

Modeliranje ravnoteže kapljevina-kapljevina u trokomponentnom sustavu voda - mravlja kiselina - organski ester

Prodanović, Predrag

Undergraduate thesis / Završni rad

2015

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:565118>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2023-12-10**



FKITMCMXIX

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Smjer: KEMIJSKO INŽENJERSTVO

Predrag Prodanović

**MODELIRANJE RAVNOTEŽE KAPLJEVINA–KAPLJEVINA
U TROKOMPONENTNOM SUSTAVU VODA – MRAVLJA
KISELINA – ORGANSKI ESTER**

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Marko Rogošić

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr. sc. Marko Rogošić

izv. prof. dr. sc. Jasna Prlić Kardum

doc. dr. sc. Krunoslav Žižek

Zagreb, rujan 2015.

Sažetak

Literaturni ravnotežni eksperimentalni sastavi koji opisuju ravnotežu kapljevina–kapljevina za trokomponentni sustav voda(1) – mravlja kiselina(2) – organski ester(3) opisani su u ovom radu modelom koeficijenata aktivnosti NRTL. Esteri obuhvaćeni ovim radom su etil-etanoat, butil-etanoat, pentil-etanoat i etil-butanoat. Određeno je koji su od ispitanih estera najpogodniji za proces ekstrakcije mravlje kiselina iz razrijeđene vodene otopine.

Ključne riječi: model NRTL, voda, mravlja kiselina, etil-etanoat, butil-etanoat, pentil-etanoat, etil-butanoat, ravnoteža kapljevina–kapljevina

Abstract

In this work, literature data describing the liquid–liquid equilibrium in the ternary system water(1) – formic acid(2) – organic ester(3) are described with NRTL activity coefficients model. Ethyl ethanoate, butyl ethanoate, pentyl ethanoate and ethyl butanoate esters are used. It is determined which of these esters are the most suitable for the process of extraction of formic acid from dilute aqueous solutions.

Keywords: NRTL model, water, formic acid, ethyl ethanoate, butyl ethanoate, pentyl ethanoate, ethyl butanoate, liquid–liquid equilibrium

Sadržaj

1. Uvod	4
2. Opći dio	5
2.1 Fizikalno-kemijske osnove ravnoteže kapljevine–kapljevine	5
2.1.1. Ovisnost ravnotežnih sastava o temperaturi	7
2.2. Trokomponentni sustavi	8
2.3. Uvjeti fazne ravnoteže kapljevine–kapljevine	10
2.3.1. Primjena koeficijenta aktivnosti u faznoj ravnoteži kapljevine–kapljevine	12
2.4. Modeli koeficijenta aktivnosti	13
2.4.1. Model koeficijenta aktivnosti NRTL	14
3. Računski dio	18
3.1. Odrđivanje parametara modela koeficijenta aktivnosti postupkom prema Sorensenu i Arltu	18
3.2. Izračunavanje veznih linija u trokomponentnim dvofaznim sustavima	19
4. Rezultati	22
5. Rasprava	27
6. Zaključak	28
7. Literatura	29
8. Popis oznaka	30
9. Prilozi	32
9.1. Ispis računanog programa iz programskog paketa Matlab	32
Životopis	34

1. Uvod

Organske kiseline masovno se koriste u mnogim važnim industrijskim granama poput farmaceutske, prehrambene, tekstilne i petrokemijske. Jedan od najpouzdanijih načina proizvodnje većih količina karboksilnih kiselina je pomoću procesa fermentacije. Takav način proizvodnje također je vrlo pogodan za okoliš. Problem takvog postupka je u niskoj koncentraciji karboksilnih kiselina u završnom produktu koji se pojavljuje u obliku vodene otopine čiji je volumni udio kiseline manji od 10 %¹. Stoga je učinkovita separacija karboksilnih kiselina iz razrijeđenih vodenih otopina od velike ekonomske važnosti. Separacija vodenih otopina karboksilnih kiselina pomoću destilacije vrlo je zahtjevan proces za čiju je izvedbu potrebna destilacijska kolona s mnogo koncentracijskih stupnjeva i visok refluksni omjer sa značajnim utroškom energije. Adekvatna zamjena procesu destilacije proces je ekstrakcije koji je energetski puno prihvatljiviji i uz to ima manje štetan utjecaj po okoliš.

Ekstrakcija kapljevina–kapljevina dobro je poznata metoda separacije karboksilnih kiselina iz vodenih otopina te su mnoga otapala bila iskušana s namjenom učinkovite njihove rekuperacije. Pouzdani i precizni podaci fazne ravnoteže kapljevina–kapljevina nužni su za odabir optimalnog otapala te za simulaciju i dizajn separacijskog procesa. Javlja se potreba izračunavanja ravnotežnih sastava kapljevitih faza u sustavu uz neidealnost realnih otopina. Pravo ponašanje neidealnih otopina može se izračunati uz pomoć koeficijenata aktivnosti koji opisuju odstupanje realnog sustava od idealnog. Koeficijenti aktivnosti određuju se pomoću prikladnih termodinamičkih modela koji opisuju međusobnu ovisnost temperature, tlaka i sastava u višekomponentnim sustavima što omogućuje izračunavanje tih svojstava iz eksperimentalnih podataka. Neki od poznatijih modela jesu: NRTL, UNIQUAC, UNIFAC i ASOG.

Mravlja kiselina jedna je od češće korištenih karboksilnih kiselina i nalazi mnogobrojne primjene u raznim granama industrije i poljoprivrede. Primjenjuje se kao konzervans i antibakterijsko sredstvo u stočnoj hrani te ima značajnu primjenu u pčelarstvu kao sredstvo protiv grinja. Masovno se primjenjuje u proizvodnji kože i završnoj obradi tekstila. Djeluje kao koagulant u procesu proizvodnje gume. Također ima primjenu i u kemijskoj industriji kao sastojak mnogih sredstava za čišćenje². U ovom radu bit će razmotreno korištenje raznih organskih estera kao selektivnih otapala pri ekstrakciji mravlje kiseline iz vodene otopine primjenom modeliranja ravnoteže kapljevina–kapljevina u trokomponentnom sustavu voda(1) – mravlja kiselina(2) – organski ester(3) prema eksperimentalnim ravnotežnim sastavima dviju faza.

2. Opći dio

2.1 Fizikalno-kemijske osnove ravnoteže kapljevina–kapljevina

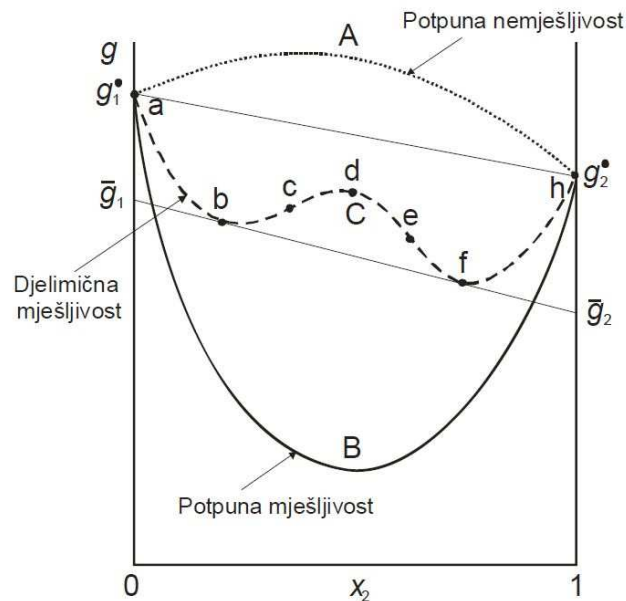
Termodinamička svojstva realnih otopina opisuju se trima skupinama veličina: parcijalnim molarnim veličinama, veličinama (realnog) miješanja, te eksces veličinama. Parcijalna molarna Gibbsova energija naziva se još i kemijskim potencijalom, a služi kao mjera odstupanja višekomponentnog sustava od ravnotežnog stanja uz ograničenje stalnoga tlaka i temperature te je ključna veličina u opisu fazne ravnoteže kapljevina–kapljevina. Definira se kao:

$$\mu_i = \bar{g}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}} \quad (2.1.)$$

Ukoliko se razmataju dvokomponentni sustavi, jednadžba (2.1.) može se pisati u obliku:

$$\mu_i = \bar{g}_i = g + (1 - x_i) \left(\frac{\partial g}{\partial x_i} \right) \quad (2.2.)$$

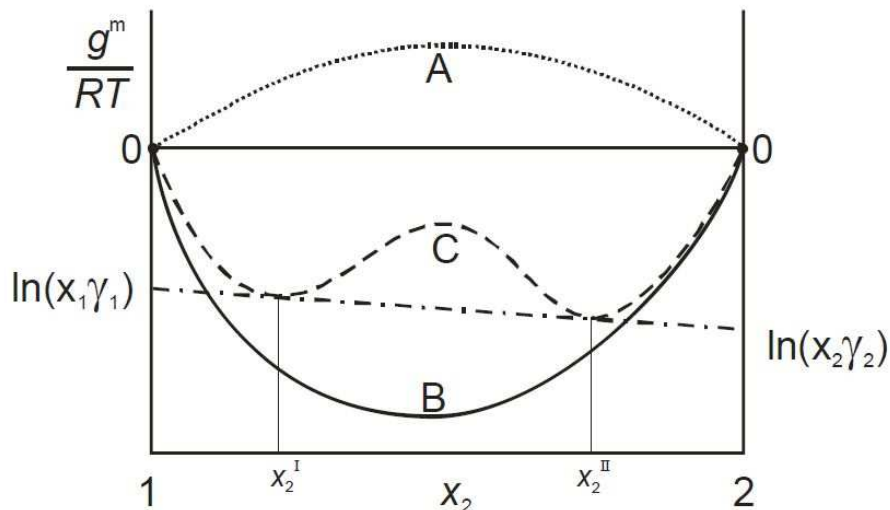
Komponente takvih sustava mogu biti međusobno potpuno ili djelomično mješljive, ili pak potpuno nemješljive. Slika 1. prikazuje osnove oblike ovisnosti molarne Gibbsove energije sustava, g , o sastavu koji je predodčen molarnim udjelima komponenata, x_i .



Slika 1. Osnovni oblici ovisnosti Gibbsove energije dvokomponentnog sustava o sastavu

Na dijagramu ovisnosti Gibbsove energije o sastavu odsječci na ordinatama čistih komponenti koje tvori tangenta na krivulju ovisnosti predstavljaju parcijalnu molarnu Gibbsovu energiju. Promatranjem te ovisnosti može se zaključivati o međusobnoj mješljivosti komponenata koje čine sustav. Oblik prikazan krivuljom A odgovara dvofaznom sustavu u kojem su komponente potpuno nemješljive, a oblik prikazan krivuljom B jednofaznom sustavu u kojem su komponente međusobno mješljive u svim omjerima. Oblik krivulje C odgovara sustavu sa djelomično mješljivim komponentama. Sustav je jednofazan u područjima između točaka a–b i f–h. Sastavi ravnotežnih faza prikazani točkama b i f dijele zajedničku tangentu koja predstavlja jednakost kemijskih potencijala komponenata u obje faze što predstavlja i osnovni uvjet fazne ravnoteže. Područje sastava između točaka b i f može se podijeliti na dva metastabilna i jedno nestabilno područje. Područja b–c i e–f su metastabilna, što znači da su potrebni vanjski poremećaji da bi u njima došlo do pomicanja ravnoteže u povoljnije stanje stabilne ravnoteže, odnosno razdvajanja faza. Područje c–e je nestabilno, i u njemu se sustav spontano razdvaja na dvije nemješljive faze, što je uzrokovano molekularnim gibanjima. Uz jednakost kemijskog potencijala u točkama b i f, razdvajanjem u faze označene tim točkama postiže se i najniža moguća ukupna Gibbsova energija sustava što pokazuje kako je minimum Gibbsove energije također jedan od osnovnih uvjeta za postizanje fazne ravnoteže.

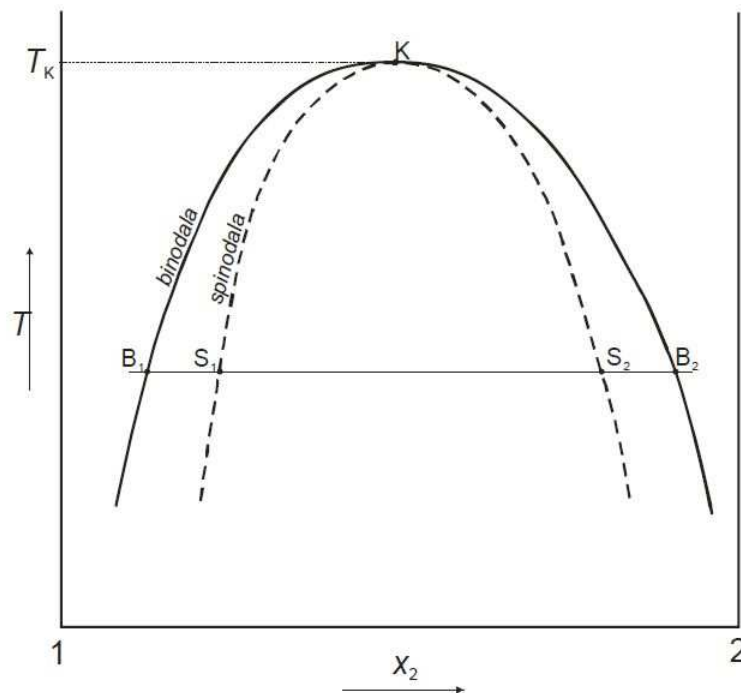
Prikazom ovisnosti Gibbsove energije miješanja o sastavu za dvokomponentne sustave (slika 2.) uočava se sličnost sa oblicima ovisnosti prikazanim na slici 1. Fizikalni smisao odsječaka koje zajednička tangenta pravi na ordinatama čistih komponenata je logaritam aktivnosti komponenata. To znači kako je jednakost aktivnosti komponenata u objema fazama uvjet fazne ravnoteže ekvivalentan jednakosti kemijskih potencijala.



Slika 2. Osnovni oblici ovisnosti Gibbsove energije miješanja o sastavu dvokomponentnog sustava

2.1.1. Ovisnost ravnotežnih sastava o temperaturi

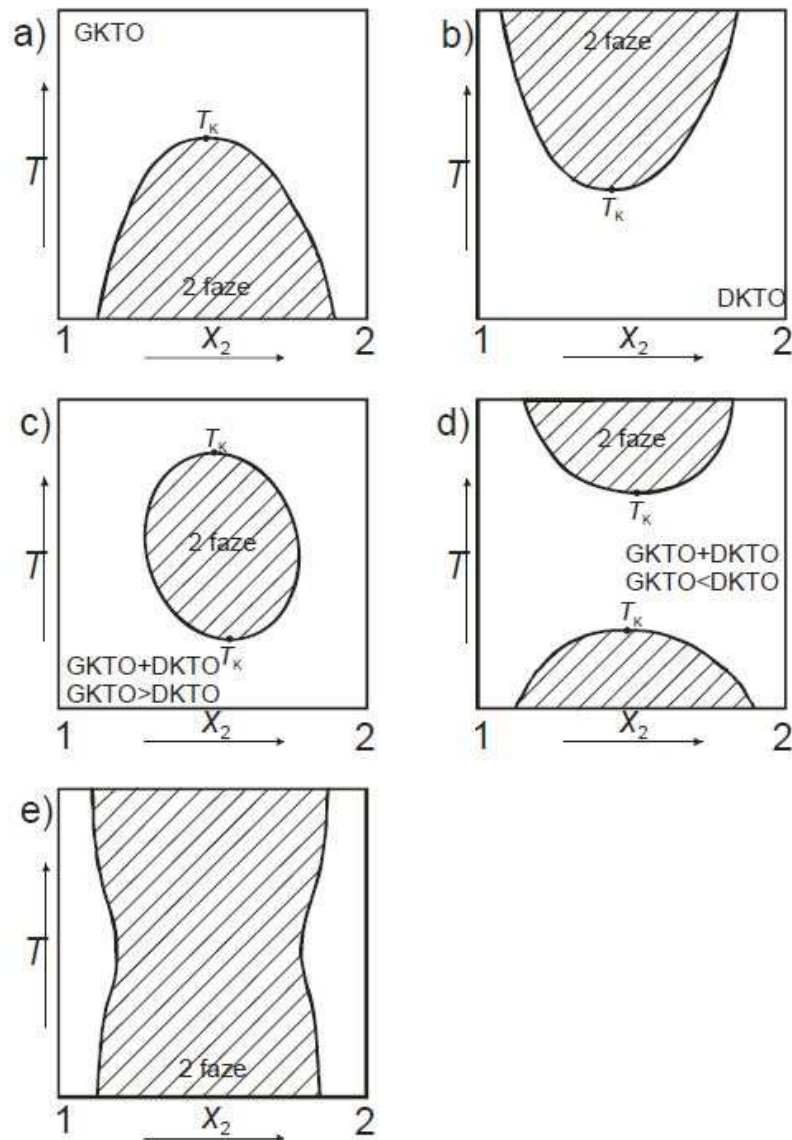
Za razliku od tlaka, koji ima vrlo slab utjecaj na svojstva kapljevin zbog njihove nestlačivosti, temperatura znatno utječe na ravnotežni sastav kapljevitih faza. Najčešće povećanjem temperature povećava se i međusobna mješljivost kapljevin. Takav primjer ovisnosti ravnotežnih sastava o temperaturi prikazan je na Slici 3.



Slika 3. Ovisnost ravnotežnih sastava kapljevitih faza o temperaturi za dvokomponentni sustav

Povezivanjem ravnotežnih sastava pri različitim temperaturama dobiva se binodalna krivulja koja razdvaja područja stabilne od metastabilne i nestabilne otopine. Točke S_1 i S_2 označavaju sastave koji odgovaraju točkama infleksije na krivulji ovisnosti Gibbsove energije o sastavu (slika 1.). Povezivanjem tih sastava na različitim temperaturama dobiva se spinodalna krivulja koja razdvaja područja metastabilne od prave nestabilne otopine. Mjesto spajanja binodalne i spinodalne krivulje je kritična točka označena slovom K pri kritičnoj temperaturi otopine.

Iako je ovisnost sastava o temperaturi prikazana slikom 3. zastupljena u najvećem broju sustava, u praksi se susreću i drugi oblici te ovisnosti. Oni su ovdje prikazani na slici 4.

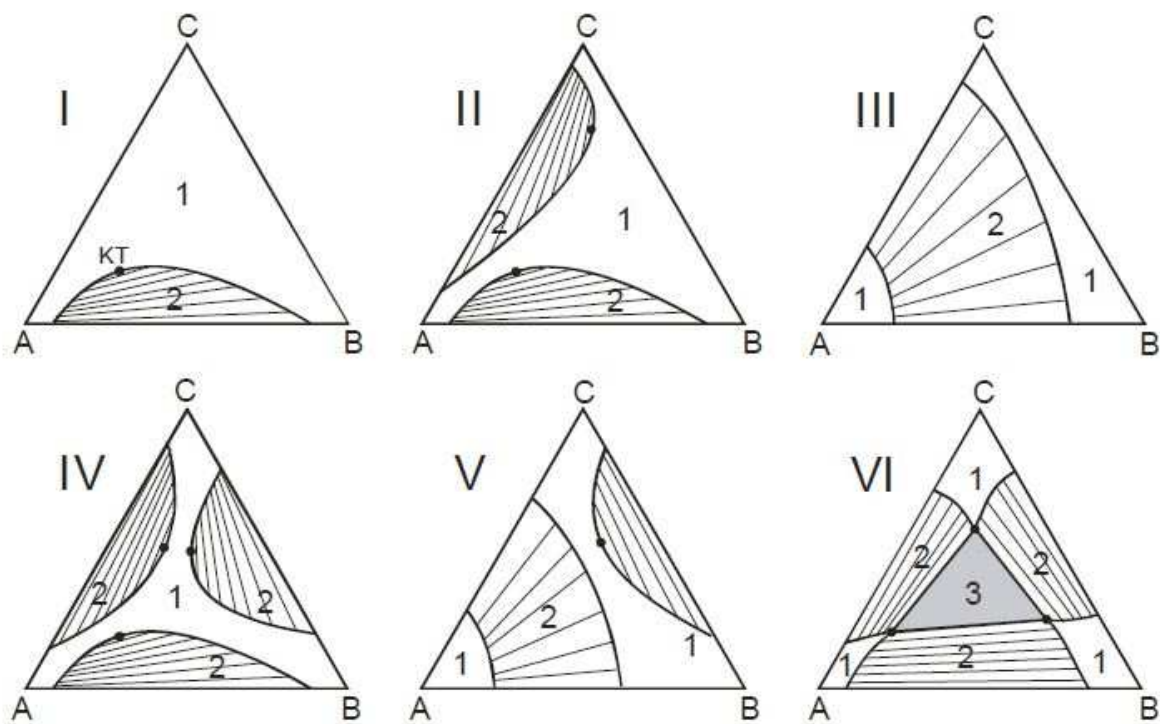


Slika 4. Različiti oblici ovisnosti ravnotežnih sastava kapljevitih faza o temperaturi:
 a) mješljivost kapljevitina raste s povišenjem temperature
 b) mješljivost kapljevitina opada s povišenjem temperature
 c) mješljivost kapljevitina najbolja pri nižim i višim temperaturama
 d) mješljivost kapljevitina najbolja na srednjim temperaturama
 e) sustav s dijagramom u obliku tzv. pješčanog sata (engl. *hourglass*) u kojem nema potpune mješljivosti niti kritične točke

2.2. Trokomponentni sustavi

Ukoliko se želi odvojiti jednu komponentu iz sustava dvije međusobno mješljive kapljevine, može se dodati treća kapljevitna komponentu u kojoj je jedna komponenta smjese topljiva, a druga samo djelomično topljiva ili u potpunosti netopljiva. Pri tome se tvori

trokomponentni sustav koji se sastoji od najmanje dvije faze koje je moguće relativno lako razdvojiti. Taj se postupak zove ekstrakcija i često se susreće u inženjerskoj praksi. Stoga je za proces ekstrakcije od ključne važnosti proračun fazne ravnoteže kapljevinakapljevinazatrokompnentne sustave. Za prikaz ravnoteže u takvim sustavima uobičajeno se koriste trokutni dijagrami. Vrhovi dijagrama predstavljaju čiste komponente, a u unutrašnjosti su prikazani sastavi trokomponentnih smjesa i tražena svojstva koja odgovaraju tim sastavima. Unatoč tome, trokutni dijagrami najčešće služe za prikaz područja potpune (jednofazno područje) odnosno djelomične mješljivosti (dvofazno područje) trokomponentnog sustava. Granice tih područja su binodalne krivulje koje odgovaraju izotermnim uvjetima jer mješljivost u trokomponentnim sustavima znatno ovisi o temperaturi, a manje o tlaku. Ovisno o sustavu mogu se dobiti različiti oblici dijagrama što je shematski prikazano na slici 5.



Slika 5. Shematski prikaz područja potpune odnosno djelomične mješljivosti u trokomponentnim sustavima

Ako ukupni sastav kapljevine leži u dvofaznom području, razdvaja se po veznoj liniji na dvije faze koje se nalaze na binodalnoj krivulji. U kritičnoj točki, KT, ravnotežni sastavi postaju jednaki (slika 5.–I). Ukoliko se područja djelomične mješljivosti preklapaju moguć je sustav bez kritične točke (slika 5.–III). Trofazno područje stvara se u sustavima gdje su sva tri para kapljevinadjelomičnomješljiva te se pri tome sva područja djelomične mješljivosti preklapaju. U takvom se sustavu točke, čiji ukupni sastavi leže unutar trofaznog područja, razdvajaju na faze čiji su sastavi označeni crnim kružićima (slika 5.–VI).

2.3. Uvjeti fazne ravnoteže kapljevina–kapljevina

Pri uspostavljanju fazne ravnoteže kapljevina–kapljevina moraju biti zadovoljeni osnovni zakoni termodinamike. Nulti zakon zahtijeva termičku ravnotežu, odnosno da temperature svih kapljevinih faza, I i II, budu jednake u stanju ravnoteže.

$$T^I = T^{II} \quad (2.3.)$$

Prvi zakon termodinamike odnosi se u užem smislu na bilancu energije, neovisno o pretvorbama energije iz jednog oblika u drugi, a u širem smislu i na bilancu tvari. Ukupna bilanca tvari mora zadovoljiti jednadžbu:

$$\sum_{i=1}^{nk} n_i^F = \sum_{i=1}^{nk} n_i^I + \sum_{i=1}^{nk} n_i^{II}. \quad (2.4.)$$

Ona govori da se sva tvar koja se nalazi u izoliranom ili zatvorenom sustavu raspodjeljuje između dviju kapljevinih faza u ravnoteži. Ukoliko se u sustavu ne odvijaju kemijske ili elektrokemijske reakcije, za svaku prisutnu komponentu vrijedi:

$$n^F z_i^F = n^I x_i^I + n^{II} x_i^{II}. \quad (2.5.)$$

Tada su bilančni uvjeti za svaku pojedinu fazu:

$$\sum_{i=1}^{nk} x_i^I = 1, \quad (2.6.)$$

$$\sum_{i=1}^{nk} x_i^{II} = 1. \quad (2.7.)$$

Bilanca energije ovisi o uvjetima u kojima se ravnoteža uspostavlja. Za izolirani sustav ona glasi:

$$H^F = H^I + H^{II} , \quad (2.8.)$$

a za zatvoreni sustav u kojem se izmjenjuje energija s okolinom:

$$H^F = H^I + H^{II} + Q . \quad (2.9.)$$

Ovdje H^F predstavlja entalpiju ulazne smjese, H^I i H^{II} entalpiju pojedine kapljevite faze, a Q energiju izmijenjenu sa okolinom.

Drugi zakon termodinamike nalaže maksimum entropije kao ravnotežni uvjet izoliranog sustava:

$$S = \max , \quad dS = 0 . \quad (2.10.)$$

Jednakovrijedan skup kriterija u višekomponentnom sustavu koji se razdjeljuje na dvije kapljevite faze jest:

$$\begin{aligned} T^I &= T^{II} , \\ p^I &= p^{II} , \\ \mu^I &= \mu^{II} . \end{aligned} \quad (2.11.)$$

U zatvorenim sustavima pri ograničenjima stalne temperature i tlaka, ravnotežni uvjet je minimum Gibbsove energije:

$$G = \min , \quad dG = 0 . \quad (2.12.)$$

2.3.1. Primjena koeficijenata aktivnosti u faznoj ravnoteži kapljevine–kapljevine

Primjena jednadžbi stanja za opisivanje termodinamičkih svojstava kapljevine i njihovih otopina u načelu nije prikladna zbog velikih odstupanja kod jako neidealnih sustava. Upravo se iz tog razloga ravnoteže kapljevine–kapljevine opisuju modelima koeficijenta aktivnosti o kojima će nešto više riječi biti u nastavku ovog rada. Za primjenu tih modela potrebno je izraziti uvjet tražene fazne ravnoteže preko koeficijenata aktivnosti, γ .

Za uspostavljanje fazne ravnoteže nužan je uvjet jednakost kemijskih potencijala u dvije faze:

$$\mu_i^I = \mu_i^{II} . \quad (2.13.)$$

Ukoliko se kemijski potencijal prikaže uz pomoć standardnog kemijskog potencijala i aktivnosti dobije se:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i \quad (2.14.)$$

te se izraz (2.13.) raspisuje se u:

$$\mu_i^{I^\circ} + RT \ln a_i^I = \mu_i^{II^\circ} + RT \ln a_i^{II} . \quad (2.15.)$$

Standardno stanje isto je za obje faze jer kapljevine koje tvore otopinu mogu postojati i kao čiste pri promatranim uvjetima tlaka i temperature. Iz:

$$\mu_i^{I^\circ} = \mu_i^{II^\circ} \quad (2.16.)$$

slijedi:

$$\ln a_i^I = \ln a_i^{II} , \quad (2.17.)$$

odnosno:

$$a_i^I = a_i^{II} . \quad (2.18.)$$

Iz toga proizlazi kako se uvjet ravnoteže može iskazati i kao jednakost aktivnosti komponenata u obje faze. Aktivnost je jednaka umnošku koeficijenta aktivnosti komponente i njenog molarnog udjela te se izraz (2.18) može pisati kao:

$$x_i^I \gamma_i^I = x_i^{II} \gamma_i^{II} . \quad (2.19.)$$

Ovaj prikladan oblik jednadžbe fazne ravnoteže kapljevinakapjevina može se prikazati preko koeficijenta raspodjele K_γ :

$$K_\gamma = \frac{x_i^I}{x_i^{II}} = \frac{\gamma_i^{II}}{\gamma_i^I} . \quad (2.20.)$$

2.4. Modeli koeficijenata aktivnosti

Model koeficijenta aktivnosti skup je funkcija koje opisuju ovisnost termodinamičkih svojstava otopina o temperaturi, tlaku i sastavu. Te funkcije zamjenjuju eksperimentalne podatke koji dolaze u obliku tablica ili dijagrama, a pogodne su za ugradnju u numeričke kemijsko-inženjerske proračune. Modeli koeficijenata aktivnosti imaju sličnu ulogu kao jednadžbe stanja realnih plinova, ali puno bolje opisuju neidealnost kapljevitih faza zbog nestlačivosti kapljevinakapjevina. Parametri modela za brojne sustave dostupni su u literaturi, a određuju se iz eksperimentalnih podataka o faznoj ravnoteži kapljevinakapjevina.

Modeli povezuju koeficijente aktivnosti s eksces Gibbsovom energijom:

$$g^{\text{ex}} = RT \sum x_i \ln \gamma_i , \quad (2.21.)$$

koja predstavlja razliku Gibbsove energije idealne i realne otopine:

$$g^{\text{ex}} = g - g^{\text{id}} . \quad (2.22.)$$

Iznos koeficijenata aktivnosti ovisit će o odabranoj definiciji idealnog vladanja, a prema najčešćoj definiciji idealna Gibbsova energija otopine jest:

$$g^{\text{id}} = \sum x_i g_i^{\circ} + RT \sum x_i \ln x_i . \quad (2.23.)$$

Uvrštavanjem izraza (2.21.) i (2.23.) u izraz (2.22.) dobije se izraz za Gibbsovu energiju realne otopine:

$$g = \sum x_i g_i^{\circ} + RT \sum x_i \ln x_i + RT \sum x_i \ln \gamma_i . \quad (2.24.)$$

Iz izraza (2.24.) uočava se kako je za definiranje Gibbsove energije otopine uz koeficijente aktivnosti potrebno poznavati i iznose Gibbsovih energija čistih komponenata, g_i° . One se određuju eksperimentalno ili prikladnim korelacijama.

U nastavku rada slijedi detaljnije objašnjenje modela koeficijenata aktivnosti NRTL koji je primijenjen za proračune u ovom radu.

2.4.1. Model koeficijenata aktivnosti NRTL

Model NRTL razvili su američki termodinamičar John M. Prausnitz i njegov doktorand Henry Renon³. Kao osnovni fizički model kapljevine uzimaju Wilsonov stanični, *two-liquid* model. U modelu se razlikuju dvije vrste stanica, ovisno o čestici koja se nalazi u njenom središtu. Oko središnje čestice raspodjeljuju se čestice iste odnosno druge vrste. Lokalna koncentracija čestica ovisit će najprije o ukupnom sastavu otopine, a potom i o međudjelovanju istovrsnih i raznovrsnih čestica. U modelu NRTL intenzitet međudjelovanja čestica opisan je Gibbsovom energijom, čiji je simbol g_{ij} , dok se kod Wilsonova modela taj intenzitet opisuje potencijalnom energijom.

Ukupna Gibbsova energija međudjelovanja središnjih čestica u dvjema vrstama stanica jednaka je sumi homogenih i heterogenih međudjelovanja, uzimajući u obzir lokalne molarne udjele komponenata:

$$g^{(1)} = x_{11}g_{11} + x_{21}g_{21}, \quad (2.25.)$$

$$g^{(2)} = x_{12}g_{12} + x_{22}g_{22}. \quad (2.26.)$$

Razlika Gibbsove energije realnog i idealnog miješanja predstavlja eksces Gibbsovu energiju:

$$g^{\text{ex}} = x_1g^{(1)} + x_2g^{(2)} - x_1g_{11}^{\bullet} - x_2g_{22}^{\bullet}. \quad (2.27.)$$

Uvrštavanjem izraza (2.25.) i (2.26.) u izraz (2.27.) uz provođenje prikladnih zamjena:

$$x_{11} = 1 - x_{21}, \quad (2.28.)$$

$$x_{22} = 1 - x_{12}, \quad (2.29.)$$

$$g_{11} = g_{11}^{\bullet}, \quad (2.30.)$$

$$g_{22} = g_{22}^{\bullet}, \quad (2.31.)$$

dolazi se do:

$$g^{\text{ex}} = x_1x_{21}(g_{21} - g_{11}) + x_2x_{12}(g_{12} - g_{22}). \quad (2.32.)$$

Za lokalne molarne udjeli vrijede izrazi:

$$x_{21} = \frac{x_2 \exp[-\alpha_{12}(g_{21} - g_{11})/RT]}{x_1 + x_2 \exp[-\alpha_{12}(g_{21} - g_{11})/RT]}, \quad (2.33.)$$

$$x_{12} = \frac{x_1 \exp[-\alpha_{12}(g_{12} - g_{22})/RT]}{x_2 + x_1 \exp[-\alpha_{12}(g_{12} - g_{22})/RT]}, \quad (2.34.)$$

gdje je α_{12} parametar neslučajnosti kapljevite smjese. Nakon uvrštavanja u izraz za eksces Gibbsovu energiju (2.32.) dobiva se:

$$g^{\text{ex}} = x_1 x_2 \left[\frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right], \quad (2.35.)$$

gdje je:

$$\tau_{12} = (g_{12} - g_{22})/RT, \quad (2.36.)$$

$$\tau_{21} = (g_{21} - g_{11})/RT, \quad (2.37.)$$

$$G_{12} = \exp(-\alpha_{12} \tau_{12}), \quad (2.38.)$$

$$G_{21} = \exp(-\alpha_{12} \tau_{21}). \quad (2.39.)$$

Ovdje τ_{12} i τ_{21} predstavljaju interakcijske parametre koji se sastoje od entalpijske i entropijske komponente iz tog razloga što se interakcije opisuju Gibbsovim energijama. Model NRTL po paru komponenata ima tri neovisna parametra. Treći je parametar već prije spomenuti α_{12} , parametar neslučajnosti koji dopušta odstupanja od slučajne raspodjele uslijed nespecificiranih razloga poput razlika u veličini, obliku čestica, ali i nastajanje molekulskih asocijata uslijed jakih orijentiranih međudjelovanja poput vodikovih veza. Od parametra α_{12} dolazi i naziv modela, koji je skraćena od engl. *Non-Random Two-Liquid*. Svi parametri modela NRTL su korelativni te se određuju iz eksperimenata, a za promatrani sustav vrijede u ograničenom području tlakova i temperatura.

Diferenciranjem jednadžbe za eksces Gibbsovu energiju (2.35.) dobivaju se izrazi za koeficijente aktivnosti:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right], \quad (2.40.)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right]. \quad (2.41.)$$

Izraz za koeficijent aktivnosti komponente u višekomponentnom sustavu glasi:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^{nk} x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_{l=1}^{nk} x_l G_{li}} + \sum_{j=1}^{nk} \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{l=1}^{nk} x_l G_{lj}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{m=1}^{nk} x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_{l=1}^{nk} x_l G_{lj}} \right), \quad (2.42.)$$

a eksces Gibbsova energija je:

$$\frac{g^{\text{ex}}}{RT} = \sum_{i=1}^{nk} x_i \left(\frac{\sum_{j=1}^{nk} \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{k=1}^{nk} G_{ki} x_k} \right). \quad (2.43.)$$

a mogu se pronaći u odgovarajućim tablicama, npr. u tzv. Dortmund-tablici s temperaturno ovisnim parametrima.

3. Računski dio

3.1. Oderđivanje parametara modela koeficijenata aktivnosti postupkom prema Sorensenu i Arltu

Za izačunavanje parametara modela NRTL i UNIQUAC u sustavu kapljevine–kapljevine najčešće je korišten dvostupanjski postupak kojeg su 1979. priredili Sorensen i Arlt. Osnovni izraz prvog stupnja proračuna proizlazi iz modificiranog izraza jednadžbe (2.19.) koji glasi:

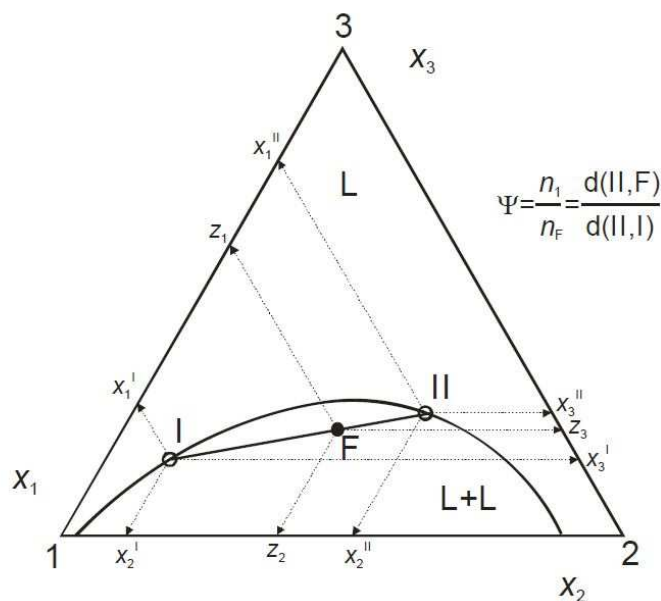
$$\frac{x_i^I \gamma_i^I - x_i^{II} \gamma_i^{II}}{x_i^I \gamma_i^I + x_i^{II} \gamma_i^{II}} = 0. \quad (3.1.)$$

Zbog nesavršenosti modela i mogućih mjernih pogrešaka pri određivanju ravnotežnih sastava, izraz sa lijeve strane jednadžbe odstupat će od nule. Prvi stupanj izračunavanje je parametara modela minimiziranjem sume kvadrata izraza (3.1.) po svim komponentama i svim eksperimentalnim veznim linijama pomoću funkcije cilja:

$$OF_1 = \sum_{j=1}^{n_d} \sum_{i=1}^{n_c} \left(\frac{x_i^I \gamma_i^I - x_i^{II} \gamma_i^{II}}{x_i^I \gamma_i^I + x_i^{II} \gamma_i^{II}} \right)_j^2, \quad (3.2.)$$

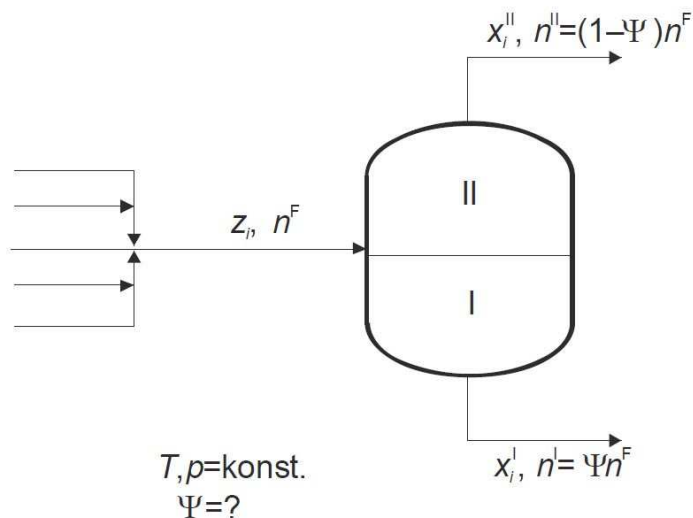
pri čemu se otklanja mogućnost poništavanja negativnih i pozitivnih odstupanja. Za trokomponentne sustave funkcija cilja je funkcija 9 varijabli (α_{12} , α_{13} , α_{23} , τ_{12} , τ_{13} , τ_{21} , τ_{23} , τ_{31} , τ_{32}). Vrijednosti parametara α_{12} , α_{13} i α_{23} predhodno su odabrane na temelju iskustvaenih pretpostavki. Za svaku od tih vrijednosti računaju se vrijednosti parametara τ_{12} , τ_{13} , τ_{21} , τ_{23} , τ_{31} i τ_{32} te funkcija cilja poprma sljedeći oblik:

$$OF_2 = \sum_{j=1}^{n_d} \sum_{i=1}^{n_c} \left(\frac{x_i^I \gamma_i^I - x_i^{II} \gamma_i^{II}}{x_i^I \gamma_i^I + x_i^{II} \gamma_i^{II}} \right)_j^2 + Q(\tau_{12}^2 + \tau_{21}^2 + \tau_{13}^2 + \tau_{31}^2 + \tau_{23}^2 + \tau_{32}^2). \quad (3.3.)$$



Slika 6. Shematski prikaz problema proračuna veznih linija u trokomponentnom dvofaznom sustavu

Kapljevita faza ili smjesa kapljevite faze, ukupnog sastava definiranog točkom F, razdvaja se po veznoj liniji na dvije kapljevite faze, I i II, koje su u međusobnoj ravnoteži. Ψ je molarni udio faze I u sustavu, a može se izračunati iz omjera duljina dužina prema pravilu poluge.



Slika 7. Shematski prikaz separacijskog procesa

Ulazna kapljevita struja, ukupne količine tvari n^F i sastava z_i , uvodi se u separator gdje se razdvaja na kapljevitom fazu I, količine tvari n^I sa sastavom x_i^I , te na kapljevitom fazu II, količine tvari n^II sa sastavom x_i^II .

Algoritam za rješavanje proračuna glasi: $z_i, T, p \rightarrow x_i^I, x_i^II, \Psi$

Potrebno je izračunati sastav ravnotežnih kapljevitih faza x^I i x^{II} te udio kapljevite faze I u sustavu, Ψ .

Postupak obuhvaća sljedeće korake:

1. Unos ulaznih podataka: p, T, z_i , parametri modela.
2. Predpostavljanje početnog vektora sastava kapljevite faze I, $[x^I]$, i početne vrijednosti njenog udjela, Ψ .
3. Računanje vektora sastava kapljevite faze II, $[x^{II}]$, prema izrazu:

$$[x_i^{II}]' = \frac{z_i - \Psi^{(n)} [x_i^I]'}{1 - \Psi^{(n)}}, \quad (3.5.)$$

gdje pri tome moraju biti zadaovljene bilance tvari za svaku pojedinu fazu.

4. Računanje vektora koeficijenata raspodjele prema zadanom modelu: jednačba (2.42.) za model NRTL, gdje je $G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij})$.
5. Računanje vektora koeficijenta raspodjele, $[K_\gamma]$, prema jednačbi:

$$K_\gamma = \frac{x_i^I}{x_i^{II}} = \frac{\gamma_i^{II}(p, T, x_i^{II})}{\gamma_i^I(p, T, x_i^I)}. \quad (3.6.)$$

6. Definiranje materijalne bilance faze II kao funkcije cilja:

$$f(\Psi) = -1 + \sum_{i=1}^{nk} x_i^{II} = -1 + \sum_{i=1}^{nk} \frac{z_i}{1 + (K_\gamma - 1)\Psi} = 0, \quad (3.7.)$$

gdje se traži Ψ koji, za prethodno izračunati vektor K_γ , zadovoljava bilancu tvari po fazama, pri čemu se pretpostavlja konstantna vrijednost K_γ , tj. njegova neovisnost o sastavu.

7. Računanje novog vektora sastava faze I prema izrazu:

$$x_i^I = [K_\gamma]' [x_i^{II}]', \quad (3.8.)$$

i kapljevite faze II prema jednačbi (3.5.)

8. Računanje novih vektora koeficijenata aktivnosti prema zadanom modelu.
9. Konvergiranje postupka do konačnog rješenja koje se utvrđuje postignutom željenom razlikom, odnosno točnošću, između dva uzastopna izračunata vektora sastava faze II:

$$\Delta x^{II} = \sum_{i=1}^{nk} \{x_i^{II} - [x_i^{II}]'\}^2. \quad (3.9.)$$

4. Rezultati

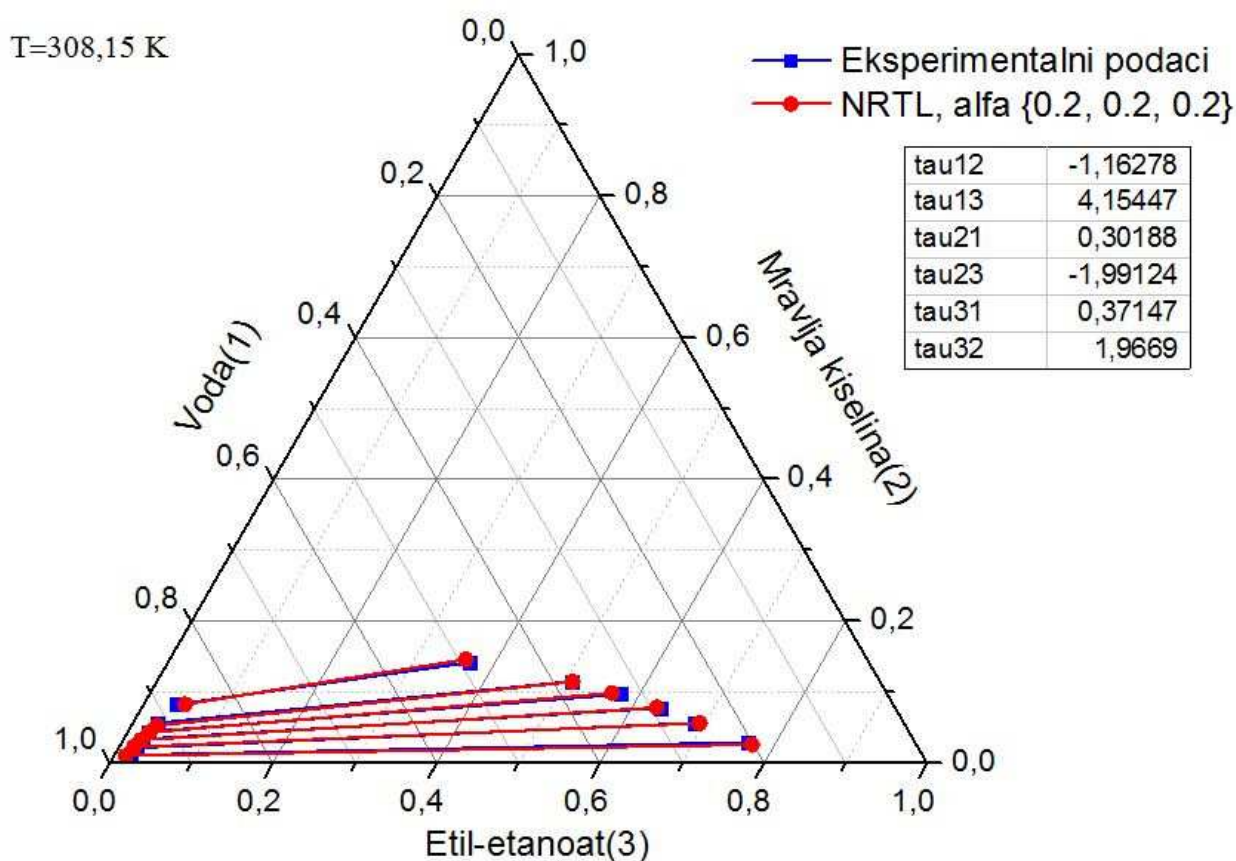
Eksperimentalni podaci za sustave voda(1) – mravlja kiselina(2) – etil-etanoat(3), voda(1) – mravlja kiselina(2) – butil-etanoat(3), voda(1) – mravlja kiselina(2) – pentil-etanoat(3) i voda(1) – mravlja kiselina(2) – etil-butanoat(3) prikazani su, redom, u tablicama 1., 2., 3. i 4. Podaci obuhvaćaju ravnotežne sastave za dane sustave u molnim udjelima, temperature pri kojima su ti sastavi određeni i parametre modela NRTL korištene u ovom radu⁵.

Za proračun ravnotežnih sastava prema modelu NRTL korišten je program napisan u programskom paketu Matlab (program dan u prilogu 9.1.) , a dobiveni podaci gafički su prikazani primjenom programa OiginPro 8.5.

Na slikama 8.-11. za svaki je sustav prikazana usporedba modela NRTL sa eksperimentalnim podacima.

Tablica 1. Eksperimentalni podaci o ravnotežnim sastavima (molni udjeli) zajedno sa parametrima modela NRTL za sustav voda(1) – mravlja kiselina(2) – etil-etanoat(3) pri T=308,15 K

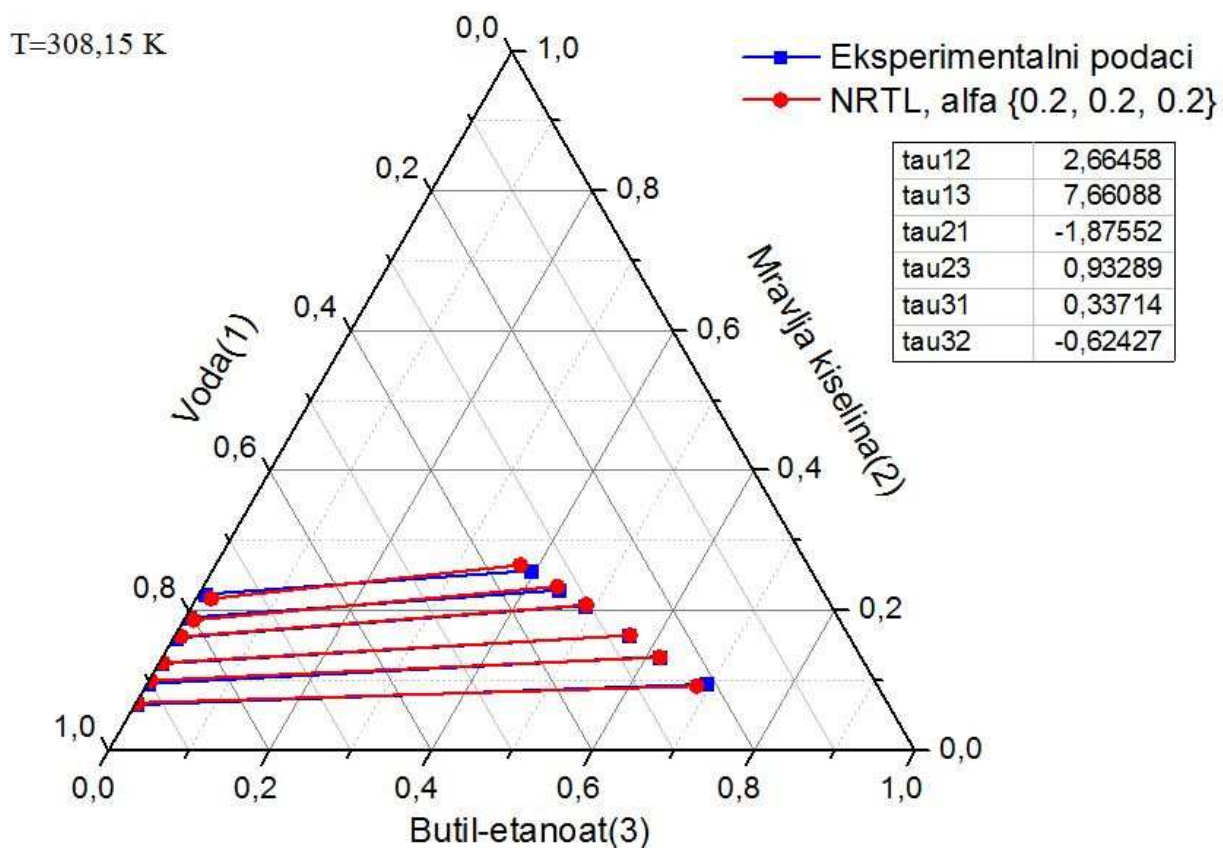
Organska faza			Vodena faza			
x_1	x_2	x_3	x_1	x_2	x_3	
0,20533	0,02836	0,76630	0,96863	0,01073	0,02063	
0,25599	0,05599	0,68803	0,95697	0,02102	0,02219	
0,28739	0,07733	0,63528	0,94242	0,03320	0,02438	
0,32853	0,09677	0,57740	0,93018	0,04350	0,02631	
0,37820	0,11471	0,50708	0,91442	0,05557	0,03001	
0,48904	0,14147	0,36949	0,87719	0,08205	0,04076	
0,28739	0,07733	0,63528	0,96863	0,01073	0,02063	
τ_{12}	τ_{13}	τ_{21}	α	τ_{23}	τ_{31}	τ_{32}
-1,16278	4,15447	0,30188	0,2	-1,99124	0,37147	1,96690



Slika 7. Usporedba eksperimentalnih veznih linija i veznih linija dobivenih modelom NRTL za sustav voda(1) – mravlja kiselina(2) – etil-etanoat(3) pri T=308,15 K

Tablica 2. Eksperimentalni podaci o ravnotežnim sastavima (molni udjeli) zajedno sa parametrima modela NRTL za sustav voda(1) – mravlja kiselina(2) – butil-etanoat(3) pri T=308,15 K

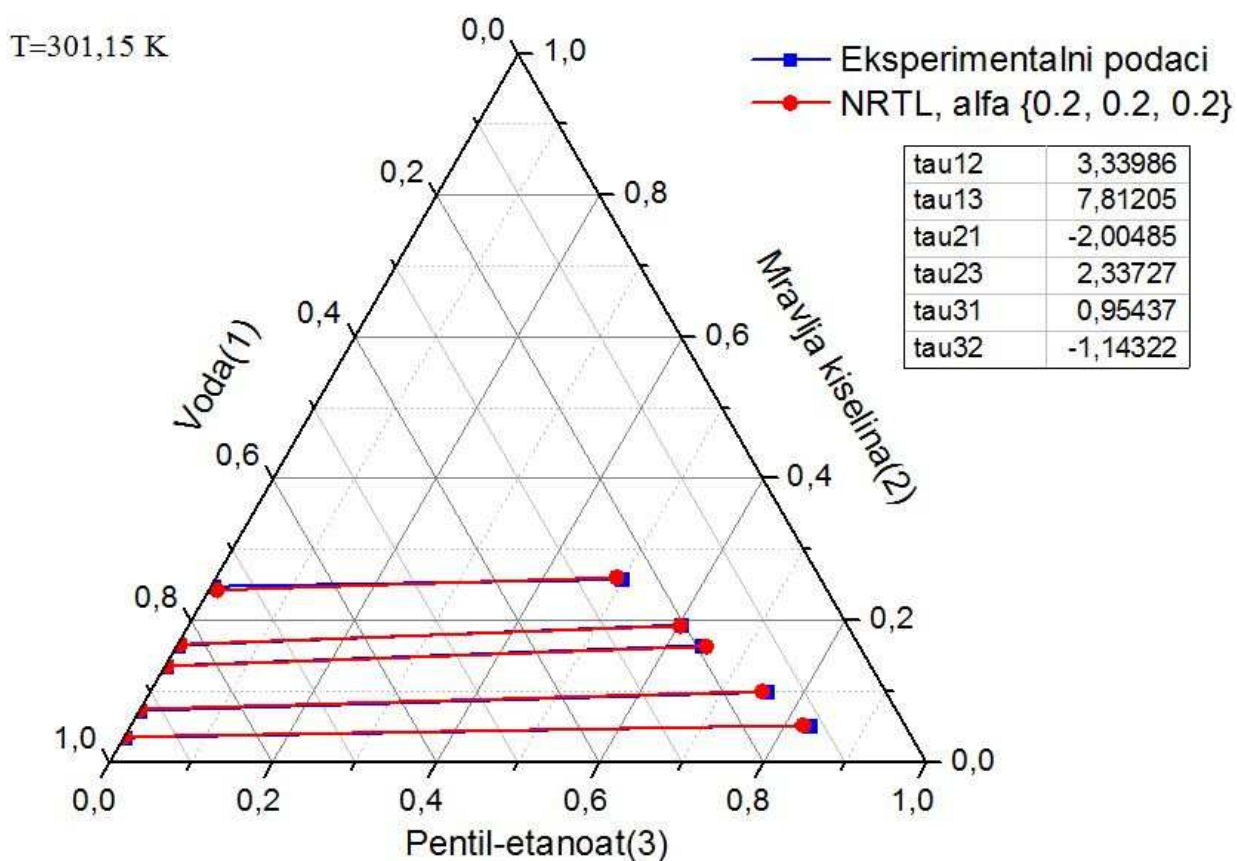
Organska faza			Vodena faza			
x_1	x_2	x_3	x_1	x_2	x_3	
0,21183	0,09447	0,69370	0,93283	0,06527	0,00190	
0,25082	0,13386	0,61532	0,90222	0,09543	0,00234	
0,27245	0,16418	0,56338	0,87333	0,12386	0,00281	
0,30607	0,20691	0,48701	0,83533	0,16073	0,00394	
0,32803	0,22873	0,44324	0,80458	0,18987	0,00555	
0,34801	0,25712	0,39488	0,76891	0,22311	0,00798	
0,21183	0,09447	0,69370	0,93283	0,06527	0,00190	
τ_{12}	τ_{13}	τ_{21}	α	τ_{23}	τ_{31}	τ_{32}
2,66458	7,66088	-1,87552	0,2	0,93289	0,33714	-0,62427



Slika 8. Usporedba eksperimentalnih veznih linija i veznih linija dobivenih modelom NRTL za sustav voda(1) – mravlja kiselina(2) – butil-etanoat(3) pri T=308,15 K

Tablica 3. Eksperimentalni podaci o ravnotežnim sastavima (molni udjeli) zajedno sa parametrima modela NRTL za sustav voda(1) – mravlja kiselina(2) – pentil-etanoat(3) pri T=301,15 K

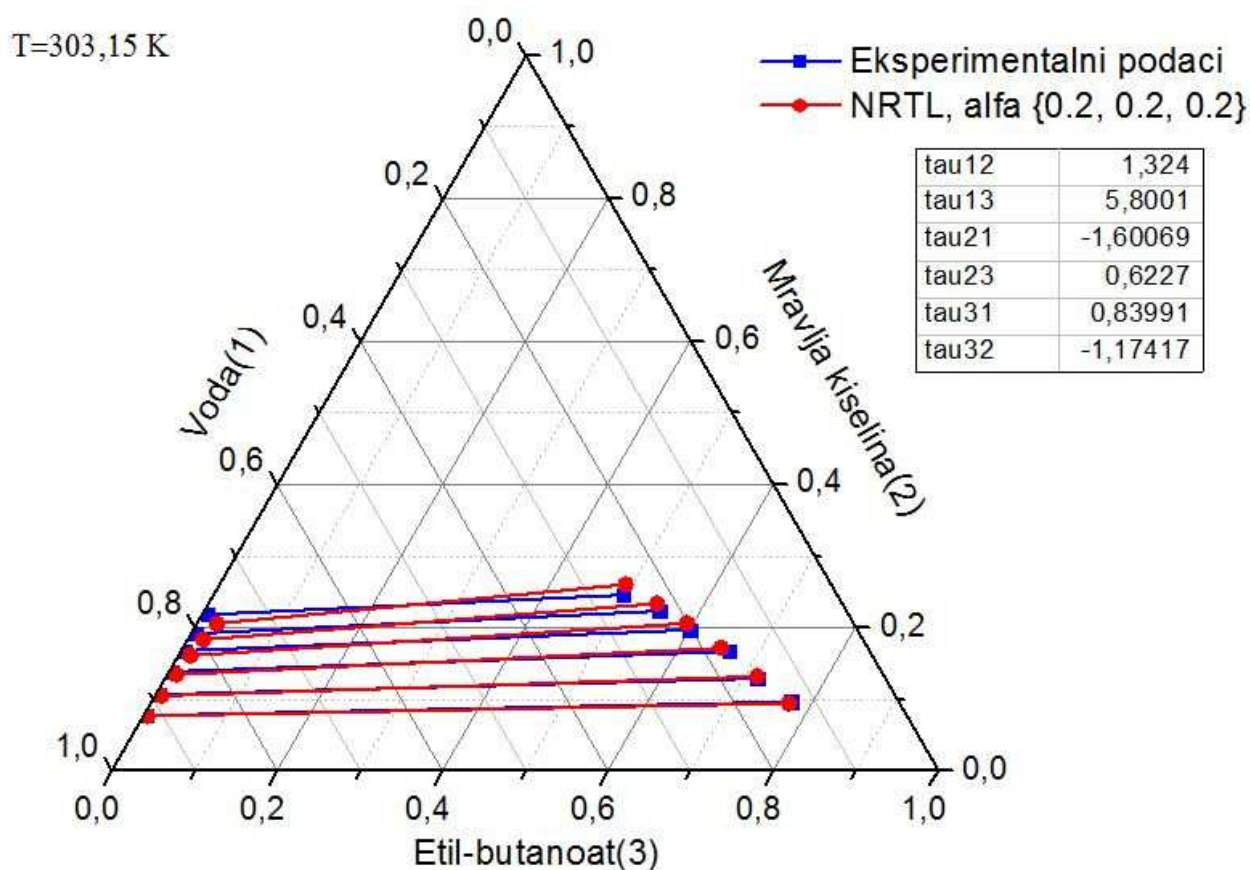
Organska faza			α	Vodena faza		
x_1	x_2	x_3		x_1	x_2	x_3
0,11697	0,05214	0,83089	0,2	0,96440	0,03478	0,00082
0,14635	0,09875	0,75490		0,92645	0,07247	0,00108
0,19423	0,16436	0,64141		0,86248	0,13597	0,00155
0,20450	0,19347	0,60202		0,83333	0,16483	0,00184
0,24485	0,25836	0,49979		0,74900	0,24769	0,00331
τ_{12}	τ_{13}	τ_{21}		τ_{23}	τ_{31}	τ_{32}
3,33986	7,81205	-2,00485	2,33727	0,95437	-1,14322	



Slika 9. Usporedba eksperimentalnih veznih linija i veznih linija dobivenih modelom NRTL za sustav voda(1) – mravlja kiselina(2) – pentil-etanoat(3) pri T=301,15 K

Tablica 4. Eksperimentalni podaci o ravnotežnim sastavima (molni udjeli) zajedno sa parametrima modela NRTL za sustav voda(1) – mravlja kiselina(2) – etil-butanoat(3) pri T=303,15 K

Organska faza				Vodena faza		
x_1	x_2	x_3		x_1	x_2	x_3
0,12986	0,09619	0,77396		0,92076	0,07714	0,00211
0,15461	0,12921	0,71618		0,89020	0,10650	0,00330
0,16924	0,16664	0,66412		0,85752	0,13865	0,00384
0,20200	0,19702	0,60098		0,82782	0,16780	0,00438
0,22573	0,22317	0,55110		0,80286	0,19200	0,00514
0,25849	0,24564	0,49587		0,77579	0,21825	0,00596
τ_{12}	τ_{13}	τ_{21}	α	τ_{23}	τ_{31}	τ_{32}
1,32400	5,80010	-1,60069	0,2	0,62270	0,83991	-1,17417



Slika 10. Usporedba eksperimentalnih veznih linija i veznih linija dobivenih modelom NRTL za sustav voda(1) – mravlja kiselina(2) – etil-butanoat(3) pri T=303,15 K

5. Rasprava

U predhodnom poglavlju prikazana su četiri različita trokomponentna sustava voda(1) – mravlja kiselina(2) – organski ester(3). Za treću komponentu uzeti su sljedeći esteri: etil-etanoat, butil-etanoat, pentil-etanoat, etil-butanoat. Cilj ovog rada bio je odrediti koji od ispitvanih estera može najbolje poslužiti kao selektivno otapalo pri ekstrakciji mravlje kiseline iz razrijeđenih vodenih otopina te ispitati primjenjivost modela NRTL za proračun procesa ekstrakcije. U tu svrhu korišteni su eksperimentalni podaci ravnotežnih molarnih sastava spomenutih sustava i parametri modela NRTL za te sustave iz literature⁵. Sustavi su prikazani u trokutnim dijagramima (slike 7., 8., 9. i 10.) jer je taj oblik prikaza vrlo pogodan za usporedbu eksperimentalnih ravnotežnih sastava sa onima koji su dobiveni modelom. Tom usporedbom uočava se njihova velika podudarnost u svim sustavima što ukazuje na to da je primjena modela NRTL vrlo pogodna za opis procesa ekstrakcije. Za odabir najpogodnijeg selektivnog otapala od uvelike pomažu trokutni dijagrami i eksperimentalno određeni ravnotežni sastavi (tablice 1., 2., 3. i 4.). Iz njih je jasno vidljivo da su esteri octene kiseline (acetati) sa većom relativnom molekulskom masom ($M(\text{etil-etanoat})=88.11 \text{ g/mol}$; $M(\text{butil-etanoat})=116.16 \text{ g/mol}$; $M(\text{pentil-etanoat})=130,19 \text{ g/mol}$) bolje selektivno otapalo za proces ekstrakcije što se može zaključiti iz većeg ravnotežnog molarnog udjela mravlje kiseline u organskoj fazi odnosno manjeg molarnog udjela mravlje kiseline u vodenoj fazi. Iz istog razloga može se također zaključiti da je etil-butanoat bolje selektivno otapalo od butil-etanoata unatoč tome što imaju jednaku relativnu molekulsku masu ($M(\text{butil-etanoat})= M(\text{etil-butanoat})=116.16 \text{ g/mol}$). To ukazuje na to da dio estera koji potječe od karboksilne kiseline više pridonosi topljivosti mravlje kiseline u esteru od djela estera koji potječe od alkohola.

6. Zaključak

U ovom radu istraživana je ravnoteža kapljevina–kapljevina u trokomponentom sustavu voda(1) – mravlja kiselina(2) – organski ester(3) u svrhu određivanja najpogodnijeg selektivnog otapala za proces ekstrakcije mravlje kiseline iz razrijeđenih vodenih otopina. Također je ispitana mogućnost primjene modela koeficijenata aktivnosti NRTL za opis procesa ekstrakcije. Za tu svrhu ispitani su sljedeći esteri: etil-etanoat, butil-etanoat, pentil-etanoat, etil-butanoat. Eksperimentalni podaci o ravnotežnim sastavima kapljevinih faza u ovome radu kao i parametri modela NRTL preuzeti su iz literature⁵. Proračun je proveden u programskom paketu Matlab dok su grafički prikazi izrađeni u programu OriginPro 8.5. Grafička obrada rezultata pokazala je izvrsnu podudarnost eksperimentalno određenih ravnotežnih sastava faza sa onima koji su određeni modelom NRTL što ukazuje na pogodnost korištenja modela pri procesu ekstrakcije. Iz većih ravnotežnih udjela mravlje kiseline u organskoj fazi odnosno manjih u vodenoj fazi, kao dobar odabir za selektivno otapalo pokazali su se esteri pentil-etanoat i etil-butanoat.

7. Literatura

Opća literatura

1. Marko Rogošić: predavanja iz kolegija 'Kemijsko inženjerska termodinamika', interna skripta, FKIT, Zagreb

Posebna literatura

1. Erol Ince, Yavuz Selim Asci, '(Liquid + liquid) equilibria of the (water + carboxylic acid + dibasicesters mixture (DBE-2)) ternary systems', *Fluid Phase Equilibria* **370** (2014) 19–23
2. https://en.wikipedia.org/wiki/Formic_acid
3. H. Renon, J.M. Prausnitz, *AIChE J.* **14** (1968) 135-144
4. M. Rogošić, A. Sander, M. Pantaler, 'Application of 1-pentyl-3-metylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide for desulfurization, denitrification and dearomatization of FCC gasoline', *J. Chem. Thermodynamics* **76** (2014) 1-15
5. J.M. Sorensen, W. Arlt, 'Liquid-liquid equilibrium data collection. Ternary systems', DECHEMA Chemistry Data Series (Frankfurt) Vol. 5 (1980) Part 2.

8. Popis oznaka

α_{ij}	parametar modala NRTL
τ_{ij}	parametar modala NRTL
G_{ij}	parametar modala NRTL
T	termodinamička temperatura, K
p	tlak, Pa
μ_i	kemijski potencijal i-te komponente u otopini
μ_i^θ	standardni kemijski potencijal čiste komponente
I, II	prva, odnosno druga faza u ravnoteži
n_i	količina tvari i-te komponente u otopini, mol
F	oznaka početne smjese
z_i	molarni udio komponente u početnoj smjesi
x_i^I, x_i^{II}	molarni udio komponente u prvoj, odnosno drugoj fazi
w_i^I, w_i^{II}	maseni udio komponente u prvoj, odnosno drugoj fazi
R	opća plinska konstanta, 8.314 J/K mol ⁻¹
a_i	aktivnost i-te komponente u otopini
γ_i	koeficijent aktivnosti i-te komponente u otopini
K_i	koeficijent raspodjele
ex	oznaka za eksces veličinu
id	oznaka za idealnu veličinu
θ	oznaka za čistu komponentu
g	molarna Gibbsova energija, J mol ⁻¹
OF, OF2, OF3	funkcije cilja
Q	kaznena funkcija
M_i	molarna masa i-te komponente, gmol ⁻¹
Ψ	molarni udio prve faze u sustavu

K_γ	omjer koeficijenata aktivnosti
Δx^{II}	razlika dvaju uzastopno izračunatih vektora sastava druge faze
Σ	oznaka za sumu
$\Sigma \Sigma, \Sigma \Sigma \Sigma$	oznaka za dvostruku, odnosno trostruku sumu

9. Prilozi

9.1. Ispis računanog programa iz programskog paketa Matlab

Računanje ravnotežnih sastava faza primjenom modela NRTL

```
% Ravnoteza kapljevina - kapljevina.
% Sustav:
% voda (1) - mravlja kiselina (2) - pentil etanoat (3)
% pri sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku

clc
clear all
close all

global nKo alfa tau
nKo=3;
alfa=[0 0.2 0.2;
      0.2 0 0.2;
      0.2 0.2 0];
tau=[0 3.33986 7.81205;
     -2.00485 0 2.33727;
     0.95437 -1.14322 0];

% (f-ja koja racuna koeficijente aktivnosti prema NRTL modelu,
% NRTL (x), je definirana u posebnom m-fileu)

global z Kgama
z=[0.46709 0.04530 0.48761]; %sastav pocetne otopine
xI=[ 0.1 0.1 0.8]; %pretpostavka sastava kapljevite faze I
xI=abs(xI)/sum(abs(xI));
psi=0.50; %pretpostavka udjela kapljevite faze I u sustavu

xII=(z-psi*xI)/(1-psi);

deltaxII=33;
nIter=0;
while deltaxII>1e-10
    nIter=nIter+1;
    xI=abs(xI)/sum(abs(xI));
    xII=abs(xII)/sum(abs(xII));
    Kgama=NRTL(xII)./NRTL(xI);
    krit=33;
    while krit>1e-5
        psi0=psi;
        psi=psi0-fun(psi0)/dfun(psi0);
        krit=abs((psi0-psi)/psi0);
    end
end
```

```

    end
    xIIIn=z./(1+(Kgama-1)*psi);
    xI=Kgama.*xIIIn;
    deltaxII=sum ((xIIIn-xII).^2);
    xII=xIIIn;
end

% ispis rezultata
z
xI
xII
psi
nIter

```

```

function f=NRTL(x)
global nKo alfa tau
G=exp(-alfa.*tau);
for i=1:nKo
    xtaug(i)=0;
    xg(i)=0;
    for j=1:nKo
        xtaug(i)=xtaug(i)+x(j)*tau(j,i)*G(j,i);
        xg(i)=xg(i)+x(j)*G(j,i);
    end
end
for i=1:nKo
    s(i)=0;
    for j=1:nKo
        s(i)=s(i)+x(j)*G(i,j)/xg(j)*(tau(i,j)-xtaug(j)/xg(j));
    end
    lng(i)=xtaug(i)/xg(i)+s(i);
end
f=exp(lng);

```

```

function f=fun(psi)
global z Kgama
f=-1+sum(z./(1+(Kgama-1)*psi));

```

```

function f=dfun(psi)
global z Kgama
f=-sum(z.*(Kgama-1)./(1+(Kgama-1)*psi).^2);

```

Životopis

Predrag Prodanović rođen je 13. listopada 1993. u Beogradu. Djetinstvo je proveo u Požegi gdje je završio prva četiri razreda osnovne škole. 2004. seli se u Umag i tamo završava osnovnu školu. Završio je Pazinski kolegij klasičnu gimnaziju, gdje je proglašen učenikom generacije. Trenutno je student treće godine preddiplomskog studija na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, smjera Kemijsko inženjerstvo.