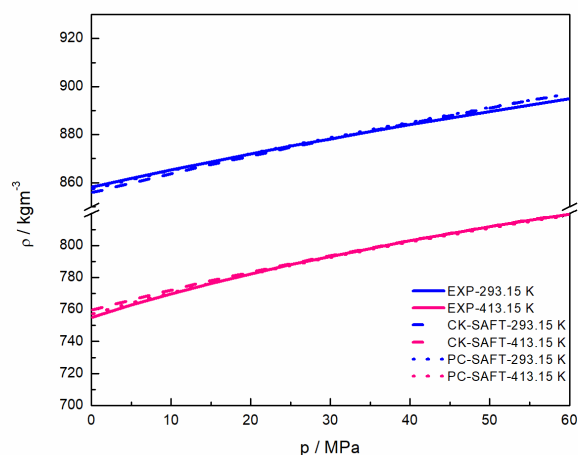
	CK-SAFT			PC-SAFT		
	$m_i$	$v^\infty$ / $\text{cm}^{-3}\cdot\text{mol}^{-1}$	$u^0 k^{-1}$ / K	$m_i$	$\sigma$ / Å	$\varepsilon_i k^{-1}$ / K
$c_i$	3.959	23.463	362.613	2.376	3.818	332.920
	0.029	0.165	0.670	0.050	0.028	3.585

Nacrt modelovanih gustina na osnovu oba modela u funkciji primenjenih pritisaka i temperatura dat je na sledećoj slici (5.3.).



**Slika 5.3.** Gustine  $\alpha$ -pinena modelovane (a) CK-SAFT, (b) PC-SAFT modelima na pritiscima  $p=(0,1-60)$  MPa i temperaturama  $T=(293,15-413,15)$  K.

Prethodna slika ne daje nijednu novu informaciju u odnosu na sve prethodno objašnjeno. Dok se na slici (5.4.) vidi poređenje eksperimenta sa CK-SAFT I PC-SAFT modelima.



**Slika 5.4.** Poređenje eksperimentalnih gustina  $\alpha$ -pinena i dobijenih na osnovu CK-SAFT i PC-SAFT modela na  $p=(0,1-60)$  MPa i temperaturama 293,15 K i 413,15 K.

**Tabela 5.2.4.** Kriterijumi poređenja dobijenih rezultata za  $\alpha$ -pinen sa literaturom za CK-SAFT i PC-SAFT

	CK-SAFT				PC-SAFT			
	AAD / %	MD / %	Bias / %	sdev / $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	AAD / %	MD / %	Bias / %	sdev / $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
Hemikalija								
$\alpha$ -pinen	0.115	0.594	-0.003	0.001	0.072	0.293	0.001	0.001

Kriterijumi poređenja prikazani u tabeli (5.2.4) i dijagram (slika 5.4) dokazuju veoma dobro slaganje modela sa eksperimentalnim podacima izmerenim na DMA HP aparaturi. Takođe, i u slučaju  $\alpha$ -pinena bolji su rezultati dobijeni za PC-SAFT model.

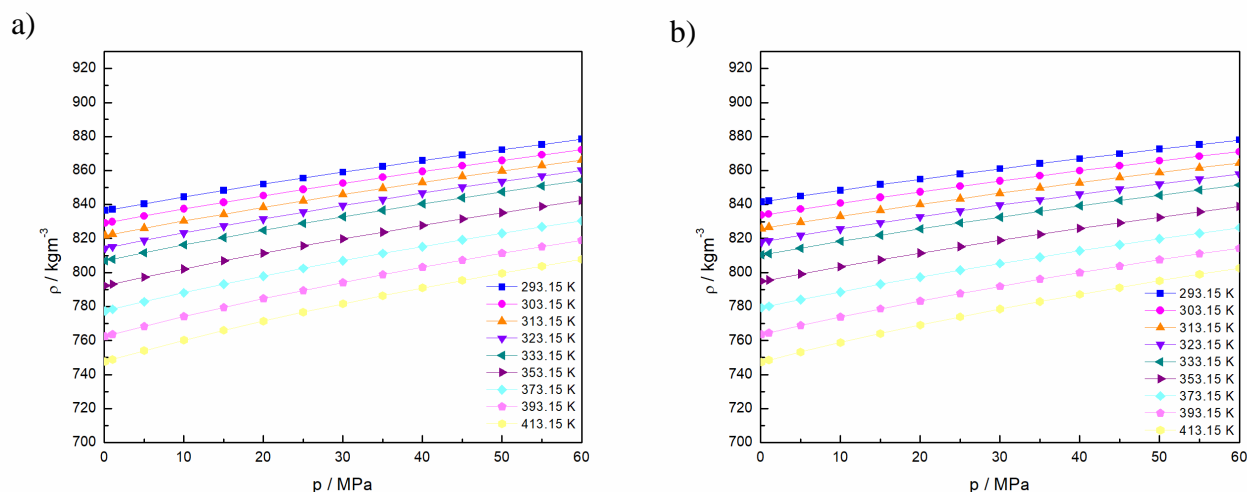
➤ limonen

Za treću ispitivanu čistu hemikaliju, limonen, dati su parametri dobijeni procesom optimizacije (tabela 5.2.5).

**Tabela 5.2.5.** Optimizovani parametri limonena korišćenjem CK-SAFT i PC-SAFT modela

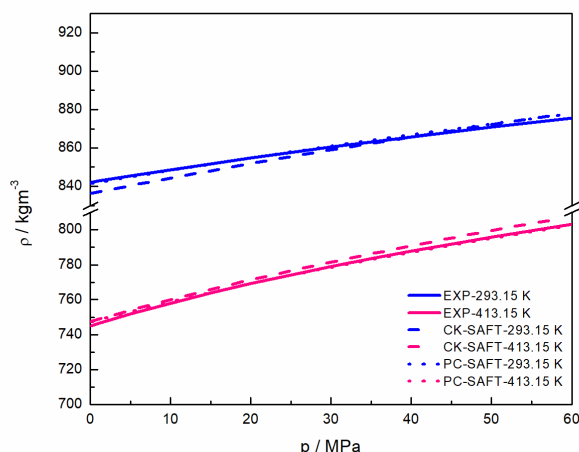
	CK-SAFT			PC-SAFT		
	$m_i$	$v^\infty$ / $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$	$u^0 k^{-1}$ / K	$m_i$	$\sigma$ / $\text{Å}$	$\varepsilon_i k^{-1}$ / K
$c_i$	3.317	29.142	399.403	2.544	3.764	333.375
	0.014	0.135	1.166	0.056	0.029	3.710

Fitovane gustine na osnovu dobijenih parametara u zavisnosti od pritiska pri našim mernim uslovima date su na graficima (slika 5.5) i u prilogu u tabelama P26 i P30.



**Slika 5.5.** Gustine limonena modelovane (a) CK-SAFT, (b) PC-SAFT modelima na pritislima  $p=(0,1-60)$  MPa i temperaturama  $T=(293,15-413,15)$  K.





**Slika 5.6.** Poređenje eksperimentalnih gustina limonena i dobijenih na osnovu CK-SAFT i PC-SAFT modela na  $p=(0,1-60)$  MPa i temperaturama 293,15 K i 413,15 K.

Na slici (5.6) dato je poređenje korišćenih modela sa eksperimentalnim rezultatima, dok su kriterijumi poređenja i njihove izračunate vrednosti prikazani u tabeli (5.2.6).

**Tabela 5.2.6.** Kriterijumi poređenja dobijenih rezultata za limonen sa literaturom za CK-SAFT i PC-SAFT

Hemikalija	CK-SAFT				PC-SAFT			
	AAD / %	MD / %	Bias / %	sdev / $\text{kg m}^{-3}$	AAD / %	MD / %	Bias / %	sdev / $\text{kg m}^{-3}$
limonen	0.269	0.693	-0.004	0.003	0.073	0.301	0.000	0.001

#### ➤ citral

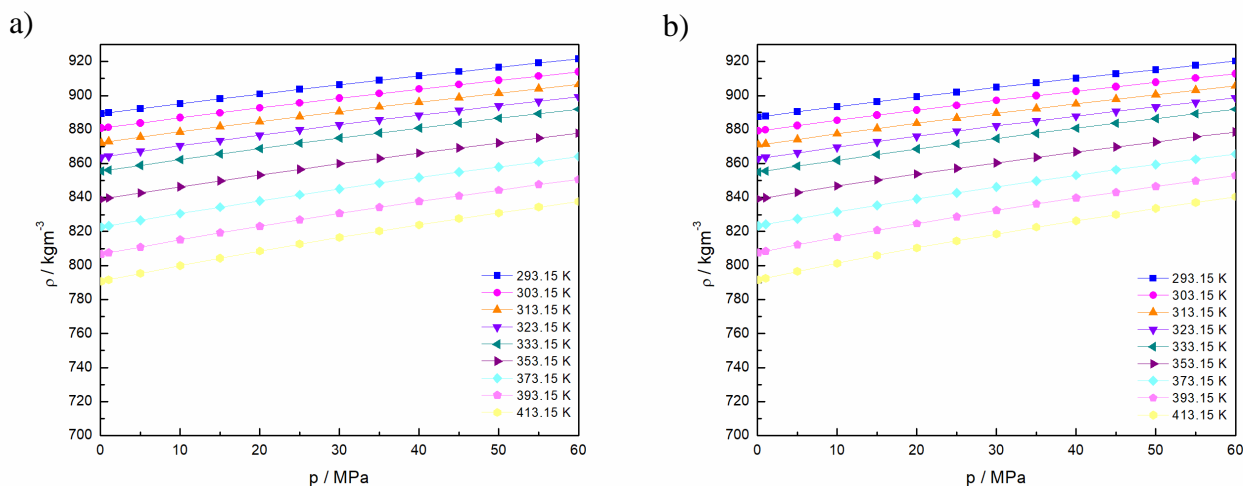
Poslednja ispitivana čista hemikalija je bila citral. On iako je po svojoj hemijskoj strukturi aldehid, nema mogućnost građenja vodoničnih veza. Stoga je i on neasocijativni molekul, što je bila bitna činjenica za modelovanje uz upotrebu definisanih modela.

Dobijeni set parametara prikazan je u tabeli (5.2.7).

**Tabela 5.2.7.** Optimizovani parametri citrala korišćenjem CK-SAFT i PC-SAFT modela

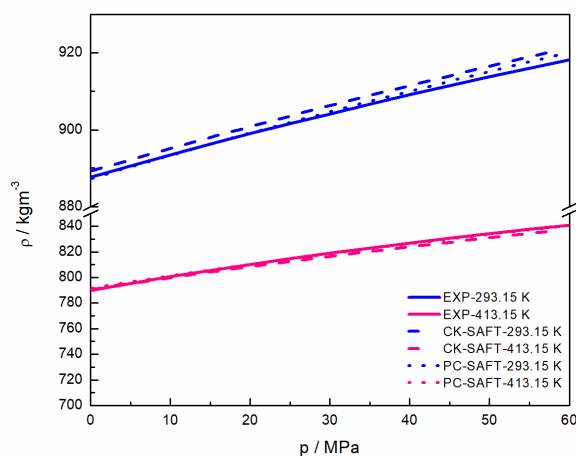
	CK-SAFT			PC-SAFT		
	$m_i$	$v^\infty$ / $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$	$u^0 k^{-1}$ / K	$m_i$	$\sigma$ / Å	$\varepsilon_i k^{-1}$ / K
$c_i$	6.846	14.411	322.076	3.460	3.470	305.529
	0.040	0.088	1.011	0.059	0.021	2.441

Kalkulativne vrednosti gustina su takođe dati tabelarno (tabela P27 i P31) i grafički (slika 5.7).



**Slika 5.7.** Gustine citrala modelovane (a) CK-SAFT, (b) PC-SAFT modelima na pritiscima  $p=(0,1-60)$  MPa i temperaturama  $T=(293,15-413,15)$  K.

Takođe, i u slučaju citrala poređenjem CK-SAFT, PC-SAFT modela sa setom izmerenih podataka (slika 5.8) i posmatranjem dobijenih vrednosti za *AAD*, *MD*, *Bias* i *sdev* (tabela 5.2.8) pokazano je dobro slaganje i ispravnost korišćene metode.



**Slika 5.8.** Poređenje eksperimentalnih gustina citrala i dobijenih na osnovu CK-SAFT i PC-SAFT modela na  $p=(0,1-60)$  MPa i temperaturama 293,15 K i 413,15 K.

**Tabela 5.2.8.** Kriterijumi poređenja dobijenih rezultata za citral sa literaturom za CK-SAFT i PC-SAFT

Hemikalija	CK-SAFT				PC-SAFT			
	AAD / %	MD / %	Bias / %	sdev / kg·m <sup>-3</sup>	AAD / %	MD / %	Bias / %	sdev / kg·m <sup>-3</sup>
citral	0.141	0.399	0.009	0.002	0.055	0.212	0.000	0.001

Ukoliko se posmatraju vrednosti AAD sve četiri ispitivane hemikalije, primećujemo da se najniža vrednost dobija za citral uz upotrebu PC-SAFT jednačina stanja, odnosno za  $\alpha$ -pinen u slučaju CK-SAFT modela.

### 5.3. Primena PC-SAFT modela na gustine, napon pare i specifični toplotni kapacitet

Svi prethodno dobijeni rezultati proistekli su iz procesa optimizacije uz korišćenje CK-SAFT i PC-SAFT jednačina stanja. Proračuni su bazirani na eksperimentalnim podacima za gustinu na visokim pritiscima čime se dobijaju zadovoljavajući rezultati. Međutim, kako tvrdi Kontogeorgis u svojoj knjizi najvalidniji podaci se dobijaju ukoliko se kao eksperimentalni podaci koriste gustine i napon pare (Kontogeorgis and Folas 2009). Uslovi laboratorije, u kojoj je celokupni eksperimentalni deo doktorske disertacije izvršen, ne dozvoljavaju za sada merenje napona pare. Zbog toga je pristupljeno kupovini eksperimentalnih podataka za p-cimen koji obuhvataju gustinu, napon pare i izobarski specifični toplotni kapacitet u širokom opsegu temperatura i atmosferskom pritisku. Pomenuti podaci dati su u tabeli P28 iz priloga. Odabrana je jedna od ispitivanih hemikalija kako bi se uradilo testiranje da li se dobijaju bolji rezultati ili ne. U te svrhe je izabran p-cimen zbog svoje zastupljenosti u industrijskoj praksi i manjka podataka o termodinamičkim svojstvima istog.

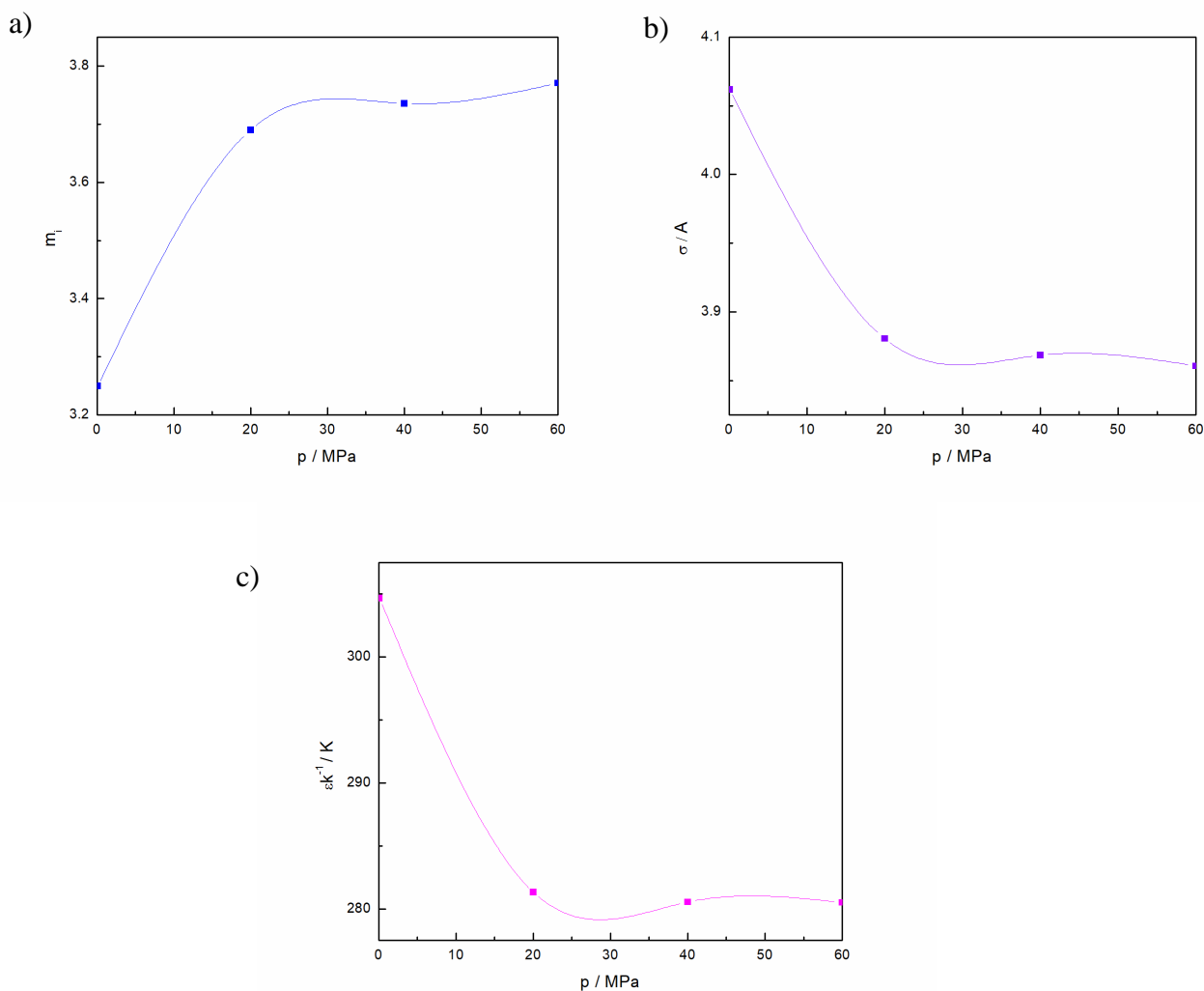
Obzirom da je pokazano da se bolji rezultati dobijaju iz PC-SAFT modela, a i literatura potvrđuje njegovu veću upotrebu u praksi za modelovanje je korišćen samo ovaj model. Optimizacija je izvršena u Aspen programskom paketu za pritiske 0,1; 20; 40 i 60MPa.

Aspen programski paket raspolaže bazo podataka za parametre PC-SAFT modela koji su iskorišćeni kao inicijalna pretpostavka, na osnovu kojih su procenjeni novi i korišćeni za fitovanje gustina, napona pare i izobarskih specifičnih toplotnih kapaciteta. Dobijeni parametri kao i standardna greška za svaki od njih na četiri različita pritiska dati su u tabeli (5.3.1).

**Tabela 5.3.1.** Optimizovani parametri p-cimena korišćenjem PC-SAFT modela

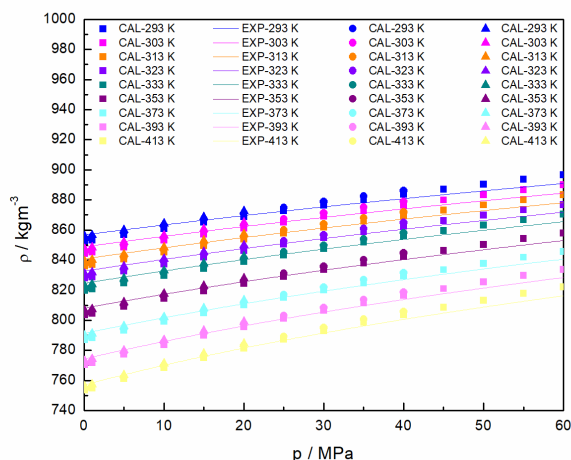
p/MPa	$m_i$	$\varepsilon_i k^{-1}/K$	$\sigma/\text{Å}$	$ci_{m_i}$	$ci_{\varepsilon_i k^{-1}}$	$ci_{\sigma}$
0.1	3.249607	304.6678	4.061708	±0.033	±2.005	±0.015
20	3.690429	281.329	3.880501	±0.070	±3.287	±0.027
40	3.735788	280.5456	3.86848	±0.109	±4.974	±0.041
60	3.770904	280.5036	3.860618	±0.136	±6.187	±0.051

Njihova zavisnost od primenjenih pritisaka prikazana je na dijagramima (5.9.). Sa porastom pritiska samo prvi parameter  $m_i$  raste, dok preostala dva opadaju. Takođe, sa povećanjem pritiska menja se i standardna greška, tačnije raste. Ukoliko posmatramo standardnu grešku pri atmosferskom pritisku ona je znatno niža u ovom slučaju nasuprot one u tabeli (5.2.1.).



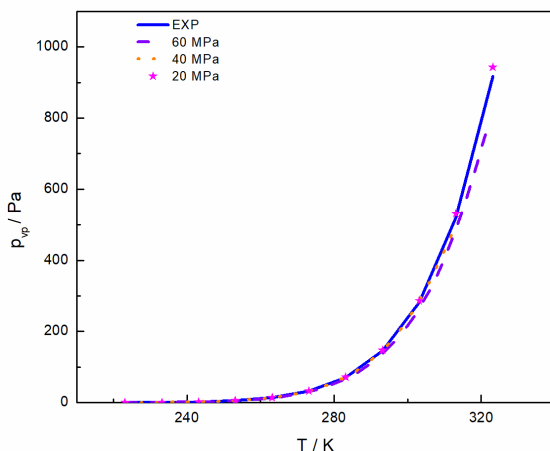
Slika 5.9. Optimizovani parametri p-cimena: (a)  $m_i$ , (b)  $\sigma$ , (c)  $\epsilon/k$  na pritiscima  $p=(0,1-60)$  MPa

Dobijene kalkulativne vrednosti na pritiscima do 20 MPa (jedan set podataka), do 40 MPa (drugi set podataka), i do 60 MPa (treći set podataka) su na sledeća tri dijagramima upoređene sa eksperimentom.



Slika 5.10. Poređenje gustina p-cimena modelovane PC-SAFT modelom na pritiscima (!) do 60 MPa, (,) do 40 MPa, (7) do 20 MPa i temperaturama  $T=(293,15-413,15)$  K sa (□) eksperimentom.

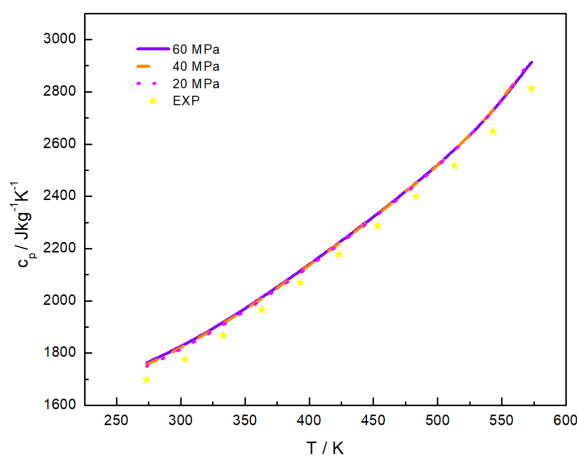
Nacrtani grafik pokazuje veoma dobro slaganje sa eksperimentalnim vrednostima gustina. Sa povećanjem pritiska raste i vrednost gustine što je već mnogo puta rečeno.



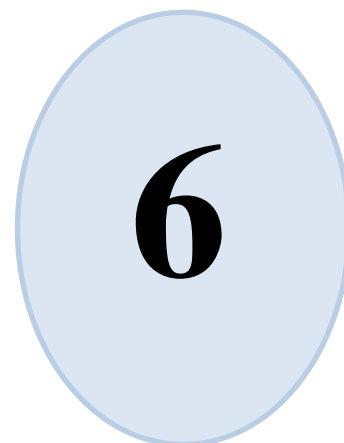
**Slika 5.11.** Poređenje napona pare p-cimena modelovanog PC-SAFT modelom na pritiscima 60 MPa, 40 MPa, 20 MPa i temperaturama  $T=(223,15-323,15)$  K sa eksperimentom.

Dijagram zavisnosti napona pare od temperature pokazuje da njegove vrednosti rastu sa povećanjem temperature. Međutim, njegovo ponašanje u funkciji od posmatranog pritiska je obrnuto, opada sa povećanjem pritiska što se vidi na osnovu rasporeda izobara. Takođe, na ovom grafiku dato je poređenje sa kupljenim eksperimentalnim podacima, gde je pokazano odlično slaganje.

Slika 5.12. prikazuje poređenje  $c_p$  određenog modelovanjem u poređenju sa eksperimentom na temperaturama do 573,15 K. Eksperimentalne vrednosti malo odudaraju od vrednosti modela za razliku od gustina i napona pare. Efekat temperature je evidentan, sa njenim rastom i specifični toplotni kapacitet raste.



**Slika 5.12.** Poređenje izobarskog specifičnog toplotnog kapaciteta p-cimena modelovanog PC-SAFT modelom na pritiscima 60 MPa, 40 MPa, 20 MPa i temperaturama  $T=(223,15-323,15)$  K sa eksperimentom.



## 6. Zaključak

Izražena potreba za biogorivima pokrenula je globalnu pretragu za resursima i tehnologijama koje na održiv i isplativ način mogu iste prevesti u tečna goriva za transport. Time se rešava stalni problem emisije štetnih gasova i neprekidno smanjenje zaliha fosilnih izvora. Odabir ispitivanih sistema zasnovan je na upotrebi hemijskih jedinjenja koja se mogu izolovati iz prirode, koja nemaju štetni efekat na okolinu, posebno čoveka. Pored kriterijuma minimalnog toksičnog uticaja bile su veoma bitna i fizička i hemijska svojstva tih sistema kako bi se oni mogli primeniti kao aditivi zamenskim gorivima prvenstveno za avio saobraćaj. Sa tim ciljem odabrani su terpeni: p-cimen,  $\alpha$ -pinen, limonene i citral.

Upotreba ovih jedinjenja kao zamenskih goriva zahtevala je detaljno ispitivanje volumetrijskih i transportnih svojstava. Ona su eksperimentalno ispitana na atmosferskom pritisku i temperaturama do 323,15 K, kao i na visokim pritiscima do 60 MPa i temperaturama do 413,15 K. Visoki pritisci i temperature su uobičajeno radno okruženje pri sagorevanju goriva, što predstavlja razlog zašto su terpeni i ispitani pri takvim mernim uslovima. Veoma čest slučaj je njihova upotreba kao potencijalnih biogoriva u vidu višekomponentnih sistema. Stoga eksperimentalni deo disertacije obuhvata i određivanja volumetrijskih i transportnih karakteristika binarnih smeša.

Naučni doprinos doktorske disertacije se zasniva na određivanju termodinamičkih svojstava odabranih sistema pri različitim mernim uslovima, njihova detaljna analiza i značajno obogaćenje baza podataka ovim veličinama. Takođe, bitan iskorak predstavlja primena termodinamičkih modela jednačina stanja CK-SAFT i PC-SAFT. Njihova upotreba je veoma široka, a bazira se na modelovanju volumetrijskih karakteristika. Cilj je bio razviti i ispitati efikasnost i validnost ovih termodinamičkih modela.

Zaključak izloženog naučnog istraživanja se može interpretirati u više tačaka:

- Gasnom hromatografijom utvrđena je za svaki terpen pojedinačno njegova čistoća. Potvrđeno je da su čistoće veoma visoke, iznad navedenih od strane proizvođača. Time je zaključeno da njihova čistoća nije uticala na nesigurnost merenja. Takođe je potvrđeno dobijenim gasnim hromatogramom da je kupljeni citral smeša cis i trans izomera.
- Eksperimentalno merenje je započeto ispitivanjem fizičkih veličina: gustina, indeksa refrakcije, viskoznosti i brzine zvuka čistog p-cimena,  $\alpha$ -pinena, limonene i citrala na atmosferskom pritisku i temperaturama od 288,15 do 323,15 K. Dobijene su veoma niske vrednosti gustina i viskoznosti, što i predstavlja jedan od bitnih uslova za upotrebu odabranih jedinjenja kao aditiva za biogoriva. Po pitanju gustine najbolji kandidat je limonen, dok je po pitanju viskoznosti p-cimen. Izmerene vrednosti su upoređene sa podacima objavljenim u literaturi i pokazali su veoma dobro slaganje čime su dokazali

ispravnost merenja. Jedino brzina zvuka nije upoređena, jer u literaturi nisu zabeleženi nikakvi podaci za naše sisteme.

- Pristupljeno je ispitivanju gustina, indeksa refrakcije, viskoznosti i brzine zvuka binarnih sistema: p-cimen+ $\alpha$ -pinen, p-cimen+limonen, p-cimen+citral na atmosferskom pritisku i temperaturama (288,15-323,15) K. Izabran je p-cimen kao sastavni deo sve tri smeše, jer ima veliki industrijski značaj. Takođe, postoji veoma malo volumetrijskih i termodinamičkih podataka o njemu kako čistom tako i u okviru smeša. Međutim, od značaja je i njegova primena u biogorivima, jer je po svojoj hemijskoj strukturi aromatični ugljovodoinik. Pokazalo se da su za upotrebu u te svrhe najadekvatnija ciklična jedinjenja, pogotovu aromati.
- Određena su volumetrijska svojstva čistih terpena i njihovih pomenutih binarnih smeša na atmosferskom pritisku u temperaturama do 323,15 K. Rezultati su fitovani Redlich-Kister polinomom. Dijagrami dopunske molarne zapremine, devijacija viskoznosti, promena koeficijenta izentropske kompresibilnosti, promena Gibbs-ove energije aktivacije viskoznog toka, parcijalnih zapremina daju odgovore o značajnom efektu temperature. Takođe, uočene su razlike u ponašanju u zavisnosti od ispitivane smeše. Međusobnim poređenjem dvokomponentnih sistema dobijeno je:

$\Delta V^E$  i  $\Delta \kappa_S$ : p-cimen+ $\alpha$ -pinen > p-cimen+limonen > p-cimen+citral

$\Delta \eta$ : p-cimen+citral > p-cimen+ $\alpha$ -pinen > p-cimen+limonen

$\Delta G^{*E}$ : p-cimen+ $\alpha$ -pinen > p-cimen+limonen, dok p-cimen+citral menja znak pa nije za poređenje

Dopunska molarne zapremina i promena koeficijenta izentropske kompresibilnosti pokazuju identično ponašanje, krive se pozitivne za smeše sa  $\alpha$ -pinenom i limonenom, a negativne sa citralom. Promena molarne Gibbs-ove energije aktivacije viskoznog toka je kod istih smeša negativna, dok kod citrala ima oblik S-krive, dok su devijacije viskoznosti za sva tri sistema negativne.

- Volumetrijska svojstva i hemijska struktura terpena daje odgovore o molekulskim interakcijama, a dalje o odstupanju njihovog ponašanja od idealnosti. Sva izabrana jedinjenja pripadaju ugljovodonicima sa deset ugljenikovih atoma pri čemu je p-cimen aromatičan, limonene cikličan,  $\alpha$ -pinen bicikličan i citral aciklični. Citral jedini od njih sadrži atom kiseonika. Zaključeno je da ni jedan od njih nema sposobnost građenja jakih interakcija. Kod njih su zastupljene slabe disperzione sile ili sterne smetnje. Takođe, geometrijsko pakovanje molekula je veoma loše.
- Efekat temperature na volumetrijske karakteristike je od suštinskog značaja. Sa porastom temperature  $\Delta V^E$  raste (kod limonene zanemarljivo),  $\Delta \eta$  značajno raste,  $\Delta \kappa_S$  raste,  $\Delta G^{*E}$  opada.
- Drugi set eksperimentalnog merenja je obuhvatao pripremu i kalibraciju aparature za rad na visokim pritiscima, nakon čega su izmereni periodi oscilovanja čistih p-cimena,  $\alpha$ -pinena, limonene i citrala. Merni uslovi su podrazumevali pritiske od 0,1 do 60 MPa i temperature od 293,15 do 413,15 K. Gustine se dobijene iz perioda oscilovanja uz korelaciju modifikovanom Tammann-Tait-vom jednačinom. Pokazan je i uticaj temperature i pritiska na gustinu koji se ogleda u njenom porastu sa povećanjem pritiska i sniženjem temperature. Izvršeno je poređenje dobijenih podataka za gustinu sa literaturom za limonene i  $\alpha$ -pinen, jer za ostale ne postoje objavljeni podaci, i dobijeno je veoma dobro slaganje.
- Korelisane vrednosti gustina su iskorišćene za proračunavanje termodinamičkih svojstava koje daju odgovore o ponašanju sistema usled kompresije ili ekspanzije kao i o gubitku snage motora u uslovima potencijalnog korišćenja ovih jedinjenja kao biogoriva. Koeficijenti izoternskog sabijanja i izobarskog toplotnog širenja opadaju sa porastom pritiska duž uspostavljenih izoterma, dok je obrnuto kod pevaćanja temperature.  $\alpha_p$  za citral pokazuje tačku prelaze na oko 47 MPa. Ta tačka govori o mestu gde je koeficijent izobarskog toplotnog širenja nezavistan od temperature. Pri njegovim nižim vrednostima



manji su gubici sange motora usled zagrevanja goriva. Prema tome, čini se da je  $\alpha$ -pinen najmanje prihvatljiv. Unutrašnji pritisak i razlika izobarskog i izohorskog specifičnog toplotnog kapaciteta su takođe određeni.  $p_{int}$  pokazuje kako se ispitivani sistem ponaša usled kompresije ili ekspanzije i govori o unutrašnjoj energiji. Unutrašnja energija je najniža na najvišoj temperaturi i atmosferskom pritisku što je pokazalo da u toj tački sistem ima najmanji uticaj na kompresiju i ekspanziju. Njegove vrednosti opadaju pri nižim temperaturama, ali rastu pri višim pritiscima. Međutim, kod razlike toplotnih kapaciteta je obrnuta situacija.

- Uspostavljeni su modeli jednačina stanja CK-SAFT i PC-SAFT kojima su modelovane eksperimentalno dobijene gustine na visokim pritiscima uz procenu seta parametara za svaki od njih. Oslanjajući se na teorijski prikaz navedenih modela, isti su matematički razvijeni u programskom paketu Wolfram Mathematica i Matlab. Pojednostavljene jednačine su iskorišćene u procesu nelinearne optimizacije parametara primenom numeričke LSQR metode. Kalkulativne vrednosti gustina dobijenih na osnovu novih setova parametara upoređi su sa eksperimentalnim podacima na osnovu kriterijuma poređenja gde su dobijeni zadovoljavajući rezultati. Modeli su prvenstveno testirani na primerima iz literature, nakog čega su primenjeni na čist p-cimen,  $\alpha$ -pinen, limonene I citral. Pored dobijanja validnih rezultata i potvrde da je korišćena metoda dobra, upoređeni su rezultati dobijeni na osnovu oba modela. Poređenje je pokazalo neznatno bolje rezultate uz korišćenje PC-SAFT modela. Osvrtanjem na činjenice iz literature koje tvrde da se modelovanje treba izvršiti na osnovu podataka za gustinu i napon pare, urađeno je modelovanjem PC-SAFT modelom u Aspen programskom paketu fitovanjem kupljenih podataka za p-cimen. Došli smo do zaključka da parametri modela zavise od primenjenog pritiska, samo prvi parameter raste uz njegovo povećanje, dok ostala dva parametra opadaju. Na osnovu dobijenih rezultata primećujemo da je PC-SAFT sa razlogom više korišćeni model u praksi I da se dobijaju bolji rezultati ako se uzmu u obzir i gustina i napon pare.

Naučno istraživanje i analiza dobijenih rezultata omogućiće potencijalnu primenu izabranih sistema kao zamenskih goriva u budućnosti. Takođe, daje podstrek za dalja istraživanja, možda neke druge kombinacije dvokomponentnih smeša, ili višekomponentnih sistema pri visokim pritiscima. Veoma je bitno modifikovati modele jednačina stanja za primenu kod asocijativnih molekula, kao i za primenu na smešama. Zadovoljen je i naučni doprinos obogaćenju baza podataka volumetrijskim i termodinamičkim karakteristikama terpenskih jedinjenja.



## 7. Literatura

- Abdussalam, Ali A., Gorica R. Ivaniš, Ivona R. Radović, and Mirjana Lj Kijevčanin. 2016. "Densities and Derived Thermodynamic Properties for the (n-Heptane + n-Octane), (n-Heptane + Ethanol) and (n-Octane + Ethanol) Systems at High Pressures." *Journal of Chemical Thermodynamics*. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2016.04.014>.
- Aissa, Mohamed A., Gorica R. Ivaniš, Ivona R. Radović, and Mirjana Lj Kijevčanin. 2017. "Experimental Investigation and Modeling of Thermophysical Properties of Pure Methyl and Ethyl Esters at High Pressures." *Energy and Fuels*. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00561>.
- Aissa, Mohamed A., Ivona R. Radović, and Mirjana Lj Kijevčanin. 2018. "A Systematic Study on Volumetric and Transport Properties of Binary Systems 1-Propanol + n-Hexadecane, 1-Butanol + n-Hexadecane and 1-Propanol + Ethyl Oleate at Different Temperatures: Experimental and Modeling." *Fluid Phase Equilibria*. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2018.05.028>.
- Al-wadaani, Fahd, Elena F Kozhevnikova, and Ivan V Kozhevnikov. 2009. "Applied Catalysis A : General Zn ( II) – Cr ( III ) Mixed Oxide as Efficient Bifunctional Catalyst for Dehydroisomerisation of  $\alpha$ -Pinene to p-Cymene" 363: 153–56. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.05.010>.
- Alder, B. J., D. A. Young, and M. A. Mark. 1972. "Studies in Molecular Dynamics. X. Corrections to the Augmented van Der Waals Theory for the Square Well Fluid." *Journal of Chemical Physics*. <https://doi.org/10.1063/1.1677637>.
- Amelynck, C., B. Mees, N. Schoon, and P. Bultinck. 2015. "FA-SIFT Study of the Reactions of  $H_3O^+(H_2O)_n$  ( $n = 0, 1, 2$ ),  $NO^+$  and  $O_2^+$  with the Terpenoid Aldehydes Citral, Citronellal and Myrtenal and Their Alcohol Analogues." *International Journal of Mass Spectrometry*. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2014.12.005>.
- Anastas, Paul T., and Charles Warner John. 2000. *Green Chemistry: Theory and Practice*. New York: Oxford University Press.
- Arce, Alberto, Alicia Marchiaro, and Ana Soto. 2004. "Liquid-Liquid Equilibria of Linalool + Ethanol + Water, Water + Ethanol + Limonene, and Limonene + Linalool + Water Systems." *Journal of Solution Chemistry*. <https://doi.org/10.1023/B:JOSL.0000037776.80060.b3>.
- Asghar Rastegari, Ali, Ajar Nath Yadav, and Arti Gupta. 2019. *Prospects of Renewable Bioprocessing in Future Energy Systems. Biofuels and Biorefineries*. Vol. 10. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-14463-0\\_13](https://doi.org/10.1007/978-3-030-14463-0_13).
- ASTM. 2010. "Standard Specification for Aviation Turbine Fuels." Annual Book of ASTM Standards. 2010. <https://doi.org/10.1520/D1655-10.2>.
- Bakkali, F, and M Idaomar. 2008. "Biological Effects of Essential Oils – A Review" 46: 446–75. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2007.09.106>.
- Bar-Meir, Genick. 2010. "Basics of Fluid Mechanics." " *Basics of Fluid Mechanics* ."
- Beret, Samil, and J. M. Prausnitz. 1975. "Perturbed Hard-chain Theory: An Equation of State for

- Fluids Containing Small or Large Molecules.” *AICHe Journal*.  
<https://doi.org/10.1002/aic.690210612>.
- Berger, Ralf Günter. 2007. *Flavours and Fragrances: Chemistry, Bioprocessing and Sustainability*.  
*Flavours and Fragrances: Chemistry, Bioprocessing and Sustainability*.  
<https://doi.org/10.1007/978-3-540-49339-6>.
- Bevington, Philip R., D. Keith Robinson, J. Morris Blair, A. John Mallinckrodt, and Susan McKay. 1993. “Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences.” *Computers in Physics*.  
<https://doi.org/10.1063/1.4823194>.
- Blakey, Simon, Lucas Rye, and Christopher Willam Wilson. 2011. “Aviation Gas Turbine Alternative Fuels: A Review.” *Proceedings of the Combustion Institute*.  
<https://doi.org/10.1016/j.proci.2010.09.011>.
- Carnahan, Norman F., and Kenneth E. Starling. 1969. “Equation of State for Nonattracting Rigid Spheres.” *The Journal of Chemical Physics*. <https://doi.org/10.1063/1.1672048>.
- Chapman, Walter G., Keith E. Gubbins, George Jackson, and Maciej Radosz. 1990. “New Reference Equation of State for Associating Liquids.” *Industrial and Engineering Chemistry Research*. <https://doi.org/10.1021/ie00104a021>.
- Chen, Stephen S., and Aleksander Kreglewski. 1977. “Applications of the Augmented van Der Waals Theory of Fluids.: I. Pure Fluids.” *Berichte Der Bunsengesellschaft Für Physikalische Chemie*. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19770811037>.
- Chirico, Robert D., Michael Frenkel, Joseph W. Magee, Vladimir Diky, Chris D. Muzny, Andrei F. Kazakov, Kenneth Kroenlein, et al. 2013. “Improvement of Quality in Publication of Experimental Thermophysical Property Data: Challenges, Assessment Tools, Global Implementation, and Online Support.” *Journal of Chemical and Engineering Data*.  
<https://doi.org/10.1021/je400569s>.
- Cho, Seong Min, Jong Hwa Kim, Seon Hong Kim, Se Yeong Park, Jong Chan Kim, and In Gyu Choi. 2018a. “A Comparative Study on the Fuel Properties of Biodiesel from Woody Essential Oil Depending on Terpene Composition.” *Fuel* 218 (January): 375–84.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.01.021>.
- Chuck, Christopher J, and Joseph Donnelly. 2014. “The Compatibility of Potential Bioderived Fuels with Jet A-1 Aviation Kerosene.” *Applied Energy* 118: 83–91.  
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.12.019>.
- Clará, René A., Ana C.Gómez Marigliano, and Horacio N. Sólamo. 2009. “Density, Viscosity, and Refractive Index in the Range (283.15 to 353.15) K and Vapor Pressure of  $\alpha$ -Pinene, d-Limonene, ( $\pm$ )-Linalool, and Citral over the Pressure Range 1.0 KPa Atmospheric Pressure.” *Journal of Chemical and Engineering Data*. <https://doi.org/10.1021/je8007414>.
- Clark, James H., Andrew J. Hunt, Corrado Topi, Giulia Paggiola, and James Sherwood. 2017. “Sustainable Solvents (Perspectives from Research, Business and International Policy).” *RSC Green Chemistry*.
- Clark, James H., Duncan J. Macquarrie, and James Sherwood. 2012. “A Quantitative Comparison between Conventional and Bio-Derived Solvents from Citrus Waste in Esterification and Amidation Kinetic Studies.” *Green Chemistry*. <https://doi.org/10.1039/c1gc16299c>.
- Comelli, Fabio, Romolo Francesconi, and Carlo Castellari. 2001. “Excess Molar Enthalpies and Excess Molar Volumes of Binary Mixtures Containing Dialkyl Carbonates + Pine Resins at (298.15 and 313.15) K.” *Journal of Chemical and Engineering Data*.  
<https://doi.org/10.1021/je000181k>.
- Comelli, Fabio, Stefano Ottani, Romolo Francesconi, and Carlo Castellari. 2002. “Densities, Viscosities, and Refractive Indices of Binary Mixtures Containing n-Hexane + Components of Pine Resins and Essential Oils at 298.15 K.” *Journal of Chemical and Engineering Data*.  
<https://doi.org/10.1021/je010216w>.
- Comuñas, María J.P., Jean Patrick Bazile, Antoine Baylaucq, and Christian Boned. 2008. “Density of Diethyl Adipate Using a New Vibrating Tube Densimeter from (293.15 to 403.15) K and up to 140 MPa. Calibration and Measurements.” *Journal of Chemical and Engineering Data*.

<https://doi.org/10.1021/je700737c>.

- Dejoye Tanzi, Celine, Maryline Abert Vian, and Farid Chemat. 2013. "New Procedure for Extraction of Algal Lipids from Wet Biomass: A Green Clean and Scalable Process." *Bioresource Technology* 134: 271–75. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.01.168>.
- Demirbas, Ayhan. 2009. "Progress and Recent Trends in Biodiesel Fuels." *Energy Conversion and Management* 50 (1): 14–34. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2008.09.001>.
- Diamantonis, Nikolaos I., and Ioannis G. Economou. 2011. "Evaluation of Statistical Associating Fluid Theory (SAFT) and Perturbed Chain-SAFT Equations of State for the Calculation of Thermodynamic Derivative Properties of Fluids Related to Carbon Capture and Sequestration." In *Energy and Fuels*. <https://doi.org/10.1021/ef200387p>.
- Đorđević, Bojan, Vladimir Valent, and Slobodan Šerbanović. 2005. *Termodinamika Sa Termotehnikom*. Beograd: Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu.
- Đorđević, Spasoje, and Vera Dražić. 2005. *Fizička Hemija*. Beograd: Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu.
- Dryer, Frederick L. 2015. "Chemical Kinetic and Combustion Characteristics of Transportation Fuels." *Proceedings of the Combustion Institute*. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2014.09.008>.
- Dubey, Pankaj, and Rajesh Gupta. 2017. "Effects of Dual Bio-Fuel ( Jatropha Biodiesel and Turpentine Oil ) on a Single Cylinder Naturally Aspirated Diesel Engine without EGR." *Applied Thermal Engineering* 115: 1137–47. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.12.125>.
- Dymond, J. H., and R. Malhotra. 1988. "The Tait Equation: 100 Years On." *International Journal of Thermophysics*. <https://doi.org/10.1007/BF01133262>.
- Eckert, Carrie A, and Cong T Trinh. n.d. *Production and Optimization Edited By*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63475-7.09992-1>.
- Ellis, S. R.M., and M. Razavipour. 1959. "Vapour-Liquid Equilibria at Reduced Pressures : N-Butanol-Ethyl Benzene ; Aniline-p-Cymene." *Chemical Engineering Science*. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(59\)80003-8](https://doi.org/10.1016/0009-2509(59)80003-8).
- Englezos, Peter, and Nicolas Kalogerakis. 2000. *Applied Parameter Estimation for Chemical Engineers. Applied Parameter Estimation for Chemical Engineers*. <https://doi.org/10.1201/9780203904695>.
- Filly, Aurore, Anne Sylvie Fabiano-Tixier, Yann Lemasson, Céline Roy, Xavier Fernandez, and Farid Chemat. 2014. "Extraction of Aroma Compounds in Blackcurrant Buds by Alternative Solvents: Theoretical and Experimental Solubility Study." *Comptes Rendus Chimie* 17 (12): 1268–75. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2014.03.013>.
- Fink, Johannes Karl. 2018. *Reactive Polymers: Fundamentals and Applications. Reactive Polymers: Fundamentals and Applications*. <https://doi.org/10.1016/c2017-0-01641-5>.
- Firdaus, Maulidan. 2013. "Terpenes as Renewable Resources for Organic and Macromolecular Chemistry." *Terpenes as Renewable Resources for Organic and Macromolecular Chemistry - Doctoral Thesis-*, no. April: 1–193.
- Florido, Priscila M., Ivana M.G. Andrade, Maria C. Capellini, Fernanda H. Carvalho, Keila K. Aracava, Cristina C. Koshima, Christianne E.C. Rodrigues, and Cintia B. Gonçalves. 2014. "Viscosities and Densities of Systems Involved in the Deterpenation of Essential Oils by Liquid-Liquid Extraction: New UNIFAC-VISCO Parameters." *Journal of Chemical Thermodynamics*. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2013.11.026>.
- Fort, R. J., and W. R. Moore. 1966. "Viscosities of Binary Liquid Mixtures." *Transactions of the Faraday Society*. <https://doi.org/10.1039/tf9666201112>.
- Francesconi, R., C. Castellari, and F. Comelli. 2001. "Densities, Viscosities, Refractive Indices, and Excess Molar Enthalpies of Methyl Tert-Butyl Ether + Components of Pine Resins and Essential Oils at 298.15 K." *Journal of Chemical and Engineering Data*. <https://doi.org/10.1021/je010167n>.
- Francesconi, Romolo, Carlo Castellari, and Fabio Comelli. 2001. "Excess Molar Enthalpies and Excess Molar Volumes of Binary Mixtures Containing 1,3-Dioxolane or 1,4-Dioxane + Pine

- Resins at (298.15 and 313.15) K and at Atmospheric Pressure.” *Journal of Chemical and Engineering Data*. <https://doi.org/10.1021/je000337g>.
- Fu, Yuan Hao, and Stanley I. Sandler. 1995. “A Simplified SAFT Equation of State for Associating Compounds and Mixtures.” *Industrial and Engineering Chemistry Research*. <https://doi.org/10.1021/ie00044a042>.
- Fuenzalida, Martín, José Cuevas-Valenzuela, and José Ricardo Pérez-Correa. 2016. “Improved Estimation of PC-SAFT Equation of State Parameters Using a Multi-Objective Variable-Weight Cost Function.” *Fluid Phase Equilibria*. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2016.07.001>.
- Fujisawa, M, T Matsushita, and T Kimura. 2005. “293 . 15 – 308 . 15 K” 81: 137–39.
- Gandini, A., and A.J.D. Silvestre. 2008. “Terpenes: Major Sources, Properties and Applications.” *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, 17–38.
- Gross, Joachim, and Gabriele Sadowski. 2001. “Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules.” *Industrial and Engineering Chemistry Research*. <https://doi.org/10.1021/ie0003887>.
- Gross, Joachim, and Gabriele Sadowski. 2002. “Application of the Perturbed-Chain SAFT Equation of State to Associating Systems.” *Industrial and Engineering Chemistry Research* 41 (22): 5510–15. <https://doi.org/10.1021/ie010954d>.
- Gutiérrez-Antonio, Claudia, Fernando Israel Gómez-Castro, Juan Gabriel Segovia-Hernández, and Abel Briones-Ramírez. 2013. *Simulation and Optimization of a Biojet Fuel Production Process. Computer Aided Chemical Engineering*. Vol. 32. Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63234-0.50003-8>.
- Habermehl, G. G., and W. Fliegner. 1997. “Terpenes and Their Biological Relevance.” *Studies in Natural Products Chemistry* 20 (PART F): 3–24. [https://doi.org/10.1016/S1572-5995\(97\)80028-2](https://doi.org/10.1016/S1572-5995(97)80028-2).
- Harvey, Benjamin G., Walter W. Merriman, and Thomas A. Koontz. 2015. “High-Density Renewable Diesel and Jet Fuels Prepared from Multicyclic Sesquiterpanes and a 1-Hexene-Derived Synthetic Paraffinic Kerosene.” *Energy and Fuels* 29 (4): 2431–36. <https://doi.org/10.1021/ef5027746>.
- Harvey, Benjamin G., Michael E. Wright, and Roxanne L. Quintana. 2010. “High-Density Renewable Fuels Based on the Selective Dimerization of Pinenes.” *Energy and Fuels* 24 (1): 267–73. <https://doi.org/10.1021/ef900799c>.
- Hellier, Paul, Lamy Al-Haj, Midhat Talibi, Saul Purton, and Nicos Ladommatos. 2013. “Combustion and Emissions Characterization of Terpenes with a View to Their Biological Production in Cyanobacteria.” *Fuel* 111: 670–88. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.04.042>.
- Huang, Stanley H., and Maciej Radosz. 1990. “Equation of State for Small, Large, Polydisperse, and Associating Molecules.” *Industrial and Engineering Chemistry Research*. <https://doi.org/10.1021/ie00107a014>.
- Ilić Pajić, Jovana, Gorica Ivaniš, Ivona Radović, Aleksandar Grujić, Jasna Stajić-Trošić, Mirko Stijepović, and Mirjana Kijevčanin. 2020. “Experimental Densities and Derived Thermodynamic Properties of Pure P-Cymene,  $\alpha$ -Pinene, Limonene and Citral under High Pressure Conditions.” *Journal of Chemical Thermodynamics*. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2020.106065>.
- Ilić Pajić, Jovana M., Mirko Z. Stijepović, Gorica R. Ivaniš, Ivona R. Radović, Jasna T. Stajić-Trošić, and Mirjana L.J. Kijevčanin. 2018. “Modelling of Pure Components High Pressures Densities Using CK-SAFT and PC-SAFT Equations.” *Journal of the Serbian Chemical Society*. <https://doi.org/10.2298/JSC170613096P>.
- Ivaniš, Gorica R. 2016. “Termodinamička i Transportna Svojstva Biodizela i Njihovih Smješa Sa Dizel Gorivom.” In *Doktorska Disertacija*. Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu.
- Ivaniš, Gorica R., Ivona R. Radović, Vlada B. Veljković, and Mirjana Lj Kijevčanin. 2016a. “Biodiesel Density and Derived Thermodynamic Properties at High Pressures and Moderate Temperatures.” *Fuel*. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.10.050>.

- Ivaniš, Gorica R., Ivona R. Radović, Vlada B. Veljković, and Mirjana Lj Kiječčanin. 2016b. "Thermodynamic Properties of Biodiesel and Petro-Diesel Blends at High Pressures and Temperatures. Experimental and Modeling." *Fuel*. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.07.023>.
- Ivaniš, Gorica R., Aleksandar Z. Tasić, Ivona R. Radović, Bojan D. Djordjević, Slobodan P. Šerbanović, and Mirjana L.J. Kiječčanin. 2015. "Modeling of Density and Calculations of Derived Volumetric Properties for N-Hexane, Toluene and Dichloromethane at Pressures 0.1-60 MPa and Temperatures 288.15-413.15 K." *Journal of the Serbian Chemical Society*. <https://doi.org/10.2298/JSC150318062I>.
- Ivaniš, Gorica R., Aleksandar Z. Tasić, Ivona R. Radović, Bojan D. Djordjević, Slobodan P. Šerbanović, and Mirjana Lj Kiječčanin. 2015. "An Apparatus Proposed for Density Measurements in Compressed Liquid Regions at Pressures of 0.1-60 MPa and Temperatures of 288.15-413.15 K." *Journal of the Serbian Chemical Society*. <https://doi.org/10.2298/JSC141127026I>.
- Jeevan Kumar, S. P., Garlapati Vijay Kumar, Archana Dash, Peter Scholz, and Rintu Banerjee. 2017. "Sustainable Green Solvents and Techniques for Lipid Extraction from Microalgae: A Review." *Algal Research* 21: 138–47. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2016.11.014>.
- Jung, Ja Kyung, Yunsu Lee, Jae Wook Choi, Jungho Jae, Jeong Myeong Ha, Dong Jin Suh, Jungkyu Choi, and Kwan Young Lee. 2016. "Production of High-Energy-Density Fuels by Catalytic  $\beta$ -Pinene Dimerization: Effects of the Catalyst Surface Acidity and Pore Width on Selective Dimer Production." *Energy Conversion and Management* 116: 72–79. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.02.053>.
- Kamitsou, Maria, George D. Panagiotou, Kostas S. Triantafyllidis, Kyriakos Bourikas, Alexis Lycourghiotis, and Christos Kordulis. 2014. "Transformation of  $\alpha$ -Limonene into p-Cymene over Oxide Catalysts: A Green Chemistry Approach." *Applied Catalysis A: General* 474: 224–29. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.06.001>.
- Kiječčanin, Mirjana Lj., Bojan Đorđević, Ivona Radović, Emila Živković, Aleksandar Tasić, and Slobodan Šerbanović. 2012. "Modeling of Volumetric Properties of Organic Mixtures Based on Molecular Interactions." In *Molecular Interactions*. <https://doi.org/10.5772/36110>.
- Kiječčanin, Mirjana, Slobodan Šerbanović, Ivona Radović, Aleksandar Tasić, Gorica Ivaniš, Jovana Ilić, Jasna Stajić-Trošić, Mirko Stijepović, and Aleksandar Grujić. 2014. "Postrojenje Za Određivanje Gustine Fluida Na Visokim Pritiscima i Temperaturama." *Tehničko i Razvojno Rešenje-Novo Laboratorijsko Postrojenje*.
- Kodama, Daisuke, Yoshiro Shinobu, Yasuyuki Miyakoshi, and Masahiro Kato. 2003. "Vapor-Liquid Equilibria for Ethanol + Limonene and 1-Propanol + Limonene." *Netsu Bussei*. <https://doi.org/10.2963/jjtp.17.266>.
- Koizumi, Tatsuji. n.d. *Tatsuji Koizumi*.
- Kontogeorgis, Georgios M., and Georgios K. Folas. 2009. *Thermodynamic Models for Industrial Applications: From Classical and Advanced Mixing Rules to Association Theories*. <https://doi.org/10.1002/9780470747537>.
- Kramer, Paul J., and Theodore T. Kozłowski. 2014. "Lipids, Terpenes, and Related Substances." *Physiology of Woody Plants*, 282–301. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-425050-5.50011-x>.
- Kratky, O, H Leopold, and H Stabinger. 1969. "Dichtemessungen an Flüssigkeiten Und Gasen Auf 10-6 g/Cm3 Bei 0.6 Cm3 Preparatvolumen." *Z. Angew. Phys.*
- Lagourette, B., C. Boned, H. Saint-Guirons, P. Xans, and H. Zhou. 1992. "Densimeter Calibration Method versus Temperature and Pressure." *Measurement Science and Technology*. <https://doi.org/10.1088/0957-0233/3/8/002>.
- Laitinen, Sirpa, Juha Laitinen, Leena Fagernäs, Kirsi Korpijärvi, Leena Korpinen, Kari Ojanen, Marjaleena Aatamila, Mika Jumpponen, Hanna Koponen, and Jorma Jokiniemi. 2016. "Exposure to Biological and Chemical Agents at Biomass Power Plants." *Biomass and Bioenergy*. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2016.06.025>.
- Langa, Elisa, Antonio F. Palavra, Carlos A. Castro, and Ana M. Mainar. 2011. "P,  $\rho$ , and T

- Measurements of the Limonene +  $\alpha$ -Pinene Mixtures.” *Journal of Chemical and Engineering Data*. <https://doi.org/10.1021/je1009619>.
- Langa, Elisa, Antonio M.F. Palavra, Maria J.V. Lourenço, Carlos A. Nieto De Castro, and Ana M. Mainar. 2013. “P,  $\rho$ , T and Heat Capacity Measurements of ( $\alpha$ -Pinene +  $\beta$ -Pinene) Mixtures over the Temperature Range 283.15 K to 358.15 K and Pressures up to 40 MPa: Experiments and Modelling.” *Journal of Chemical Thermodynamics* 57: 493–99. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2012.09.012>.
- Langa, Elisa, Antonio M F Palavra, Carlos A. Nieto De Castro, and Ana M. Mainar. 2012. “P,  $\rho$ , and T Measurements of the (Limonene +  $\beta$ -Pinene) Mixtures.” *Journal of Chemical Thermodynamics* 48: 175–80. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2011.12.013>.
- Lee, Hong Yi, and Guojie Liu. 1995. “A Generalized Equation of State for Liquid Density Calculation.” *Fluid Phase Equilibria*. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(95\)02694-A](https://doi.org/10.1016/0378-3812(95)02694-A).
- Li, Hengde, and Kazuhiro Tamura. 2006. “Ternary and Quaternary (Liquid + Liquid) Equilibria for (Water + Ethanol +  $\alpha$ -Pinene, + $\beta$ -Pinene, or +limonene) and (Water + Ethanol +  $\alpha$ -Pinene + Limonene) at the Temperature 298.15 K.” *Journal of Chemical Thermodynamics*. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2005.10.018>.
- Li, Zheng, Kathryn H. Smith, and Geoffrey W. Stevens. 2016. “The Use of Environmentally Sustainable Bio-Derived Solvents in Solvent Extraction Applications - A Review.” *Chinese Journal of Chemical Engineering* 24 (2): 215–20. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2015.07.021>.
- Liao, Dan Kui, Xue Lin Meng, Zhang Fa Tong, Dan Xing Zheng, Ding Yu Peng, and Benjamin C.Y. Lu. 2007. “Excess Molar Enthalpies of P-Cymene +  $\alpha$ -Pinene +  $\beta$ -Pinene at (298.15, 308.15, and 318.15) K and at Atmospheric Pressure.” *Journal of Chemical and Engineering Data*. <https://doi.org/10.1021/je060420p>.
- Liolios, C. C., O. Gortzi, S. Lalas, J. Tsaknis, and I. Chinou. 2009. “Liposomal Incorporation of Carvacrol and Thymol Isolated from the Essential Oil of Origanum Dictamnus L. and in Vitro Antimicrobial Activity.” *Food Chemistry* 112 (1): 77–83. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.05.060>.
- Liu, Kun, Yue Wu, Mark A. McHugh, Hseen Baled, Robert M. Enick, and Bryan D. Morreale. 2010. “Equation of State Modeling of High-Pressure, High-Temperature Hydrocarbon Density Data.” *Journal of Supercritical Fluids* 55 (2): 701–11. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2010.10.004>.
- Majstorović, Divna M. 2016. “Eksperimentalno Određivanje i Modelovanje Termodinamičkih Svojtava Višekomponentnih Smeša Estara i Alkohola Prisutnih u Proizvodnji Vina.” In *Doktorska Disertacija*. Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu.
- Majstorović, Divna M., Emila M. Živković, and Mirjana Lj Kijevčanin. 2017. “Volumetric and Viscometric Study and Modelling of Binary Systems of Diethyl Tartrate and Alcohols.” *Journal of Molecular Liquids*. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.10.067>.
- Makarouni, Dimitra, Sotiris Lycourghiotis, Eleana Kordouli, Kyriakos Bourikas, Christos Kordulis, and Vassilis Dourtoglou. 2018. “Transformation of Limonene into P-Cymene over Acid Activated Natural Mordenite Utilizing Atmospheric Oxygen as a Green Oxidant: A Novel Mechanism.” *Applied Catalysis B: Environmental* 224 (October 2017): 740–50. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.11.006>.
- Martin-luengo, M A, M Yates, E Saez Rojo, D Huerta Arribas, D Aguilar, and E Ruiz Hitzky. 2010. “Applied Catalysis A : General Sustainable p -Cymene and Hydrogen from Limonene.” *Applied Catalysis A, General* 387 (1–2): 141–46. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.08.016>.
- Martínez-López, José F., Juan I. Pardo, José S. Urieta, and Ana M. Mainar. 2017. “Isobaric Molar Heat Capacities of the Mixture (p-Cymene + Ethanol) at Several Temperatures and Atmospheric Pressure.” *Journal of Chemical Thermodynamics* 111: 142–48. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2017.03.027>.
- Martins, Mónia A.R., Liliana P. Silva, Olga Ferreira, Bernd Schröder, João A.P. Coutinho, and Simão P. Pinho. 2017. “Terpenes Solubility in Water and Their Environmental Distribution.”



- Journal of Molecular Liquids* 241: 996–1002. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.06.099>.
- Mewalal, Ritesh, Durgesh K. Rai, David Kainer, Feng Chen, Carsten Külheim, Gary F. Peter, and Gerald A. Tuskan. 2017a. “Plant-Derived Terpenes: A Feedstock for Specialty Biofuels.” *Trends in Biotechnology* 35 (3): 227–40. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2016.08.003>.
- Meylemans, Heather A., Lawrence C. Baldwin, and Benjamin G. Harvey. 2013. “Low-Temperature Properties of Renewable High-Density Fuel Blends.” *Energy and Fuels* 27 (2): 883–88. <https://doi.org/10.1021/ef301608z>.
- Meylemans, Heather A., Roxanne L. Quintana, Bryan R. Goldsmith, and Benjamin G. Harvey. 2011. “Solvent-Free Conversion of Linalool to Methylcyclopentadiene Dimers: A Route to Renewable High-Density Fuels.” *ChemSusChem* 4 (4): 465–69. <https://doi.org/10.1002/cssc.201100017>.
- Meylemans, Heather A., Roxanne L. Quintana, and Benjamin G. Harvey. 2012. “Efficient Conversion of Pure and Mixed Terpene Feedstocks to High Density Fuels.” *Fuel* 97: 560–68. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.01.062>.
- Meylemans, Heather A., Roxanne L. Quintana, Megan L. Rex, and Benjamin G. Harvey. 2014. “Low-Temperature, Solvent-Free Dehydration of Cineoles with Heterogeneous Acid Catalysts for the Production of High-Density Biofuels.” *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 89 (7): 957–62. <https://doi.org/10.1002/jctb.4390>.
- Monteiro, José Luiz F., and Cláudia O. Veloso. 2004. “Catalytic Conversion of Terpenes into Fine Chemicals.” *Topics in Catalysis* 27 (1–4): 169–80. <https://doi.org/10.1023/B:TOCA.0000013551.99872.8d>.
- Niu, Fu Xing, Qian Lu, Yi Fan Bu, and Jian Zhong Liu. 2017. “Metabolic Engineering for the Microbial Production of Isoprenoids: Carotenoids and Isoprenoid-Based Biofuels.” *Synthetic and Systems Biotechnology*. <https://doi.org/10.1016/j.synbio.2017.08.001>.
- Okuniewski, Marcin, Kamil Padiuszyński, and Urszula Domańska. 2016. “(Solid + Liquid) Equilibrium Phase Diagrams in Binary Mixtures Containing Terpenes: New Experimental Data and Analysis of Several Modelling Strategies with Modified UNIFAC (Dortmund) and PC-SAFT Equation of State.” *Fluid Phase Equilibria*. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2015.12.048>.
- Oßwald, Patrick, Ryan Whitside, Johannes Schäffer, and Markus Köhler. 2017. “An Experimental Flow Reactor Study of the Combustion Kinetics of Terpenoid Jet Fuel Compounds: Farnesane, p-Menthane and p-Cymene.” *Fuel* 187: 43–50. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.09.035>.
- Parker, R., and M. Lathoud. 2010. “Green Aero-Engines: Technology to Mitigate Aviation Impact on Environment.” *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science*. <https://doi.org/10.1243/09544062JMES1515>.
- Pedrosa, Nuno, Lourdes F. Vega, João A. P. Coutinho, and Isabel M. Marrucho. 2006. “Phase Equilibria Calculations of Polyethylene Solutions from SAFT-Type Equations of State.” *Macromolecules*. <https://doi.org/10.1021/ma060584a>.
- Phulara, Suresh Chandra, Preeti Chaturvedi, and Pratima Gupta. 2016. “Isoprenoid-Based Biofuels: Homologous Expression and Heterologous Expression in Prokaryotes.” *Applied and Environmental Microbiology* 82 (19): 5730–40. <https://doi.org/10.1128/AEM.01192-16>.
- Plotka-Wasyłka, Justyna, Małgorzata Rutkowska, Katarzyna Owczarek, Marek Tobiszewski, and Jacek Namieśnik. 2017. “Extraction with Environmentally Friendly Solvents.” *TrAC - Trends in Analytical Chemistry* 91: 12–25. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.03.006>.
- Polishuk, Ilya. 2012. “Implementation of SAFT + Cubic and PC-SAFT for Comprehensive Description of Thermodynamic Properties of n-Octane and Its Mixtures.” *Journal of Supercritical Fluids* 62: 47–54. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2011.11.009>.
- Prasad, S., and M.S. Dhanya. 2011. *Environmental Impact of Biofuels*. Edited by Marco Aurelio Dos Santos Bernardes. Luxembourg: Luxembourg Institute of Science and Technology. <https://doi.org/10.5772/960>.
- Reed, T. M., and T. E. Taylor. 1959. “Viscosities of Liquid Mixtures.” *Journal of Physical Chemistry*. <https://doi.org/10.1021/j150571a016>.

- Ribeiro, Albertina, and Gabriela Bernardo-Gil. 1990. "Densities and Refractive Indices of Components of Pine Resin." *Journal of Chemical and Engineering Data* 35 (2): 204–6. <https://doi.org/10.1021/je00060a033>.
- Riyaz-Ul-Hassan, Syed, Gary Strobel, Brad Geary, and Joe Sears. 2013. "An Endophytic Nodulisporium Sp. from Central America Producing Volatile Organic Compounds with Both Biological and Fuel Potential." *Journal of Microbiology and Biotechnology* 23 (1): 29–35. <https://doi.org/10.4014/jmb.1208.04062>.
- Rotavera, B., A. M. Scheer, H. Huang, D. L. Osborn, and C. A. Taatjes. 2015a. "Influence of Temperature and Resonance-Stabilization on the Ortho-Effect in Cymene Oxidation." *Proceedings of the Combustion Institute*. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2014.05.012>.
- Rupar, Katarina, and Mehri Sanati Ā. 2005. "The Release of Terpenes during Storage of Biomass" 28: 29–34. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2004.06.005>.
- Rye, L., and C. Wilson. 2012. "The Influence of Alternative Fuel Composition on Gas Turbine Ignition Performance." *Fuel*. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.12.047>.
- Safarov, J., F. Millero, R. Feistel, A. Heintz, and E. Hassel. 2009. "Thermodynamic Properties of Standard Seawater: Extensions to High Temperatures and Pressures." *Ocean Science*. <https://doi.org/10.5194/os-5-235-2009>.
- Šarac, Z. 2014. "Utvrđivanje Varijabilnosti i Diferencijacije Prirodnih Populacija Pinus Nigra Arnold u Srbiji Korišćenjem Fitohemijskih i Molekularnih Markera." In *Doktorska Disertacija*. Biološki fakultet, Univerzitet u Beogradu.
- Sas, Olalla G., Gorica R. Ivaniš, Mirjana Lj Kijevčanin, Begon'a González, Angeles Domínguez, and Ivona R. Radović. 2018. "Densities and Derived Volumetric Properties of Ionic Liquids with [Nf<sub>2</sub>] and [NTf<sub>2</sub>] Anions at High Pressures." *Journal of Chemical and Engineering Data*. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.7b00771>.
- Senol, Ilke. 2011. "Perturbed-Chain Statistical Association Fluid Theory (PC-SAFT) Parameters for Propane, Ethylene, and Hydrogen under Supercritical Conditions." *International Scholarly and Scientific Research & Innovation* 5 (11): 926–34.
- Sevgili, Lutfullah M., Selin Şahin, and S. Ismail Kirbaşlar. 2008. "Liquid-Liquid Equilibria of (Limonene + Linalool + Ethylene Glycol or Diethylene Glycol or Triethylene Glycol or 1,2-Propylene Glycol) Ternary Systems." *Journal of Chemical and Engineering Data*. <https://doi.org/10.1021/je700577t>.
- Sharkey, Thomas D, and Sansun Yeh. 2001. "Mission From." *Plant Molecular Biology*.
- Sikder, A. K., and Nirmala Sikder. 2004. "A Review of Advanced High Performance, Insensitive and Thermally Stable Energetic Materials Emerging for Military and Space Applications." *Journal of Hazardous Materials*. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.04.003>.
- Soldatović, Danijela A., Jelena M. Vuksanović, Ivona R. Radović, and Mirjana Lj Kijevčanin. 2016. "Thermodynamic and Spectroscopic Interpretation of Molecular Interactions of Nicotine + Alcohol Binary Mixtures." *Journal of Chemical Thermodynamics*. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2016.07.005>.
- Soldatović, Danijela, Jelena Vuksanović, Ivona Radović, Zoran Višak, and Mirjana Kijevčanin. 2017. "Excess Molar Volumes and Viscosity Behaviour of Binary Mixtures of Aniline/or N,N-Dimethylaniline with Imidazolium Ionic Liquids Having Triflate or Bistriflamide Anion." *Journal of Chemical Thermodynamics*. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2017.02.007>.
- Sun, Lixia, Dankui Liao, Zhengyu Yang, Xiaopeng Chen, and Zhangfa Tong. 2013. "Measurement and Correlation of (Vapor + Liquid) Equilibrium Data for { $\alpha$ -Pinene + p-Cymene + (S)-(-)-Limonene} Ternary System at Atmospheric Pressure." *Journal of Chemical Thermodynamics* 58: 416–21. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2012.10.017>.
- Tavares Sousa, A., and C. A. Nieto de Castro. 1992. "Density of  $\alpha$ -Pinene, B-Pinene, Limonene, and Essence of Turpentine." *International Journal of Thermophysics*. <https://doi.org/10.1007/BF00504438>.
- Tihic, Amra, Georgios M. Kontogeorgis, Nicolas von Solms, and Michael L. Michelsen. 2006. "Applications of the Simplified Perturbed-Chain SAFT Equation of State Using an Extended

- Parameter Table.” *Fluid Phase Equilibria*. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2006.07.006>.
- Vallinayagam, R, S Vedharaj, W M Yang, P S Lee, K J E Chua, and S K Chou. 2014. “Pine Oil – Biodiesel Blends : A Double Biofuel Strategy to Completely Eliminate the Use of Diesel in a Diesel Engine.” *Applied Energy* 130: 466–73. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.11.025>.
- Vuksanović, Jelena M., Ivona R. Radović, Slobodan P. Šerbanović, and Mirjana Lj Kiječević. 2015. “Experimental Study of the Thermodynamic and Transport Properties of Binary Mixtures of Poly(Ethylene Glycol) Diacrylate and Alcohols at Different Temperatures.” *Journal of the Serbian Chemical Society*. <https://doi.org/10.2298/JSC141009005V>.
- Vuksanović, Jelena, Danijela Soldatović, Ivona Radović, Zoran Višak, and Mirjana Kiječević. 2019. “Thermodynamic Characterization of Binary Mixtures of Poly(Propylene Glycol) 425 with Toluene and o-, m- and p-Xylenes.” *Journal of Chemical Thermodynamics*. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2018.11.020>.
- Walas, Stanley. 1985. *Phase Equilibria in Chemical Engineering*. Boston: Butterworth-Heinemann.
- Weast, R.C. 1988. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 69th ed. Boca Roton: CRC Press.
- Wertheim, M. S. 1984a. “Fluids with Highly Directional Attractive Forces. I. Statistical Thermodynamics.” *Journal of Statistical Physics*. <https://doi.org/10.1007/BF01017362>.
- Wertheim, M. S. 1984b. “Fluids with Highly Directional Attractive Forces. II. Thermodynamic Perturbation Theory and Integral Equations.” *Journal of Statistical Physics*. <https://doi.org/10.1007/BF01017363>.
- Wertheim, M. S. 1986a. “Fluids with Highly Directional Attractive Forces. III. Multiple Attraction Sites.” *Journal of Statistical Physics*. <https://doi.org/10.1007/BF01127721>.
- Wertheim, M. S. 1986b. “Fluids with Highly Directional Attractive Forces. IV. Equilibrium Polymerization.” *Journal of Statistical Physics*. <https://doi.org/10.1007/BF01127722>.
- Wu, Weihua, and Ryan W. Davis. 2016. “One-Pot Bioconversion of Algae Biomass into Terpenes for Advanced Biofuels and Bioproducts.” *Algal Research* 17: 316–20. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2016.05.005>.
- Yaws, Carl L. 2014. *Thermophysical Properties of Chemicals and Hydrocarbons: Second Edition*. *Thermophysical Properties of Chemicals and Hydrocarbons: Second Edition*. <https://doi.org/10.1016/C2013-0-12615-3>.
- Yılmazoğlu, Emre, and Mesut Akgün. 2018. “P-Cymene Production from Orange Peel Oil Using Some Metal Catalyst in Supercritical Alcohols.” *Journal of Supercritical Fluids* 131 (127): 37–46. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.08.015>.
- Yuan, Bing, Zhilei Wang, Xudong Yue, Fengli Yu, Congxia Xie, and Shitao Yu. 2018. “Biomass High Energy Density Fuel Transformed from A-Pinene Catalyzed by Brønsted-Lewis Acidic Heteropoly Inorganic-Organic Salt.” *Renewable Energy* 123: 218–26. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.02.001>.
- Zargar, Amin, Constance B Bailey, Robert W Haushalter, Christopher B Eiben, Leonard Katz, and Jay D Keasling. 2017. “ScienceDirect Leveraging Microbial Biosynthetic Pathways for the Generation of ‘ Drop-in ’ Biofuels.” *Current Opinion in Biotechnology* 45: 156–63. <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2017.03.004>.

Prilog

Tabela P1: Eksperimentalne vrednosti merenja na DSA 5000M na atmosferskom pritisku i temperaturama (288,15-323,15) K

$x_1$	$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$10^6 \cdot V^E / \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$n_D$	$\eta / \text{m}\cdot\text{Pa}\cdot\text{s}$	$\Delta\eta / \text{m}\cdot\text{Pa}\cdot\text{s}$	$u / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$10^{-12} \Delta\kappa_S / \text{Pa}^{-1}$
<b>p-cimen (1) + (1S)-(-)-<math>\alpha</math>-pinen (2)</b>							
<b>288.15 K</b>							
0	0.862393	-	1.4684	1.5542	-	1291.32	-
0.1001	0.861973	0.0510	1.4705	1.4304	-0.0619	1295.89	1.6486
0.1976	0.861614	0.0913	1.4727	1.3311	-0.1009	1300.77	2.8075
0.2997	0.861315	0.1194	1.4750	1.2452	-0.1237	1306.13	3.7526
0.4000	0.861086	0.1350	1.4774	1.1753	-0.1316	1311.87	4.2151
0.5019	0.860919	0.1387	1.4798	1.1158	-0.1280	1318.06	4.3413
0.5996	0.860816	0.1318	1.4822	1.0675	-0.1159	1324.38	4.1139
0.6995	0.860770	0.1140	1.4848	1.0253	-0.0963	1331.20	3.5757
0.7942	0.860777	0.0878	1.4871	0.9912	-0.0718	1338.08	2.7233
0.9010	0.860842	0.0479	1.4900	0.9591	-0.0379	1346.16	1.5289
1	0.860963	-	1.4926	0.9358	-	1354.19	-
<b>293.15 K</b>							
0	0.858276	-	1.4659	1.4403	-	1271.16	-
0.1001	0.857849	0.0549	1.4681	1.3292	-0.0542	1275.80	1.6889
0.1976	0.857512	0.0936	1.4702	1.2389	-0.0891	1280.66	2.9403
0.2997	0.857222	0.1224	1.4726	1.1600	-0.1100	1286.18	3.7864
0.4000	0.857008	0.1376	1.4749	1.0953	-0.1177	1291.98	4.2262
0.5019	0.856854	0.1411	1.4774	1.0401	-0.1149	1298.23	4.3222
0.5996	0.856763	0.1341	1.4798	0.9953	-0.1042	1304.56	4.1020
0.6995	0.856729	0.1159	1.4823	0.9562	-0.0865	1311.36	3.5897
0.7942	0.856750	0.0890	1.4848	0.9246	-0.0643	1318.25	2.7092
0.9010	0.856828	0.0486	1.4875	0.8946	-0.0336	1326.35	1.4789
1	0.856962	-	1.4902	0.8719	-	1334.29	-
<b>298.15 K</b>							
0	0.854151	-	1.4635	1.3096	-	1251.20	-
0.1001	0.853730	0.0564	1.4656	1.2127	-0.0466	1255.89	1.7225
0.1976	0.853402	0.0960	1.4678	1.1339	-0.0765	1260.76	3.0311
0.2997	0.853122	0.1254	1.4701	1.0646	-0.0944	1266.32	3.8775
0.4000	0.852923	0.1400	1.4725	1.0073	-0.1014	1272.14	4.3230
0.5019	0.852779	0.1439	1.4749	0.9579	-0.0996	1278.41	4.4115
0.5996	0.852700	0.1367	1.4773	0.9173	-0.0912	1284.74	4.1897
0.6995	0.852679	0.1181	1.4798	0.8816	-0.0766	1291.54	3.6627
0.7942	0.852710	0.0911	1.4823	0.8529	-0.0578	1298.43	2.7585
0.9010	0.852804	0.0497	1.4851	0.8262	-0.0309	1306.53	1.4749
1	0.852953	-	1.4877	0.8073	-	1314.41	-
<b>303.15 K</b>							
0	0.850019	-	1.4611	1.2110	-	1231.45	-
0.1001	0.849604	0.0580	1.4632	1.1239	-0.0419	1236.16	1.7846
0.1976	0.849284	0.0984	1.4654	1.0531	-0.0687	1241.05	3.1338
0.2997	0.849015	0.1282	1.4677	0.9909	-0.0847	1246.64	3.9837
0.4000	0.848826	0.1432	1.4700	0.9396	-0.0908	1252.45	4.4639
0.5019	0.848695	0.1469	1.4725	0.8954	-0.0890	1258.76	4.5083
0.5996	0.848628	0.1394	1.4749	0.8592	-0.0811	1265.08	4.2887
0.6995	0.848621	0.1201	1.4774	0.8273	-0.0678	1271.90	3.7143
0.7942	0.848665	0.0924	1.4798	0.8015	-0.0509	1278.75	2.8078
0.9010	0.848771	0.0507	1.4826	0.7772	-0.0270	1286.85	1.4750
1	0.848934	-	1.4852	0.7595	-	1294.67	-
<b>308.15 K</b>							
0	0.845876	-	1.4586	1.1223	-	1211.91	-
0.1001	0.845470	0.0590	1.4608	1.0450	-0.0363	1216.64	1.8392
0.1976	0.845158	0.1005	1.4629	0.9812	-0.0602	1221.55	3.2233
0.2997	0.844900	0.1307	1.4652	0.9247	-0.0748	1227.14	4.1125
0.4000	0.844721	0.1461	1.4675	0.8780	-0.0804	1232.93	4.6295

*Doktorska disertacija: Eksperimentalno određivanje volumetrijskih karakteristika biogoriva na visokom pritisku i njihovo modelovanje korišćenjem SAFT i PC-SAFT modela*

0.5019	0.844603	0.1496	1.4700	0.8381	-0.0786	1239.24	4.6674
0.5996	0.844548	0.1419	1.4724	0.8057	-0.0710	1245.57	4.4184
0.6995	0.844553	0.1224	1.4749	0.7773	-0.0584	1252.41	3.7871
0.7942	0.844611	0.0939	1.4773	0.7541	-0.0428	1259.22	2.8782
0.9010	0.844732	0.0512	1.4801	0.7313	-0.0219	1267.32	1.4774
1	0.844907	-	1.4826	0.7126	-	1275.08	-
<b>313.15 K</b>							
0	0.841722	-	1.4562	1.0423	-	1192.56	-
0.1001	0.841326	0.0600	1.4584	0.9727	-0.0320	1197.32	1.8793
0.1976	0.841021	0.1027	1.4605	0.9148	-0.0534	1202.22	3.3398
0.2997	0.840776	0.1331	1.4628	0.8631	-0.0667	1207.77	4.3128
0.4000	0.840607	0.1490	1.4650	0.8203	-0.0720	1213.54	4.8756
0.5019	0.840501	0.1526	1.4675	0.7835	-0.0706	1219.80	4.9706
0.5996	0.840460	0.1443	1.4699	0.7536	-0.0638	1226.20	4.6073
0.6995	0.840477	0.1247	1.4724	0.7275	-0.0525	1233.03	3.9508
0.7942	0.840548	0.0955	1.4748	0.7060	-0.0384	1239.82	3.0153
0.9010	0.840684	0.0521	1.4776	0.6849	-0.0195	1247.93	1.5281
1	0.840873	-	1.4801	0.6672	-	1255.67	-
<b>318.15 K</b>							
0	0.837556	-	1.4538	0.9711	-	1173.41	-
0.1001	0.837167	0.0615	1.4559	0.9089	-0.0283	1178.17	2.0275
0.1976	0.836874	0.1045	1.4580	0.8567	-0.0474	1183.06	3.6236
0.2997	0.836642	0.1350	1.4603	0.8100	-0.0595	1188.52	4.8281
0.4000	0.836485	0.1511	1.4626	0.7711	-0.0644	1194.35	5.3791
0.5019	0.836392	0.1545	1.4650	0.7376	-0.0634	1200.57	5.5854
0.5996	0.836361	0.1465	1.4674	0.7104	-0.0574	1206.97	5.2559
0.6995	0.836394	0.1259	1.4699	0.6867	-0.0473	1213.75	4.6832
0.7942	0.836478	0.0961	1.4724	0.6673	-0.0346	1220.69	3.5498
0.9010	0.836628	0.0521	1.4751	0.6481	-0.0175	1228.67	2.2237
1	0.836826	-	1.4776	0.6321	-	1236.95	-
<b>323.15 K</b>							
0	0.833377	-	1.4513	0.9065	-	1154.44	-
0.1001	0.832998	0.0625	1.4534	0.8503	-0.0252	1159.21	2.0748
0.1976	0.832716	0.1061	1.4555	0.8030	-0.0424	1164.08	3.7431
0.2997	0.832497	0.1367	1.4578	0.7605	-0.0532	1169.51	5.0109
0.4000	0.832349	0.1536	1.4601	0.7250	-0.0577	1175.33	5.5676
0.5019	0.832268	0.1571	1.4625	0.6944	-0.0567	1181.49	5.8321
0.5996	0.832254	0.1480	1.4649	0.6695	-0.0514	1187.88	5.4565
0.6995	0.832299	0.1272	1.4674	0.6478	-0.0423	1194.64	4.8462
0.7942	0.832397	0.0967	1.4699	0.6299	-0.0308	1201.57	3.6341
0.9010	0.832563	0.0516	1.4726	0.6121	-0.0156	1209.62	2.1071
1	0.832768	-	1.4754	0.5971	-	1217.71	-
<b>p-cimen (1) + (+)-limonen (2)</b>							
<b>288.15 K</b>							
0	0.846213	-	1.4750	0.9861	-	1357.91	-
0.1004	0.847542	0.0207	1.4767	0.9770	-0.0040	1356.71	0.8819
0.1993	0.848895	0.0344	1.4783	0.9677	-0.0084	1355.72	1.5414
0.2994	0.850274	0.0480	1.4800	0.9586	-0.0125	1354.88	2.0420
0.3996	0.851698	0.0551	1.4817	0.9506	-0.0154	1354.28	2.2934
0.5002	0.853162	0.0576	1.4834	0.9441	-0.0169	1353.76	2.4385
0.6000	0.854652	0.0548	1.4852	0.9394	-0.0165	1353.40	2.4164
0.7004	0.856176	0.0492	1.4870	0.9365	-0.0144	1353.38	2.0506
0.7995	0.857718	0.0385	1.4888	0.9352	-0.0106	1353.47	1.5708
0.9008	0.859341	0.0211	1.4907	0.9352	-0.0056	1353.75	0.8626
1	0.860963	-	1.4926	0.9358	-	1354.19	-
<b>293.15 K</b>							
0	0.842310	-	1.4727	0.9207	-	1337.95	-
0.1004	0.843631	0.0206	1.4743	0.9123	-0.0035	1336.76	0.9199
0.1993	0.844977	0.0340	1.4759	0.9034	-0.0075	1335.88	1.5071
0.2994	0.846347	0.0476	1.4776	0.8948	-0.0113	1335.09	1.9889
0.3996	0.847760	0.0550	1.4792	0.8871	-0.0141	1334.68	2.0694
0.5002	0.849217	0.0571	1.4810	0.8810	-0.0153	1334.02	2.3704

*Doktorska disertacija: Eksperimentalno određivanje volumetrijskih karakteristika biogoriva na visokom pritisku i njihovo modelovanje korišćenjem SAFT i PC-SAFT modela*

0.6000	0.850696	0.0544	1.4828	0.8766	-0.0148	1333.60	2.4080
0.7004	0.852210	0.0487	1.4846	0.8740	-0.0126	1333.61	1.9993
0.7995	0.853740	0.0384	1.4864	0.8727	-0.0090	1333.66	1.5405
0.9008	0.855350	0.0213	1.4883	0.8723	-0.0045	1333.85	0.8990
1	0.856962	-	1.4902	0.8719	-	1334.29	-
<b>298.15 K</b>							
0	0.838398	-	1.4703	0.8514	-	1318.00	-
0.1004	0.839711	0.0206	1.4720	0.8436	-0.0034	1316.78	1.0030
0.1993	0.841049	0.0338	1.4735	0.8356	-0.0071	1315.89	1.6370
0.2994	0.842409	0.0476	1.4752	0.8278	-0.0105	1315.09	2.1578
0.3996	0.843813	0.0550	1.4768	0.8209	-0.0129	1314.49	2.4487
0.5002	0.845260	0.0569	1.4786	0.8153	-0.0141	1314.03	2.5635
0.6000	0.846730	0.0543	1.4803	0.8111	-0.0138	1313.71	2.5060
0.7004	0.848234	0.0486	1.4821	0.8085	-0.0120	1313.66	2.1496
0.7995	0.849755	0.0380	1.4839	0.8072	-0.0089	1313.74	1.6439
0.9008	0.851351	0.0215	1.4858	0.8070	-0.0047	1314.00	0.9052
1	0.852953	-	1.4877	0.8073	-	1314.41	-
<b>303.15 K</b>							
0	0.834479	-	1.4679	0.7993	-	1298.23	-
0.1004	0.835782	0.0208	1.4696	0.7931	-0.0022	1296.94	1.1335
0.1993	0.837113	0.0336	1.4711	0.7862	-0.0052	1296.11	1.7286
0.2994	0.838465	0.0473	1.4728	0.7792	-0.0082	1295.33	2.2639
0.3996	0.839857	0.0551	1.4744	0.7728	-0.0106	1294.74	2.5605
0.5002	0.841296	0.0568	1.4761	0.7675	-0.0119	1294.29	2.6748
0.6000	0.842757	0.0538	1.4779	0.7636	-0.0118	1293.96	2.6249
0.7004	0.844249	0.0485	1.4797	0.7610	-0.0104	1293.93	2.2304
0.7995	0.845760	0.0378	1.4815	0.7597	-0.0077	1294.01	1.6964
0.9008	0.847345	0.0212	1.4833	0.7594	-0.0041	1294.32	0.8795
1	0.848934	-	1.4852	0.7595	-	1294.67	-
<b>308.15 K</b>							
0	0.830553	-	1.4656	0.7507	-	1278.58	-
0.1004	0.831844	0.0214	1.4672	0.7442	-0.0026	1277.29	1.1997
0.1993	0.833168	0.0338	1.4687	0.7376	-0.0055	1276.49	1.7932
0.2994	0.834512	0.0472	1.4703	0.7311	-0.0081	1275.73	2.3419
0.3996	0.835896	0.0548	1.4720	0.7255	-0.0100	1275.13	2.6671
0.5002	0.837323	0.0569	1.4737	0.7208	-0.0108	1274.71	2.7584
0.6000	0.838776	0.0534	1.4754	0.7173	-0.0105	1274.38	2.7140
0.7004	0.840256	0.0484	1.4772	0.7150	-0.0090	1274.37	2.2876
0.7995	0.841758	0.0373	1.4790	0.7137	-0.0065	1274.46	1.7280
0.9008	0.843331	0.0209	1.4808	0.7131	-0.0033	1274.81	0.8230
1	0.844907	-	1.4826	0.7126	-	1275.08	-
<b>313.15 K</b>							
0	0.826621	-	1.4632	0.7032	-	1259.11	-
0.1004	0.827905	0.0211	1.4648	0.6971	-0.0025	1257.81	1.2775
0.1993	0.829218	0.0338	1.4663	0.6910	-0.0051	1257.05	1.8620
0.2994	0.830553	0.0472	1.4679	0.6850	-0.0074	1256.31	2.4225
0.3996	0.831927	0.0548	1.4695	0.6797	-0.0091	1255.69	2.7924
0.5002	0.833343	0.0571	1.4713	0.6753	-0.0099	1255.31	2.8427
0.6000	0.834788	0.0531	1.4730	0.6720	-0.0097	1255.01	2.7702
0.7004	0.836255	0.0485	1.4747	0.6696	-0.0084	1254.99	2.3456
0.7995	0.837747	0.0373	1.4765	0.6682	-0.0062	1255.08	1.7619
0.9008	0.839309	0.0208	1.4783	0.6675	-0.0033	1255.46	0.7836
1	0.840873	-	1.4801	0.6672	-	1255.67	-
<b>318.15 K</b>							
0	0.822686	-	1.4607	0.6655	-	1239.79	-
0.1004	0.823960	0.0211	1.4624	0.6599	-0.0023	1238.50	1.4057
0.1993	0.825264	0.0336	1.4639	0.6542	-0.0047	1237.73	2.1062
0.2994	0.826588	0.0471	1.4655	0.6487	-0.0068	1236.99	2.7689
0.3996	0.827954	0.0542	1.4671	0.6438	-0.0083	1236.43	3.1563
0.5002	0.829359	0.0564	1.4688	0.6398	-0.0090	1236.04	3.2994
0.6000	0.830795	0.0520	1.4705	0.6367	-0.0087	1235.78	3.2447
0.7004	0.832251	0.0473	1.4723	0.6346	-0.0075	1235.82	2.7928

*Doktorska disertacija: Eksperimentalno određivanje volumetrijskih karakteristika biogoriva na visokom pritisku i njihovo modelovanje korišćenjem SAFT i PC-SAFT modela*

0.7995	0.833730	0.0364	1.4741	0.6333	-0.0055	1235.98	2.1632
0.9008	0.835282	0.0193	1.4759	0.6326	-0.0028	1236.22	1.3971
1	0.836826	-	1.4777	0.6321	-	1236.95	-
<b>323.15 K</b>							
0	0.818748	-	1.4583	0.6284	-	1220.65	-
0.1004	0.820011	0.0212	1.4600	0.6231	-0.0021	1219.38	1.4376
0.1993	0.821302	0.0341	1.4614	0.6178	-0.0043	1218.63	2.1418
0.2994	0.822622	0.0462	1.4631	0.6127	-0.0063	1217.89	2.8013
0.3996	0.823977	0.0531	1.4647	0.6082	-0.0077	1217.33	3.2046
0.5002	0.825372	0.0550	1.4663	0.6044	-0.0083	1216.95	3.3244
0.6000	0.826795	0.0508	1.4681	0.6015	-0.0081	1216.69	3.2569
0.7004	0.828239	0.0460	1.4698	0.5995	-0.0070	1216.71	2.7980
0.7995	0.829706	0.0349	1.4716	0.5982	-0.0052	1216.85	2.1516
0.9008	0.831242	0.0184	1.4735	0.5974	-0.0027	1217.11	1.3043
1	0.832768	-	1.4754	0.5971	-	1217.71	-
<b>p-cimen (1) + citral (2)</b>							
<b>288.15 K</b>							
0	0.891608	-	1.4904	2.4866	-	1453.50	-
0.1009	0.889070	-0.0591	1.4905	2.2478	-0.0823	1444.74	-2.3465
0.2001	0.886446	-0.1014	1.4907	2.0337	-0.1425	1435.93	-4.2717
0.3002	0.883710	-0.1367	1.4909	1.8375	-0.1835	1426.49	-5.5468
0.3992	0.880817	-0.1460	1.4911	1.6620	-0.2055	1417.37	-6.6637
0.5000	0.877831	-0.1579	1.4913	1.5011	-0.2101	1407.54	-7.1242
0.6006	0.874756	-0.1626	1.4915	1.3575	-0.1977	1397.51	-7.1010
0.6996	0.871565	-0.1471	1.4918	1.2318	-0.1699	1387.36	-6.4769
0.8004	0.868188	-0.1190	1.4921	1.1187	-0.1266	1376.50	-5.0092
0.8996	0.864689	-0.0706	1.4923	1.0213	-0.0702	1365.62	-2.9519
1	0.860963	-	1.4926	0.9358	-	1354.19	-
<b>293.15 K</b>							
0	0.887614	-	1.4880	2.2421	-	1434.40	-
0.1009	0.885086	-0.0617	1.4881	2.0376	-0.0663	1425.62	-2.5392
0.2001	0.882470	-0.1062	1.4883	1.8514	-0.1166	1416.85	-4.6642
0.3002	0.879745	-0.1440	1.4885	1.6791	-0.1517	1407.21	-5.9332
0.3992	0.876849	-0.1530	1.4887	1.5242	-0.1710	1398.13	-7.2131
0.5000	0.873862	-0.1649	1.4889	1.3821	-0.1749	1388.58	-8.0134
0.6006	0.870778	-0.1680	1.4892	1.2553	-0.1638	1378.32	-7.8645
0.6996	0.867579	-0.1511	1.4894	1.1442	-0.1393	1368.04	-7.1634
0.8004	0.864199	-0.1222	1.4896	1.0433	-0.1021	1356.86	-5.3984
0.8996	0.860691	-0.0718	1.4899	0.9542	-0.0553	1345.89	-3.2093
1	0.856962	-	1.4902	0.8719	-	1334.29	-
<b>298.15 K</b>							
0	0.883616	-	1.4856	1.9907	-	1414.75	-
0.1009	0.881088	-0.0626	1.4857	1.8148	-0.0565	1406.06	-2.7677
0.2001	0.878478	-0.1088	1.4859	1.6559	-0.0980	1397.31	-5.0528
0.3002	0.875757	-0.1481	1.4861	1.5090	-0.1265	1387.86	-6.5786
0.3992	0.872880	-0.1609	1.4863	1.3762	-0.1421	1378.77	-7.9603
0.5000	0.869892	-0.1730	1.4865	1.2532	-0.1458	1368.58	-8.2594
0.6006	0.866790	-0.1729	1.4867	1.1422	-0.1377	1358.81	-8.5586
0.6996	0.863586	-0.1550	1.4870	1.0439	-0.1189	1348.46	-7.7800
0.8004	0.860206	-0.1261	1.4872	0.9545	-0.0890	1337.22	-5.8925
0.8996	0.856688	-0.0735	1.4874	0.8765	-0.0496	1326.19	-3.5457
1	0.852953	-	1.4877	0.8073	-	1314.41	-
<b>303.15 K</b>							
0	0.879617	-	1.4832	1.7996	-	1395.53	-
0.1009	0.877089	-0.0636	1.4833	1.6473	-0.0474	1386.86	-2.9828
0.2001	0.874482	-0.1113	1.4835	1.5087	-0.0828	1378.09	-5.4306
0.3002	0.871762	-0.1515	1.4837	1.3798	-0.1075	1368.62	-7.0767
0.3992	0.868888	-0.1655	1.4839	1.2628	-0.1215	1359.54	-8.5985
0.5000	0.865897	-0.1775	1.4841	1.1541	-0.1254	1349.29	-8.9149
0.6006	0.862800	-0.1787	1.4843	1.0558	-0.1191	1339.48	-9.2514
0.6996	0.859595	-0.1608	1.4845	0.9686	-0.1033	1328.73	-8.0909
0.8004	0.856204	-0.1298	1.4848	0.8894	-0.0777	1317.73	-6.3869

*Doktorska disertacija: Eksperimentalno određivanje volumetrijskih karakteristika biogoriva na visokom pritisku i njihovo modelovanje korišćenjem SAFT i PC-SAFT modela*

0.8996	0.852678	-0.0755	1.4850	0.8204	-0.0435	1306.61	-3.8662
1	0.848934	-	1.4852	0.7595	-	1294.67	-
<b>308.15 K</b>							
0	0.875613	-	1.4808	1.6371	-	1376.47	-
0.1009	0.873094	-0.0664	1.4810	1.5050	-0.0388	1367.75	-3.1589
0.2001	0.870480	-0.1138	1.4811	1.3825	-0.0696	1358.95	-5.7681
0.3002	0.867760	-0.1548	1.4813	1.2677	-0.0919	1349.53	-7.6044
0.3992	0.864883	-0.1688	1.4815	1.1637	-0.1043	1340.06	-8.8899
0.5000	0.861895	-0.1819	1.4817	1.0680	-0.1068	1330.12	-9.5854
0.6006	0.858803	-0.1845	1.4819	0.9823	-0.0995	1320.26	-9.9524
0.6996	0.855600	-0.1673	1.4821	0.9068	-0.0836	1309.44	-8.7196
0.8004	0.852199	-0.1345	1.4823	0.8372	-0.0599	1298.40	-6.9320
0.8996	0.848660	-0.0776	1.4825	0.7740	-0.0314	1287.20	-4.2332
1	0.844907	-	1.4826	0.7126	-	1275.08	-
<b>313.15 K</b>							
0	0.871603	-	1.4784	1.4983	-	1357.55	-
0.1009	0.869081	-0.0669	1.4786	1.3814	-0.0330	1348.81	-3.3673
0.2001	0.866473	-0.1165	1.4787	1.2726	-0.0594	1339.98	-6.1442
0.3002	0.863754	-0.1586	1.4789	1.1703	-0.0785	1330.58	-8.1584
0.3992	0.860872	-0.1722	1.4791	1.0772	-0.0894	1321.03	-9.4880
0.5000	0.857884	-0.1859	1.4793	0.9910	-0.0918	1311.09	-10.2797
0.6006	0.854781	-0.1869	1.4795	0.9134	-0.0858	1300.86	-10.3220
0.6996	0.851580	-0.1703	1.4797	0.8445	-0.0723	1290.31	-9.3689
0.8004	0.848186	-0.1390	1.4798	0.7810	-0.0521	1279.26	-7.5367
0.8996	0.844639	-0.0804	1.4800	0.7231	-0.0275	1267.98	-4.6482
1	0.840873	-	1.4801	0.6672	-	1255.67	-
<b>318.15 K</b>							
0	0.867593	-	1.4760	1.3747	-	1338.80	-
0.1009	0.865072	-0.0687	1.4762	1.2735	-0.0263	1330.04	-3.5196
0.2001	0.862461	-0.1187	1.4763	1.1769	-0.0492	1321.15	-6.3746
0.3002	0.859742	-0.1620	1.4765	1.0848	-0.0669	1311.77	-8.5229
0.3992	0.856861	-0.1767	1.4767	1.0007	-0.0775	1302.15	-9.8495
0.5000	0.853867	-0.1901	1.4769	0.9231	-0.0803	1292.18	-10.6426
0.6006	0.850757	-0.1905	1.4770	0.8537	-0.0750	1281.87	-10.5876
0.6996	0.847552	-0.1736	1.4772	0.7927	-0.0625	1271.30	-9.5506
0.8004	0.844151	-0.1413	1.4774	0.7364	-0.0439	1260.26	-7.6173
0.8996	0.840618	-0.0855	1.4776	0.6844	-0.0223	1248.94	-4.5289
1	0.836826	-	1.4777	0.6321	-	1236.95	-
<b>323.15 K</b>							
0	0.863578	-	1.4737	1.2682	-	1320.18	-
0.1009	0.861063	-0.0715	1.4738	1.1777	-0.0227	1311.39	-3.7670
0.2001	0.858443	-0.1211	1.4739	1.0910	-0.0429	1302.49	-6.8409
0.3002	0.855721	-0.1651	1.4741	1.0082	-0.0586	1293.07	-9.1436
0.3992	0.852835	-0.1797	1.4742	0.9323	-0.0680	1283.39	-10.5559
0.5000	0.849844	-0.1948	1.4744	0.8622	-0.0705	1273.42	-11.4779
0.6006	0.846724	-0.1940	1.4746	0.7994	-0.0657	1263.05	-11.4246
0.6996	0.843513	-0.1766	1.4748	0.7440	-0.0547	1252.45	-10.3705
0.8004	0.840109	-0.1443	1.4750	0.6927	-0.0383	1241.38	-8.3721
0.8996	0.836581	-0.0897	1.4752	0.6452	-0.0193	1230.08	-5.2230
1	0.832768	-	1.4754	0.5971	-	1217.71	-

$u(T)=0.01\text{K}$ ;  $u(p)=0.005\text{MPa}$ ;  $u(x_1)=0.0001$

$U_c(\rho)=2,8 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ;  $U_c(n_D)=4,6\cdot 10^{-3}$ ,  $U_c(\eta)=0,31 \%$ ,  $U_c(u)=4,5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  sa intervalom poverenja 95%



Tabela P2: Poređenje eksperimentalnih vrednosti na atmosferskom pritisku sa literaturom (Ribeiro and Bernardo-Gil 1990; Ellis and Razavipour 1959; Liao et al. 2007; Comelli, Francesconi, and Castellari 2001; Martínez-López et al. 2017; Romolo Francesconi, Castellari, and Comelli 2001; Fujisawa, Matsushita, and Kimura 2005; R. Francesconi, Castellari, and Comelli 2001; Clará, Marigliano, and Sólamo 2009; Florido et al. 2014; Tavares Sousa and Nieto de Castro 1992; H. Li and Tamura 2006; Arce, Marchiaro, and Soto 2004; Kodama et al. 2003; Comelli et al. 2002; Sevgili, Şahin, and Kirbaşlar 2008)

Hemikalija	T/K	$10^{-3} \cdot \rho / \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$		$n_D$		$\eta / \text{m} \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}$	
		exp.	lit.	exp.	lit.	exp.	lit.
p-cimen	293.15	0.8570	0.8561	1.4902	1.4891	0.8719	
			0.8571		1.4908		
			0.8535		1.4878		
	298.15	0.8530	0.8529	1.4877	1.4882	0.8073	0.7980
			0.8521		1.4865		
	303.15	0.8489	0.8486	1.4852	1.4846	0.7595	
			0.8456		1.4831		
	308.15	0.8449	0.8445	1.4827	1.4824	0.7126	
			0.8449				
	313.15	0.8409	0.8409	1.4801		0.6672	
0.8406			1.4802				
318.15	0.8368	0.8385	1.4776	1.4789	0.6328		
		0.8374		1.4782			
323.15	0.8328	0.8369	1.4754	1.4762	0.5971		
		0.8326		1.4762			
$\alpha$ -pinen	293.15	0.8583	0.8585	1.4659	1.4648	1.4403	1.4090
			0.8576				
			0.8540		1.4626		
	298.15	0.8542	0.8539	1.4635	1.4636	1.3096	1.2930
			0.8548		1.4621		
			0.8538		1.4635		1.2960
	303.15	0.8500	0.8536	1.4611	1.3030	1.2110	
			0.8537		1.4603		
			0.8519				
	308.15	0.8459	0.8496	1.4587	1.4581	1.1223	
0.8469			1.4579				
313.15	0.8417	0.8456	1.4562		1.0423		
		0.8414		1.4558			
318.15	0.8376	0.8429	1.4538	1.4542	0.9711		
		0.8386		1.4540			
323.15	0.8334	0.8394	1.4513	1.4518	0.9065		
		0.8352		1.4518			
293.15	0.8423	0.8448	1.4727	1.4721	0.9207	0.9320	
		0.8402		1.4727			
		0.8457					
limonen	298.15	0.8384	0.8410	1.4703	1.4711	0.8514	0.8970
			0.8386				0.8599
			0.8373				
	303.15	0.8345	0.8372	1.4679	1.4703	0.7993	
			0.8372		1.4703		
	308.15	0.8306	0.8422	1.4656		0.7507	
			0.8424				
	313.15	0.8266	0.8370	1.4632	1.4680	0.7032	
			0.8377		1.4637		
	323.15	0.8188	0.8290	1.4584	1.4591	0.6284	
0.8303			1.4591				
citral	293.15	0.8876	0.8884	1.4881	1.4867	2.2421	2.2250

298.15	0.8836	0.8847 0.8834	1.4857	1.4849	1.9907	2.1110 2.0186
303.15	0.8796	0.8804	1.4833	1.4829	1.7996	
313.15	0.8716	0.8723	1.4785	1.4787	1.4983	
323.15	0.8636	0.8643	1.4737	1.4742	1.2682	

---

Tabela P3: Parametri Redlich-Kister polinoma

	T/ K	A <sub>0</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>	10 <sup>2</sup> ·σ
		p-cimen (1) + (1S)-(-)-α-pinen (2)				
10 <sup>6</sup> ·V <sup>E</sup> / m <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup>	288.15	0.5600	-0.0239	0.0162	-	0.0008
	293.15	0.5683	-0.0348	0.0234	-	0.0004
	298.15	0.5793	-0.0376	0.0235	-	0.0004
	303.15	0.5922	-0.0414	0.0253	-	0.0005
	308.15	0.6046	-0.0416	0.0289	-	0.0005
	313.15	0.6162	-0.0444	0.0241	-	0.0005
	318.15	0.6240	-0.0464	0.0310	-	0.0004
	323.15	0.6368	-0.0506	0.0236	-	0.0005
Δη/ m·Pa·s	288.15	-0.5128	0.1640	-0.0672	-	0.0008
	293.15	-0.4603	0.1408	-0.0459	-	0.0008
	298.15	-0.3989	0.1068	-0.0514	-	0.0002
	303.15	-0.3562	0.1014	-0.0431	-	0.0006
	308.15	-0.3147	0.0983	-0.0146	-	0.0011
	313.15	-0.2826	0.0855	-0.0070	-	0.0012
	318.15	-0.2537	0.0734	-0.0028	-	0.0015
	323.15	-0.2272	0.0658	-0.0005	-	0.0012
10 <sup>-12</sup> Δκ <sub>s</sub> / Pa <sup>-1</sup>	288.15	17.3659	-0.9452	0.1029	-	0.0243
	293.15	17.3500	-1.4581	0.6650	-	0.0189
	298.15	17.7566	-1.5555	0.2914	-	0.0268
	303.15	18.2156	-1.9404	0.3045	-	0.0265
	308.15	18.8516	-2.2081	-0.2078	-	0.0248
	313.15	19.8913	-2.3086	-1.0715	-	0.0263
	318.15	22.2606	-0.3624	1.1614	-	0.0901
	323.15	23.2806	-0.7521	-0.3135	-	0.0650
ΔG <sup>*E</sup> / J·mol <sup>-1</sup>	288.15	-727.5629	116.5919	-55.0502	-	0.5080
	293.15	-709.3160	105.2336	-26.6865	-	0.3753
	298.15	-684.8368	65.6007	-65.6205	-	0.4348
	303.15	-673.7217	86.9970	-53.9939	-	0.3962
	308.15	-646.9972	120.0399	22.7845	-	0.1682
	313.15	-631.5385	112.6941	39.2001	-	0.0962
	318.15	-619.7387	103.0314	46.1781	-	0.0589
	323.15	-601.2039	103.7601	50.7848	-	0.0396
		p-cimen (1) + (+)-limonen (2)				
10 <sup>6</sup> ·V <sup>E</sup> / m <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup>	288.15	0.2301	0.0075	0.0060	-	0.0007
	293.15	0.2280	0.0071	0.0089	-	0.0008
	298.15	0.2278	0.0062	0.0098	-	0.0009
	303.15	0.2278	0.0065	0.0048	-	0.0010
	308.15	0.2274	0.0082	0.0011	-	0.0009
	313.15	0.2283	0.0088	-0.0041	-	0.0010
	318.15	0.2256	0.0027	-0.0092	-	0.0011
	323.15	0.2199	-0.0024	-0.0040	-	0.0009
Δη/ m·Pa·s	288.15	-0.0675	-0.0113	0.0221	-	0.0001
	293.15	-0.0612	-0.0074	0.0265	-	0.0001
	298.15	-0.0564	-0.0094	0.0175	-	0.0003
	303.15	-0.0475	-0.0132	0.0199	-	0.0003
	308.15	-0.0433	-0.0051	0.0158	-	0.0001
	313.15	-0.0396	-0.0057	0.0118	-	0.0001
	318.15	-0.0360	-0.0042	0.0119	-	0.0001
	323.15	-0.0332	-0.0043	0.0094	-	0.0001
10 <sup>-12</sup> Δκ <sub>s</sub> / Pa <sup>-1</sup>	288.15	9.7776	0.1493	-0.0791	-	0.0274
	293.15	9.4776	-0.0054	0.7220	-	0.0849

	298.15	10.2538	-0.1167	0.2762	-	0.0272
	303.15	10.7686	-0.2401	-0.2746	-	0.0599
	308.15	11.0753	-0.6867	0.1631	-	0.0737
	313.15	11.5757	-0.5355	-1.2751	-	0.1036
	318.15	13.1099	0.2510	2.1001	-	0.0697
	323.15	13.2523	-0.1257	1.6779	-	0.0638
	288.15	-161.9040	-32.3327	56.8151	-	0.0719
	293.15	-159.6275	-23.9982	74.0799	-	0.0861
	298.15	-161.9442	-32.0278	54.3761	-	0.0676
$\Delta G^{*E}/ J \cdot mol^{-1}$	303.15	-146.7243	-46.2801	65.5054	-	0.0708
	308.15	-144.4502	-21.3415	56.9368	-	0.0705
	313.15	-142.9512	-25.1986	46.0386	-	0.0709
	318.15	-139.3419	-20.4610	50.1700	-	0.0675
	323.15	-138.1924	-22.1183	43.0869	-	0.0645
	p-cimen (1) + citral (2)					
	288.15	-0.6426	-0.0916	-0.1280	-	0.0028
	293.15	-0.6694	-0.0809	-0.1180	-	0.0029
	298.15	-0.6974	-0.0815	-0.0912	-	0.0023
$10^6 \cdot V^E/ m^3 \cdot mol^{-1}$	303.15	-0.7183	-0.0910	-0.0877	-	0.0023
	308.15	-0.7344	-0.1025	-0.1253	-	0.0025
	313.15	-0.7512	-0.1077	-0.1146	-	0.0026
	318.15	-0.7619	-0.1135	-0.1474	-	0.0024
	323.15	-0.7794	-0.1129	-0.1556	-	0.0025
	288.15	-0.8404	0.0816	-0.0032	-	0.0064
	293.15	-0.6996	0.0742	0.0443	-	0.0057
	298.15	-0.5831	0.0456	-0.0046	-	0.0053
$\Delta \eta/ m \cdot Pa \cdot s$	303.15	-0.5016	0.0256	-0.0007	-	0.0048
	308.15	-0.4274	0.0499	0.0617	-	0.0038
	313.15	-0.3672	0.0371	0.0515	-	0.0035
	318.15	-0.3213	0.0269	0.0837	-	0.0033
	323.15	-0.2819	0.0233	0.0781	-	0.0030
	288.15	-2.8635	-0.4439	-0.0783	-	0.0055
	293.15	-3.1812	-0.5177	0.0920	-	0.0130
	298.15	-3.3932	-0.5265	-0.1775	-	0.0127
$10^{-12} \Delta \kappa_s/ Pa^{-1}$	303.15	-3.5708	-0.5574	-0.3902	-	0.0162
	308.15	-3.8405	-0.6668	-0.4505	-	0.0138
	313.15	-4.1114	-0.7562	-0.4264	-	0.0061
	318.15	-4.2577	-0.6573	-0.3196	-	0.0039
	323.15	-4.5824	-0.8046	-0.4727	-	0.0093
	288.15	-124.9084	-662.6199	-241.9763	-734.8737	0.1026
	293.15	-85.4797	-615.9370	-141.8857	-575.6991	0.0982
	298.15	-85.7467	-562.6396	-197.1060	-637.4558	0.0928
$\Delta G^{*E}/ J \cdot mol^{-1}$	303.15	-97.0920	-558.4085	-195.6021	-602.4235	0.0944
	308.15	-93.2001	-518.3029	-10.3244	-395.6125	0.1494
	313.15	-69.6411	-489.7424	-17.8295	-380.9560	0.1278
	318.15	-74.6214	-517.2145	51.8248	-276.6747	0.1492
	323.15	-71.2877	-495.6555	65.7857	-254.1822	0.1367

Tabela P4: Parcijalne zapremine i dopunske parcijalne zapremine na atmosferskom pritisku

$x_1$	$10^6 \bar{V}_1 / (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	$10^6 \bar{V}_2 / (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	$10^6 \bar{V}_1^E / (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	$10^6 \bar{V}_2^E / (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$
p-cimen (1) + (1S)-(-)- $\alpha$ -pinen (2)				
<i>T=288.15 K</i>				
0.0000	156.5	158.0	0.6001	0.0000
0.1001	156.4	158.0	0.4693	0.0068
0.1976	156.3	158.0	0.3626	0.0254
0.2997	156.2	158.0	0.2698	0.0560
0.4000	156.1	158.1	0.1948	0.0963
0.5019	156.0	158.1	0.1330	0.1470
0.5996	156.0	158.2	0.0858	0.2049
0.6995	155.9	158.3	0.0486	0.2738
0.7942	155.9	158.3	0.0230	0.3491
0.9010	155.9	158.4	0.0054	0.4472
1.0000	155.9	158.5	0.0000	0.5523
<i>T=293.15 K</i>				
0.0000	157.3	158.7	0.6265	0.0000
0.1001	157.1	158.7	0.4832	0.0074
0.1976	157.0	158.8	0.3689	0.0273
0.2997	156.9	158.8	0.2716	0.0594
0.4000	156.8	158.8	0.1947	0.1007
0.5019	156.8	158.9	0.1323	0.1518
0.5996	156.7	158.9	0.0852	0.2095
0.6995	156.7	159.0	0.0484	0.2778
0.7942	156.6	159.1	0.0231	0.3525
0.9010	156.6	159.2	0.0055	0.4505
1.0000	156.6	159.3	0.0000	0.5569
<i>T=298.15 K</i>				
0.0000	158.0	159.5	0.6404	0.0000
0.1001	157.9	159.5	0.4935	0.0076
0.1976	157.7	159.5	0.3764	0.0280
0.2997	157.6	159.6	0.2767	0.0608
0.4000	157.6	159.6	0.1981	0.1031
0.5019	157.5	159.7	0.1344	0.1553
0.5996	157.4	159.7	0.0864	0.2140
0.6995	157.4	159.8	0.0489	0.2835
0.7942	157.4	159.9	0.0233	0.3592
0.9010	157.4	160.0	0.0055	0.4581
1.0000	157.4	160.1	0.0000	0.5652
<i>T=303.15 K</i>				
0.0000	158.8	160.3	0.6589	0.0000
0.1001	158.6	160.3	0.5062	0.0079
0.1976	158.5	160.3	0.3850	0.0290
0.2997	158.4	160.3	0.2824	0.0628
0.4000	158.3	160.4	0.2017	0.1061
0.5019	158.2	160.4	0.1366	0.1595
0.5996	158.2	160.5	0.0878	0.2193
0.6995	158.2	160.6	0.0497	0.2899
0.7942	158.1	160.7	0.0236	0.3667
0.9010	158.1	160.8	0.0056	0.4671
1.0000	158.1	160.9	0.0000	0.5761
<i>T=308.15 K</i>				
0.0000	159.5	161.1	0.6751	0.0000
0.1001	159.4	161.1	0.5173	0.0082
0.1976	159.3	161.1	0.3928	0.0298
0.2997	159.2	161.1	0.2879	0.0644
0.4000	159.1	161.2	0.2058	0.1085
0.5019	159.0	161.2	0.1397	0.1626
0.5996	158.9	161.3	0.0900	0.2235

0.6995	158.9	161.4	0.0512	0.2954
0.7942	158.9	161.4	0.0245	0.3742
0.9010	158.9	161.5	0.0059	0.4781
1.0000	158.9	161.7	0.0000	0.5919
<i>T=313.15 K</i>				
0.0000	160.3	161.9	0.6847	0.0000
0.1001	160.2	161.9	0.5268	0.0082
0.1976	160.0	161.9	0.4010	0.0301
0.2997	159.9	161.9	0.2941	0.0653
0.4000	159.8	162.0	0.2098	0.1105
0.5019	159.8	162.0	0.1418	0.1663
0.5996	159.7	162.1	0.0908	0.2287
0.6995	159.7	162.2	0.0512	0.3021
0.7942	159.6	162.2	0.0243	0.3816
0.9010	159.6	162.3	0.0057	0.4848
1.0000	159.6	162.5	0.0000	0.5959
<i>T=318.15 K</i>				
0.0000	161.1	162.7	0.7014	0.0000
0.1001	160.9	162.7	0.5359	0.0086
0.1976	160.8	162.7	0.4058	0.0312
0.2997	160.7	162.7	0.2966	0.0671
0.4000	160.6	162.8	0.2115	0.1128
0.5019	160.5	162.8	0.1433	0.1687
0.5996	160.5	162.9	0.0922	0.2313
0.6995	160.4	163.0	0.0524	0.3050
0.7942	160.4	163.1	0.0251	0.3857
0.9010	160.4	163.2	0.0060	0.4920
1.0000	160.4	163.3	0.0000	0.6086
<i>T=323.15 K</i>				
0.0000	161.9	163.5	0.7110	0.0000
0.1001	161.7	163.5	0.5464	0.0085
0.1976	161.6	163.5	0.4151	0.0314
0.2997	161.5	163.6	0.3037	0.0681
0.4000	161.4	163.6	0.2159	0.1152
0.5019	161.3	163.7	0.1454	0.1730
0.5996	161.3	163.7	0.0927	0.2375
0.6995	161.2	163.8	0.0520	0.3129
0.7942	161.2	163.9	0.0245	0.3940
0.9010	161.2	164.0	0.0058	0.4984
1.0000	161.2	164.1	0.0000	0.6098
<b>p-cimen (1) + (+)-limonen (2)</b>				
<i>T=288.15 K</i>				
0.0000	156.1	161.0	0.2286	0.0000
0.1004	156.1	161.0	0.1841	0.0023
0.1993	156.0	161.0	0.1461	0.0090
0.2994	156.0	161.0	0.1127	0.0201
0.3996	156.0	161.0	0.0840	0.0356
0.5002	156.0	161.1	0.0594	0.0557
0.6000	156.0	161.1	0.0390	0.0806
0.7004	155.9	161.1	0.0226	0.1112
0.7995	155.9	161.2	0.0105	0.1476
0.9008	155.9	161.2	0.0027	0.1920
1.0000	155.9	161.2433	0.0000	0.2436
<i>T=293.15 K</i>				
0.0000	156.9	161.8	0.2298	0.0000
0.1004	156.8	161.8	0.1834	0.0024
0.1993	156.8	161.8	0.1446	0.0092
0.2994	156.7	161.8	0.1112	0.0203
0.3996	156.7	161.8	0.0828	0.0356
0.5002	156.7	161.8	0.0587	0.0553
0.6000	156.7	161.8	0.0388	0.0796
0.7004	156.6	161.9	0.0226	0.1098

0.7995	156.6	161.9	0.0106	0.1459
0.9008	156.6	161.9	0.0027	0.1908
1.0000	156.6	162.0	0.0000	0.2440
<i>T=298.15 K</i>				
0.0000	157.6	162.5	0.2314	0.0000
0.1004	157.5	162.5	0.1839	0.0025
0.1993	157.5	162.5	0.1445	0.0094
0.2994	157.4	162.5	0.1109	0.0205
0.3996	157.4	162.5	0.0825	0.0358
0.5002	157.4	162.6	0.0585	0.0554
0.6000	157.4	162.6	0.0387	0.0797
0.7004	157.4	162.6	0.0226	0.1096
0.7995	157.4	162.7	0.0106	0.1456
0.9008	157.4	162.7	0.0027	0.1905
1.0000	157.4	162.7	0.0000	0.2438
<i>T=303.15 K</i>				
0.0000	158.3	163.3	0.2261	0.0000
0.1004	158.3	163.3	0.1824	0.0023
0.1993	158.3	163.3	0.1448	0.0089
0.2994	158.2	163.3	0.1117	0.0199
0.3996	158.2	163.3	0.0830	0.0353
0.5002	158.2	163.3	0.0585	0.0554
0.6000	158.1	163.3	0.0383	0.0801
0.7004	158.1	163.4	0.0221	0.1104
0.7995	158.1	163.4	0.0102	0.1461
0.9008	158.1	163.5	0.0026	0.1893
1.0000	158.1	163.5	0.0000	0.2391
<i>T=308.15 K</i>				
0.0000	159.1	164.0	0.2203	0.0000
0.1004	159.0	164.0	0.1803	0.0021
0.1993	159.0	164.0	0.1446	0.0084
0.2994	159.0	164.1	0.1122	0.0192
0.3996	158.9	164.1	0.0836	0.0346
0.5002	158.9	164.1	0.0589	0.0548
0.6000	158.9	164.1	0.0383	0.0800
0.7004	158.9	164.2	0.0219	0.1106
0.7995	158.9	164.2	0.0100	0.1463
0.9008	158.9	164.2	0.0025	0.1888
1.0000	158.9	164.3	0.0000	0.2367
<i>T=313.15 K</i>				
0.0000	159.8	164.8	0.2154	0.0000
0.1004	159.8	164.8	0.1794	0.0019
0.1993	159.8	164.8	0.1455	0.0079
0.2994	159.7	164.8	0.1136	0.0186
0.3996	159.7	164.9	0.0846	0.0341
0.5002	159.7	164.8705	0.0592	0.0549
0.6000	159.7	164.9	0.0382	0.0807
0.7004	159.6	164.9	0.0214	0.1118
0.7995	159.6	165.0	0.0096	0.1474
0.9008	159.6	165.0	0.0023	0.1885
1.0000	159.6	165.1	0.0000	0.2330
<i>T=318.15 K</i>				
0.0000	160.6	165.6	0.2137	0.0000
0.1004	160.6	165.6	0.1789	0.0019
0.1993	160.5	165.6	0.1450	0.0079
0.2994	160.5	165.6	0.1124	0.0187
0.3996	160.5	165.6	0.0828	0.0347
0.5002	160.5	165.7	0.0570	0.0558
0.6000	160.4	165.7	0.0359	0.0816
0.7004	160.4	165.7	0.0196	0.1119
0.7995	160.4	165.8	0.0085	0.1453
0.9008	160.4	165.8	0.0020	0.1820

1.0000	160.4	165.8	0.0000	0.2191
<i>T=323.15 K</i>				
0.0000	161.4	166.4	0.2183	0.0000
0.1004	161.4	166.4	0.1781	0.0021
0.1993	161.3	166.4	0.1416	0.0086
0.2994	161.3	166.4	0.1083	0.0196
0.3996	161.3	166.4	0.0792	0.0353
0.5002	161.2	166.5	0.0543	0.0556
0.6000	161.2	166.5	0.0343	0.0801
0.7004	161.2	166.5	0.0189	0.1087
0.7995	161.9	166.5	0.0083	0.1406
0.9008	161.2	166.6	0.0020	0.1762
1.0000	161.2	166.6	0.0000	0.2135
p-cimen (1) + citral (2)				
<i>T=288.15 K</i>				
0.0000	155.2	170.8	-0.6790	0.0000
0.1009	155.4	170.7	-0.5079	-0.0087
0.2001	155.5	170.7	-0.3896	-0.0293
0.3002	155.6	170.7	-0.3036	-0.0578
0.3992	155.7	170.7	-0.2387	-0.0926
0.5000	155.7	170.6	-0.1835	-0.1378
0.6006	155.8	170.6	-0.1337	-0.1991
0.6996	155.8	170.5	-0.0876	-0.2854
0.8004	155.9	170.3	-0.0453	-0.4138
0.8996	155.9	170.2	-0.0134	-0.5973
1.0000	155.9	169.9	0.0000	-0.8622
<i>T=293.15 K</i>				
0.0000	155.9	171.5	-0.7065	0.0000
0.1009	156.1	171.5	-0.5322	-0.0089
0.2001	156.2	171.5	-0.4089	-0.0304
0.3002	156.3	171.5	-0.3173	-0.0608
0.3992	156.4	171.4	-0.2471	-0.0985
0.5000	156.4	171.4	-0.1876	-0.1471
0.6006	156.5	171.3	-0.1347	-0.2121
0.6996	156.5	171.2	-0.0871	-0.3011
0.8004	156.6	171.1	-0.0445	-0.4303
0.8996	156.6	170.9	-0.0130	-0.6113
1.0000	156.6	170.7	0.0000	-0.8683
<i>T=298.15 K</i>				
0.0000	156.7	172.3	-0.7071	0.0000
0.1009	156.8	172.3	-0.5477	-0.0082
0.2001	156.9	172.3	-0.4288	-0.0291
0.3002	157.0	172.2	-0.3352	-0.0601
0.3992	157.1	172.2	-0.2600	-0.1005
0.5000	157.2	172.1	-0.1947	-0.1540
0.6006	157.2	172.1	-0.1371	-0.2248
0.6996	157.3	172.0	-0.0867	-0.3190
0.8004	157.3	171.8	-0.0432	-0.4504
0.8996	157.4	171.7	-0.0124	-0.6273
1.0000	157.4	171.4	0.0000	-0.8701
<i>T=303.15 K</i>				
0.0000	157.4	173.1	-0.7150	0.0000
0.1009	157.6	173.1	-0.5591	-0.0080
0.2001	157.7	173.1	-0.4412	-0.0287
0.3002	157.8	173.0	-0.3470	-0.0601
0.3992	157.8	173.0	-0.2700	-0.1015
0.5000	157.9	172.9	-0.2023	-0.1568
0.6006	158.0	172.9	-0.1423	-0.2306
0.6996	158.0	172.8	-0.0897	-0.3288
0.8004	158.1	172.6	-0.0446	-0.4653
0.8996	158.1	172.4	-0.0127	-0.6479
1.0000	158.1	172.2	0.0000	-0.8970



<i>T=308.15 K</i>				
0.0000	158.1	173.9	-0.7572	0.0000
0.1009	158.3	173.9	-0.5762	-0.0092
0.2001	158.4	173.8	-0.4472	-0.0318
0.3002	158.5	173.8	-0.3501	-0.0640
0.3992	158.6	173.8	-0.2744	-0.1046
0.5000	158.7	173.7	-0.2092	-0.1580
0.6006	158.7	173.6	-0.1506	-0.2301
0.6996	158.8	173.5	-0.0973	-0.3297
0.8004	158.8	173.4	-0.0497	-0.4742
0.8996	158.8	173.2	-0.0145	-0.6762
1.0000	158.9	172.9	0.0000	-0.9622
<i>T=313.15 K</i>				
0.0000	158.9	174.7	-0.7581	0.0000
0.1009	159.0	174.7	-0.5845	-0.0089
0.2001	159.2	174.6	-0.4581	-0.0310
0.3002	159.3	174.6	-0.3605	-0.0634
0.3992	159.3	174.6	-0.2827	-0.1052
0.5000	159.4	174.5	-0.2147	-0.1609
0.6006	159.5	174.4	-0.1535	-0.2361
0.6996	159.5	174.3	-0.0985	-0.3391
0.8004	159.6	174.2	-0.0498	-0.4864
0.8996	159.6	174.0	-0.0145	-0.6896
1.0000	159.6	173.7	0.0000	-0.9735
<i>T=318.15 K</i>				
0.0000	159.6	175.5	-0.7958	0.0000
0.1009	159.8	175.5	-0.5987	-0.0100
0.2001	159.9	175.4	-0.4617	-0.0340
0.3002	160.0	175.4	-0.3612	-0.0672
0.3992	160.1	175.4	-0.2845	-0.1084
0.5000	160.2	175.3	-0.2189	-0.1621
0.6006	160.2	175.2	-0.1592	-0.2354
0.6996	160.3	175.1	-0.1042	-0.3386
0.8004	160.3	175.0	-0.0537	-0.4916
0.8996	160.4	174.8	-0.0159	-0.7095
1.0000	160.4	174.6	0.0000	-1.0228
<i>T=323.15 K</i>				
0.0000	160.4	176.3	-0.8221	0.0000
0.1009	160.6	176.3	-0.6152	-0.0105
0.2001	160.7	176.3	-0.4723	-0.0355
0.3002	160.8	176.2	-0.3684	-0.0699
0.3992	160.9	176.2	-0.2899	-0.1120
0.5000	161.0	176.1	-0.2231	-0.1666
0.6006	161.0	176.1	-0.1626	-0.2410
0.6996	161.1	175.9	-0.1066	-0.3459
0.8004	161.1	175.8	-0.0551	-0.5021
0.8996	161.2	175.6	-0.0163	-0.7254
1.0000	161.2	175.2	0.0000	-1.0479

Tabela P5: Dopunske molarne zapremine pri beskonačnom razblaženju na atmosferskom pritisku

T/ K	p-cimen (1) + (1S)-(-)- $\alpha$ - pinen (2)		p-cimen (1) + (+)-limonen (2)		p-cimen (1) + citral (2)	
	$\bar{V}_1^{E,\infty}$	$\bar{V}_2^{E,\infty}$	$\bar{V}_1^{E,\infty}$	$\bar{V}_2^{E,\infty}$	$\bar{V}_1^{E,\infty}$	$\bar{V}_2^{E,\infty}$
288.15	0.5523	-0.5523	0.2436	-0.2436	-0.8622	0.8622
293.15	0.5569	-0.5569	0.2440	-0.2440	-0.8683	0.8683
298.15	0.5652	-0.5652	0.2438	-0.2438	-0.8701	0.8701
303.15	0.5761	-0.5761	0.2391	-0.2391	-0.8970	0.8970
308.15	0.5919	-0.5919	0.2367	-0.2367	-0.9622	0.9622
313.15	0.5959	-0.5959	0.2330	-0.2330	-0.9735	0.9735
318.15	0.6086	-0.6086	0.2191	-0.2191	-1.0228	1.0228
323.15	0.6098	-0.6098	0.2135	-0.2135	-1.0479	1.0479

Tabela P6: Periodi oscilovanja U-cevi ispunjene vodom

p / MPa	$\tau / \mu\text{s}$				
	T / K				
	293.15	303.15	313.15	323.15	333.15
0.1	2615.997	2618.970	2621.795	2624.501	2627.092
1	2616.107	2619.078	2621.902	2624.608	2627.199
5	2616.595	2619.556	2622.376	2625.080	2627.674
10	2617.202	2620.151	2622.966	2625.668	2628.263
15	2617.804	2620.742	2623.552	2626.252	2628.849
20	2618.403	2621.330	2624.134	2626.833	2629.431
25	2618.999	2621.915	2624.713	2627.410	2630.010
30	2619.590	2622.496	2625.289	2627.983	2630.585
35	2620.179	2623.073	2625.861	2628.554	2631.156
40	2620.763	2623.647	2626.429	2629.120	2631.724
45	2621.344	2624.218	2626.994	2629.684	2632.288
50	2621.921	2624.785	2627.555	2630.243	2632.849
55	2622.494	2625.349	2628.113	2630.800	2633.406
60	2623.064	2625.910	2628.667	2631.352	2633.959
	<b>353.15</b>	<b>373.15</b>	<b>393.15</b>	<b>413.15</b>	
0.1	2631.991				
1	2632.100	2636.669	2640.934	2644.910	
5	2632.585	2637.172	2641.464	2645.476	
10	2633.187	2637.796	2642.121	2646.177	
15	2633.785	2638.416	2642.772	2646.871	
20	2634.379	2639.032	2643.418	2647.557	
25	2634.969	2639.642	2644.058	2648.236	
30	2635.555	2640.247	2644.692	2648.907	
35	2636.136	2640.848	2645.320	2649.571	
40	2636.714	2641.444	2645.942	2650.228	
45	2637.287	2642.035	2646.559	2650.877	
50	2637.856	2642.621	2647.169	2651.519	
55	2638.421	2643.203	2647.774	2652.153	
60	2638.982	2643.779	2648.374	2652.780	



Tabela P7: Periodi oscilovanja U-cevi pod vakuumom

<b><math>T / \text{K}</math></b>	<b><math>\tau / \mu\text{s}</math></b>
293.15	2405.686
303.15	2408.826
313.15	2412.002
323.15	2415.203
333.15	2418.428
353.15	2424.950
373.15	2431.564
393.15	2438.273
413.15	2445.073

Tabela P8: Periodi oscilovanja U-cevi ispunjene n-dekanom na atmosferskom pritisku

<b><math>T / \text{K}</math></b>	<b><math>\tau / \mu\text{s}</math></b>
373.15	2576.100
393.15	2579.823
413.15	2583.498

Tabela P9: Parametar kalibracije aparature  $A(T)$  u zavisnosti od temperature

<b><math>T / \text{K}</math></b>	<b><math>A / 10^6 \text{ kg} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}</math></b>
293.15	0.94517
303.15	0.94235
313.15	0.93955
323.15	0.93671
333.15	0.93387
353.15	0.92818
373.15	0.92220
393.15	0.91660
413.15	0.91110

Tabela P10: Parametar kalibracije aparature B(T;p) u zavisnosti od temperature i pritiska

$p / \text{MPa}$	$B(T;p) / 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$				
	$T / \text{K}$				
	<b>293.15</b>	<b>303.15</b>	<b>313.15</b>	<b>323.15</b>	<b>333.15</b>
0.1	5.46998	5.46792	5.46609	5.46400	5.46201
1	5.47011	5.46805	5.46622	5.46413	5.46214
5	5.47070	5.46864	5.46681	5.46472	5.46273
10	5.47144	5.46938	5.46756	5.46546	5.46347
15	5.47219	5.47012	5.46831	5.46621	5.46421
20	5.47294	5.47087	5.46906	5.46696	5.46497
25	5.47369	5.47163	5.46982	5.46772	5.46572
30	5.47445	5.47239	5.47058	5.46848	5.46649
35	5.47522	5.47315	5.47134	5.46924	5.46725
40	5.47599	5.47392	5.47211	5.47001	5.46802
45	5.47676	5.47470	5.47288	5.47079	5.46879
50	5.47754	5.47547	5.47365	5.47156	5.46957
55	5.47832	5.47625	5.47443	5.47234	5.47035
60	5.47910	5.47703	5.47521	5.47312	5.47113
	<b>353.15</b>	<b>373.15</b>	<b>393.15</b>	<b>413.15</b>	
0.1	5.45803	5.45248	5.44936	5.44691	
1	5.45816	5.45234	5.44935	5.44714	
5	5.45875	5.45293	5.44994	5.44773	
10	5.45950	5.45367	5.45068	5.44847	
15	5.46024	5.45442	5.45142	5.44922	
20	5.46100	5.45517	5.45218	5.44998	
25	5.46176	5.45593	5.45294	5.45074	
30	5.46252	5.45669	5.45370	5.45151	
35	5.46328	5.45746	5.45447	5.45227	
40	5.46405	5.45823	5.45524	5.45304	
45	5.46483	5.45900	5.45602	5.45382	
50	5.46560	5.45978	5.45679	5.45459	
55	5.46638	5.46056	5.45757	5.45536	
60	5.46716	5.46134	5.45836	5.45614	

Tabela P11: Periodi oscilovanja U-cevi ispunjene p-cimenom

$p$ / MPa	$\tau$ / $\mu$ s				
	293.15	303.15	313.15	323.15	333.15
0.1	2587.265	2589.063	2590.884	2592.725	2594.584
1	2587.416	2589.222	2591.050	2592.900	2594.766
5	2588.081	2589.919	2591.781	2593.666	2595.568
10	2588.897	2590.773	2592.674	2594.601	2596.547
15	2589.694	2591.607	2593.544	2595.511	2597.498
20	2590.474	2592.420	2594.393	2596.396	2598.421
25	2591.236	2593.213	2595.218	2597.257	2599.318
30	2591.979	2593.986	2596.022	2598.093	2600.187
35	2592.705	2594.739	2596.803	2598.904	2601.029
40	2593.413	2595.472	2597.562	2599.690	2601.844
45	2594.103	2596.184	2598.299	2600.451	2602.632
50	2594.775	2596.876	2599.013	2601.188	2603.392
55	2595.429	2597.549	2599.705	2601.900	2604.126
60	2596.065	2598.200	2600.374	2602.587	2604.832
	<b>353.15</b>	<b>373.15</b>	<b>393.15</b>	<b>413.15</b>	
0.1	2598.302	2602.042	2605.773	2609.479	
1	2598.504	2602.266	2606.023	2609.760	
5	2599.389	2603.246	2607.114	2610.980	
10	2600.465	2604.435	2608.433	2612.451	
15	2601.508	2605.582	2609.702	2613.859	
20	2602.518	2606.689	2610.920	2615.205	
25	2603.494	2607.756	2612.088	2616.489	
30	2604.437	2608.781	2613.206	2617.711	
35	2605.347	2609.766	2614.274	2618.871	
40	2606.224	2610.710	2615.292	2619.968	
45	2607.067	2611.613	2616.259	2621.004	
50	2607.877	2612.475	2617.176	2621.978	
55	2608.654	2613.297	2618.042	2622.889	
60	2609.398	2614.078	2618.859	2623.739	

Tabela P12: Gustine p-cimena na visokim pritiscima i različitim temperaturama

$p$ / MPa	$\rho$ / kg·m <sup>-3</sup>				
	293.15	303.15	313.15	323.15	333.15
0.1	856.9	848.9	840.8	832.8	824.7
1	857.5	849.5	841.5	833.5	825.4
5	860.2	852.3	844.5	836.6	828.7
10	863.4	855.8	848.1	840.4	832.7
15	866.6	859.1	851.6	844.1	836.6
20	869.7	862.3	855.0	847.6	840.3
25	872.6	865.4	858.2	851.1	843.9
30	875.5	868.5	861.4	854.4	847.4
35	878.3	871.4	864.4	857.6	850.7
40	881.0	874.2	867.4	860.6	853.9
45	883.6	876.9	870.2	863.6	857.0
50	886.1	879.5	872.9	866.4	859.9
55	888.6	882.0	875.5	869.1	862.7
60	890.9	884.4	878.0	871.6	865.3
	<b>353.15</b>	<b>373.15</b>	<b>393.15</b>	<b>413.15</b>	
0.1	808.3	791.4	774.4	757.1	
1	809.1	792.6	775.6	758.2	
5	812.8	796.7	780.3	763.4	
10	817.2	801.7	785.8	769.7	
15	821.5	806.4	791.1	775.7	
20	825.6	811.0	796.2	781.3	
25	829.6	815.4	801.1	786.7	
30	833.4	819.5	805.6	791.7	
35	837.0	823.5	810.0	796.5	
40	840.5	827.3	814.1	801.0	
45	843.8	830.9	818.0	805.1	
50	847.0	834.2	821.6	809.0	
55	849.9	837.4	825.0	812.6	
60	852.8	840.4	828.1	815.9	

$u(p) = \pm 0.05$  MPa.

$u_r(\rho) = 0.06\%$  ( $293.15 \text{ K} \leq T \leq 363.15 \text{ K}$ ) and  $0.09\%$  ( $373.15 \text{ K} \leq T \leq 413.15 \text{ K}$ )

$u(T) = \pm 0.05$  K.

Tabela P13: Dobijene termodinamičke karakteristike p-cimena

$p /$ MPa	$\kappa_T /$ GPa <sup>-1</sup>	$\alpha_p /$ 10 <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup>	$c_p - c_v /$ kJ·kg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>	$\gamma$	$p_{int} /$ MPa	$\kappa_T /$ GPa <sup>-1</sup>	$\alpha_p /$ 10 <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup>	$c_p - c_v /$ kJ·kg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>	$\gamma$	$p_{int} /$ MPa
p-cimen										
293.15 K					303.15 K					
0.1	0.8044	0.9244	0.3634	1.1491	336.76	0.8580	0.9407	0.3683	1.0963	332.25
1	0.7983	0.9198	0.3623	1.1522	336.76	0.8510	0.9357	0.3671	1.0994	332.29
5	0.7722	0.9002	0.3577	1.1658	336.76	0.8214	0.9144	0.3620	1.1132	332.46
10	0.7420	0.8775	0.3524	1.1827	336.70	0.7873	0.8898	0.3562	1.1302	332.61
15	0.7141	0.8565	0.3475	1.1994	336.59	0.7561	0.8672	0.3509	1.1469	332.69
20	0.6884	0.8370	0.3430	1.2158	336.42	0.7273	0.8462	0.3461	1.1635	332.71
25	0.6645	0.8188	0.3389	1.2321	336.20	0.7008	0.8268	0.3417	1.1799	332.67
30	0.6424	0.8018	0.3352	1.2483	335.93	0.6762	0.8088	0.3377	1.1960	332.58
35	0.6217	0.7860	0.3317	1.2642	335.60	0.6534	0.7919	0.3340	1.2120	332.43
40	0.6024	0.7710	0.3284	1.2800	335.23	0.6321	0.7761	0.3305	1.2279	332.23
45	0.5843	0.7570	0.3254	1.2956	334.82	0.6122	0.7613	0.3273	1.2435	331.98
50	0.5673	0.7438	0.3226	1.3111	334.35	0.5936	0.7474	0.3244	1.2590	331.67
55	0.5513	0.7313	0.3200	1.3265	333.85	0.5762	0.7343	0.3216	1.2744	331.32
60	0.5363	0.7195	0.3176	1.3416	333.30	0.5598	0.7219	0.3191	1.2896	330.93
313.15 K					323.15 K					
0.1	0.9165	0.9573	0.3724	1.0445	327.00	0.9804	0.9744	0.3758	0.9939	321.07
1	0.9086	0.9519	0.3711	1.0477	327.08	0.9714	0.9685	0.3744	0.9970	321.19
5	0.8749	0.9288	0.3656	1.0615	327.42	0.9330	0.9433	0.3683	1.0110	321.72
10	0.8363	0.9021	0.3593	1.0787	327.78	0.8893	0.9144	0.3615	1.0283	322.30
15	0.8012	0.8777	0.3536	1.0955	328.07	0.8497	0.8882	0.3554	1.0453	322.79
20	0.7690	0.8553	0.3484	1.1122	328.28	0.8136	0.8641	0.3499	1.0621	323.22
25	0.7394	0.8346	0.3437	1.1287	328.44	0.7806	0.8420	0.3448	1.0786	323.56
30	0.7122	0.8153	0.3394	1.1449	328.53	0.7503	0.8216	0.3403	1.0950	323.84
35	0.6869	0.7975	0.3354	1.1610	328.55	0.7224	0.8026	0.3361	1.1111	324.05
40	0.6635	0.7808	0.3318	1.1768	328.52	0.6966	0.7851	0.3323	1.1270	324.20
45	0.6417	0.7652	0.3284	1.1925	328.44	0.6726	0.7686	0.3287	1.1428	324.29
50	0.6213	0.7506	0.3253	1.2080	328.30	0.6503	0.7533	0.3255	1.1583	324.31
55	0.6023	0.7368	0.3224	1.2234	328.11	0.6296	0.7389	0.3225	1.1737	324.28
60	0.5844	0.7239	0.3197	1.2386	327.86	0.6101	0.7254	0.3197	1.1889	324.20
333.15 K					353.15 K					
0.1	1.0503	0.9919	0.3784	0.9444	314.52	1.2105	1.0282	0.3817	0.8495	299.89
1	1.0399	0.9854	0.3769	0.9476	314.70	1.1966	1.0205	0.3799	0.8528	300.16
5	0.9961	0.9580	0.3704	0.9618	315.41	1.1390	0.9879	0.3723	0.8674	301.31
10	0.9464	0.9267	0.3630	0.9792	316.22	1.0746	0.9514	0.3639	0.8853	302.65
15	0.9017	0.8985	0.3565	0.9964	316.95	1.0174	0.9187	0.3565	0.9029	303.87
20	0.8612	0.8727	0.3506	1.0133	317.58	0.9663	0.8893	0.3500	0.9203	304.99
25	0.8244	0.8491	0.3453	1.0300	318.14	0.9203	0.8626	0.3442	0.9373	306.01
30	0.7907	0.8275	0.3404	1.0464	318.61	0.8787	0.8384	0.3390	0.9541	306.93
35	0.7598	0.8074	0.3360	1.0626	319.02	0.8409	0.8162	0.3343	0.9706	307.77
40	0.7314	0.7889	0.3320	1.0786	319.35	0.8063	0.7957	0.3300	0.9869	308.52
45	0.7051	0.7717	0.3284	1.0945	319.62	0.7746	0.7769	0.3261	1.0029	309.18
50	0.6807	0.7556	0.3250	1.1101	319.82	0.7454	0.7594	0.3226	1.0187	309.77
55	0.6580	0.7406	0.3219	1.1255	319.95	0.7185	0.7432	0.3194	1.0344	310.28
60	0.7265	0.7171	0.3266	1.1407	344.84	0.5661	0.7164	0.3257	1.0498	342.62
373.15 K					393.15 K					
0.1	1.4020	1.0664	0.3824	0.7606	283.73	1.6301	1.1066	0.3814	0.6788	266.78
1	1.3835	1.0571	0.3804	0.7641	284.12	1.6052	1.0956	0.3791	0.6825	267.34
5	1.3070	1.0187	0.3719	0.7794	285.82	1.5032	1.0506	0.3699	0.6989	269.77
10	1.2231	0.9761	0.3626	0.7981	287.81	1.3934	1.0017	0.3602	0.7189	272.63
15	1.1497	0.9387	0.3546	0.8164	289.66	1.2992	0.9594	0.3520	0.7384	275.32
20	1.0851	0.9054	0.3476	0.8345	291.38	1.2175	0.9224	0.3450	0.7576	277.85
25	1.0276	0.8756	0.3415	0.8521	292.97	1.1459	0.8896	0.3390	0.7764	280.23
30	0.9762	0.8488	0.3361	0.8695	294.45	1.0826	0.8605	0.3338	0.7948	282.47

35	0.9299	0.8244	0.3313	0.8866	295.82	1.0263	0.8342	0.3292	0.8129	284.57
40	0.8881	0.8022	0.3270	0.9034	297.09	0.9758	0.8105	0.3252	0.8306	286.56
45	0.8500	0.7819	0.3231	0.9199	298.26	0.9303	0.7890	0.3217	0.8481	288.42
50	0.8152	0.7632	0.3196	0.9362	299.34	0.8890	0.7693	0.3186	0.8653	290.18
55	0.7832	0.7458	0.3164	0.9522	300.32	0.8515	0.7511	0.3158	0.8822	291.83
60	0.7539	0.7298	0.3136	0.9680	301.23	0.8171	0.7344	0.3133	0.8988	293.37
413.15 K										
0.1	1.8987	1.1490	0.3794	0.6051	249.92					
1	1.8649	1.1362	0.3771	0.6093	250.71					
5	1.7288	1.0845	0.3679	0.6273	254.17					
10	1.5853	1.0294	0.3586	0.6493	258.28					
15	1.4649	0.9827	0.3510	0.6709	262.17					
20	1.3622	0.9425	0.3447	0.6919	265.86					
25	1.2736	0.9074	0.3395	0.7125	269.38					
30	1.1963	0.8765	0.3352	0.7327	272.72					
35	1.1283	0.8491	0.3315	0.7525	275.91					
40	1.0679	0.8244	0.3284	0.7720	278.94					
45	1.0140	0.8022	0.3258	0.7911	281.84					
50	0.9656	0.7820	0.3235	0.8099	284.61					
55	0.9217	0.7636	0.3216	0.8284	287.25					
60	0.8819	0.7466	0.3199	0.8466	289.78					



Tabela P14: Periodi oscilovanja U-cevi ispunjene  $\alpha$ -pinenom

$p$ / MPa	$\tau$ / $\mu$ s				
	293.15	303.15	313.15	323.15	333.15
0.1	2587.537	2589.298	2591.072	2592.868	2594.663
1	2587.700	2589.468	2591.251	2593.056	2594.860
5	2588.412	2590.214	2592.034	2593.879	2595.726
10	2589.283	2591.127	2592.990	2594.882	2596.780
15	2590.133	2592.016	2593.920	2595.857	2597.802
20	2590.962	2592.882	2594.825	2596.802	2598.792
25	2591.770	2593.724	2595.704	2597.720	2599.750
30	2592.557	2594.544	2596.557	2598.608	2600.676
35	2593.323	2595.340	2597.384	2599.468	2601.570
40	2594.069	2596.112	2598.186	2600.299	2602.432
45	2594.793	2596.862	2598.962	2601.102	2603.263
50	2595.496	2597.588	2599.712	2601.876	2604.062
55	2596.178	2598.291	2600.437	2602.621	2604.828
60	2596.839	2598.971	2601.136	2603.338	2605.563
	<b>353.15</b>	<b>373.15</b>	<b>393.15</b>	<b>413.15</b>	
0.1	2598.271	2601.890	2605.503	2609.064	
1	2598.490	2602.134	2605.776	2609.373	
5	2599.450	2603.202	2606.969	2610.716	
10	2600.615	2604.493	2608.407	2612.328	
15	2601.741	2605.736	2609.785	2613.867	
20	2602.827	2606.931	2611.105	2615.332	
25	2603.874	2608.078	2612.364	2616.723	
30	2604.882	2609.177	2613.565	2618.040	
35	2605.850	2610.227	2614.706	2619.284	
40	2606.779	2611.230	2615.788	2620.453	
45	2607.668	2612.184	2616.811	2621.549	
50	2608.518	2613.091	2617.774	2622.571	
55	2609.329	2613.949	2618.678	2623.519	
60	2610.100	2614.759	2619.522	2624.394	

Tabela P15: Gustine  $\alpha$ -pinena na visokim pritiscima i različitim temperaturama

$p$ / MPa	$\rho$ / kg·m <sup>-3</sup>				
	293.15	303.15	313.15	323.15	333.15
0.1	858.2	850.0	841.8	833.5	825.1
1	858.9	850.7	842.5	834.3	825.9
5	861.8	853.8	845.8	837.7	829.6
10	865.4	857.6	849.8	841.9	834.0
15	868.8	861.2	853.5	845.9	838.2
20	872.0	864.6	857.1	849.7	842.2
25	875.2	867.9	860.6	853.3	846.0
30	878.3	871.1	864.0	856.8	849.7
35	881.2	874.2	867.2	860.2	853.2
40	884.1	877.2	870.3	863.5	856.6
45	886.9	880.1	873.4	866.6	859.9
50	889.6	882.9	876.3	869.7	863.1
55	892.3	885.7	879.1	872.6	866.1
60	894.8	888.4	881.9	875.5	869.1
	<b>353.15</b>	<b>373.15</b>	<b>393.15</b>	<b>413.15</b>	
0.1	808.0	790.7	773.1	755.2	
1	809.0	791.8	774.3	756.6	
5	813.2	796.5	779.7	762.7	
10	818.1	802.1	786.0	769.8	
15	822.8	807.3	791.8	776.3	
20	827.2	812.2	797.2	782.3	
25	831.4	816.9	802.4	787.9	
30	835.5	821.3	807.2	793.2	
35	839.3	825.5	811.8	798.1	
40	843.0	829.5	816.2	802.8	
45	846.6	833.4	820.3	807.3	
50	850.0	837.1	824.3	811.6	
55	853.3	840.6	828.1	815.7	
60	856.5	844.1	831.8	819.6	

$u(p) = \pm 0.05$  MPa.

$u_r(\rho) = 0.14$  %

$u(T) = \pm 0.05$  K.

Tabela P16: Dobijene termodinamičke karakteristike  $\alpha$ -pinena

$p /$ MPa	$\kappa_T /$ GPa <sup>-1</sup>	$\alpha_p / 10^{-}$ <sup>3</sup> K <sup>-1</sup>	$c_p - c_v /$ kJ·kg <sup>-</sup> <sup>1</sup> ·K <sup>-1</sup>	$\gamma$	$p_{int} /$ MPa	$\kappa_T /$ GPa <sup>-1</sup>	$\alpha_p / 10^{-}$ <sup>3</sup> K <sup>-1</sup>	$c_p - c_v /$ kJ·kg <sup>-</sup> <sup>1</sup> ·K <sup>-1</sup>	$\gamma$	$p_{int} /$ MPa
<b><math>\alpha</math>-pinen</b>										
293.15 K					303.15 K					
0.1	0.8744	0.9485	0.3515	1.0847	317.89	0.9347	0.9664	0.3563	1.0339	313.33
1	0.8672	0.9434	0.3503	1.0879	317.91	0.9264	0.9608	0.3550	1.0371	313.39
5	0.8365	0.9215	0.3453	1.1017	317.96	0.8915	0.9369	0.3496	1.0510	313.61
10	0.8011	0.8963	0.3397	1.1187	317.95	0.8515	0.9095	0.3434	1.0682	313.81
15	0.7688	0.8730	0.3345	1.1356	317.89	0.8151	0.8844	0.3378	1.0851	313.94
20	0.7391	0.8516	0.3298	1.1522	317.76	0.7818	0.8614	0.3328	1.1018	314.01
25	0.7118	0.8317	0.3256	1.1686	317.57	0.7513	0.8402	0.3282	1.1183	314.01
30	0.6864	0.8133	0.3216	1.1848	317.33	0.7232	0.8205	0.3240	1.1346	313.95
35	0.6629	0.7961	0.3180	1.2009	317.03	0.6972	0.8022	0.3201	1.1507	313.82
40	0.6411	0.7800	0.3147	1.2167	316.68	0.6731	0.7852	0.3165	1.1666	313.64
45	0.6207	0.7649	0.3116	1.2324	316.29	0.6507	0.7693	0.3133	1.1823	313.41
50	0.6016	0.7507	0.3087	1.2480	315.84	0.6298	0.7543	0.3102	1.1978	313.12
55	0.5837	0.7374	0.3061	1.2633	315.34	0.6102	0.7403	0.3074	1.2132	312.78
60	0.5669	0.7248	0.3036	1.2785	314.80	0.5919	0.7271	0.3048	1.2284	312.39
313.15 K					323.15 K					
0.1	1.0007	0.9847	0.3605	0.9840	308.03	1.0732	1.0035	0.3638	0.9351	302.06
1	0.9913	0.9786	0.3590	0.9872	308.13	1.0623	0.9967	0.3623	0.9383	302.20
5	0.9514	0.9525	0.3531	1.0012	308.53	1.0166	0.9683	0.3557	0.9524	302.78
10	0.9060	0.9228	0.3463	1.0185	308.95	0.9650	0.9359	0.3484	0.9699	303.42
15	0.8649	0.8957	0.3403	1.0356	309.28	0.9186	0.9067	0.3419	0.9871	303.97
20	0.8276	0.8709	0.3349	1.0524	309.55	0.8766	0.8801	0.3361	1.0040	304.44
25	0.7935	0.8482	0.3299	1.0689	309.74	0.8385	0.8559	0.3308	1.0207	304.82
30	0.7623	0.8273	0.3254	1.0853	309.86	0.8038	0.8336	0.3260	1.0371	305.13
35	0.7335	0.8079	0.3213	1.1014	309.91	0.7719	0.8130	0.3217	1.0533	305.37
40	0.7069	0.7899	0.3175	1.1174	309.90	0.7426	0.7940	0.3177	1.0693	305.53
45	0.6823	0.7731	0.3141	1.1331	309.83	0.7155	0.7763	0.3141	1.0850	305.63
50	0.6594	0.7574	0.3109	1.1486	309.70	0.6904	0.7599	0.3108	1.1006	305.66
55	0.6381	0.7427	0.3079	1.1640	309.51	0.6672	0.7445	0.3077	1.1160	305.63
60	0.6181	0.7289	0.3052	1.1792	309.27	0.6455	0.7301	0.3048	1.1312	305.54
333.15 K					353.15 K					
0.1	1.1528	1.0227	0.3664	0.8872	295.48	1.3363	1.0627	0.3694	0.7953	280.75
1	1.1402	1.0153	0.3647	0.8905	295.66	1.3195	1.0538	0.3674	0.7986	281.04
5	1.0877	0.9842	0.3576	0.9048	296.44	1.2497	1.0166	0.3591	0.8134	282.26
10	1.0289	0.9491	0.3497	0.9224	297.31	1.1728	0.9752	0.3500	0.8315	283.66
15	0.9763	0.9175	0.3427	0.9398	298.09	1.1051	0.9386	0.3422	0.8493	284.93
20	0.9292	0.8890	0.3365	0.9568	298.77	1.0452	0.9059	0.3352	0.8667	286.08
25	0.8865	0.8631	0.3309	0.9736	299.36	0.9918	0.8765	0.3291	0.8838	287.13
30	0.8478	0.8394	0.3259	0.9901	299.86	0.9437	0.8500	0.3236	0.9007	288.07
35	0.8125	0.8177	0.3213	1.0064	300.28	0.9004	0.8258	0.3187	0.9172	288.90
40	0.7801	0.7977	0.3172	1.0224	300.63	0.8610	0.8037	0.3143	0.9335	289.65
45	0.7504	0.7791	0.3134	1.0383	300.90	0.8251	0.7834	0.3103	0.9495	290.30
50	0.7229	0.7619	0.3099	1.0539	301.09	0.7922	0.7647	0.3067	0.9652	290.87
55	0.6975	0.7458	0.3067	1.0693	301.22	0.7620	0.7473	0.3033	0.9808	291.36
60	0.6739	0.7308	0.3038	1.0845	301.29	0.7341	0.7312	0.3003	0.9961	291.77
373.15 K					393.15 K					
0.1	1.5581	1.1049	0.3697	0.7091	264.50	1.8252	1.1493	0.3680	0.6297	247.47
1	1.5353	1.0941	0.3674	0.7126	264.92	1.7939	1.1364	0.3655	0.6335	248.05
5	1.4417	1.0497	0.3580	0.7281	266.68	1.6676	1.0840	0.3553	0.6500	250.55
10	1.3404	1.0012	0.3479	0.7470	268.73	1.5338	1.0279	0.3446	0.6702	253.48
15	1.2530	0.9591	0.3393	0.7654	270.62	1.4207	0.9801	0.3357	0.6899	256.22
20	1.1768	0.9220	0.3319	0.7835	272.37	1.3238	0.9387	0.3282	0.7091	258.77
25	1.1097	0.8891	0.3254	0.8012	273.98	1.2399	0.9025	0.3219	0.7279	261.16
30	1.0502	0.8597	0.3197	0.8186	275.46	1.1665	0.8705	0.3164	0.7462	263.38

35	0.9970	0.8332	0.3147	0.8356	276.82	1.1016	0.8419	0.3116	0.7642	265.46
40	0.9493	0.8091	0.3102	0.8524	278.06	1.0440	0.8163	0.3075	0.7819	267.41
45	0.9061	0.7872	0.3062	0.8688	279.20	0.9923	0.7931	0.3038	0.7992	269.22
50	0.8668	0.7671	0.3026	0.8850	280.23	0.9458	0.7720	0.3005	0.8163	270.91
55	0.8310	0.7486	0.2994	0.9009	281.17	0.9036	0.7527	0.2977	0.8330	272.48
60	0.7982	0.7316	0.2964	0.9165	282.01	0.8652	0.7349	0.2951	0.8494	273.95
413.15 K										
0.1	2.1432	1.1963	0.3653	0.5582	230.52					
1	2.1003	1.1811	0.3627	0.5624	231.34					
5	1.9294	1.1203	0.3524	0.5807	234.91					
10	1.7528	1.0569	0.3420	0.6030	239.12					
15	1.6071	1.0039	0.3338	0.6247	243.08					
20	1.4847	0.9589	0.3271	0.6458	246.82					
25	1.3805	0.9201	0.3216	0.6665	250.35					
30	1.2906	0.8862	0.3170	0.6867	253.70					
35	1.2122	0.8563	0.3131	0.7064	256.86					
40	1.1432	0.8297	0.3099	0.7258	259.86					
45	1.0820	0.8059	0.3072	0.7448	262.71					
50	1.0274	0.7843	0.3048	0.7634	265.41					
55	0.9782	0.7647	0.3028	0.7817	267.98					
60	0.9338	0.7468	0.3011	0.7997	270.41					

Tabela P17: Periodi oscilovanja U-cevi ispunjene (+)-limonenom

$p$ / MPa	$\tau$ / $\mu$ s				
	293.15	303.15	313.15	323.15	333.15
0.1	2584.269	2586.112	2587.971	2589.842	2591.723
1	2584.418	2586.268	2588.134	2590.014	2591.903
5	2585.074	2586.954	2588.853	2590.767	2592.694
10	2585.878	2587.794	2589.732	2591.686	2593.658
15	2586.664	2588.614	2590.589	2592.582	2594.595
20	2587.432	2589.414	2591.424	2593.453	2595.505
25	2588.182	2590.195	2592.237	2594.300	2596.388
30	2588.915	2590.956	2593.028	2595.123	2597.244
35	2589.630	2591.698	2593.797	2595.922	2598.074
40	2590.327	2592.419	2594.544	2596.696	2598.877
45	2591.006	2593.122	2595.269	2597.447	2599.652
50	2591.668	2593.804	2595.972	2598.173	2600.401
55	2592.311	2594.467	2596.654	2598.875	2601.124
60	2592.937	2595.110	2597.313	2599.553	2601.819
	<b>353.15</b>	<b>373.15</b>	<b>393.15</b>	<b>413.15</b>	
0.1	2595.510	2599.330	2603.155	2606.975	
1	2595.709	2599.551	2603.400	2607.250	
5	2596.581	2600.518	2604.474	2608.451	
10	2597.640	2601.689	2605.772	2609.897	
15	2598.668	2602.821	2607.021	2611.282	
20	2599.662	2603.911	2608.220	2612.606	
25	2600.624	2604.961	2609.371	2613.869	
30	2601.553	2605.971	2610.473	2615.070	
35	2602.449	2606.939	2611.526	2616.211	
40	2603.313	2607.868	2612.530	2617.290	
45	2604.144	2608.755	2613.485	2618.309	
50	2604.942	2609.602	2614.391	2619.266	
55	2605.707	2610.409	2615.248	2620.162	
60	2606.440	2611.175	2616.055	2620.997	

Tabela P18: Gustine (+)-limonena na visokim pritiscima i različitim temperaturama

$p$ / MPa	$\rho$ / kg·m <sup>-3</sup>				
	293.15	303.15	313.15	323.15	333.15
0.1	842.3	834.5	826.7	818.8	810.8
1	842.9	835.1	827.3	819.5	811.6
5	845.5	837.9	830.3	822.6	814.9
10	848.7	841.3	833.8	826.3	818.8
15	851.8	844.5	837.2	829.9	822.6
20	854.8	847.7	840.5	833.4	826.2
25	857.7	850.7	843.7	836.7	829.7
30	860.5	853.6	846.7	839.9	833.0
35	863.2	856.4	849.7	843.0	836.3
40	865.8	859.2	852.6	846.0	839.4
45	868.4	861.8	855.3	848.8	842.4
50	870.9	864.4	858.0	851.6	845.3
55	873.3	867.0	860.6	854.4	848.1
60	875.7	869.4	863.2	857.0	850.9
	<b>353.15</b>	<b>373.15</b>	<b>393.15</b>	<b>413.15</b>	
0.1	794.7	778.4	761.9	745.2	
1	795.6	779.4	763.0	746.5	
5	799.3	783.6	767.8	751.8	
10	803.7	788.6	773.3	758.0	
15	807.9	793.2	778.5	763.8	
20	811.9	797.7	783.4	769.2	
25	815.8	801.9	788.1	774.3	
30	819.4	805.9	792.4	779.1	
35	822.9	809.7	796.6	783.6	
40	826.3	813.4	800.6	787.9	
45	829.6	816.9	804.4	792.0	
50	832.7	820.3	808.1	795.9	
55	835.8	823.6	811.6	799.6	
60	838.7	826.8	815.0	803.2	

$u(p) = \pm 0.05$  MPa.

$u_r(\rho) = 0.06\%$  ( $293.15 \text{ K} \leq T \leq 363.15 \text{ K}$ ) and  $0.09\%$  ( $373.15 \text{ K} \leq T \leq 413.15 \text{ K}$ )

$u(T) = \pm 0.05$  K.

Tabela P19: Dobijene termodinamičke karakteristike limonena

$p /$ MPa	$\kappa_T /$ GPa <sup>-1</sup>	$\alpha_p / 10^{-3}$ K <sup>-1</sup>	$c_p - c_v /$ kJ·kg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>	$\gamma$	$p_{int} /$ MPa	$\kappa_T /$ GPa <sup>-1</sup>	$\alpha_p / 10^{-3}$ K <sup>-1</sup>	$c_p - c_v /$ kJ·kg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>	$\gamma$	$p_{int} /$ MPa
limonen										
293.15 K					303.15 K					
0.1	0.8019	0.9212	0.3683	1.1488	336.67	0.8555	0.9364	0.3723	1.0946	331.73
1	0.7957	0.9166	0.3672	1.1519	336.67	0.8485	0.9314	0.3711	1.0977	331.77
5	0.7697	0.8970	0.3625	1.1655	336.67	0.8189	0.9101	0.3660	1.1114	331.92
10	0.7395	0.8743	0.3571	1.1824	336.61	0.7848	0.8856	0.3600	1.1283	332.05
15	0.7117	0.8533	0.3521	1.1990	336.49	0.7536	0.8629	0.3547	1.1450	332.11
20	0.6860	0.8338	0.3476	1.2155	336.32	0.7249	0.8420	0.3498	1.1615	332.11
25	0.6622	0.8157	0.3434	1.2318	336.09	0.6984	0.8226	0.3453	1.1778	332.05
30	0.6401	0.7987	0.3396	1.2479	335.81	0.6739	0.8046	0.3411	1.1939	331.94
35	0.6194	0.7828	0.3360	1.2638	335.48	0.6511	0.7877	0.3373	1.2099	331.77
40	0.6002	0.7680	0.3327	1.2796	335.11	0.6298	0.7720	0.3338	1.2256	331.55
45	0.5821	0.7539	0.3297	1.2952	334.69	0.6100	0.7572	0.3306	1.2412	331.28
50	0.5652	0.7407	0.3268	1.3107	334.22	0.5915	0.7433	0.3276	1.2567	330.96
55	0.5492	0.7282	0.3242	1.3260	333.71	0.5741	0.7302	0.3248	1.2719	330.59
60	0.5342	0.7164	0.3217	1.3412	333.16	0.5577	0.7178	0.3221	1.2871	330.18
313.15 K					323.15 K					
0.1	0.9140	0.9519	0.3756	1.0416	326.06	0.9779	0.9679	0.3781	0.9898	319.75
1	0.9060	0.9465	0.3743	1.0447	326.14	0.9688	0.9619	0.3766	0.9929	319.86
5	0.8724	0.9234	0.3686	1.0585	326.45	0.9304	0.9367	0.3705	1.0068	320.34
10	0.8338	0.8967	0.3622	1.0754	326.78	0.8867	0.9079	0.3635	1.0239	320.87
15	0.7987	0.8724	0.3564	1.0922	327.03	0.8471	0.8817	0.3573	1.0407	321.31
20	0.7666	0.8499	0.3511	1.1088	327.21	0.8111	0.8576	0.3516	1.0573	321.68
25	0.7370	0.8292	0.3463	1.1251	327.33	0.7781	0.8355	0.3465	1.0737	321.98
30	0.7098	0.8100	0.3419	1.1412	327.38	0.7479	0.8151	0.3418	1.0899	322.20
35	0.6846	0.7922	0.3378	1.1572	327.37	0.7200	0.7962	0.3376	1.1059	322.36
40	0.6612	0.7755	0.3341	1.1729	327.31	0.6942	0.7787	0.3336	1.1216	322.46
45	0.6394	0.7600	0.3307	1.1885	327.19	0.6703	0.7623	0.3300	1.1372	322.49
50	0.6191	0.7454	0.3275	1.2039	327.01	0.6481	0.7470	0.3267	1.1526	322.47
55	0.6001	0.7316	0.3246	1.2192	326.79	0.6273	0.7326	0.3236	1.1678	322.39
60	0.5823	0.7187	0.3218	1.2343	326.51	0.6079	0.7191	0.3208	1.1829	322.25
333.15 K					353.15 K					
0.1	1.0477	0.9842	0.3799	0.9393	312.84	1.2077	1.0180	0.3813	0.8429	297.56
1	1.0373	0.9777	0.3783	0.9425	312.99	1.1939	1.0102	0.3794	0.8461	297.81
5	0.9935	0.9502	0.3716	0.9565	313.65	1.1362	0.9777	0.3717	0.8605	298.88
10	0.9438	0.9190	0.3641	0.9737	314.40	1.0718	0.9412	0.3632	0.8781	300.11
15	0.8992	0.8908	0.3574	0.9907	315.05	1.0147	0.9086	0.3556	0.8954	301.22
20	0.8587	0.8650	0.3514	1.0074	315.61	0.9636	0.8792	0.3490	0.9125	302.24
25	0.8219	0.8415	0.3460	1.0239	316.10	0.9176	0.8527	0.3430	0.9292	303.15
30	0.7883	0.8199	0.3410	1.0401	316.51	0.8760	0.8285	0.3377	0.9457	303.97
35	0.7574	0.7999	0.3365	1.0561	316.84	0.8382	0.8063	0.3328	0.9619	304.70
40	0.7290	0.7814	0.3324	1.0719	317.11	0.8037	0.7860	0.3285	0.9779	305.35
45	0.7027	0.7642	0.3287	1.0875	317.30	0.7721	0.7672	0.3245	0.9937	305.91
50	0.6784	0.7482	0.3252	1.1029	317.44	0.7429	0.7498	0.3209	1.0092	306.40
55	0.6557	0.7332	0.3220	1.1181	317.51	0.7160	0.7336	0.3176	1.0245	306.81
60	0.6346	0.7192	0.3191	1.1332	317.52	0.6911	0.7185	0.3145	1.0396	307.15
373.15 K					393.15 K					
0.1	1.3990	1.0535	0.3803	0.7530	280.89	1.6263	1.0908	0.3775	0.6707	263.59
1	1.3804	1.0442	0.3782	0.7564	281.26	1.6013	1.0798	0.3752	0.6744	264.12
5	1.3039	1.0058	0.3695	0.7714	282.84	1.4993	1.0350	0.3659	0.6903	266.41
10	1.2200	0.9634	0.3600	0.7897	284.69	1.3895	0.9864	0.3560	0.7099	269.10
15	1.1466	0.9261	0.3519	0.8077	286.40	1.2954	0.9444	0.3477	0.7290	271.61
20	1.0820	0.8930	0.3448	0.8253	287.97	1.2137	0.9076	0.3405	0.7477	273.97
25	1.0245	0.8633	0.3385	0.8426	289.43	1.1422	0.8750	0.3344	0.7661	276.18
30	0.9732	0.8366	0.3330	0.8596	290.77	1.0790	0.8460	0.3291	0.7841	278.26

35	0.9270	0.8123	0.3281	0.8763	292.01	1.0228	0.8200	0.3245	0.8017	280.20
40	0.8851	0.7902	0.3237	0.8928	293.14	0.9724	0.7965	0.3204	0.8191	282.02
45	0.8471	0.7700	0.3197	0.9090	294.18	0.9270	0.7751	0.3167	0.8361	283.72
50	0.8124	0.7513	0.3161	0.9249	295.12	0.8858	0.7555	0.3135	0.8529	285.32
55	0.7805	0.7341	0.3128	0.9406	295.97	0.8483	0.7375	0.3106	0.8694	286.81
60	0.7511	0.7181	0.3099	0.9560	296.74	0.8140	0.7209	0.3080	0.8857	288.20
413.15 K										
0.1	1.8931	1.1301	0.3740	0.5970	246.53					
1	1.8593	1.1174	0.3717	0.6010	247.30					
5	1.7233	1.0661	0.3624	0.6186	250.59					
10	1.5801	1.0116	0.3530	0.6402	254.50					
15	1.4598	0.9653	0.3453	0.6613	258.20					
20	1.3573	0.9255	0.3389	0.6819	261.71					
25	1.2689	0.8908	0.3337	0.7020	265.04					
30	1.1918	0.8602	0.3292	0.7218	268.19					
35	1.1239	0.8330	0.3255	0.7411	271.20					
40	1.0637	0.8086	0.3223	0.7602	274.06					
45	1.0099	0.7866	0.3196	0.7788	276.78					
50	0.9616	0.7666	0.3173	0.7972	279.37					
55	0.9179	0.7484	0.3153	0.8153	281.84					
60	0.8782	0.7316	0.3135	0.8331	284.19					



Tabela P20: Periodi oscilovanja U-cevi ispunjene citralom

$p$ / MPa	$\tau$ / $\mu$ s				
	<b>293.15</b>	<b>303.15</b>	<b>313.15</b>	<b>323.15</b>	<b>333.15</b>
0.1	2593.548	2595.373	2597.216	2599.077	2600.953
1	2593.683	2595.514	2597.362	2599.229	2601.112
5	2594.278	2596.134	2598.004	2599.900	2601.813
10	2595.011	2596.896	2598.793	2600.723	2602.671
15	2595.732	2597.645	2599.565	2601.528	2603.509
20	2596.440	2598.380	2600.322	2602.315	2604.329
25	2597.135	2599.101	2601.062	2603.084	2605.128
30	2597.818	2599.808	2601.786	2603.836	2605.908
35	2598.489	2600.502	2602.495	2604.570	2606.669
40	2599.147	2601.182	2603.187	2605.286	2607.410
45	2599.793	2601.848	2603.863	2605.985	2608.132
50	2600.427	2602.501	2604.524	2606.665	2608.834
55	2601.048	2603.139	2605.168	2607.328	2609.517
60	2601.656	2603.764	2605.796	2607.974	2610.180
	<b>353.15</b>	<b>373.15</b>	<b>393.15</b>	<b>413.15</b>	
0.1	2604.719	2608.556	2612.442	2616.394	
1	2604.893	2608.748	2612.654	2616.629	
5	2605.659	2609.588	2613.580	2617.652	
10	2606.595	2610.612	2614.706	2618.893	
15	2607.508	2611.607	2615.796	2620.090	
20	2608.397	2612.574	2616.851	2621.244	
25	2609.262	2613.511	2617.870	2622.354	
30	2610.103	2614.420	2618.853	2623.421	
35	2610.921	2615.300	2619.801	2624.445	
40	2611.715	2616.151	2620.713	2625.426	
45	2612.486	2616.973	2621.590	2626.363	
50	2613.232	2617.767	2622.430	2627.258	
55	2613.955	2618.531	2623.236	2628.108	
60	2614.655	2619.267	2624.005	2628.916	

Tabela P21: Gustine citrala na visokim pritiscima i različitim temperaturama

$p$ / MPa	$\rho$ / kg·m <sup>-3</sup>				
	293.15	303.15	313.15	323.15	333.15
0.1	887.8	879.7	871.7	863.6	855.5
1	888.3	880.3	872.2	864.2	856.1
5	890.6	882.7	874.8	866.9	859.0
10	893.5	885.7	878.0	870.2	862.4
15	896.3	888.6	881.0	873.4	865.8
20	899.0	891.4	883.9	876.5	869.0
25	901.6	894.2	886.8	879.4	872.1
30	904.1	896.9	889.6	882.3	875.1
35	906.6	899.4	892.3	885.2	878.1
40	909.1	902.0	894.9	887.9	880.9
45	911.5	904.4	897.5	890.6	883.7
50	913.8	906.9	900.0	893.2	886.4
55	916.1	909.2	902.4	895.7	889.0
60	918.3	911.5	904.8	898.2	891.6
	<b>353.15</b>	<b>373.15</b>	<b>393.15</b>	<b>413.15</b>	
0.1	839.2	822.8	806.4	789.9	
1	839.9	823.7	807.3	791.0	
5	843.1	827.2	811.3	795.4	
10	846.9	831.4	816.0	800.6	
15	850.6	835.5	820.5	805.5	
20	854.1	839.4	824.7	810.2	
25	857.5	843.1	828.8	814.6	
30	860.8	846.7	832.7	818.9	
35	864.0	850.1	836.5	822.9	
40	867.1	853.5	840.1	826.8	
45	870.1	856.7	843.6	830.6	
50	873.0	859.8	846.9	834.2	
55	875.8	862.9	850.2	837.7	
60	878.6	865.8	853.3	841.0	

$u(p) = \pm 0.05$  MPa.

$u_r(\rho) = 0.31$  %

$u(T) = \pm 0.05$  K.

Tabela P22: Dobijene termodinamičke karakteristike citrala

$p /$ MPa	$\kappa_T /$ GPa <sup>-1</sup>	$\alpha_p / 10^{-3}$ K <sup>-1</sup>	$c_p - c_v /$ kJ·kg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>	$\gamma$	$p_{int} /$ MPa	$\kappa_T /$ GPa <sup>-1</sup>	$\alpha_p / 10^{-3}$ K <sup>-1</sup>	$c_p - c_v /$ kJ·kg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>	$\gamma$	$p_{int} /$ MPa
citral										
293.15 K										
0.1	0.6713	0.9055	0.4033	1.3488	395.32	0.7118	0.9159	0.4062	1.2868	390.01
1	0.6672	0.9020	0.4024	1.3519	395.31	0.7072	0.9122	0.4052	1.2899	390.03
5	0.6497	0.8870	0.3986	1.3654	395.26	0.6875	0.8960	0.4011	1.3033	390.10
10	0.6290	0.8694	0.3942	1.3821	395.16	0.6645	0.8771	0.3962	1.3200	390.15
15	0.6098	0.8528	0.3901	1.3986	395.01	0.6430	0.8593	0.3918	1.3364	390.14
20	0.5917	0.8372	0.3863	1.4150	394.81	0.6229	0.8427	0.3876	1.3527	390.08
25	0.5747	0.8225	0.3828	1.4313	394.57	0.6041	0.8270	0.3838	1.3689	389.98
30	0.5587	0.8087	0.3795	1.4474	394.29	0.5865	0.8123	0.3802	1.3849	389.83
35	0.5436	0.7955	0.3764	1.4633	393.97	0.5699	0.7983	0.3769	1.4007	389.63
40	0.5294	0.7831	0.3735	1.4792	393.62	0.5543	0.7852	0.3738	1.4164	389.39
45	0.5159	0.7712	0.3708	1.4949	393.22	0.5396	0.7727	0.3709	1.4320	389.11
50	0.5031	0.7600	0.3682	1.5104	392.78	0.5257	0.7609	0.3682	1.4474	388.79
55	0.4910	0.7492	0.3659	1.5259	392.31	0.5125	0.7496	0.3656	1.4628	388.43
60	0.4795	0.7390	0.3636	1.5412	391.80	0.5000	0.7389	0.3632	1.4779	388.03
313.15 K										
0.1	0.7556	0.9266	0.4083	1.2264	383.95	0.8030	0.9375	0.4096	1.1676	377.20
1	0.7504	0.9226	0.4072	1.2294	384.00	0.7971	0.9331	0.4084	1.1706	377.27
5	0.7283	0.9051	0.4027	1.2428	384.19	0.7722	0.9143	0.4035	1.1840	377.60
10	0.7025	0.8847	0.3974	1.2594	384.38	0.7433	0.8923	0.3978	1.2005	377.94
15	0.6785	0.8657	0.3926	1.2758	384.52	0.7166	0.8719	0.3926	1.2168	378.22
20	0.6563	0.8479	0.3881	1.2920	384.60	0.6918	0.8530	0.3878	1.2330	378.45
25	0.6355	0.8312	0.3840	1.3081	384.63	0.6687	0.8352	0.3833	1.2490	378.61
30	0.6160	0.8156	0.3801	1.3240	384.61	0.6472	0.8186	0.3792	1.2648	378.72
35	0.5978	0.8009	0.3766	1.3397	384.54	0.6272	0.8031	0.3754	1.2805	378.78
40	0.5806	0.7870	0.3732	1.3553	384.42	0.6084	0.7884	0.3719	1.2959	378.78
45	0.5645	0.7738	0.3701	1.3708	384.26	0.5907	0.7746	0.3686	1.3113	378.74
50	0.5493	0.7614	0.3672	1.3861	384.05	0.5741	0.7615	0.3655	1.3265	378.65
55	0.5349	0.7496	0.3645	1.4013	383.80	0.5585	0.7492	0.3626	1.3415	378.51
60	0.5213	0.7384	0.3619	1.4163	383.51	0.5437	0.7375	0.3599	1.3564	378.32
333.15 K										
0.1	0.8543	0.9486	0.4102	1.1104	369.83	0.9703	0.9716	0.4094	1.0014	353.53
1	0.8477	0.9439	0.4090	1.1134	369.94	0.9617	0.9660	0.4080	1.0044	353.71
5	0.8196	0.9235	0.4036	1.1268	370.39	0.9257	0.9423	0.4017	1.0179	354.46
10	0.7871	0.8999	0.3974	1.1433	370.90	0.8845	0.9150	0.3947	1.0344	355.31
15	0.7572	0.8781	0.3918	1.1596	371.33	0.8470	0.8900	0.3883	1.0508	356.08
20	0.7296	0.8578	0.3867	1.1757	371.70	0.8127	0.8670	0.3825	1.0669	356.77
25	0.7040	0.8390	0.3819	1.1917	372.01	0.7812	0.8458	0.3772	1.0828	357.38
30	0.6803	0.8214	0.3776	1.2074	372.25	0.7521	0.8262	0.3723	1.0985	357.92
35	0.6582	0.8050	0.3735	1.2230	372.44	0.7253	0.8079	0.3678	1.1140	358.39
40	0.6375	0.7895	0.3698	1.2384	372.57	0.7004	0.7909	0.3637	1.1293	358.80
45	0.6182	0.7750	0.3663	1.2536	372.64	0.6772	0.7750	0.3600	1.1444	359.13
50	0.6001	0.7613	0.3630	1.2687	372.67	0.6556	0.7600	0.3564	1.1593	359.41
55	0.5831	0.7484	0.3600	1.2836	372.64	0.6354	0.7460	0.3532	1.1741	359.62
60	0.5670	0.7362	0.3572	1.2984	372.56	0.6165	0.7328	0.3501	1.1887	359.78
373.15 K										
0.1	1.1063	0.9956	0.4063	0.8999	335.70	1.2653	1.0206	0.4013	0.8066	317.00
1	1.0952	0.9890	0.4046	0.9030	335.95	1.2509	1.0130	0.3995	0.8098	317.37
5	1.0488	0.9614	0.3975	0.9167	337.05	1.1907	0.9811	0.3917	0.8240	318.94
10	0.9963	0.9300	0.3896	0.9335	338.33	1.1235	0.9453	0.3832	0.8414	320.78
15	0.9490	0.9016	0.3825	0.9500	339.51	1.0638	0.9132	0.3757	0.8584	322.50
20	0.9062	0.8757	0.3762	0.9663	340.59	1.0105	0.8844	0.3690	0.8752	324.10
25	0.8673	0.8520	0.3705	0.9824	341.58	0.9625	0.8583	0.3631	0.8917	325.59
30	0.8317	0.8302	0.3652	0.9982	342.48	0.9191	0.8345	0.3577	0.9080	326.97
393.15 K										

35	0.7991	0.8102	0.3605	1.0138	343.30	0.8796	0.8127	0.3529	0.9240	328.26
40	0.7691	0.7916	0.3562	1.0292	344.03	0.8435	0.7927	0.3486	0.9397	329.45
45	0.7414	0.7743	0.3522	1.0443	344.70	0.8104	0.7742	0.3447	0.9552	330.55
50	0.7157	0.7582	0.3485	1.0593	345.28	0.7800	0.7570	0.3411	0.9705	331.56
55	0.6918	0.7431	0.3452	1.0741	345.80	0.7519	0.7411	0.3378	0.9856	332.49
60	0.6696	0.7290	0.3420	1.0887	346.24	0.7258	0.7262	0.3347	1.0005	333.35
413.15 K										
0.1	1.4496	1.0467	0.3953	0.7221	298.23					
1	1.4307	1.0380	0.3934	0.7255	298.74					
5	1.3525	1.0016	0.3853	0.7406	300.97					
10	1.2666	0.9614	0.3766	0.7590	303.60					
15	1.1914	0.9259	0.3691	0.7772	306.08					
20	1.1251	0.8944	0.3625	0.7949	308.42					
25	1.0661	0.8661	0.3568	0.8124	310.63					
30	1.0133	0.8405	0.3518	0.8295	312.71					
35	0.9657	0.8174	0.3473	0.8464	314.68					
40	0.9226	0.7962	0.3433	0.8630	316.53					
45	0.8834	0.7768	0.3398	0.8793	318.28					
50	0.8476	0.7589	0.3365	0.8954	319.93					
55	0.8147	0.7423	0.3336	0.9112	321.48					
60	0.7843	0.7270	0.3310	0.9269	322.93					

Tabela P23: Parametri modifikovane Tammann-Tait jednačine

	p-cimen	$\alpha$ -pinen	limonen	citral
$a_0$ (kg·m <sup>-3</sup> )	1061.140	1064.825	1045.999	1115.188
$a_1$ (kg·m·K <sup>-1</sup> )	-0.601740	-0.595625	-0.614032	-0.747713
$a_2$ (kg·m·K <sup>-1</sup> )	-0.324560·10 <sup>-3</sup>	-0.372488·10 <sup>-3</sup>	-0.276053·10 <sup>-3</sup>	-0.957683·10 <sup>-4</sup>
$b_0$ (MPa)	427.765	405.267	429.229	487.271
$b_1$ (MPa·K <sup>-1</sup> )	-1.506447	-1.444942	-1.516401	-1.638352
$b_2$ (MPa·K <sup>-1</sup> )	0.140522·10 <sup>-2</sup>	0.1357931·10 <sup>-2</sup>	0.1420271·10 <sup>-2</sup>	0.1472898·10 <sup>-2</sup>
$c_0$	0.860815·10 <sup>-1</sup>	0.861102·10 <sup>-1</sup>	0.856791·10 <sup>-1</sup>	0.897296·10 <sup>-1</sup>
AAD <sup>a</sup> (%)	0.013	0.015	0.012	0.010
MD <sup>b</sup> (%)	0.069	0.084	0.065	0.056
Bias <sup>c</sup> (%)	-0.002	-0.002	-0.002	-0.003
$\sigma^d$ (kg·m <sup>-3</sup> )	0.149	0.185	0.142	0.123

Tabela P24: Gustina p-cimena dobijena CK-SAFT modelom

$p$ / MPa	$\rho$ / kgm <sup>-3</sup>				
	$T$ / K				
	<b>293.15</b>	<b>303.15</b>	<b>313.15</b>	<b>323.15</b>	<b>333.15</b>
0.1	857.4	849.2	840.9	832.7	824.6
1	858.1	849.8	841.6	833.5	825.3
5	860.8	852.7	844.6	838.6	828.5
10	864.2	856.2	848.2	840.3	832.5
15	867.5	859.6	851.8	844.0	836.2
20	870.7	862.9	855.2	847.5	839.9
25	873.8	866.1	858.5	850.9	843.4
30	876.8	869.3	861.7	854.3	846.9
35	879.8	872.3	864.9	857.5	850.2
40	882.7	875.3	868.0	860.7	853.5
45	885.5	878.2	871.0	863.8	856.7
50	881.3	881.1	873.9	866.8	859.8
55	891.0	883.9	876.8	869.7	862.8
60	893.7	886.6	879.6	872.6	865.8
	<b>353.15</b>	<b>373.15</b>	<b>393.15</b>	<b>413.15</b>	
0.1	808.3	792.3	776.3	760.5	
1	809.1	793.1	777.3	761.6	
5	812.6	796.9	781.4	766.0	
10	816.8	801.5	786.3	771.3	
15	820.9	805.8	790.9	776.3	
20	824.8	810.0	795.4	781.1	
25	828.6	814.1	799.8	785.7	
30	832.3	818.0	803.9	790.2	
35	835.9	821.8	808.0	794.4	
40	839.3	825.4	811.8	798.6	
45	842.7	829.0	815.6	802.5	
50	846.0	832.4	819.3	806.4	
55	849.1	835.1	822.8	810.1	
60	852.3	839.1	826.3	813.7	

Tabela P25: Gustina  $\alpha$ -pinena dobijena CK-SAFT modelom

$p$ / MPa	$\rho$ / kgm <sup>-3</sup>				
	$T$ / K				
	<b>293.15</b>	<b>303.15</b>	<b>313.15</b>	<b>323.15</b>	<b>333.15</b>
0.1	855.6	847.8	839.7	831.7	823.6
1	856.6	848.6	840.5	832.5	824.5
5	859.8	851.9	844.0	836.1	828.2
10	863.7	855.9	848.2	840.4	832.7
15	867.5	859.8	852.2	844.6	837.1
20	871.1	863.6	856.1	848.	841.2
25	874.7	867.3	859.9	852.6	845.3
30	878.1	870.9	863.6	856.4	849.2
35	881.5	874.3	867.7	860.1	853.0
40	884.8	877.7	870.6	863.6	856.7
45	888.0	881.0	874.0	867.1	860.2
50	891.1	884.2	877.3	870.5	863.7
55	894.2	887.4	880.5	873.8	876.1
60	897.2	890.4	883.7	877.0	870.4
	<b>353.15</b>	<b>373.15</b>	<b>393.15</b>	<b>413.15</b>	
0.1	807.5	791.5	775.5	759.7	
1	808.4	792.5	776.6	760.9	
5	812.5	796.9	781.4	766.0	
10	817.4	802.1	787.1	772.1	
15	822.0	807.1	792.5	777.9	
20	826.5	811.9	797.6	783.4	
25	830.8	816.5	802.5	788.7	
30	835.0	821.0	807.2	793.7	
35	839.0	825.2	811.7	798.5	
40	842.9	829.4	816.1	803.1	
45	846.7	833.3	820.3	807.5	
50	850.3	837.2	824.4	811.8	
55	853.9	841.0	828.3	815.9	
60	857.4	844.6	832.1	819.9	

Tabela P26: Gustina limonena dobijena CK-SAFT modelom

$p / \text{MPa}$	$\rho / \text{kgm}^{-3}$				
	$T / \text{K}$				
	<b>293.15</b>	<b>303.15</b>	<b>313.15</b>	<b>323.15</b>	<b>333.15</b>
0.1	836.4	829.1	821.8	814.4	807.0
1	837.2	829.9	822.6	815.2	807.9
5	840.4	833.3	826.1	818.9	811.7
10	844.4	837.4	830.3	823.3	816.2
15	848.2	841.3	834.4	827.5	820.6
20	851.9	845.1	838.4	831.6	824.8
25	855.5	848.8	842.2	835.5	828.9
30	859.0	852.5	845.9	839.3	832.8
35	862.4	856.0	849.5	843.1	836.6
40	865.7	859.4	853.0	846.7	840.3
45	869.0	862.7	856.4	850.2	843.9
50	872.2	866.0	859.8	853.6	847.4
55	875.3	869.1	863.0	856.9	850.8
60	878.3	872.2	866.2	860.2	854.2
	<b>353.15</b>	<b>373.15</b>	<b>393.15</b>	<b>413.15</b>	
0.1	792.2	777.4	762.5	747.7	
1	793.1	778.4	763.6	748.9	
5	797.2	782.8	768.4	754.0	
10	802.1	788.1	774.1	760.2	
15	806.8	793.1	779.5	765.9	
20	811.3	797.8	784.6	771.4	
25	815.6	802.5	789.5	776.6	
30	819.8	806.9	794.2	781.6	
35	823.8	811.2	798.7	786.4	
40	827.7	815.3	803.0	791.0	
45	831.5	819.3	807.2	795.4	
50	835.2	823.1	811.3	799.6	
55	838.8	826.9	815.2	803.7	
60	842.2	830.5	819.0	807.7	

Tabela P27: Gustina citrala dobijena CK-SAFT modelom

$p$ / MPa	$\rho$ / kgm <sup>-3</sup>				
	$T$ / K				
	<b>293.15</b>	<b>303.15</b>	<b>313.15</b>	<b>323.15</b>	<b>333.15</b>
0.1	889.3	880.7	872.3	863.8	855.5
1	889.8	881.3	872.8	864.4	856.1
5	892.2	883.8	875.4	867.1	858.9
10	895.2	886.8	878.6	870.4	862.3
15	898.0	889.9	881.7	873.6	865.6
20	900.9	892.7	884.7	876.7	868.8
25	903.6	895.6	887.6	879.7	872.0
30	906.3	898.4	890.5	882.7	875.0
35	908.9	901.1	893.3	885.6	878.0
40	911.5	903.8	896.1	888.4	880.9
45	914.1	906.4	898.7	891.2	883.8
50	916.6	908.9	901.4	893.9	886.5
55	919.0	911.4	904.0	896.6	889.3
60	921.4	913.9	906.5	899.2	891.9
	<b>353.15</b>	<b>373.15</b>	<b>393.15</b>	<b>413.15</b>	
0.1	838.9	822.7	806.6	790.8	
1	839.6	823.4	807.4	791.6	
5	842.6	826.6	810.9	795.4	
10	846.3	830.6	815.1	799.9	
15	849.8	834.4	819.2	804.3	
20	853.3	838.0	823.1	808.5	
25	856.6	841.1	826.9	812.6	
30	859.9	845.1	830.6	816.5	
35	863.1	848.4	834.2	820.3	
40	866.1	851.7	837.7	824.0	
45	869.1	854.9	841.0	827.5	
50	872.1	858.0	844.3	831.0	
55	875.0	861.1	847.3	834.4	
60	877.8	864.0	850.7	837.7	



Tabela P28: Gustina p-cimena dobijena PC-SAFT modelom

$p$ / MPa	$\rho$ / kg·m <sup>-3</sup>				
	293.15	303.15	313.15	323.15	333.15
0.1	856.2	848.1	840.1	832.1	824.2
1	856.9	848.8	840.8	832.9	824.9
5	859.7	851.7	843.9	836.0	828.2
10	863.1	855.3	847.9	839.9	832.2
15	866.5	858.8	851.1	843.6	836.1
20	869.8	862.1	854.6	847.2	839.8
25	872.9	865.4	858.0	850.7	843.4
30	876.0	868.6	861.3	854.0	846.9
35	879.0	871.7	864.5	857.3	850.3
40	882.0	874.7	867.6	860.6	853.6
45	884.9	877.7	870.6	863.7	856.8
50	887.7	880.6	873.6	866.7	860.0
55	890.5	883.4	876.5	869.7	863.0
60	893.2	886.2	879.4	872.6	866.0
	<b>353.15</b>	<b>373.15</b>	<b>393.15</b>	<b>413.15</b>	
0.1	808.2	792.2	775.9	759.3	
1	809.1	793.1	776.9	760.4	
5	812.7	797.1	781.3	765.3	
10	817.0	801.8	786.5	771.0	
15	821.2	806.3	791.4	776.4	
20	825.2	810.7	796.2	781.6	
25	829.0	814.8	800.7	786.5	
30	832.8	818.9	805.0	791.2	
35	836.4	822.7	809.2	795.7	
40	839.9	826.5	813.2	800.0	
45	843.4	830.1	817.1	804.2	
50	846.7	833.7	820.8	808.2	
55	849.9	837.1	824.5	812.0	
60	853.1	840.4	828.0	815.8	

Tabela P29: Gustina  $\alpha$ -pinena dobijena PC-SAFT modelom

$p$ / MPa	$\rho$ / kg·m <sup>-3</sup>				
	293.15	303.15	313.15	323.15	333.15
0.1	857.4	849.2	841.0	832.8	824.6
1	858.1	849.9	841.7	833.6	825.4
5	861.2	853.1	845.1	837.0	829.1
10	864.9	857.0	849.1	841.2	833.4
15	868.6	860.7	853.0	845.2	837.6
20	872.1	864.3	856.7	849.1	841.6
25	875.5	867.9	860.3	852.9	845.5
30	878.8	871.3	863.9	856.5	849.3
35	882.0	874.6	867.3	860.1	852.9
40	885.2	877.9	870.6	863.5	856.5
45	888.3	881.0	873.9	866.9	859.9
50	891.3	884.1	877.1	870.1	863.3
55	894.2	887.1	880.2	873.3	866.5
60	897.1	890.1	883.2	876.4	869.7
	<b>353.15</b>	<b>373.15</b>	<b>393.15</b>	<b>413.15</b>	
0.1	808.2	791.7	774.8	757.4	
1	809.1	792.7	775.9	758.4	
5	813.1	797.0	780.7	764.1	
10	817.8	802.2	786.5	770.4	
15	822.4	807.2	791.9	776.4	
20	826.7	811.9	797.0	782.1	
25	830.9	816.4	801.9	787.4	
30	834.9	820.8	806.6	792.5	
35	838.9	824.9	811.2	797.4	
40	842.6	829.0	815.5	802.0	
45	846.3	832.9	819.7	806.5	
50	849.8	836.7	823.7	810.8	
55	853.3	840.3	827.6	815.0	
60	856.7	843.9	831.3	819.0	

Tabela P30: Gustina limonena dobijena PC-SAFT modelom

$p$ / MPa	$\rho$ / kg·m <sup>-3</sup>				
	293.15	303.15	313.15	323.15	333.15
0.1	841.6	833.7	825.8	818.1	810.3
1	842.2	834.3	826.5	818.8	811.1
5	845.0	837.2	829.5	821.9	814.3
10	848.4	840.7	833.2	825.7	818.2
15	851.7	844.1	836.7	829.3	822.0
20	854.9	847.4	840.1	832.8	825.7
25	858.0	850.7	843.4	836.3	829.2
30	861.0	853.8	846.6	839.6	832.6
35	864.0	856.8	849.8	842.8	836.0
40	866.9	859.8	852.9	846.0	839.2
45	869.8	862.8	855.9	849.1	842.4
50	872.6	865.6	858.8	852.1	845.5
55	875.3	868.4	861.6	855.0	848.5
60	877.9	871.1	864.4	857.9	851.4
	<b>353.15</b>	<b>373.15</b>	<b>393.15</b>	<b>413.15</b>	
0.1	794.8	779.3	763.5	747.4	
1	795.6	780.2	764.5	748.5	
5	799.2	784.0	768.8	753.3	
10	803.4	788.7	773.8	758.8	
15	807.5	793.1	778.7	764.1	
20	811.4	797.3	783.3	769.2	
25	815.2	801.4	787.7	773.9	
30	818.9	805.4	791.9	778.5	
35	822.5	809.2	796.0	782.9	
40	825.9	812.8	799.9	787.1	
45	829.3	816.4	803.7	791.2	
50	832.5	819.9	807.4	795.1	
55	835.7	823.2	811.0	798.9	
60	838.8	826.5	814.4	802.5	

Tabela P31: Gustina citrala dobijena PC-SAFT modelom

$p$ / MPa	$\rho$ / kg·m <sup>-3</sup>				
	293.15	303.15	313.15	323.15	333.15
0.1	887.4	879.1	871.0	863.0	855.0
1	887.9	879.7	871.6	863.6	855.6
5	890.4	882.2	874.2	866.3	858.5
10	893.4	885.3	877.4	869.6	861.9
15	896.3	888.4	880.6	872.9	865.2
20	899.2	891.3	883.6	876.0	868.5
25	902.0	894.2	886.6	879.1	871.7
30	904.7	897.0	889.5	882.1	874.8
35	907.4	899.8	892.3	885.0	877.8
40	910.1	902.5	895.1	887.9	880.7
45	912.7	905.2	897.8	890.7	883.6
50	915.2	907.8	900.5	893.4	886.4
55	917.7	910.3	903.1	896.1	889.2
60	920.2	912.8	905.7	898.7	891.9
	<b>353.15</b>	<b>373.15</b>	<b>393.15</b>	<b>413.15</b>	
0.1	839.2	823.4	807.6	791.6	
1	839.9	824.2	808.5	792.5	
5	842.9	827.5	812.1	796.5	
10	846.6	831.5	816.5	801.3	
15	850.2	835.4	820.7	805.9	
20	853.7	839.2	824.7	810.3	
25	857.1	842.8	828.6	814.5	
30	860.4	846.3	832.4	818.6	
35	863.6	849.7	836.1	822.5	
40	866.7	853.1	839.6	826.3	
45	869.8	856.3	843.1	830.0	
50	872.7	859.4	846.4	833.5	
55	875.7	862.5	849.7	837.0	
60	878.5	865.5	852.8	840.4	

Tabela P32 Gustina, napon pare i specifični toplotni kapacitet modelovani PC-SAFT modelom upoređeni sa eksperimentom

$T / K$	$\rho / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$		$p_{\text{VP}} / \text{Pa}$		$c_p / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	
	Eksperiment	Model	Eksperiment	Model	Eksperiment	Model
223,15			0,193	0,193603		
233,15			0,659	0,66196		
243,15			2,007	2,017449		
253,15			5,530	5,558664		
263,15			13,960	14,0167		
273,15			32,580	32,66125	1694	1697,815
283,15			70,970	70,97476		
293,15	856,1	856,5553	145,400	144,9292		
298,15	852,1	852,5037				
303,15	848,6	848,5423	281,800	279,8653	1775	1776,248
308,15	844,5	844,5152				
313,15	840,6	840,5323	519,900	513,669		
318,15	837,4	836,6592				
323,15	832,6	832,5808	917,500	902,9464		
333,15					1864	1867,196
363,15					1958	1966,364
393,15					2058	2070,467
423,15					2162	2177,525
453,15					2269	2286,922
483,15					2379	2399,528
513,15					2492	2518,261
543,15					2610	2650,003
573,15					2740	2812,746

## Биографија

**Јована М. Илић Пајић**, мастер инжењер технологије рођена је 23.12.1987. године у Крагујевцу. Године 2006. уписала је студије на Технолошко-металуршком факултету Универзитета у Београду, студијски програм Биохемијско инжењерство и биотехнологија и дипломирала у септембру 2011. године. Завршни рад на тему „Методе припреме и карактеризације инкапсулираних антиоксиданаса у алгинатне микрочестице” одбранила је на катедри за Хемијско инжењерство. Мастер студије завршила је 2012. године на Технолошко-металуршком факултету Универзитета у Београду, студијски програм Биохемијско инжењерство и биотехнологија. Завршни мастер рад на тему „Оптимизација технологије добијања алгинатних микрочестица у циљу ефикаснијег контролисаног отпуштања” одбранила је у септембру 2012. на катедри за Хемијско инжењерство са оценом 10. Докторске студије уписала је школске 2012/2013. године на истом факултету смер Биохемијско инжењерство и биотехнологија. У оквиру докторских студија положила је 10/10 испита предвиђених студијским програмом са просечном оценом 9,55 и школске 2014/2015. године одбранила Завршни испит „Сепарациона и термодинамичка својства мембранских система за различите примене” са оценом 10, пред комисијом у саставу др Мирјана Кијевчанин, редовни професор, др Бранко Бугарски, редовни професор, и др Ивона Радовић, редовни професор.

Од 01.02.2014. је запослена у Центру за материјале и металургију Института за хемију, технологију и металургију-Института од националног значаја за Републику Србију као истраживач приправник. 22.12.2014. године је изабрана у звање истраживача сарадника. Тренутно је ангажована на пројекту Министарства просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије: ТР 37001 „Утицај рударског отпада из РТБ-а Бор на загађење водотокова са предлогом мера и поступака за смањење штетног дејства на животну средину” чији је руководилац др Миле Бугарин.

**Јована М. Илић Пајић** је аутор два научна рада објављена у врхунском међународном и националном часопису. Такође је коаутор одређеног броја научних радова објављених у међународним и националним часописима и презентованих на конференцијама, као и техничког и развојног решења.

## Изјава о ауторству

Име и презиме аутора Јована Илић Пајић

Број индекса 4031/2012

### Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Експериментално одређивање волуметријских карактеристика биогорива на високом

---

притиску и њихово моделовање коришћењем SAFT и PC-SAFT модела

---

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да дисертација у целини ни у деловима није била предложена за стицање друге дипломе према студијским програмима других високошколских установа;
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио/ла интелектуалну својину других лица.

**Потпис аутора**

У Београду, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

## Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Јована Илић Пајић

Број индекса 4031/2012

Студијски програм Биохемијско инжењерство и биотехнологија

Наслов рада Експериментално одређивање волуметријских карактеристика биогорива на високом притиску и њихово моделовање коришћењем SAFT и PC-SAFT модела

Ментор Др Мирјана Кијевчанин, редовни професор

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањена у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

**Потпис аутора**

У Београду, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_



## Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Експериментално одређивање волуметријских карактеристика биогорива на високом

---

притиску и њихово моделовање коришћењем SAFT и PC-SAFT модела

---

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду и доступну у отвореном приступу могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)
3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)
6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.  
Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

**Потпис аутора**

У Београду, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

1. **Ауторство.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. **Ауторство – некомерцијално.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. **Ауторство – некомерцијално – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. **Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. **Ауторство – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. **Ауторство – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.

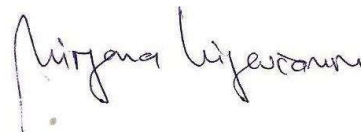
## Оцена извештаја о провери оригиналности докторске дисертације

На основу Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду и налаза у извештају из програма iThenticate којим је извршена провера оригиналности докторске дисертације "EKSPERIMENTALNO ODREĐIVANJE VOLUMETRIJSKIH KARAKTERISTIKA BIOGORIVA NA VISOKOM PRITISKU I NJIHOVO MODELOVANJE KORIŠĆENJEM SAFT I PC-SAFT MODELA", аутора Јоване Илић Пајић, констатујем да утврђено подударње текста износи <7%. Овај степен подударности последица је навођења референци, општих места и података (назива експерименталних метода, апаратура и њихових основних карактеристика, имена институције, ментора и чланова комисије, назива докторске тезе), као и претходно публикованих резултата докторандових истраживања, који су проистекли из његове дисертације, што је у складу са чланом 9. Правилника.

На основу свега изнетог, а у складу са чланом 8. став 2. Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду, изјављујем да извештај указује на оригиналност докторске дисертације, те се прописани поступак припреме за њену одбрану може наставити.

27.11.2020. године

Ментор



проф. др Мирјана Кијевчанин