

Eksperimentalno određivanje i modeliranje razdjeljivanja propionske kiseline između vode i organskih estera

Plenča, Mia

Master's thesis / Diplomski rad

2017

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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:772607>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-18**



FKITMCMXIX

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Mia Plenča

**EKSPERIMENTALNO ODREĐIVANJE I MODELIRANJE RAZDJELJIVANJA
PROPIONSKE KISELINE IZMEĐU VODE I ORGANSKIH ESTERA**

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: Prof. dr. sc. Marko Rogošić
Članovi ispitnog povjerenstva: Prof. dr. sc. Marko Rogošić
Prof. dr. sc. Aleksandra Sander
Prof. dr. sc. Ante Jukić

Zagreb, rujan 2017.

Sažetak:

U ovom radu predložena kombinacija titracijske i refraktometrijske metode za ekperimentalno određivanje parametara fazne ravnoteže kapljevina-kapljevina testirana je u sustavima butil-acetat (1) – propionska kiselina (2) – voda (3) i dimetil-adipat (1) – propionska kiselina (2) – voda (3), pri 25 °C i atmosferskom tlaku i pokazala se načelno primjenjivom uz određene probleme povezane s niskom osjetljivošću metode za određivanje sastava organske faze. Provedena je usporedba eksperimentalnih podataka s literaturnima te njihov opis modelima koeficijenta aktivnosti NRTL i UNIQUAC. Model UNIQUAC pokazao se nešto uspješnijim. Rezultati ukazuju da su istraživani organski esteri potencijalno učinkovita sredstva za ekstrahiranje propionske kiseline iz vode pri čemu butil-acetat ima prednost u odnosu na dimetil-adipat.

Ključne riječi: propionska kiselina, butil-acetat, dimetil-adipat, binodalna krivulja, refraktometrija, NRTL, UNIQUAC

Summary:

The combination of titration and refractometric methods for the experimental determination of the liquid-liquid phase equilibrium parameters was proposed in this paper and tested in the systems butyl acetate (1) – propionic acid (2) – water (3) and dimethyl adipate (1) – propionic acid (2) – water (3) at 25 °C and atmospheric pressure; it proved to be applicable in general with certain problems associated with the low sensitivity of the method for determining the composition of the organic phase. A comparison of experimental data with the literature and the description of data with the NRTL and UNIQUAC activity coefficient models was performed. The UNIQUAC model proved to be somewhat more successful. The results indicate that the investigated organic esters are potentially effective agents for extracting propionic acid from water, whereby butyl acetate has an advantage over dimethyl adipate.

Keywords: propionic acid, butyl acetate, dimethyl adipate, solubility curve, refractometry, NRTL, UNIQUAC

Sadržaj

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	3
2.1. FIZIKALNO-KEMIJSKE OSNOVE RAVNOTEŽE KAPLJEVINA-KAPLJEVINA	3
2.1.1. OVISNOST RAVNOTEŽNIH SASTAVA O TEMPERATURI	6
2.1.2. OVISNOST RAVNOTEŽNIH SASTAVA O TLAKU	9
2.2. UVJETI FAZNE RAVNOTEŽE KAPLJEVINA-KAPLJEVINA	10
2.3. TROKOMPONENTNI DVOFAZNI SUSTAVI: ODREĐIVANJE PARAMETARA MODELA KOEFICIJENTA AKTIVNOSTI ..	13
2.4. TROKOMPONENTNI DVOFAZNI SUSTAVI: IZRAČUNAVANJE VEZNIH LINIJA	14
2.5. OSNOVE MODELA NRTL I UNIQUAC	16
3. EKSPERIMENTALNI DIO	19
3.1. KEMIJSKE	19
3.2. ODREĐIVANJE BINODALNE KRIVULJE	19
3.3. ODREĐIVANJE VEZNIH LINIJA	20
3.3.1. ODREĐIVANJE KORELACIJE INDEKSA LOMA I SASTAVA	20
3.3.2. ODREĐIVANJE VEZNIH LINIJA	21
4. REZULTATI S OBRADOM I RASPRAVOM	23
4.1. EKSPERIMENTALNA BINODALNA KRIVULJA	23
4.2. EMPIRIJSKA BINODALNA KRIVULJA	23
4.3. EKSPERIMENTALNA OVISNOST INDEKSA LOMA O SASTAVU	26
4.4. EMPIRIJSKA PLOHA OVISNOSTI INDEKSA LOMA O SASTAVU	28
4.5. PRIKAZ EMPIRIJSKE BINODALNE KRIVULJE NA EMPIRIJSKOJ PLOHI OVISNOSTI INDEKSA LOMA O SASTAVU	29
4.6. ODREĐIVANJE VEZNIH LINIJA (RAVNOTEŽNIH SASTAVA FAZA)	31
4.7. USPOREDBA S LITERATURNIM PODACIMA	35
4.8. ODREĐIVANJE KRITIČNE TOČKE	38
4.9. ODREĐIVANJE PARAMETARA MODELA KOEFICIJENTA AKTIVNOSTI	40
5. ZAKLJUČAK	46
6. LITERATURA	47
7. ŽIVOTOPIS	49

Ovim se putem iskreno zahvaljujem svojem mentoru prof. dr. sc. Marku Rogošiću na neizmjenoj pomoći, ukazanom povjerenju i strpljenju pri izradi ovog rada kao i na stručnim savjetima i svim spoznajama.

Posebnu zahvalnost dugujem Kristini Zagajski Kučan, mag. ing. Kemije na poticaju i pomoći tijekom provedbe čitavog eksperimenta.

Od srca se zahvaljujem svojoj obitelji, prijateljima i kolegama koji su mi bili podrška tijekom cijelog studiranja.

1. Uvod

Propionska je kiselina jednostavan niskomolekulski spoj iz skupine organskih kiselina. Prvi je put opisana kao međuprodukt degradacije šećera [1]. Potpuno je mješljiva s vodom, a koristi se u proizvodnji herbicida, umjetnih voćnih aroma, lijekova i konzervansa za ljudsku i stočnu hranu. Naime, propionska kiselina i njene natrijeve i kalcijeve soli djeluju antimikrobno na plijesni i neke bakterije pa se propionska kiselina upotrebljava u pekarstvu jer u udjelima do 0,3 % mase inhibira razvoj plijesni. Prirodno se nalazi u siru ementaleru (do 1 % mase) gdje ga proizvodi bakterija *Propionibacterium shermanii* i odgovorna je za karakterističan okus toga švicarskoga sira.

Propionska kiselina toksična je za bakterije i plijesni koje ne mogu metabolizirati kostur izgrađen od tri ugljikova atoma. Nema podataka da djeluje ekotoksično, ali utvrđeno je da djeluje toksično na organizme koji žive u vodi. Zasad nije definirana maksimalna dopuštena koncentracija propionske kiseline u vodi kao ekološki kriterij. Kao i druge organske kiseline, djeluje korozivno i zato se ne smije ispuštati u vodotoke i kanalizacije bez prethodne obrade [2].

Zbog široke primjene potražnja za propionskom kiselinom na globalnoj razini stalno se povećava. Stoga se konvencionalni proces proizvodnje kemijskom sintezom iz odgovarajućih sirovina nastoji zamijeniti fermentacijom iz obnovljivih izvora. Tako se propionska kiselina može dobiti fermentacijom glukoze u procesu glikolize. Kukuruzno brašno hidrolizirano amilazama koristi se kao izvor ugljika za proizvodnju propionske kiseline putem anaerobne fermentacije. Propionska je kiselina glavni proizvod fermentacije laktoze, s octenom kiselinom i ugljičnim dioksidom kao nusproizvodom.

Konvencionalna fermentacijska tehnologija ograničena je niskom koncentracijom produkta i nastajanjem nusprodukata. Osim toga, problem pri fermentaciji je i inhibicija produktom, gdje propionska kiselina kao produkt može u određenoj koncentraciji djelovati toksično na same mikroorganizme koji ju proizvode, kao u primjeru fermentacije laktoze.

U prvom slučaju, koncentriranje produkta nakon fermentacije može se provesti ekstrakcijom pomoću prikladnih organskih otapala. U drugom slučaju, i inhibicija produktom može se spriječiti ekstraktivnim izdvajanjem (separacijom) propionske kiseline iz fermentacijske „juhe“ tijekom samog procesa da bi se povećala njegova ekonomičnost. Takav se proces onda naziva ekstraktivnom fermentacijom. Ekstraktivna fermentacija pomaže osim toga pri održavanju (višeg) pH na reaktoru, odnosno smanjuje korozivnost fermentacijske „juhe“.

Uobičajena otapala za ekstrakciju kao što su alkoholi, eteri i alifatski ugljikovodici nisu učinkoviti za primjenu na razrijeđenim otopinama karboksilnih kiselina zbog niske aktivnosti karboksilnih kiselina u vodenoj fazi što rezultira niskim koeficijentom raspodjele. Znatno bolji koeficijent raspodjele pokazuju alifatski organski esteri [3].

Djelotvornost ekstrakcije može se povećati i tzv. reaktivnom ekstrakcijom gdje se u organsko otapalo dodaje bazični spoj, primjerice organski amin, koji onda reagira s organskom kiselinom i na taj način povećava koeficijent raspodjele. I reaktivna ekstrakcija može se primijeniti za ekstraktivnu fermentaciju.

U ovom će se radu istraživati „klasična“ ekstrakcija, odnosno određivat će se ravnotežni fazni dijagram trokomponentnog sustava organski ester (1) – propionska kiselina (2) – voda (3). Od organskih estera, za ovu su svrhu već istraživani butil-acetat [4, 5] i dimetil-adipat [6]. U ovom će se radu ponoviti mjerenja u sustavima s butil-acetatom, odnosno dimetil-adipatom kao organskim esterom, pri atmosferskom tlaku i temperaturi od 25 °C, pri čemu će se testirati primjenjivost refraktometrijske metode za određivanje ravnotežnih sastava

2. Teorijski dio

U kemijskoj industriji destilacija se nastoji zamijeniti ekstrakcijom jer se radi pri sobnim temperaturama pa se na taj način štedi energija potrebna za isparavanje. Također se smanjuju i troškovi opreme jer su ekstrakcijski uređaji manji od onih za destilaciju budući da je kapljevine već kondenzirana faza za razliku od pare.

Sustavi se u ekstrakcijskim procesima sastoje od dviju ili više kapljevitih faza u kojima se odvijaju procesi prijenosa tvari, a pritom se sustav približava ravnotežnom stanju. Sukladno zakonima prijenosa, brzina procesa ovisi o pokretačkoj sili prijenosa, o međufaznoj površini i o otporima, izraženim koeficijentima prijenosa. Kod ekstrakcijskih procesa pokretačka sila prijenosa mase razmjerna je razlici koncentracija ili aktivnosti, a prijenos mase teorijski se odvija do izjednačavanja koncentracija ili do postizanja ravnotežnih koncentracija [7].

2.1. Fizikalno-kemijske osnove ravnoteže kapljevine-kapljevine

Kemijski potencijal, μ_i , je parcijalna molarna Gibbsova energija komponente u smjesi, jednadžba:

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

gdje je G Gibbsova energija (slobodna entalpija) otopine, n_i je množina komponente i , a p i T su tlak i temperatura sustava. Kemijski potencijal komponente i je promjena Gibbsove energije sustava do koje dolazi beskonačno malom promjenom količine komponente i pri stalnom tlaku, temperaturi te količinama ostalih komponenata.

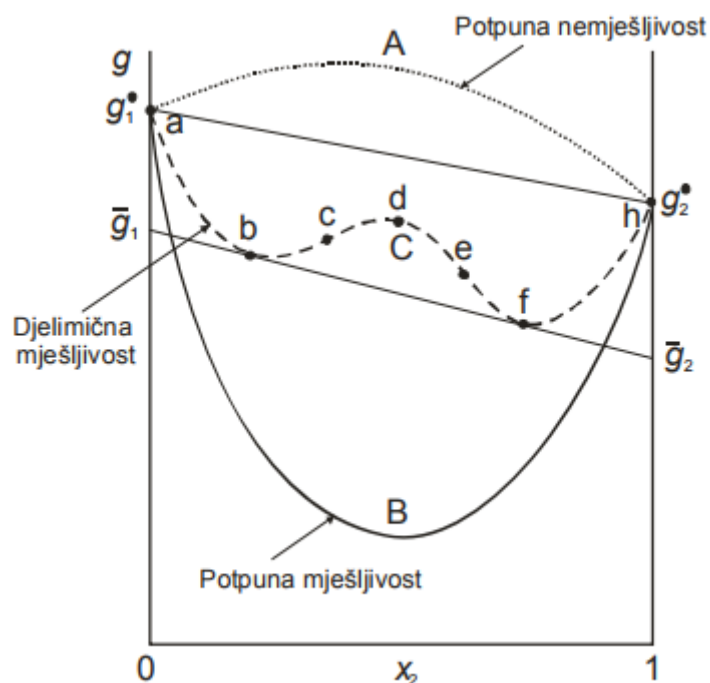
Kod dvokomponentnih sustava, dvije kapljevine mogu biti međusobno potpuno ili djelomično mješljive ili potpuno nemješljive. Razmatranjem ovisnosti molarne Gibbsove energije sustava, g , o sastavu, iskazanom molarnim udjelima komponenata, x_i , može se zaključiti o međusobnoj topljivosti komponenti sustava. Na slici 2.1 prikazani su osnovni oblici te ovisnosti, označeni slovima A, B i C. Komponente su označene brojevima 1 i 2. Dijagram se analizira usporedbom molarnih Gibbsovih energija čistih komponenti, g_i° , s odgovarajućim parcijalnim molarnim Gibbsovima energijama. Može se pokazati, usporedbom za dvokomponentni sustav:

$$\mu_1 \equiv \bar{g}_1 = g + (1 - x_1) \frac{\partial g}{\partial x_1},$$
$$\mu_2 \equiv \bar{g}_2 = g + (1 - x_2) \frac{\partial g}{\partial x_2}.$$

Kako je smisao derivacije tangenta, iz prethodne jednadžbe slijedi da se parcijalna molarna Gibbsova energija na dijagramu prikazuje odsječcima koje na ordinatama čistih komponenti 1 i 2 tvore pravac,

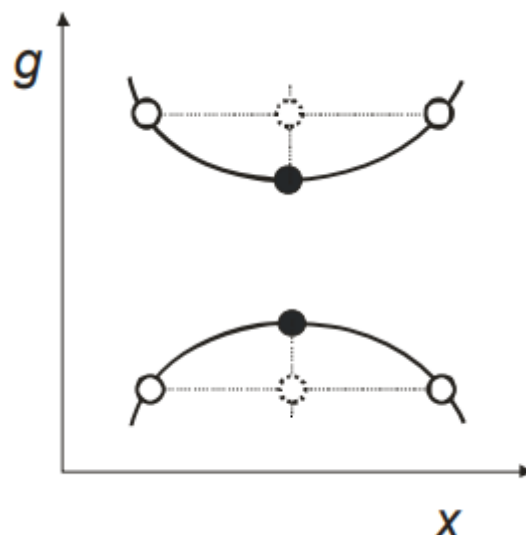
koji u točki promatranog sustava tangira krivulju ovisnosti Gibbsove energije o sastavu. To je ujedno i osnovna metoda određivanja parcijalnih molarnih veličina metodom odsječka.

Oblik prikazan krivuljom A odgovara međusobno potpuno nemješljivim komponentama. Odsječci koje na osima komponenti ($x_i = 1$) tvori tangenta na takvu krivulju (tj. kemijski potencijali) uvijek su viši od molarnih Gibbsovih energija čistih komponenti. Stoga je promjena Gibbsove energije pri miješanju pozitivna pa je otopina nestabilna. Oblik B odgovara sustavu u kojem su komponente mješljive u svim omjerima. Odsječci tangente na krivulju (kemijski potencijali) uvijek su niži od odgovarajućih molarnih Gibbsovih energija čistih komponenti. Oblik C odgovara djelomično mješljivim komponentama. Sustav je u područjima sastava a-b odnosno f-h jednofazan. Područje sastava a-b odgovara otopinama komponente 2 u komponenti 1, a područje sastava f-h otopinama komponente 1 u komponenti 2. Područje sastava b-f razdjeljuje se na dvije faze u ravnoteži. Sastavi ravnotežnih faza, b odnosno f, određeni su zajedničkom (dvostrukom) tangentom na promatranu krivulju. Fizički smisao zajedničke tangente je jednakost kemijskih potencijala komponentata u objema fazama, odnosno osnovni uvjet fazne ravnoteže.



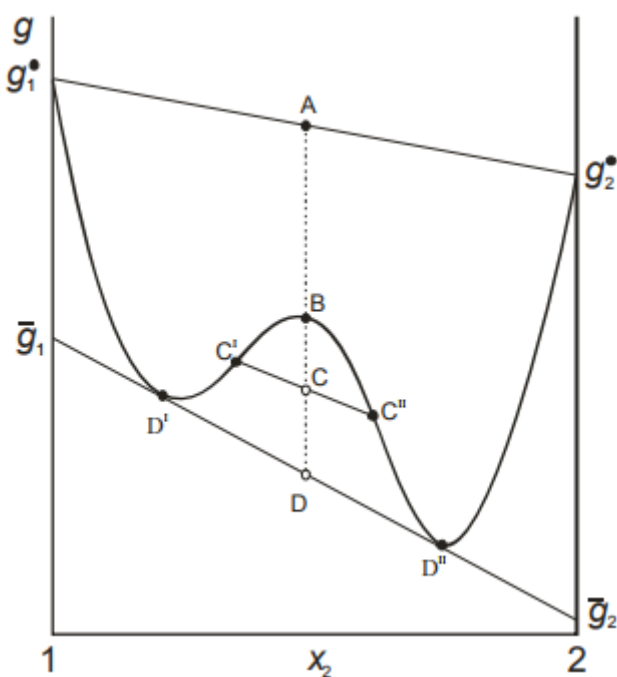
Slika 2.1. Osnovni oblici Gibbsove energije dvokomponentnog sustava o sastavu

Područje b-f može se razdijeliti u dva dijela što ih omeđuju točke infleksije krivulje, c odnosno e. Područje c-e je nestabilno područje gdje je fazno razdvajanje spontano i uzrokovano molekulskim gibanjima. Područja b-c odnosno e-f su metastabilna. Sama molekulska gibanja nisu dovoljna da uzrokuju faznu separaciju; potrebni su vanjski stimulansi, intenzitet kojih mora biti dovoljan da izbaci sustav iz stanja metastabilne ravnoteže i prevede ga u termodinamički povoljnije stanje stabilne ravnoteže. Fundamentalna razlika između nestabilnog i metastabilnog područja opisana je slikom 2.2.



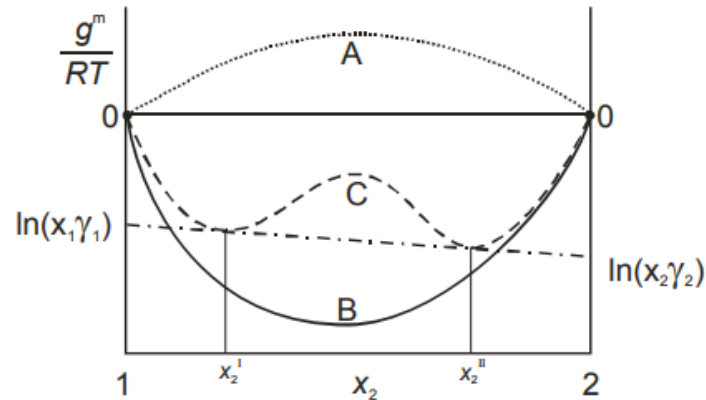
Slika 2.2. Shematski prikaz razlike između faznog razdvajanja u nestabilnom i metastabilnom području. U gornjem je prikazu druga derivacija ovisnosti Gibbsove energije o sastavu pozitivna. Fluktuacije sastava, do kojih dolazi lokalno zbog termičkog gibanja čestica u otopini, prevode sustav iz osnovnog stanja (•) u stanje više energije (⊙), koje je zbroj dvaju stanja (O) u skladu s pravilom poluge. Kako proces nije spontan, sustav se vraća u osnovno stanje – za faznu separaciju potrebna je nukleacija (snažan vanjski poremećaj – metastabilno područje). U donjem prikazu druga derivacija ovisnosti Gibbsove energije o sastavu je negativna. Fluktuacije sastava snižavaju ukupnu energiju sustava i dolazi do spontanog faznog razdvajanja u nestabilnom području.

Na slici 2.3 prikazano je razdvajanje u dvije faze koje snižava ukupni iznos Gibbsove energije djelomično mješljivog sustava.



Slika 2.3. Ovisnost Gibbsove energije djelomično mješljivog sustava o sastavu. Stanje sustava prije miješanja označeno je molarnim zbrojem Gibbsovih energija čistih komponenata (točka A). Stanje jednofaznog sustava nakon miješanja označeno je točkom B. Premda je točka B niže Gibbsove energije od točke A, to nije i najstabilnije stanje sustava, jer se sustav može razdijeliti na dvije faze sastava označenih točkama C' i C'', čija je ukupna Gibbsova energija označena točkom C. Najniža moguća ukupna Gibbsova energija sustava postiže se razdvajanjem u faze označene točkama D' i D''. Na slici se vidi da je takvo razdvajanje ekvivalentno uvjetu jednakosti kemijskih potencijala (parcijalnih molarnih Gibbsovih energija) komponenata u dvjema fazama.

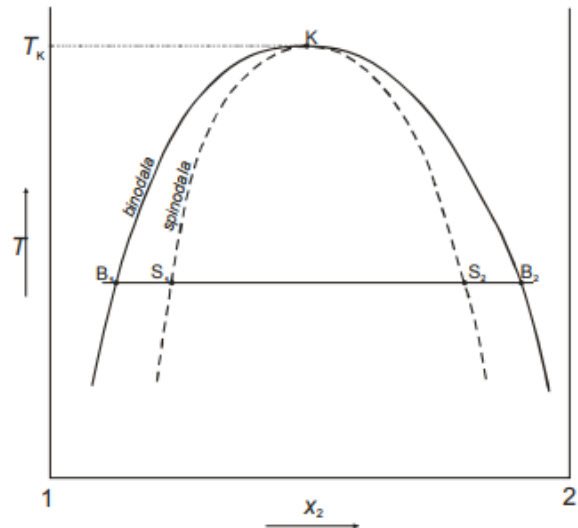
Na slici 2.4 je ovisnost Gibbsove energije miješanja o sastavu za dvokomponentne sustave. Dvostruka tangenta ovdje na ordinatama čistih komponenata pravi odsječke s fizikalnim smislom logaritma aktivnosti komponenata. To znači da se uvjet fazne ravnoteže može iskazati i kao jednakost aktivnosti komponenata u objema fazama.



Slika 2.4. Osnovni oblici ovisnosti Gibbsove energije miješanja o sastavu dvokomponentnog sustava; x_2^I i x_2^{II} označavaju udjele komponente 2 u dvjema ravnotežnim kapljevitim fazama.

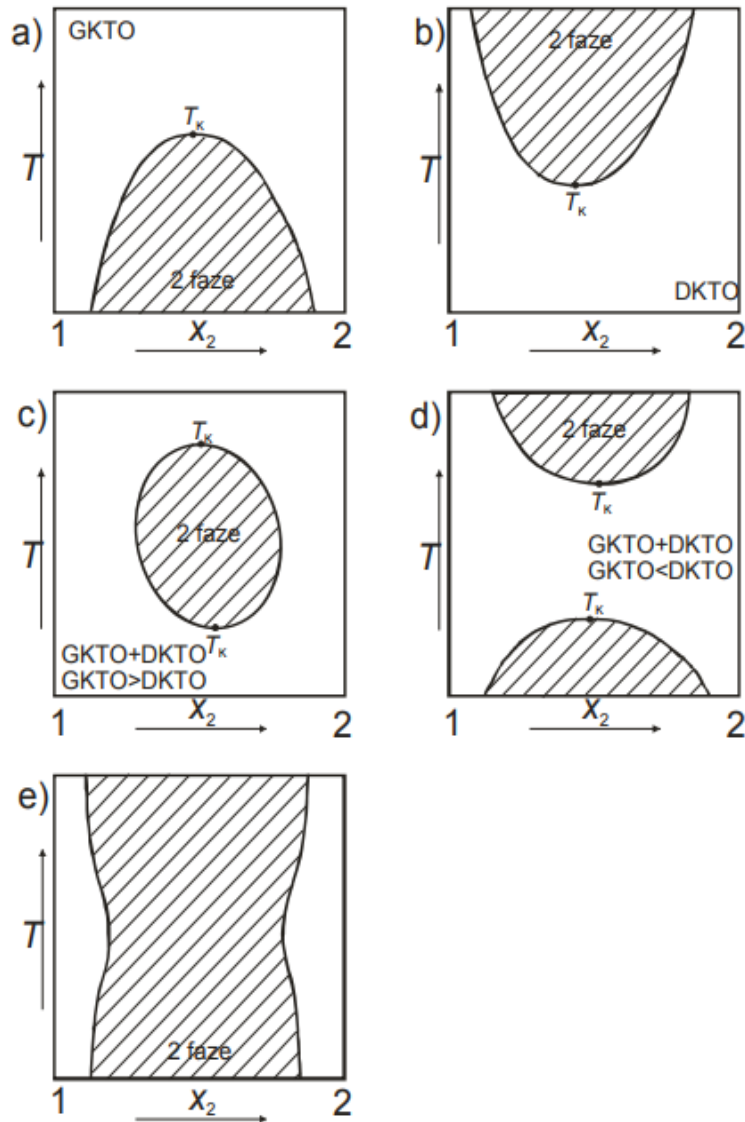
2.1.1. Ovisnost ravnotežnih sastava o temperaturi

Općenito, promjenom temperature znatno se mijenjaju svojstva kapljevine, ali promjenom tlaka ne, ili barem ne u tolikoj mjeri. Tako se s promjenom temperature mijenjaju sastavi kapljevitih faza i sustavi mogu prelaziti iz jednofaznih u dvofazne i obratno. Na slici 2.5 shematski je prikazan primjer ovisnosti ravnotežnih sastava o temperaturi, odnosno njen najčešći oblik gdje se s povišenjem temperature povećava međusobna topljivost komponenata.



Slika 2.5. Fazni dijagram – shematski prikaz ovisnosti ravnotežnih sastava kapljevitih faza o temperaturi. Točke B_1 i B_2 označavaju ravnotežne sastave kapljevitih faza. Povezivanjem tih sastava pri različitim temperaturama dobiva se tzv. binodalna krivulja. Binodalna krivulja razdvaja područje stabilnih od područja metastabilnih i nestabilnih otopina. Točke S_1 i S_2 označavaju sastave koji odgovaraju infleksiji na krivulji ovisnosti Gibbsove energije o sastavu. Njihovim se povezivanjem dobiva spinodalna krivulja, koja razdvaja metastabilno od pravog nestabilnog područja. Binodalna i spinodalna krivulja sastaju se u točki K pri kritičnoj temperaturi otopine (KTO). U prikazanom slučaju dvije kapljevine iznad KTO postaju potpuno mješljive.

Na slici 2.6 prikazani su različiti oblici ovisnosti ravnotežnih sastava faza o temperaturi u dvokomponentnim sustavima.



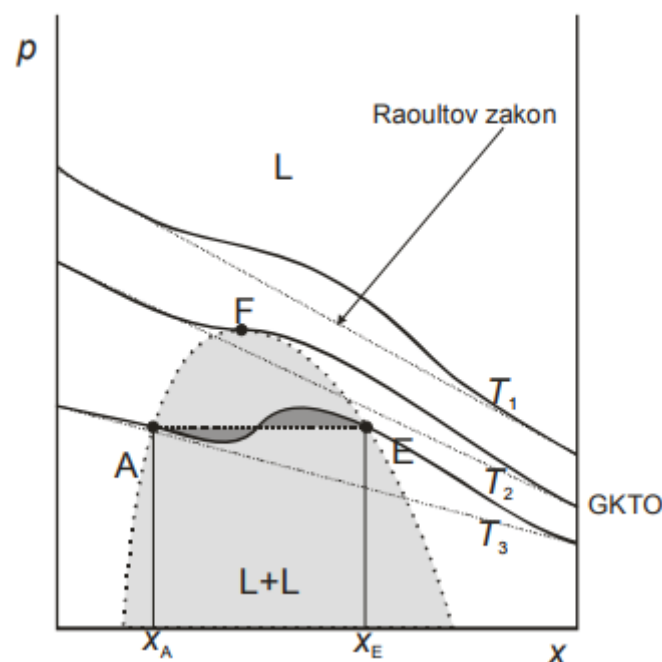
Slika 2.6. Različiti oblici ovisnosti ravnotežnih sastava kapljevih faza o temperaturi. A) mješljivost kapljevina raste s povišenjem temperature – GKTO označava gornju kritičnu temperaturu otopine, jer se kritična točka nalazi iznad dvofaznog područja. B) sustav s donjom kritičnom temperaturom otopine, DKTO – mješljivost se smanjuje s povišenjem temperature – karakteristično za otopine dugolančanih ili polimernih molekula. C) sustav sa zatvorenom petljom nemješljivosti i dvjema kritičnim temperaturama, $GKTO > DKTO$ – karakteristično je za otopine s jakim vodikovim vezama. D) sustav s dvjema kritičnim temperaturama, $GKTO < DKTO$ – mješljivost je najbolja pri srednjim temperaturama. E) sustav s dijagramom u obliku pješčanog sata koji nastaje preklapanjem dvaju područja nemješljivosti iz prethodnog oblika faznog dijagrama – nema potpune mješljivosti niti KTO – karakteristično je za polimerne mješavine.

Prikazom ovisnosti ravnotežnog tlaka para sustava o temperaturi može se interpretirati pojava gornje kritične temperature otopine, slika 2.7. Pri temperaturi T_1 kapljevine su potpuno mješljive. Tlak para pokazuje pozitivno odstupanje od Raoultova zakona, što znači da kapljevite komponente iskazuju određen stupanj inkompatibilnosti i sklone su faznom razdvajanju. U ovom slučaju ta sklonost nije dovoljna da uzrokuje faznu separaciju u kapljevitoj fazi, jer entropijski doprinos koji promovira miješanje nadvladava entalpijski doprinos. Snižavanjem temperature raste inkompatibilnost, odnosno apsolutna vrijednost entalpije miješanja. Pri temperaturi T_2 krivulja ovisnosti tlaka para o sustavu ima, u točki F, nultu vrijednost derivacije. Radi se o kritičnoj točki, gornjoj kritičnoj temperaturi otopine, u kojoj se izjednačavaju entalpijski i entropijski doprinosi Gibbsovoj energiji miješanja.

Ispod GKTO krivulja ovisnosti tlaka para o sastavu imala bi oblik (T_3) po kojemu bi jednoj vrijednosti ravnotežnog tlaka i temperature odgovarala tri različita ravnotežna sastava kapljevine. Takva interpretacija krši Gibbsovo pravilo faza, jednačba (3):

$$f = N_K - N_F + 2,$$

koje u promatranom slučaju kazuje da dvokomponentni dvofazni kapljeviti sustav definiraju dvije veličine, tlak i temperatura, čime se jednoznačno definira i ravnotežni sastav kapljevine, odnosno pare. Međutim, ukoliko se kapljevina razdvoji u dvije faze, označene slovima A i E, Gibbsovo pravilo faza je zadovoljeno jer zadavanje temperature istodobno definira sve preostale varijable, sastave parne i kapljeviti faza te ravnotežni tlak. U dvofaznom području, ravnotežni tlak para iznad otopine nije promjenjiv i jednak je po iznosu za sve ukupne sastave otopine u području: $x^A < x < x^E$ (crtkana linija).



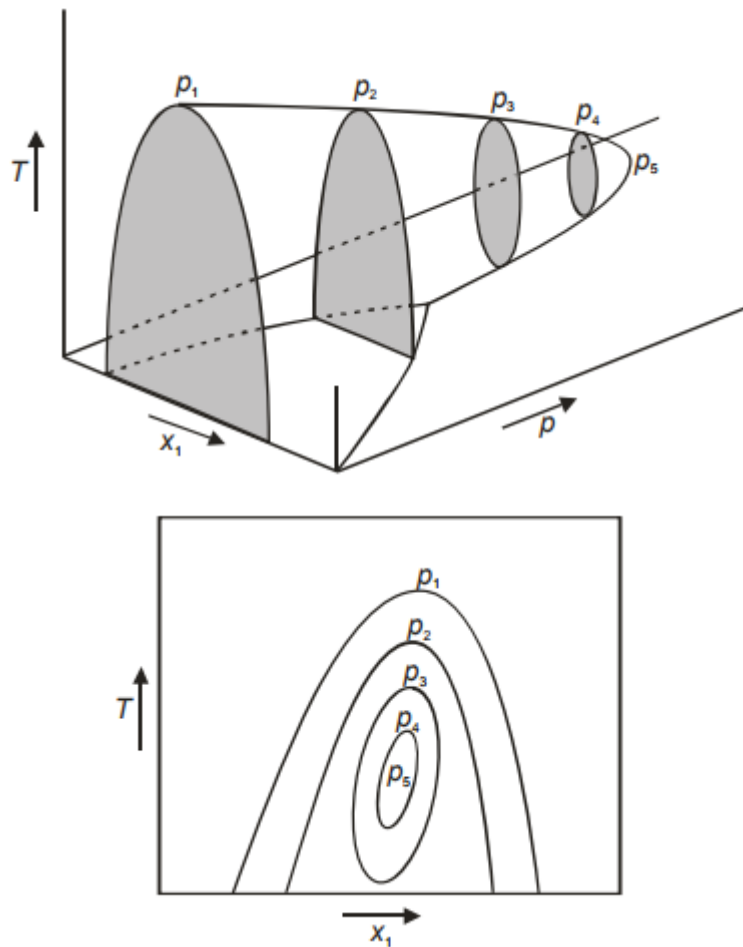
Slika 2.74. Ovisnost tlaka para djelomično mješljivog sustava dvokomponentnog kapljevito sustava o temperaturi i interpretacija gornje kritične temperature otopine.

2.1.2. Ovisnost ravnotežnih sastava o tlaku

U uskom području tlakova ne očekuje se izražena ovisnost ravnotežnih sastava faza o tlaku. Međutim, s ekstremnim promjenama tlaka sustav najčešće postaje mješljiviji. U stvarnosti, odgovor sustava na promjene tlaka ovisi o odnosu eksces volumena jednofaznog, odnosno dvofaznog sustava; porast tlaka kompenzirat će se maksimalnim mogućim smanjenjem volumena, sukladno Le Chatelierovu pravilu. Ukupni volumen dvofaznog kapljevito sustava je:

$$v = \Psi v^I + (1 - \Psi) v^{II} = \Psi (x_1^I v_1^\bullet + x_2^I v_2^\bullet + v^{\text{ex},I}) + (1 - \Psi) (x_1^{II} v_1^\bullet + x_2^{II} v_2^\bullet + v^{\text{ex},II}).$$

I i II označavaju dvije kapljevite faze u ravnoteži. Ψ je molarni udio kapljevite faze I. Na slici 2.8 općenito je prikazana mješljivost kao funkcija tlaka.



Slika 2.8. Shematski prikaz ovisnosti mješljivosti dvokomponentnog kapljevito sustava o tlaku i temperaturi – fazni dijagram. Mješljivost dviju kapljevina općenito se povećava s porastom tlaka [8].

2.2. Uvjeti fazne ravnoteže kapljevina-kapljevina

U stanju fazne ravnoteže zadovoljeni su osnovni termodinamički zakoni.

Nulti zakon termodinamike:

$$T^I = T^{II}.$$

Temperature dviju kapljevito faza, označenih slovima I i II u stanju termodinamičke ravnoteže jednake su.

Prvi zakon termodinamike je skup bilančnih uvjeta za tvar i energiju. Pri uspostavljanju ravnoteže očuvana je ukupna količina tvari (F označava ukupni ulaz):

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

Sva tvar koja se nalazi u izoliranom ili zatvorenom sustavu raspodjeljuje se između dviju kapljevih faza u ravnoteži. Slično vrijedi i za svaku pojedinu komponentu, ako u sustavu nema kemijskih ili elektrokemijskih reakcija:

$$n^F z_i^F = n^I x_i^I + n^{II} x_i^{II}.$$

Vrijede i bilančni uvjeti za pojedine faze, iskazani jednostavnim zbrojem molarnih udjela:

$$\sum_{i=1}^{nk} x_i^I = 1,$$

$$\sum_{i=1}^{nk} x_i^{II} = 1.$$

Bilanca energije za izolirani sustav može se pisati kao:

$$H^F = H^I + H^{II},$$

a za zatvoreni sustav koji izmjenjuje energiju, Q , s okolinom kao:

$$H^F = H^I + H^{II} + Q.$$

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

$$S = \max,$$

$$dS = 0.$$

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

$$T^I = T^{II},$$

$$p^I = p^{II},$$

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

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

$$G = \min,$$

$$dG = 0.$$

Za dvokomponentni sustav koji se razdvaja na dvije kapljevite faze slijedi:

$$g = \Psi g^I + (1 - \Psi) g^{II} = \Psi (x_1^I \mu_1^I + x_2^I \mu_2^I) + (1 - \Psi) (x_1^{II} \mu_1^{II} + x_2^{II} \mu_2^{II}) = \min.$$

Ψ je molarni udio kapljevite faze I. Proračun fazne ravnoteže kapljevina-kapljevina može se provoditi traženjem globalnog minimuma molarne Gibbsove energije kao funkcije x_i^I , x_i^{II} i Ψ , ali je u većini slučajeva praktičnije rješavati ekvivalentan skup jednadžbi:

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

zajedno s bilančnim uvjetima.

Gibbsova energija miješanja idealne dvokomponentne kapljevine opisuje se izrazom:

$$\frac{g^{M,id}}{RT} = x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2.$$

To je negativna funkcija s jednim minimumom pri $x_1 = x_2 = 0,5$, a odgovara jednofaznom sustavu. Dakle, u idealnoj kapljevitoj otopini nema razmješavanja.

Kod ravnoteža kapljevina-kapljevina, odstupanja od idelnosti najčešće se opisuju modelima koeficijenta aktivnosti. Neki od modela su NRTL, UNIQUAC, ASOG i UNIFAC. Wilsonov model [9] ne može proizvesti dijagram s dvostrukom tangentom na krivulji ovisnosti Gibbsove energije miješanja o sastavu, ali se ponekad primjenjuju njegove modifikacije kao što su Hiranumina [10] i ona Tsuboke i Katayame [11].

Polazi se od jednakosti kemijskih potencijala komponenata u dvjema fazama. Kemijski potencijal je:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i.$$

Nakon uvrštavanja u jednadžbu fazne ravnoteže dobiva se:

$$\mu_i^{I^\circ} + RT \ln a_i^I = \mu_i^{II^\circ} + RT \ln a_i^{II}.$$

Kod standardnog stanja prirodan izbor je simetrična definicija jer kapljevine koje tvore otopinu mogu postojati kao čiste pri promatranim uvjetima tlaka i temperature. Tako je standardno stanje isto za obje faze:

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

pa slijedi:

$$\ln a_i^I = \ln a_i^{II},$$

$$a_i^I = a_i^{II}.$$

Uvjet ravnoteže može se dakle prikazati i kao jednakost aktivnosti komponenata u objema fazama.

Nakon uvođenja koeficijenta aktivnosti:

$$a_i = x_i \gamma_i,$$

dobije se prikladan izraz jednadžbe fazne ravnoteže kapljevina-kapljevina:

$$x_i^I \gamma_i^I = x_i^II \gamma_i^II.$$

Jednadžba se može prikazati u obliku koeficijenta raspodjele, K_γ , prema:

$$K_\gamma = \frac{x_i^I}{x_i^II} = \frac{\gamma_i^II}{\gamma_i^I}.$$

2.3. Trokomponentni dvofazni sustavi: Određivanje parametara modela koeficijenta aktivnosti

Modeli koeficijenta aktivnosti NRTL i UNIQUAC u pravilu omogućuju prijenos parametara iz dvokomponentnih u trokomponentni sustav. To bi značilo da se trokomponentni sustav može razdijeliti u tri binarna podsustava (1-2, 1-3, 2-3). U svakom od njih na osnovi mjerenih svojstava otopina mogu se odrediti parametri modela. Tako određeni parametri mogli bi poslužiti za procjenu svojstava trokomponentnih sustava, uključujući i područje nemješljivosti u trokutnom dijagramu. Međutim, izravna primjena dobivenih binarnih parametara za predviđanje ravnoteže kapljevinakapjevina u trokomponentnim sustavima najčešće ne daje rezultate u skladu s eksperimentalnim podacima. Stoga je parametre modela potrebno odrediti izravno iz eksperimenata u trokomponentnom sustavu.

Skup eksperimentalnih podataka o faznoj ravnoteži kapljevinakapjevina u trokomponentnim dvofaznim sustavima obično se sastoji od molarnih udjela komponenata u ravnotežnim fazama, tj. od eksperimentalnih veznih linija:

$$x_1^I, x_2^I, x_3^I \leftrightarrow x_1^II, x_2^II, x_3^II.$$

Iz takvog se skupa onda mogu odrediti parametri odabranog modela koeficijenta aktivnosti. Najčešće se primjenjuje postupak prema Sørensen i Arltu [12].

Određivanje parametara provodi se u dva stupnja. Prvi stupanj temelji se na izrazu:

$$\frac{x_i^I \gamma_i^I - x_i^II \gamma_i^II}{x_i^I \gamma_i^I + x_i^II \gamma_i^II} = 0.$$

U brojniku jednadžbe je jednakost aktivnosti komponenata u dvjema prisutnim fazama – varijanta jednadžbe fazne ravnoteže kapljevinakapjevina. Nazivnik je normalizacijski faktor, koji služi ujednačavanju doprinosa svake od komponenata, odnosno svake od eksperimentalnih veznih linija.

Funkcija cilja koja odgovara prethodnoj jednadžbi je:

$$OF_1 = \sum_{j=1}^{nd} \sum_{i=1}^{nk} \left(\frac{x_i^I \gamma_i^I - x_i^II \gamma_i^II}{x_i^I \gamma_i^I + x_i^II \gamma_i^II} \right)_j^2.$$

nk je broj komponentata, a nd broj podataka, odnosno veznih linija. Minimum tako definirane funkcije cilja pronalazi se iterativno, npr. gradijentnom metodom Levenberga i Marquardta. Metoda pritom relativno sigurno i brzo konvergira prema minimumu, a dobiveni parametri jamče najbolje moguće slaganje aktivnosti komponentata u dvjema kapljevitim fazama odnosno najbolji mogući opis fazne ravnoteže, naravno ukoliko je proračun doveo parametre u globalni minimum.

U uvjetima nesavršenih eksperimenata, odnosno modela, te posebice za inženjerske primjene, važnije je postići dobar opis eksperimentom određenih ravnotežnih sastava negoli aktivnosti. To znači da se odstupa od termodinamičke egzaktnosti nauštrb inženjerske praktičnosti. Stoga se u drugom stupnju kao funkcija cilja postavlja odstupanje eksperimentalnih i računskih sastava ravnotežnih faza:

$$OF_2 = \sum_{j=1}^{nd} \sum_{i=1}^{nk} \sum_{p=1}^2 \left[\left(x_i^p \right)_{\text{exp}} - \left(x_i^p \right)_{\text{calc}} \right]_j^2 .$$

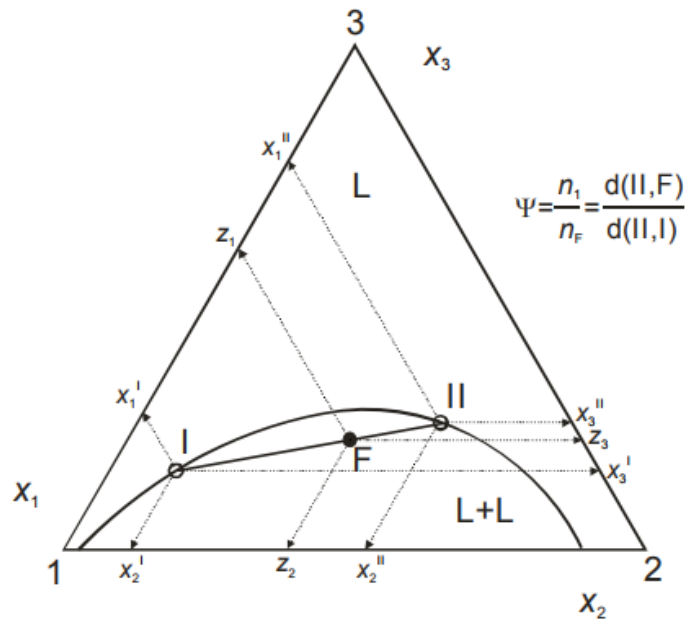
p u ovome slučaju označava svaku od dviju ravnotežnih faza.

Ovako definirana funkcija cilja nije diferencijabilna, jer se sastavi (x_i^p) izračunavaju iterativno. Stoga se za traženje minimuma funkcije cilja, odnosno optimalnih parametara modela, primjenjuju simpleksne metode optimiranja, kao što je metoda Neldera i Meada.

2.4. Trokomponentni dvofazni sustavi: Izračunavanje veznih linija

Ovdje se radi o tzv. "ekstrakcijskom flešu" (engl. *extraction flash problem*). Jedna, dvije ili više kapljevitih struja poznatog ukupnog sastava, z_i , sastaju se u procesnoj posudi ili dijelu višestupanjskog separatora, gdje se miješaju i/ili dovode u stanje fazne ravnoteže kapljevina-kapljevina. Ravnoteža se ostvaruje obično u izotermno-izobarnim uvjetima, tj. pri definiranim T i p .

Problem se shematski može ilustrirati u trokutnom dijagramu, slika 2.9:



Slika 2.9. Shemtaski prikaz problema proračuna veznih linija u trokomponentnom, dvofaznom sustavu. Jedna kapljevita faza ili smjesa kapljevitih faza, ukupnog sastava definiranog točkom F, razdvaja se po veznoj liniji na dvije kapljevite faze u međusobnoj ravnoteži (I i II). Ψ je molarni udio kapljevite faze I u ukupnom sustavu i može se izračunati iz omjera duljina, prema formuli naznačenoj na slici (pravilo poluge).

Problem se može formulirati na sljedeći način:

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

z_i je molarni udio komponente i u sustavu kao cjelini, a Ψ je ravnotežni molarni udio faze I u sustavu.

U trokomponentnom sustavu ukupan broj nepoznanica je sedam: $x_1^I, x_2^I, x_3^I, x_1^{II}, x_2^{II}, x_3^{II}$ i Ψ , pa je potrebno postaviti sedam jednadžbi sa sedam nepoznanica. Postupak se može proširiti i na veći broj komponenata, sve dok u sustavu postoje samo dvije faze. Rješavaju se tri ravnotežne jednadžbe:

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

tri bilančne jednadžbe za komponente:

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

i, najčešće, kombinirani bilančni uvjet za dvije prisutne faze, prema Rachfordu i Riceu:

$$\sum_{i=1}^{nk} x_i^I - \sum_{i=1}^{nk} x_i^{II} = 0.$$

Kombiniranjem svih jednadžbi dolazi se do:

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

Rješavanjem prethodne jednadžbe može se odrediti ravnotežni udio kapljevine faze I u sustavu za zadane konstantne vrijednosti koeficijenta raspodjele komponenata.

2.5. Osnove modela NRTL i UNIQUAC

Model koeficijenta aktivnosti je skup funkcija koje opisuju termodinamička svojstva otopina ovisno o temperaturi, tlaku i sastavu. Njegova uloga je slična kao i jednadžbe stanja realnih plinova.

Jednadžbu odnosno model NRTL razvili su američki termodinamičar John M. Prausnitz i njegov doktorant Henry Renon [13]. Može se primijeniti kod proračuna koeficijenta aktivnosti za sustave što sadrže bilo djelomično bilo potpuno mješljive komponente. U modelu NRTL intenzitet međudjelovanja čestica opisan je Gibbsovom energijom, za razliku od Wilsonovog modela gdje se 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. Razlika Gibbsove energije realnog i idealnog miješanja predstavlja ekces Gibbsovu energiju.

Model NRTL ima tri neovisna parametra po paru komponenata. Parametri τ_{ij} su interakcijski parametri i sastoje se od entropijske i entalpijske komponente jer se interakcije opisuju Gibbsovom energijom. Parametar neslučajnosti α_{ij} dopušta odstupanja od slučajne raspodjele uslijed razlika u veličini, obliku čestica i nastajanja molekulskih asocijata uslijed jakih orijentiranih međudjelovanja poput vodikovih veza. Od tog parametra i dolazi naziv modela, engl. *non-random two-liquid*. Svi su parametri modela korelativni te se određuju iz eksperimenta, a za promatrani sustav vrijede u ograničenom području tlakova i temperatura.

Ekces Gibbsova energija razlika je Gibbsove energije realnog i idealnog miješanja, a kako je član $-RT\sum x_i \ln x_i$ jednak za realno i idealno miješanje, u konačnici jednadžba izgleda ovako:

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

Jednadžba za ekces Gibbsovu energiju diferenciranjem se transformira u izraz za koeficijente aktivnosti:

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

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

Za višekomponentne sustave izraz za koeficijent aktivnosti komponenata izgleda ovako:

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

a ekces Gibbsova energija je:

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

nk je broj komponenata. Varijabla G_{ij} izračunava se iz interakcijskog parametra τ_{ij} i parametra neslučajnosti prema:

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

Model UNIQUAC (engl. *UNIversal QUAsi-Chemical*) za izračunavanje koeficijenta aktivnosti razvili su Abrams i Prausnitz [14] na osnovi Guggenheimove kvazikemijske teorije otopina što sadrže molekule različitih veličina.

Model je zasnovan na pretpostavki da eksces slobodnoj entalpiji neovisno doprinose njen kombinatorni i rezidualni dio. Kombinatorni doprinos je entropijske prirode i zavisi od sastava otopine te veličine i oblika čestica. Rezidualni doprinos zavisi od međumolekulskih sila i grubo odgovara promjeni entalpije pri miješanju.

Koeficijenti aktivnosti izračunavaju se na osnovi jednadžbe:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{\text{C}} + \ln \gamma_i^{\text{R}},$$

gdje su indeksima ^C i ^R označeni kombinatorni odnosno rezidualni doprinos.

Jednadžbe za izračunavanje koeficijenta aktivnosti su:

$$\ln \gamma_i^{\text{C}} = x_i \ln \frac{\varphi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\varphi_i} + l_i - \frac{\varphi_i}{x_i} \sum_{j=1}^{nk} x_j l_j,$$

$$\ln \gamma_i^{\text{R}} = q_i \left(1 - \ln \sum_{m=1}^{nk} \theta_m \tau_{mk} - \sum_{l=1}^{nk} \frac{\theta_l \tau_{kl}}{\sum_{m=1}^{nk} \theta_m \tau_{ml}} \right),$$

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1),$$

gdje su r_i i q_i volumni i površinski parametri čistih komponenti; zavise od veličine, volumena odnosno površine molekula. Kod proračuna se kao prosječna vrijednost koordinacijskog broja koristi $z = 10$. nk

je broj komponenata. Varijable sastava su volumni i površinski udio komponenata, φ_i , odnosno θ_i , koji se izračunavaju prema:

$$\varphi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_{j=1}^{nk} x_j r_j},$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_{j=1}^{nk} x_j q_j}.$$

Interakcijski parametar τ_{ij} može se pisati kao:

$$\tau_{kj} \equiv \exp\left(-\frac{u_{kj} - u_{jj}}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{a_{kj}}{T}\right).$$

u_{kj} je srednja energija međudjelovanja i -te i k -te čestice. τ_{kj} se određuje eksperimentalno, a u tablicama se najčešće nalazi kao temperaturno neovisni a_{kj} .

3. Eksperimentalni dio

Kao potencijalna sredstva za ekstrakciju propionske kiseline iz vodenih otopina testirana su dva organska estera: butil-acetat, odnosno dimetil-adipat. U ovom je radu trebalo odrediti ravnotežne termodinamičke parametre – sastave ravnotežnih faza pri atmosferskom tlaku i temperaturi od 25 °C u dva trokomponentna sustava: butil-acetat (1) – propionska kiselina (2) – voda (3), odnosno dimetil-adipat (1) – propionska kiselina (2) – voda (3).

3.1. Kemikalije

Za provedbu eksperimentalnog dijela korištene su kemikalije navedene u tablici 3.1 i voda kvalitete Millipore.

Tablica 3.1. Karakteristike i svojstva kemikalija

Naziv	Proizvođač	Čistoća / %	CAS	$M / g\ cm^{-3}$	$\rho / 25\ ^\circ C$
Butil-acetat	Kemika	p.a.	123-86-4	116,16	0,88
Dimetil-adipat	Fluka	purum; ~ 99	627-93-0	174,2	1,009
Propionska kiselina	Fluka	puriss.; p.a.; ≥ 99,5	79-09-4	74,08	0,993

3.2. Određivanje binodalne krivulje

Za određivanje binodalne krivulje odabrana je modificirana titracijska metoda prema Othmeru [15].

Lijeva grana binodalne krivulje određena je titracijom dvokomponentne otopine propionska kiselina – voda trećom komponentom, tj. butil-acetatom, odnosno dimetil-adipatom. Desna grana binodalne krivulje određena je titracijom dvokomponentne otopine butil-acetat – propionska kiselina, odnosno dimetil-adipat – propionska kiselina, trećom komponentom, tj. vodom.

Dvokomponentne otopine odabranih sastava pripremljene su u staklenim bočicama od 5 ml dodavanjem potrebnog volumena odgovarajućih komponenti uz pomoć odmjerne pipete. Točan sastav određen je gravimetrijski, uz pomoć analitičke vage KERN, ALS 220-4, slika 3.1. Zatim su titrirane trećom komponentom uz snažno protresanje do pojave prvog zamućenja otopine. Titracija je provedena pri stalnoj temperaturi 25 °C, u termostatiranoj zračnoj kupelji MLW, Njemačka, slika 3.2. Nakon postizanja stabilnog zamućenja bočica s otopinom ponovo je odvagana. Konačan sastav trokomponentne točke na binodalnoj krivulji dobije se izračunavanjem masenih udjela svih komponenti. Binodalna se krivulja dobije povezivanjem svih točaka prvog zamućenja.



Slika 3.1. Analitička vaga KERN, ALS 220-4



Slika 3.2. Termostatirana zračna kupelj MLW

3.3. Određivanje veznih linija

3.3.1. Određivanje korelacije indeksa loma i sastava

Nakon određivanja položaja binodalne krivulje poznato je područje stabilnih, homogenih trokomponentnih smjesa. Odabrani su sastavi iz stabilnoga područja i pripremljene su trokomponentne otopine u cijelom području sastava za oba sustava, dodavanjem potrebnog volumena odgovarajućih komponenti u staklene bočice od 5 ml. Točan sastav određen je ponovo gravimetrijski, uz pomoć analitičke vage KERN, ALS 220-4.

Pripremljenim otopinama određeni su indeksi loma pri 25 °C, na Abbeovu refraktometru, model RL3 – PZO Varšava, slika 3.3. Svaki je indeks loma određen tri puta i uzeta je srednja vrijednost određivanja. Izmjereni indeksi loma poslužit će za određivanje empirijske korelacije indeksa loma i sastava otopine, koja vrijedi za cijelo područje stabilnih otopina, pa tako i za samu binodalnu krivulju.



Slika 3.3. Abbeov refraktometar RL3, PZO Varšava

3.3.2. Određivanje veznih linija

Nakon određivanja položaja binodalne krivulje poznato je područje nestabilnih, dvofaznih trokomponentnih smjesa. Odabrani su sastavi iz nestabilnoga područja i pripremljene su trokomponentne otopine u cijelom području sastava za oba sustava, dodavanjem potrebnog volumena odgovarajućih komponenti u staklene bočice od 10 ml. Točan sastav određen je ponovo gravimetrijski, uz pomoć analitičke vage KERN, ALS 220-4.

Pripremljene otopine namijenjene za određivanje veznih linija miješane su u termostatiranoj laboratorijskoj tresilici, proizvođača GFL, model 3031, slika 3.4, tijekom 24 sata pri 25 °C i 250 o/min.



Slika 3.4. Tresilica GFL, model 3031

Nakon miješanja, otopine su ostavljene pri istoj temperaturi dok se ne rasloje ravnotežne faze, slika 3.5.



Slika 3.5. Pripravljene nestabilne otopine za sustav butil acetat – propionska kiselina – voda u bočicama od 10 ml, nakon raslojavanja.

Nakon raslojavanja uzet je uzorak objiju faza, rafinatne i ekstraktne faze, i određen mu je indeks loma na već spomenutom Abbeovom refraktometru pri 25 °C. Na temelju izmjerenih vrijednosti indeksa loma i prethodno određene empirijske korelacije indeksa loma i sastava izračunat će se ravnotežni sastavi dviju faza.

4. Rezultati s obradom i raspravom

4.1. Eksperimentalna binodalna krivulja

Postupak određivanja binodalne krivulje opisan je u odjeljku 3.2.

Sastavi otopina koje se nalaze na binodalnim krivuljama ispitivanih sustava butil-acetat (1) – propionska kiselina (2) – voda (3), odnosno dimetil-adipat (1) – propionska kiselina (2) – voda (3) prikazani su u tablici 4.1, odnosno tablici 4.2.

Tablica 4.1. Eksperimentalno određene točke na binodalnoj krivulji u sustavu butil-acetat (1) – propionska kiselina (2) – voda (3)

w_1	w_2	w_1	w_2	w_1	w_2
0,9382	0,0475	0,2686	0,4381	0,8302	0,1492
0,8765	0,0998	0,2219	0,4313	0,6657	0,2826
0,7658	0,2012	0,0241	0,3077	0,8283	0,1499
0,7086	0,2459	0,0182	0,2494	0,4837	0,3975
0,5310	0,3682	0,0100	0,2004	0,1753	0,4190
0,4010	0,4246	0,0102	0,1563	0,1385	0,4016
0,3474	0,4369	0,0089	0,0993	0,0981	0,3785

Tablica 4.2. Eksperimentalno određene točke na binodalnoj krivulji u sustavu dimetil-adipat (1) – propionska kiselina (2) – voda (3)

w_1	w_2	w_1	w_2	w_1	w_2
0,9141	0,0685	0,2289	0,3453	0,0209	0,1251
0,8504	0,1246	0,3206	0,3551	0,0129	0,0762
0,7788	0,1891	0,2289	0,3427	0,4519	0,3455
0,7033	0,2402	0,1238	0,2891	0,3480	0,3555
0,6335	0,2836	0,0612	0,2434	0,2716	0,3529
0,5697	0,3080	0,0416	0,1867		

4.2. Empirijska binodalna krivulja

Nakon što je binodalna krivulja određena, tj. dobile su se točke prvog zamućenja otopina, slijedi obrada i prikaz rezultata za svaki sustav pojedinačno. Za određivanje empirijske funkcije koja opisuje binodalnu krivulju primijenio se modificirani postupak prema Letcheru i Redhiju [16]. Kod za procjenu parametara binodalne krivulje napisan je u programskom paketu Wolfram Mathematica 10.4.

Binodalna se krivulja pokušala opisati trima empirijskim funkcijama:

Hlavatýjevom funkcijom [17]:

$$w_2 = A_1 w_A \ln w_A + A_2 w_B \ln w_B + A_3 w_A w_B,$$

β -funkcijom:

$$w_2 = B_1 w_B^{B_2} w_A^{B_3},$$

i $\log\gamma$ -funkcijom:

$$w_3 = C_1 (-\ln w_A)^{C_2} w_A^{C_3}.$$

Transformirane varijable sastava su:

$$w_A = \frac{w_1 + 0,5w_2 - w_{1,\min}}{w_{1,\max} - w_{1,\min}},$$

$$w_B = 1 - w_A.$$

Ovako napisane, sve tri funkcije imaju po pet parametara. Pokušaji istodobnog određivanja svih parametara nisu uspjeli. Stoga se prvo provela transformacija β -funkcije:

$$\ln w_2 = \ln B_1 + B_2 \ln w_B + B_3 \ln w_A.$$

Iz tako transformirane jednadžbe mogu se istodobno odrediti parametri $\ln B_1^*$, B_2^* , B_3^* , $w_{1,\min}$ i $w_{1,\max}$, traženjem minimuma funkcije:

$$OF_3 = \sqrt{\frac{1}{nd} \sum_{i=1}^{nd} \left[\ln w_{2,i} - (\ln B_1^* + B_2^* \ln w_{B,i} + B_3^* \ln w_{A,i}) \right]^2}.$$

Parametri $w_{1,\min}$ i $w_{1,\max}$ su sjecišta binodalne krivulje s osi $w_2 = 0$, odnosno ravnotežni molarni udjeli komponente 1 u djelomično mješljivoj smjesi s komponentom 3.

Nakon određivanja $w_{1,\min}$ i $w_{1,\max}$ oni se dalje drže konstantnima, a određuju se ostali parametri Hlavatýjeve funkcije, netransformirane β -funkcije, odnosno $\log\gamma$ -funkcije. Traže se minimumi funkcija:

$$OF_4 = \sqrt{\frac{1}{nd} \sum_{i=1}^{nd} \left[w_{2,i} - (A_1 w_{A,i} \ln w_{A,i} + A_2 w_{B,i} \ln w_{B,i} + A_3 w_{A,i} w_{B,i}) \right]^2},$$

$$OF_5 = \sqrt{\frac{1}{nd} \sum_{i=1}^{nd} \left[w_{2,i} - (B_1 w_{B,i}^{B_2} w_{A,i}^{B_3}) \right]^2},$$

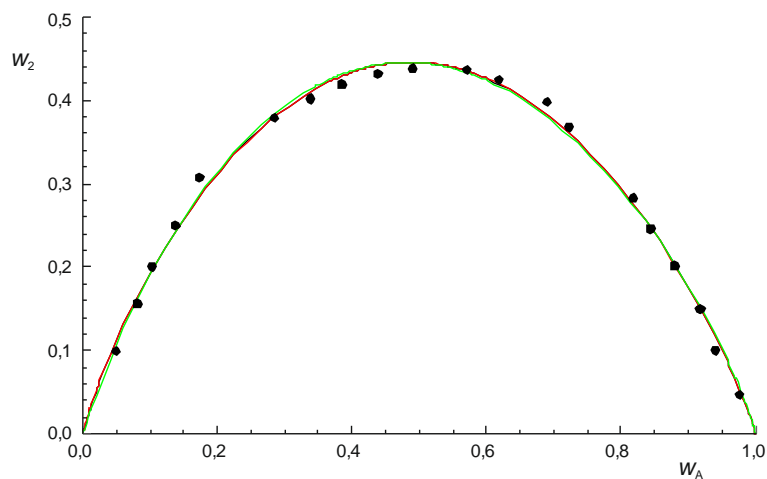
$$OF_6 = \sqrt{\frac{1}{nd} \sum_{i=1}^{nd} \left[w_{2,i} - (C_1 (-\ln w_{A,i})^{C_2} w_{A,i}^{C_3}) \right]^2}.$$

nd je broj podataka, ovdje točaka na binodalnoj krivulji. Obradom eksperimentalnih podataka za binodalnu krivulju dobile su se vrijednosti parametara za ispitivane sustave prikazane u tablici 4.3 za svaku od gore spomenutih funkcija.

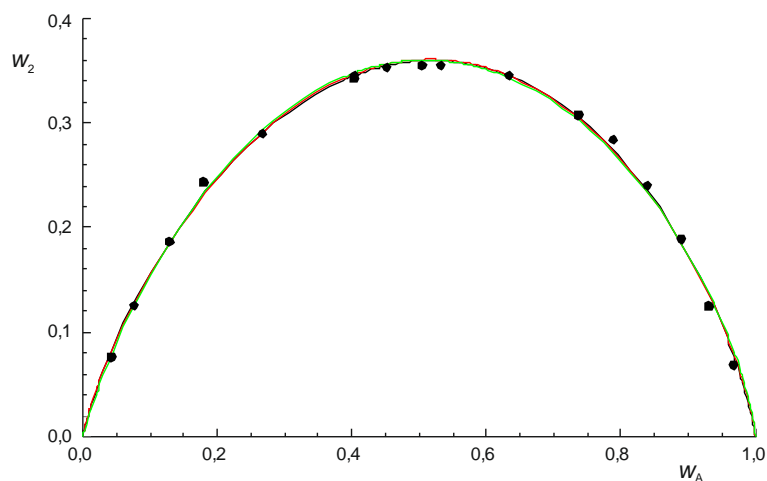
Tablica 4.3. Parametri empirijskih jednadžbi za opis binodalne krivulje

Sustav	butil-acetat (1) – propionska kiselina (2) – voda (3)	dimetil-adipat (1) – propionska kiselina (2) – voda (3)
$\ln B_1^*$	0,4710	0,1335
B_2^*	0,9322	0,7999
B_3^*	0,8889	0,8388
$w_{1,\min}$	0,0100	0,0100
$w_{1,\max}$	0,9845	0,9800
OF_3	0,0411	0,0349
A_1	-0,3771	-0,4102
A_2	-0,2539	-0,5426
A_3	0,9071	0,1161
OF_4	0,0094	0,0058
B_1	1,4833	1,0497
B_2	0,8881	0,7458
B_3	0,8465	0,7965
OF_5	0,0095	0,0066
C_1	1,3597	0,9765
C_2	0,8514	0,7158
C_3	1,1611	1,0611
OF_6	0,0101	0,0071

Slaganje eksperimentalnih podataka i empirijskih funkcija za binodalnu krivulju za istraživane sustave prikazano je na slikama 4.1 i 4.2. Rezultati (iznosi funkcije cilja, OF_4) pokazuju najbolje slaganje s Hlavatýjevom funkcijom koja je odabrana za daljnji opis binodalne krivulje.



Slika 4.1. Koreliranje binodalne krivulje empirijskim funkcijama: Hlavatýjeva funkcija (crno), β -funkcija (crveno) i $\log\gamma$ -funkcija (zeleno) za sustav butil-acetat (1) – propionska kiselina (2) – voda (3)



Slika 4.2. Koreliranje binodalne krivulje empirijskim funkcijama: Hlavatýjeva funkcija (crno), β -funkcija (crveno) i $\log\gamma$ -funkcija (zeleno) za sustav dimetil-adipat (1) – propionska kiselina (2) – voda (3)

4.3. Eksperimentalna ovisnost indeksa loma o sastavu

Postupak eksperimentalnog određivanja indeksa loma opisan je u odjeljku 3.3.1. Izmjereni indeksi loma prikazani su u tablicama 4.4 i 4.5.

Tablica 4.4. Ovisnost indeksa loma trokomponentnih jednofaznih sustava o sastavu.
Sustav butil-acetat (1) – propionska kiselina (2) – voda (3)

w_1	w_2	$n_D(25\text{ °C})$	w_1	w_2	$n_D(25\text{ °C})$
0,0000	0,0000	1,3410	0,7281	0,2348	1,3979
0,0000	0,2067	1,3575	0,2871	0,4489	1,3897
0,0000	0,3759	1,3700	0,1163	0,4059	1,3784
0,0000	0,5428	1,3798	0,0118	0,2283	1,3599
0,0000	0,7980	1,3911	0,0125	0,1921	1,3566
0,0000	1,0000	1,3929	0,0762	0,4381	1,3768
1,0000	0,0000	1,3989	0,2001	0,4565	1,3871
0,7964	0,2036	1,3980	0,4388	0,4502	1,3939
0,5957	0,4043	1,3967	0,6327	0,3236	1,3972
0,4021	0,5980	1,3953	0,8543	0,1348	1,3982
0,1973	0,8028	1,3941	0,0670	0,4350	1,3777
0,1538	0,5553	1,3878	0,0576	0,7276	1,3911
0,1544	0,7003	1,3934	0,0681	0,8479	1,3944
0,3027	0,5526	1,3935	0,2738	0,5469	1,3924
0,4555	0,4590	1,3951	0,3034	0,6617	1,3950
0,9226	0,0651	1,3982	0,6651	0,2972	1,3969

Tablica 4.5. Ovisnost indeksa loma trokomponentnih jednofaznih sustava o sastavu.
Sustav dimetil-adipat (1) – propionska kiselina (2) – voda (3)

w_1	w_2	$n_D(25\text{ °C})$	w_1	w_2	$n_D(25\text{ °C})$
0,0000	0,0000	1,3400	0,4069	0,3576	1,4042
0,0000	0,1201	1,3583	0,1904	0,3415	1,3849
0,0000	0,3649	1,3749	0,0917	0,2731	1,3710
0,0000	0,5422	1,3862	0,0290	0,1663	1,3572
0,0000	0,7931	1,3920	0,0475	0,3629	1,3729
0,0000	1,0000	1,3929	0,0442	0,6535	1,3892
1,0000	0,0000	1,4333	0,0651	0,8222	1,3959
0,7939	0,2062	1,4260	0,2395	0,5038	1,3975
0,5898	0,4102	1,4180	0,3227	0,6273	1,4060
0,3922	0,6078	1,4099	0,5957	0,3532	1,4161
0,1860	0,8140	1,4009	0,0063	0,0626	1,3475
0,1041	0,4786	1,3857	0,0330	0,2331	1,3626
0,1578	0,5917	1,3970	0,1472	0,3180	1,3775
0,1520	0,6853	1,3996	0,2870	0,3634	1,3910
0,3281	0,6149	1,4060	0,5085	0,3394	1,4083
0,4868	0,4929	1,4119	0,7532	0,2093	1,4209
0,8699	0,1118	1,4286			

4.4. Empirijska ploha ovisnosti indeksa loma o sastavu

S eksperimentalnim podacima za indekse loma moguće je definirati empirijsku plohu ovisnosti indeksa loma o sastavu. Jednadžba empirijskog polinoma trećeg stupnja za opis ovisnosti indeksa loma trokomponentnih jednofaznih sustava o sastavu glasi:

$$n_D = a_1 + b_1 w_1 + b_2 w_1^2 + b_3 w_1^3 + c_1 w_2 + c_2 w_2^2 + c_3 w_2^3 + d_1 w_1 w_2.$$

Traži se minimum funkcije:

$$OF_7 = \sqrt{\frac{1}{nd} \sum_{i=1}^{nd} \left[n_{D,i} - (a_1 + b_1 w_{1,i} + b_2 w_{1,i}^2 + b_3 w_{1,i}^3 + c_1 w_{2,i} + c_2 w_{2,i}^2 + c_3 w_{2,i}^3 + d_1 w_{1,i} w_{2,i}) \right]^2}$$

nd je broj eksperimentalnih točaka. Kod je također napisan u programskom paketu Wolfram Mathematica 10.4. Parametri empirijske plohe prikazani su u tablici 4.6.

Tablica 4.6. Parametri empirijskog polinoma trećeg stupnja za opis ovisnosti indeksa loma trokomponentnih jednofaznih sustava o sastavu

Sustav	butil-acetat (1) – propionska kiselina (2) – voda (3)	dimetil-adipat (1) – propionska kiselina (2) – voda (3)
a_1	1,3412	1,3414
b_1	0,1131	0,0759
b_2	-0,0195	0,0413
b_3	-0,0359	-0,0253
c_1	0,0742	0,0960
c_2	0,0175	-0,0149
c_3	-0,0397	-0,0299
d_1	-0,1145	-0,0503
OF_7	0,0005	0,0017

4.5. Prikaz empirijske binodalne krivulje na empirijskoj plohi ovisnosti indeksa loma o sastavu

Pretpostavlja se da se i binodalna krivulja nalazi na plohi ovisnosti indeksa loma trokomponentnih jednofaznih sustava o sastavu, odnosno da predstavlja njen rub. Indeks loma na binodalnoj krivulji izračunava se na sljedeći način.

Za zadani w_2 prikladnom numeričkom metodom izračuna se w_A , rješavanjem jednadžbe:

$$w_2 = A_1 w_A \ln w_A + A_2 w_B \ln w_B + A_3 w_A w_B.$$

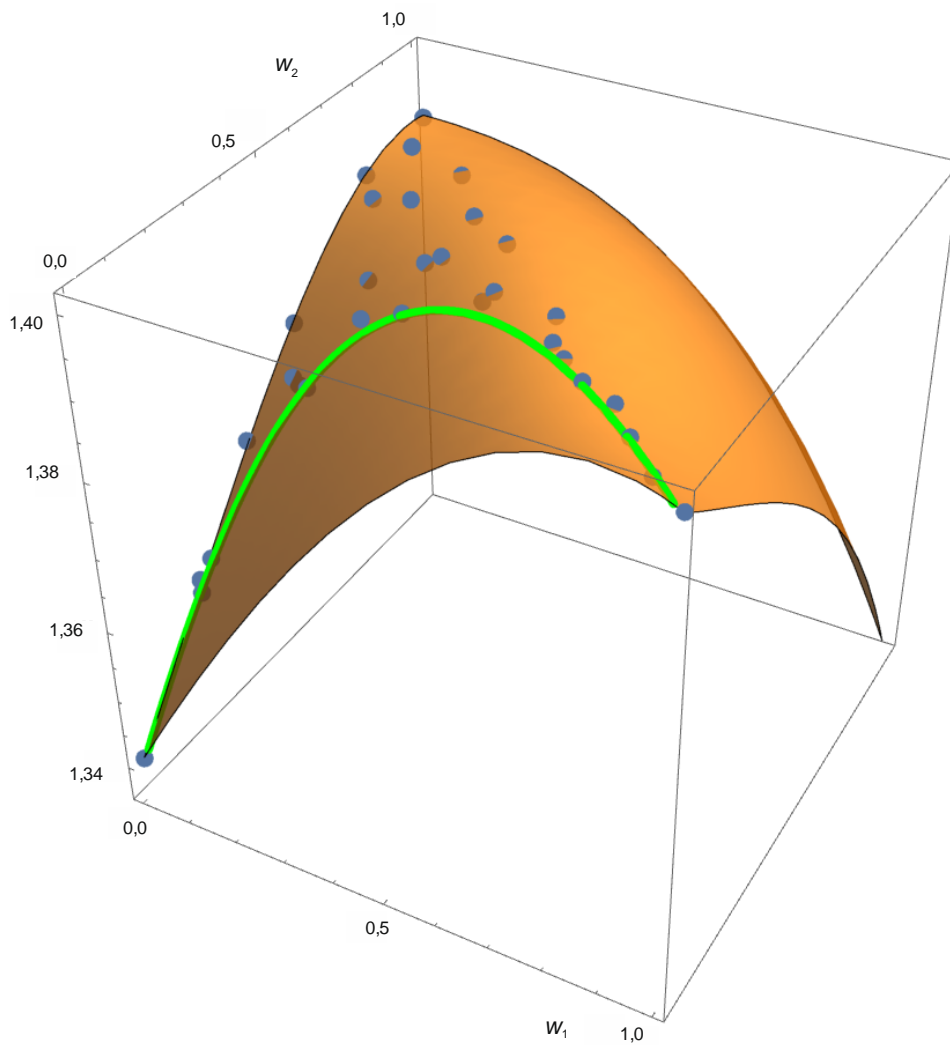
Zatim se izračuna w_1 , prema:

$$w_1 = w_A (w_{1,\max} - w_{1,\min}) + w_{1,\min} - 0,5w_2.$$

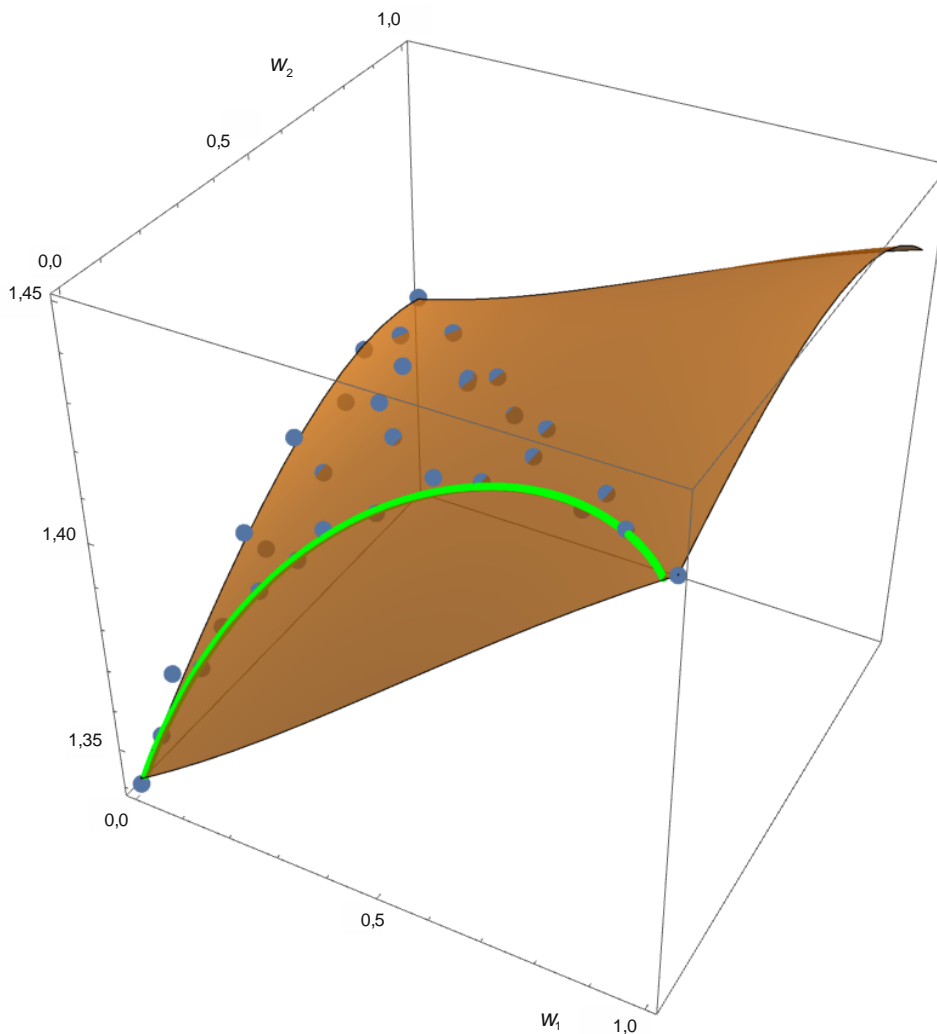
Na kraju se izračuna odgovarajući indeks loma, prema:

$$n_D = a_1 + b_1 w_1 + b_2 w_1^2 + b_3 w_1^3 + c_1 w_2 + c_2 w_2^2 + c_3 w_2^3 + d_1 w_1 w_2.$$

Izračun i prikaz binodalne krivulje također je kodiran u programskom paketu Wolfram Mathematica 10.4. Slike 4.3 i 4.4 daju empirijsku plohu ovisnosti indeksa loma o sastavu istraživanih sustava i empirijsku binodalnu krivulju.



Slika 4.3. Ovisnost indeksa loma trokomponentnih jednofaznih sustava o sastavu za sustav butil acetat(1) – propionska kiselina(2) – voda(3). Prikazane su eksperimentalne točke, empirijska ploha ovisnosti indeksa loma o sastavu i binodalna krivulja.



Slika 4.4. Ovisnost indeksa loma trokomponentnih jednofaznih sustava o sastavu za sustav dimetil-adipat (1) – propionska kiselina (2) – voda (3). Prikazane su eksperimentalne točke, empirijska ploha ovisnosti indeksa loma o sastavu i binodalna krivulja.

4.6. Određivanje veznih linija (ravnotežnih sastava faza)

Nakon razdjeljivanja ravnotežnih faza određeni su indeksi loma obje faza, postupkom opisanim u odjeljku 3.3.2. Točke ravnotežnih faza moraju se nalaziti i na binodalnoj krivulji, definiranoj s:

$$w_2 = A_1 w_A \ln w_A + A_2 w_B \ln w_B + A_3 w_A w_B,$$

$$w_A = \frac{w_1 + 0,5w_2 - w_{1,\min}}{w_{1,\max} - w_{1,\min}},$$

$$w_B = 1 - w_A,$$

i na plohi ovisnosti indeksa loma trokomponentnih jednofaznih sustava o sastavu, definiranoj s:

$$n_D = a_1 + b_1 w_1 + b_2 w_1^2 + b_3 w_1^3 + c_1 w_2 + c_2 w_2^2 + c_3 w_2^3 + d_1 w_1 w_2.$$

Prethodne se jednadžbe mogu svesti na sustav dvije jednadžbe s dvije nepoznanice. To znači da se za određeni indeks loma može odrediti sastav otopine na binodalnoj krivulji, definiran masenim udjelima w_1 i w_2 .

U prvom pokušaju na taj su način određeni ravnotežni sastavi vodene (aq) i organske faze (org). Da je sve bilo u redu s eksperimentom, tada bi točke ravnotežnih sastava i točke početnog sastava nestabilne otopine (nest) ležale na istom pravcu, čime bi se zadovoljila bilanca tvari. Rezultati su međutim pokazivali odstupanje.

Pretpostavilo se da je pogreška vaganja najmanja, odnosno da su najpouzdanije točke početnog sastava nestabilne otopine. Na osnovi prikaza plohe ovisnosti indeksa loma o sastavu procijenjeno je da je pouzdanost određivanja sastava vodene faze znatno veća od one za organsku fazu, jer indeksi loma organske faze znatno manje ovise o sastavu. Stoga su iz izmjerenih indeksa loma na prethodno opisani način izračunati samo sastavi vodene faze.

Sastavi organske faze određeni su iz bilance tvari, podrazumijevajući da se točke tih sastava moraju nalaziti na sjecištu pravca koji prolazi kroz točku ravnotežnog sastava vodene faze i točku početnog sastava nestabilne otopine:

$$(w_2 - w_{2,aq})(w_{1, nest} - w_{1,aq}) = (w_{2, nest} - w_{2,aq})(w_1 - w_{1,aq}),$$

i binodalne krivulje, definirane s:

$$w_2 = A_1 w_A \ln w_A + A_2 w_B \ln w_B + A_3 w_A w_B,$$

$$w_A = \frac{w_1 + 0,5w_2 - w_{1,min}}{w_{1,max} - w_{1,min}},$$

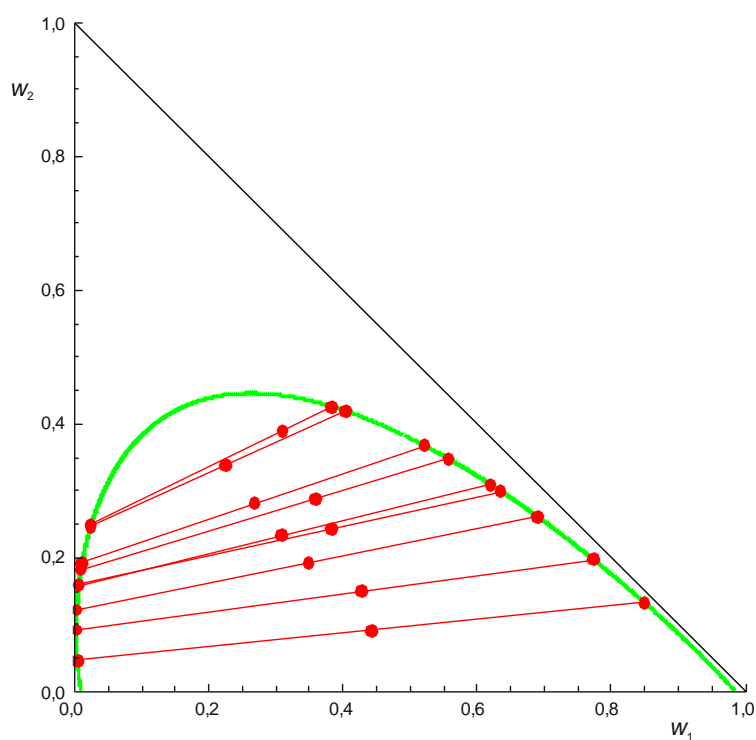
$$w_B = 1 - w_A.$$

Na taj su način određeni $w_1 = w_{1,org}$ i $w_2 = w_{2,org}$. Kod za izračunavanje ravnotežnih sastava ponovo je napisan u programskom paketu Wolfram Mathematica 10.4.

Ravnotežni sastavi faza prikazani su u tablicama 4.7 i 4.8. te grafički na slikama 4.5 i 4.6.

Tablica 4.7. Vezne linije. Sustav butil-acetat (1) – propionska kiselina (2) – voda (3)

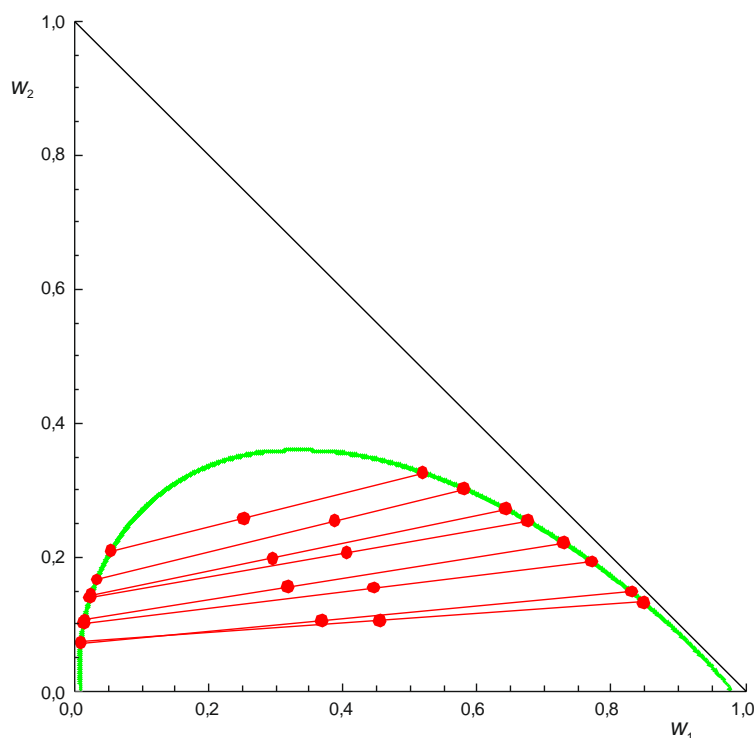
$w_{1, nest}$	$w_{2, nest}$	$n_{D, aq}$	$w_{1, aq}$	$w_{2, aq}$	$w_{1, org}$	$w_{2, org}$
0,4282	0,1498	1,3483	0,0023	0,0915	0,7733	0,1971
0,3826	0,2432	1,3539	0,0064	0,1597	0,6350	0,2992
0,3593	0,2878	1,3559	0,0095	0,1823	0,5574	0,3475
0,3104	0,3902	1,3622	0,0245	0,2494	0,3830	0,4259
0,4422	0,0908	1,3450	0,0038	0,0459	0,8496	0,1325
0,3490	0,1921	1,3507	0,0032	0,1222	0,6899	0,2610
0,3091	0,2325	1,3537	0,0061	0,1573	0,6194	0,3095
0,2684	0,2808	1,3568	0,0111	0,1922	0,5209	0,3676
0,2251	0,3379	1,3619	0,0237	0,2467	0,4042	0,4190



Slika 4.5. Binodalna krivulja (zeleno) i vezne linije (crveno) za sustav butil-acetat (1) – propionska kiselina (2) – voda (3)

Tablica 4.8. Vezne linije. Sustav dimetil-adipat (1) – propionska kiselina (2) – voda (3)

$w_{1, \text{nest}}$	$w_{2, \text{nest}}$	$n_{D, \text{aq}}$	$w_{1, \text{aq}}$	$w_{2, \text{aq}}$	$w_{1, \text{org}}$	$w_{2, \text{org}}$
0,4552	0,1052	1,3491	0,0090	0,0744	0,8487	0,1323
0,4455	0,1538	1,3520	0,0135	0,1023	0,7709	0,1925
0,4047	0,2065	1,3560	0,0229	0,1392	0,6749	0,2542
0,3869	0,2540	1,3590	0,0324	0,1657	0,5799	0,3021
0,3679	0,1050	1,3488	0,0087	0,0714	0,8294	0,1481
0,3182	0,1558	1,3525	0,0145	0,1071	0,7282	0,2216
0,2945	0,1997	1,3565	0,0244	0,1437	0,6427	0,2718
0,2518	0,2591	1,3643	0,0542	0,2098	0,5190	0,3258



Slika 4.65. Binodalna krivulja (zeleno) i vezne linije (crveno) za sustav dimetil-adipat (1) – propionska kiselina (2) – voda (3)

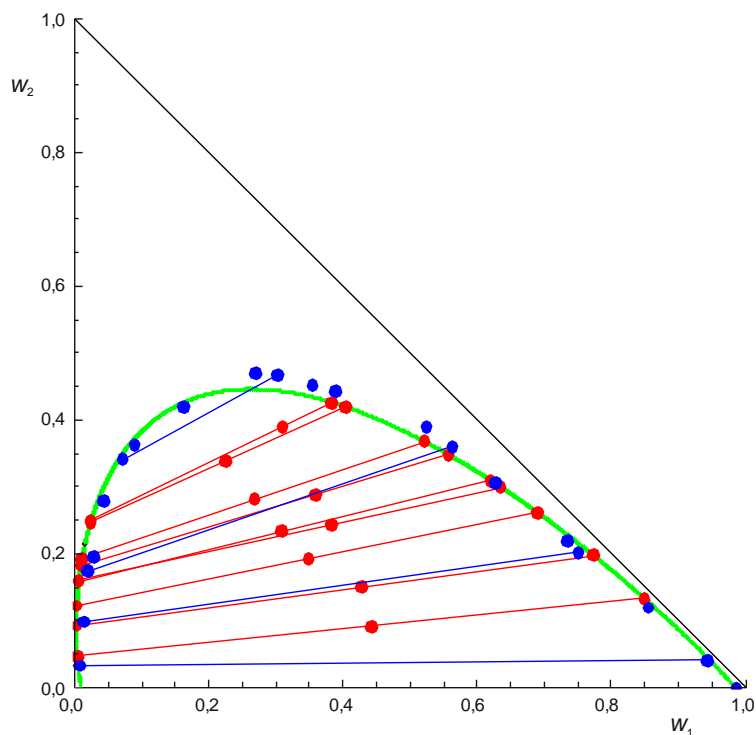
Eksperimentalne vezne linije pokazuju trend s blagim pozitivnim nagibom. Taj nagib je nešto veći u sustavu butil-acetat (1) – propionska kiselina (2) – voda (3) nego u sustavu dimetil-adipat (1) – propionska kiselina (2) – voda (3). Pozitivni nagibi veznih linija ukazuju da su istraživani organski esteri učinkovita sredstva za ekstrahiranje propionske kiseline iz vode. Nešto veći nagib u sustavu s butil-acetatom daje mu prednost u odnosu na dimetil-adipat. Opaža se da se neke vezne linije križaju, što je termodinamički zabranjeno i upućuje na eksperimentalnu pogrešku. Ipak, tek u usporedbi s literaturnim podacima moći će se komentirati sama metoda.

4.7. Usporedba s literaturnim podacima

Literaturni podaci za vezne linije [4-6] za oba sustava prikazani su u tablicama 4.9 i 4.10 te na trokutnim dijagramima, slike 4.7, 4.8 i 4.9.

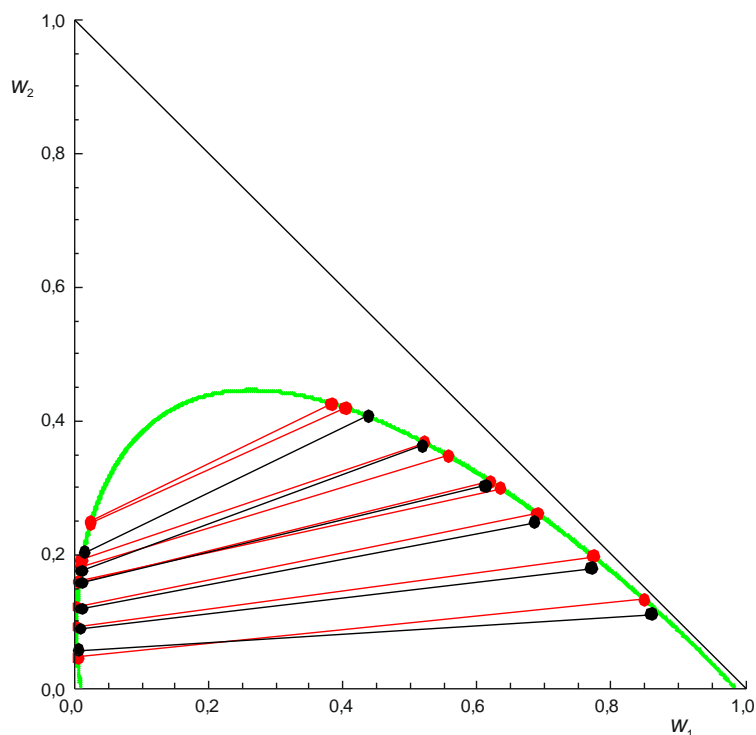
Tablica 4.9. Vezne linije i binodalna krivulja; literaturni podaci za sustav butil-acetat (1) – propionska kiselina (2) – voda (3).

Utkin i suradnici [4] – binodalna krivulja			
w_1	w_2	w_1	w_2
0,013	0,098	0,389	0,442
0,028	0,195	0,524	0,389
0,043	0,278	0,627	0,306
0,09	0,363	0,735	0,218
0,162	0,419	0,856	0,119
0,270	0,468	0,987	0
0,355	0,451		
Utkin i suradnici [4] – vezne linije			
$w_{1,aq}$	$w_{2,aq}$	$w_{1,org}$	$w_{2,org}$
0,072	0,341	0,303	0,467
0,019	0,174	0,564	0,36
0,014	0,097	0,751	0,202
0,007	0,032	0,943	0,04
Çehreli i suradnici [5] – vezne linije			
$w_{1,aq}$	$w_{2,aq}$	$w_{1,org}$	$w_{2,org}$
0,0064	0,0576	0,86	0,1105
0,0087	0,0893	0,77	0,1797
0,0100	0,1185	0,685	0,2477
0,0100	0,1579	0,613	0,3028
0,0100	0,1756	0,518	0,3622
0,0150	0,2035	0,438	0,4069



Slika 4.7. Usporedba binodalne krivulje (zeleno) i veznih linija (crveno) za sustav butil-acetat (1) – propionska kiselina (2) – voda (3) određenih u ovom radu s podacima Utkina i suradnika [4] (plavo).

U usporedbi s podacima Utkina i suradnika [4] za sustav butil-acetat (1) – propionska kiselina (2) – voda (3), međusobna topljivost estera i vode nešto je manja (vezne linije su duže), posebice pri nižim udjelima propionske kiseline. Vrh područja nemješljivosti nalazi se kod literaturnih podataka pri nešto višim udjelima propionske kiseline. Nagibi veznih linija usporedivi su u oba eksperimenta.

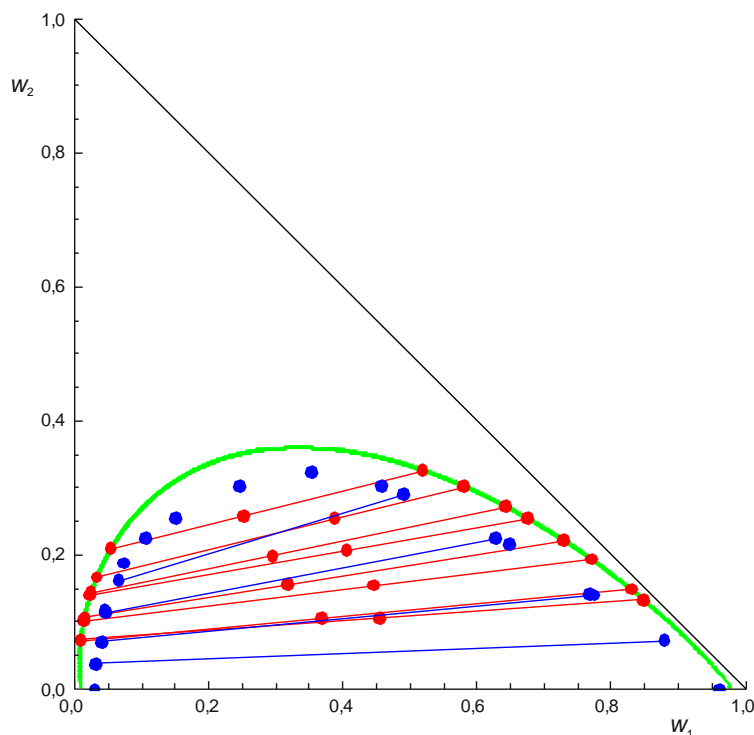


Slika 4.8. Usporedba binodalne krivulje (zeleno) i veznih linija (crveno) za sustav butil-acetat (1) – propionska kiselina (2) – voda (3) određenih u ovom radu s podacima Čehreli i suradnika [5] (crno).

I u usporedbi s podacima Çehreli i suradnika [5] vezne linije određene u ovom radu nešto su dulje. Vrh područja nemješljivosti nije određivan u literaturnom skupu podataka. Slaganje nagiba veznih linija opet je razmjerno dobro.

Tablica 4.10. Vezne linije i binodalna krivulja; literaturni podaci za sustav dimetil-adipat (1) – propionska kiselina (2) – voda (3).

İsmail Kırbaşlar i suradnici [6] – binodalna krivulja			
w_1	w_2	w_1	w_2
0,0300	0	0,3530	0,3228
0,0444	0,1167	0,4573	0,3036
0,0734	0,1875	0,6476	0,2148
0,1056	0,2236	0,7675	0,1407
0,1499	0,2544	0,9617	0
0,2461	0,3017	0,3530	0,3228
0,0300	0	0,3530	0,3228
İsmail Kırbaşlar i suradnici [6] – vezne linije			
$w_{1,aq}$	$w_{2,aq}$	$w_{1,org}$	$w_{2,org}$
0,0309	0,0371	0,8800	0,0717
0,0403	0,0697	0,7750	0,1394
0,0459	0,1141	0,6270	0,224
0,0657	0,1613	0,4900	0,2902



Slika 4.9. Usporedba binodalne krivulje (zeleno) i veznih linija (crveno) za sustav dimetil-adipat (1) – propionska kiselina (2) – voda (3) određenih u ovom radu s podacima İsmail Kirbařlara i suradnika (plavo).

Sustav dimetil-adipat (1) – propionska kiselina (2) – voda (3) na slici 4.9. prikazuje nešto manje podudaranje nagiba veznih linija određenih u ovom radu i u literaturi. Mnogo je očitije, međutim, loše slaganje u veličini područja nemješljivosti. Ono je u literaturi mnogo manje, odnosno međusobna topljivost vode i estera je mnogo veća.

4.8. Određivanje kritične točke

Iz mjerenih eksperimentalnih podataka izračunate su vezne linije i ravnotežni sastavi faza, nakon čega, za kompletiranje faznog dijagrama, slijedi određivanje kritične točke.

Kritična se točka može odrediti Treybalovom metodom [18] opisanom u referenci [19]. U osnovi metode je Handova pretpostavka [20] da se nagib veznih linija u trokomponentnom sustavu nakon prikladne transformacije može opisati empirijskim pravcem. Handova je pretpostavka modifikacija također empirijskoga Nernstova zakona razdijeljenja.

Pravac ima oblik:

$$\log\left(w_{2,aq}/w_{3,aq}\right) = \log K_1 + m_1 \log\left(w_{2,org}/w_{1,org}\right).$$

U istom transformiranom prostoru $\log(w_2/w_3) = f[\log(w_2/w_1)]$ može se prikazati i eksperimentalna binodalna krivulja ili pak Hlavatyjeva aproksimacija binodalne krivulje. Vrh binodalne krivulje u takvom se prikazu također pojavljuje kao empirijski pravac:

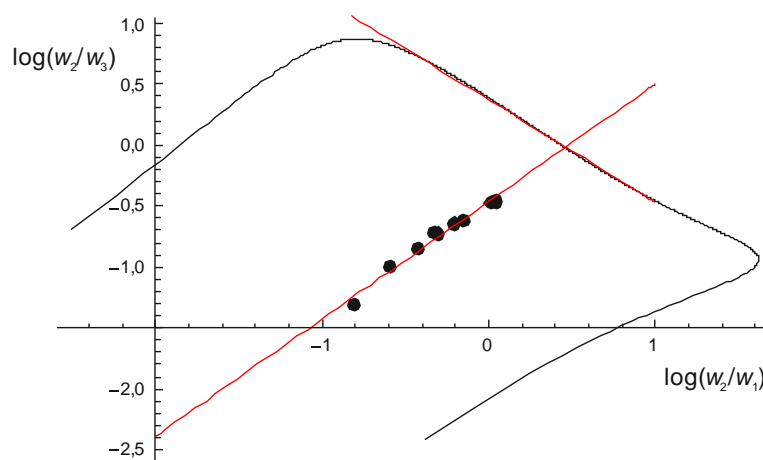
$$\log(w_2/w_3) = \log K_2 + m_2 \log(w_2/w_1).$$

Sjecište dvaju pravaca definira kritičnu točku, određenu parametrima $w_{1,krit}$ i $w_{2,krit}$.

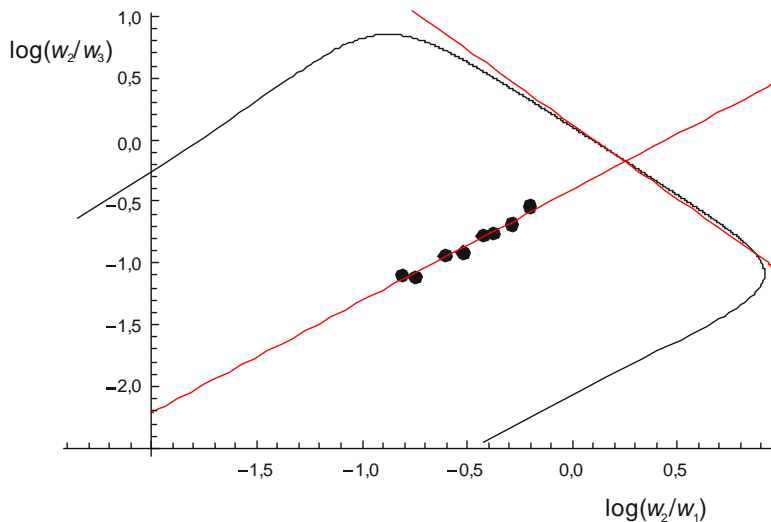
Proračun za određivanje dvaju pravaca, njihova sjecišta i grafički prikaz napravljen je u programskom paketu Mathematica 10.4. Parametri empirijskih pravaca prikazani su u tablici 4.11. za oba sustava, a grafički su prikazi na slikama 4.10. i 4.11.

Tablica 4.11. Empirijski parametri Treybalove metode određivanja kritične točke i sama kritična točka

Sustav	butil-acetat (1) – propionska kiselina (2) – voda (3)	dimetil-adipat (1) – propionska kiselina (2) – voda (3)
$\log K_1$	-0,4626	-0,4075
$\log m_1$	0,9641	0,9004
$\log K_2$	0,3709	0,1260
$\log m_2$	-0,8379	-1,2058
$w_{1,krit}$	0,1446	0,1818
$w_{2,krit}$	0,4195	0,3258



Slika 4.10. Treybalov dijagram za sustav butil-acetat (1) – propionska kiselina (2) – voda (3). Točke se izračunavaju iz veznih linija, uzlazni crveni pravac je Handova aproksimacija, crna krivulja je transformirana binodalna krivulja, a silazni crveni pravac je aproksimacija njenog vršnog dijela. Na sjecištu dvaju crvenih pravaca nalazi se kritična točka.



Slika 4.11. Treybalov dijagram za sustav dimetil-adipat (1) – propionska kiselina (2) – voda (3). Točke se izračunavaju iz veznih linija, uzlazni crveni pravac je Handova aproksimacija, crna krivulja je transformirana binodalna krivulja, a silazni crveni pravac je aproksimacija njenog vršnog dijela. Na sjecištu dvaju crvenih pravaca nalazi se kritična točka.

Vezne se linije u Treybalovim dijagramima prikazuju kao točke na pravcu. U sustavu dimetil-adipat (1) – propionska kiselina (2) – voda (3) čini se da podaci slijede pravac, odnosno jednoliko se rasipaju oko njega. To se jednoliko rasipanje u trokutnom dijagramu opaža kao „vrludanje“ nagiba eksperimentom određenih veznih linija. U sustavu butil-acetat (1) – propionska kiselina (2) – voda (3) čini se da nema toga rasipanja, ali točke ne leže na pravcu nego na krivulji. Izgleda da Treybalova metoda ne može opisati nagib veznih linija u ovom sustavu.

4.9. Određivanje parametara modela koeficijenta aktivnosti

Osnovna načela određivanja parametara modela koeficijenta aktivnosti u trokomponentnim sustavima navedena su u odjeljku 2.3. Spomenut je i postupak Sorensena i Arlta [12] koji je ovdje dalje modificiran. U prvome se dijelu postupka traži minimum funkcije cilja:

$$OF_8 = \sum_{j=1}^{nd} \sum_{i=1}^{nk} \left(\frac{x_i^I \gamma_i^I - x_i^{II} \gamma_i^{II}}{x_i^I \gamma_i^I + x_i^{II} \gamma_i^{II}} \right)_j^2 + Q(\tau_{12}^2 + \tau_{21}^2 + \tau_{13}^2 + \tau_{31}^2 + \tau_{23}^2 + \tau_{32}^2)$$

Treba se podsjetiti da brojnik prvoga člana upućuje na to da se traži jednakost aktivnosti komponenata u objema fazama, dok nazivnik služi za normalizaciju (ujednačavanje) doprinosa pojedinih komponenata. Drugi član je tzv. kaznena funkcija koja služi za „kažnjavanje“ minimuma koji se nalaze u području prevelikih vrijednosti interakcijskih parametara τ . Ovdje je $Q = 1 \times 10^{-6}$, prema preporuci iz literature [21].

Interakcijski parametri određeni u prvome dijelu služe kao inicijacijske vrijednosti za drugi dio postupka, gdje se traži najbolje moguće slaganje sastava:

$$OF_9 = \sum_{j=1}^{nd} \sum_{i=1}^{nk} \sum_{p=1}^{\Pi} \left[\left(w_i^p \right)_{\text{exp}} - \left(w_i^p \right)_{\text{mod}} \right]_j^2 + Q \left(\tau_{12}^2 + \tau_{21}^2 + \tau_{13}^2 + \tau_{31}^2 + \tau_{23}^2 + \tau_{32}^2 \right).$$

Iz vrijednosti OF_9 lako se onda oduzimanjem kaznene funkcije izračuna i srednje kvadratno odstupanje, prema:

$$RMS_9 = \sum_{j=1}^{nd} \sum_{i=1}^{nk} \sum_{p=1}^{\Pi} \left[\left(w_i^p \right)_{\text{exp}} - \left(w_i^p \right)_{\text{mod}} \right]_j^2.$$

Originalni postupak Sorensena i Arlta ima molarne udjele u prvome članu. Maseni udjeli primjenjuju se za sustave s velikim razlikama molarnih masa komponenata [22]; ovdje je $Q = 1 \times 10^{-10}$.

Što se tiče parametra neslučajnosti za model NRTL, odabrane su vrijednosti $\alpha = 0,2$ za sve parove komponenata, kako je predloženo u literaturi [16, 23], iako, u literaturi ima i drugačijih prijedloga za α , npr. $\alpha = 0,3$ za sve parove komponenata [24] ili različiti α za različite parove komponenata [25].

Postupak određivanja parametara proveden je u programskom paketu Wolfram Mathematica 10.4., a rezultati su prikazani u tablici 4.12. Iz parametara su izračunate i vezne linije, a rezultati su prikazani tablicama 4.13 i 4.14.

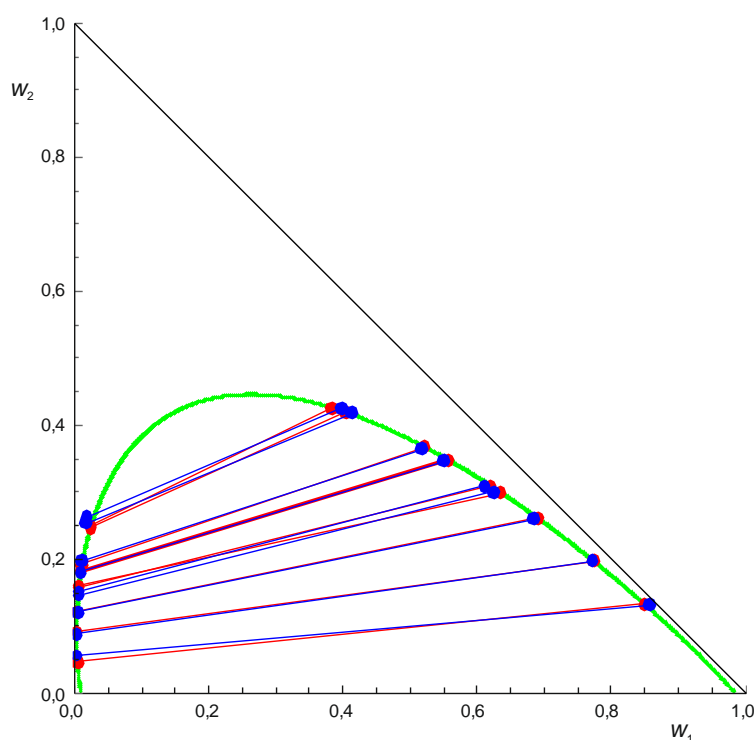
Računske vezne linije uspoređene su s eksperimentalnima na slikama 4.12 – 4.15.

Tablica 4.12. Optimalni parametri modela koeficijenta aktivnosti NRTL i UNIQUAC

Sustav	butil-acetat (1) – propionska kiselina (2) – voda (3)		dimetil-adipat (1) – propionska kiselina (2) – voda (3)	
	NRTL	UNIQUAC	NRTL	UNIQUAC
τ_{12}	3,3860	3,1523	4,7055	26,3968
τ_{13}	3,7137	0,2063	4,5790	0,0762
τ_{21}	-2,9296	0,0638	-3,3620	0,2355
τ_{23}	-1,8358	1,2638	-2,2401	1,2323
τ_{31}	6,6544	0,5783	4,9963	0,9210
τ_{32}	3,8762	0,6130	4,7147	6,3985
OF_9	0,0024	0,0017	0,0026	0,0017
RMS_9	0,0067	0,0056	0,0073	0,0060

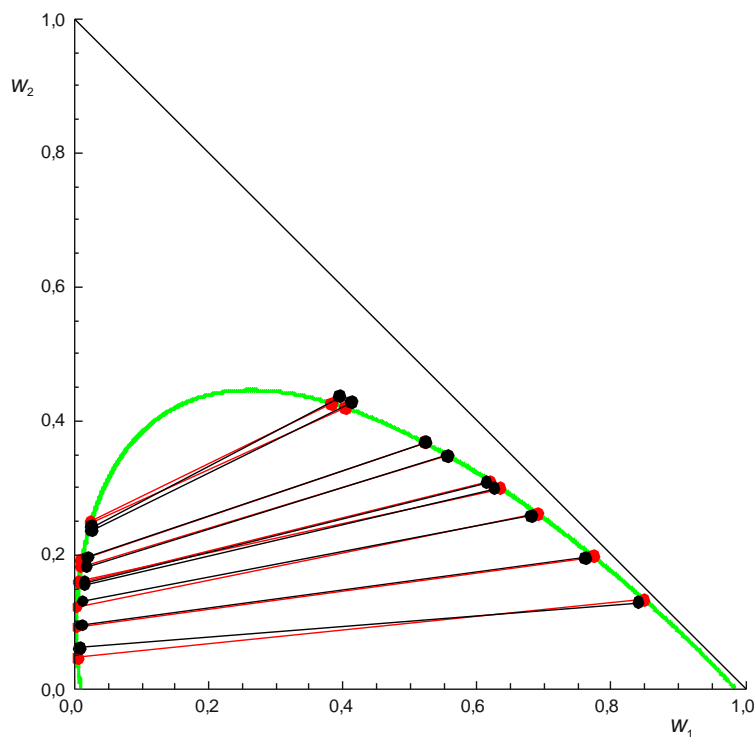
Tablica 4.13. Vezne linije dobivene modeliranjem. Podaci za sustav butil-acetat (1) – propionska kiselina (2) – voda (3)

NRTL		UNIQUAC					
$w_{1,aq}$	$w_{2,aq}$	$w_{1,aq}$	$w_{2,aq}$	$w_{1,aq}$	$w_{2,aq}$	$w_{1,aq}$	$w_{2,aq}$
0,0036	0,0875	0,7727	0,1978	0,0099	0,0949	0,7619	0,1950
0,0063	0,1457	0,6241	0,3003	0,0144	0,1537	0,6259	0,2992
0,0086	0,1802	0,5500	0,3458	0,0174	0,1829	0,5554	0,3474
0,0177	0,2627	0,3986	0,4253	0,0256	0,2426	0,3950	0,4355
0,0026	0,0559	0,8567	0,1312	0,0080	0,0607	0,8412	0,1291
0,0050	0,1204	0,6847	0,2604	0,0124	0,1297	0,6817	0,2580
0,0067	0,1516	0,6107	0,3088	0,0149	0,1590	0,6134	0,3081
0,0100	0,1967	0,5171	0,3648	0,0190	0,1959	0,5229	0,3680
0,0164	0,2539	0,4134	0,4185	0,0247	0,2365	0,4125	0,4277



Slika 4.12. Usporedba eksperimentalne binodalne krivulje (zeleno) i veznih linija (crveno) za sustav butil-acetat (1) – propionska kiselina (2) – voda (3) određenih u ovom radu s veznim linijama izračunatima modelom NRTL (plavo).

Vezne linije određene eksperimentalno i modelom NRTL imaju blagi pozitivan nagib što ukazuje na veću topljivost propionske kiseline u butil-acetatu nego u vodi. Vezne linije izračunate modelom NRTL sukladne su eksperimentalnima. Model NRTL jedino daje nešto veće područje nemješljivosti na lijevoj grani binodalne krivulje nego što je eksperimentom utvrđeno.

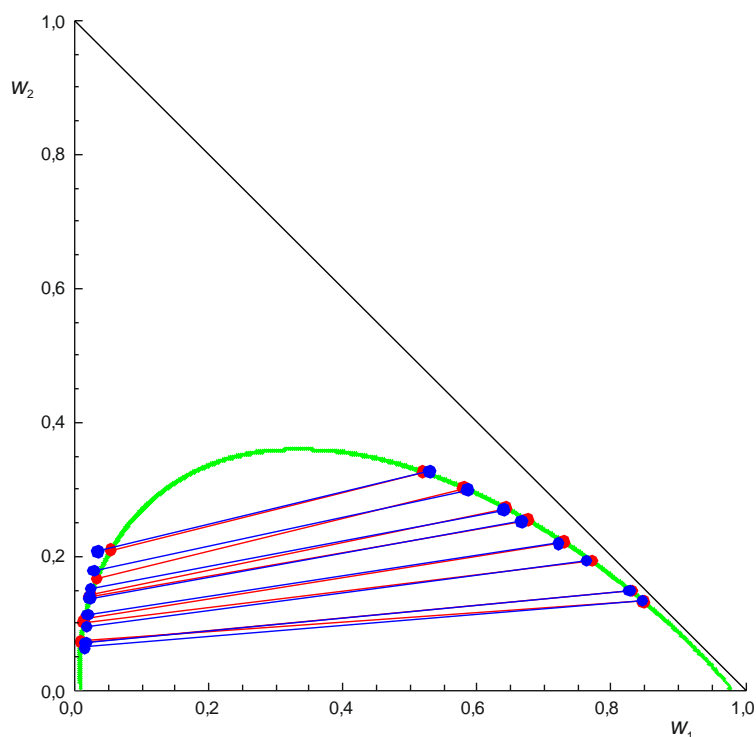


Slika 4.13. Usporedba eksperimentalne binodalne krivulje (zeleno) i veznih linija (crveno) za sustav butil-acetat (1) – propionska kiselina (2) – voda (3) određenih u ovom radu s veznim linijama izračunatima modelom UNIQUAC (crno).

Model UNIQUAC za desnu granu binodalne krivulje daje negativna odstupanja u području w_1 za male vrijednosti w_2 (za male udjele propionske kiseline), a za velike vrijednosti w_2 predviđa pozitivna odstupanja u području w_1 . Za lijevu granu binodalne krivulje model UNIQUAC daje negativna odstupanja veznih linija dobivenih modelom u odnosu na eksperimentalne vezne linije. Ukupno gledajući, prema vrijednostima RMS_9 iz tablice 4.12, model UNIQUAC nešto bolje opisuje eksperimentalne vezne linije od modela NRTL.

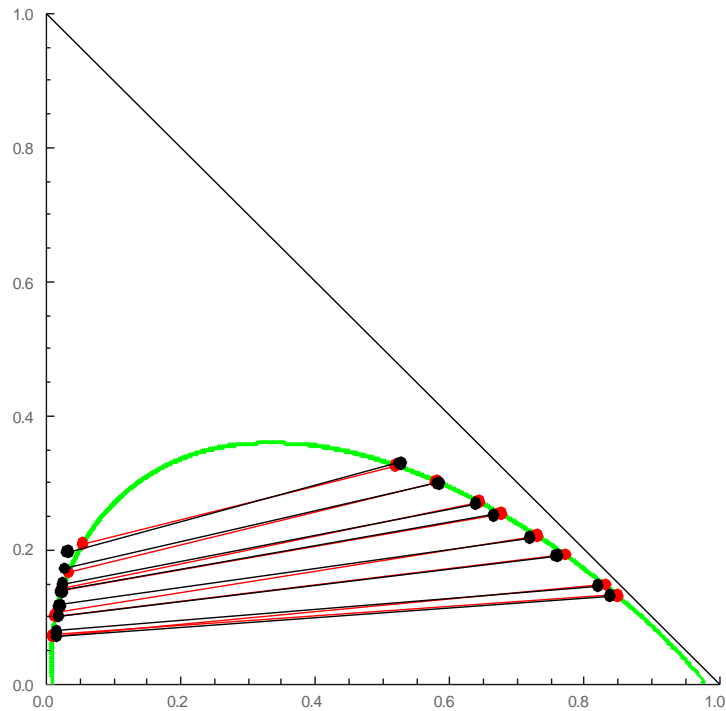
Tablica 4.14. Vezne linije dobivene modeliranjem. Podaci za sustav dimetil-adipat (1) – propionska kiselina (2) – voda (3)

NRTL		UNIQUAC					
$w_{1,aq}$	$w_{2,aq}$	$w_{1,aq}$	$w_{2,aq}$	$w_{1,aq}$	$w_{2,aq}$	$w_{1,aq}$	$w_{2,aq}$
0,0152	0,0641	0,8469	0,1338	0,0143	0,0713	0,8382	0,1321
0,0179	0,0953	0,7626	0,1928	0,0176	0,1024	0,7582	0,1911
0,0227	0,1378	0,6668	0,2530	0,0221	0,1383	0,6651	0,2526
0,0287	0,1785	0,5851	0,2991	0,0272	0,1721	0,5826	0,3004
0,0158	0,0709	0,8273	0,1481	0,0151	0,0787	0,8196	0,1463
0,0197	0,1128	0,7212	0,2196	0,0194	0,1176	0,7185	0,2183
0,0245	0,1513	0,6391	0,2692	0,0237	0,1493	0,6374	0,2693
0,0343	0,2077	0,5295	0,3274	0,0317	0,1976	0,5257	0,3298



Slika 4.14. Usporedba eksperimentalne binodalne krivulje (zeleno) i veznih linija (crveno) za sustav dimetil-adipat (1) – propionska kiselina (2) – voda (3) određenih u ovom radu s veznim linijama izračunatima modelom NRTL (plavo).

Slika 4.14. pokazuje da model NRTL vrlo dobro predviđa nagib veznih linija. Najveće odstupanje model NRTL daje na lijevoj grani binodalne krivulje pri višim udjelima propionske kiseline, w_2 .



Slika 4.15. Usporedba eksperimentalne binodalne krivulje (zeleno) i veznih linija (crveno) za sustav dimetil-adipat (1) – propionska kiselina (2) – voda (3) određenih u ovom radu s veznim linijama izračunatima modelom UNIQUAC (crno).

Udjeli dimetil-adipata, w_1 , određenih modelom UNIQUAC na desnoj grani binodalne krivulje manji su u odnosu na eksperimentalno određene. Što se tiče desne grane, model UNIQUAC daje više vrijednosti w_1 od eksperimentalnih pri nižim udjelima propionske kiseline, w_2 , a niže w_1 pri višim w_2 , dok je na lijevoj grani obratno, odnosno pri višim w_2 udjelima to je odstupanje pozitivno. I kod ovog sustava, prema vrijednostima RMS_9 iz tablice 4.12 model UNIQUAC nešto bolje opisuje eksperimentalne vezne nego model NRTL.

5. Zaključak

U ovom je radu testirana kombinacija titracijske i refraktometrijske metode za ekperimentalno određivanje parametara fazne ravnoteže kapljevina-kapljevina u sustavima butil-acetat (1) – propionska kiselina (2) – voda (3) i dimetil-adipat (1) – propionska kiselina (2) – voda (3), pri 25 °C i atmosferskom tlaku. Pokazalo se da je predložena kombinacija metoda načelno primjenjiva, ali su uočeni i određeni problemi povezani s niskom osjetljivošću metode za određivanje sastava organske faze (indeksi loma organske faze ne ovise znatno o njenom sastavu). Problemi su prevladani izračunavanjem sastava organske faze iz bilance tvari.

Provedena je usporedba eksperimentalnih podataka s literaturnima, pri čemu je bilo teško izvesti definitivne zaključke jer literaturnih podataka nema previše, a nisu niti uzajamno sasvim usporedivi. Općenito, nagibi veznih linija uglavnom su podudarni u ovdje prikazanom eksperimentu i u literaturi, dok se njihova duljina razlikuje.

Podaci su opisani modelima NRTL i UNIQUAC, odnosno određeni su optimalni parametri modela koeficijenta aktivnosti, modificiranim postupkom Sorensena i Arlta. Prema vrijednostima srednjeg kvadratnog odstupanja masenih udjela komponenata u točkama ravnotežnih sastava, tj. RMS₉-vrijednostima, model UNIQUAC nešto je uspješniji. NRTL bi možda mogao dati i bolje slaganje pri nekim drugim vrijednostima parametara neslučajnosti, koji su ovdje svi fiksirani na iznos 0,2. Ipak, slaganje modela i eksperimenta može se ocijeniti dobrim. Odstupanja u prvom redu treba pripisati neadekvatnosti eksperimentalne metode.

Pozitivni nagibi veznih linija ukazuju da su istraživani organski esteri učinkovita sredstva za ekstrahiranje propionske kiseline iz vode. Nešto veći nagib u sustavu s butil-acetatom daje mu prednost u odnosu na dimetil-adipat.

6. Literatura

1. J. Gottlieb, Über die Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat auf Rohrzucker, Gummi, Stärkmehl und Mannit, *Annal. Chem. Pharm.* **52** (1844) 121-130.
2. Z. Habuš, M. Meseljević, B. Uhlík, Požarno opasne, toksične i reaktivne tvari: Propionska kiselina, *Kem. Ind.* **62** (2013) A1213–A1215.
3. S. Kumar, B. V. Babu, Propionic acid production via fermentation route using renewable sources, *Chem. Ind. Digest* **9** (2008) 76-81.
4. A. K. Utkin, N. K. Zamyatina, N. V. Andronnikov, L. V. Golikov, Liquid-liquid phase equilibria in the system propionic acid – water – organic solvent (na ruskome), *Gidroliz. Lesokhim. Promishl.* **8** (1971) 9-10.
5. A. Çehreli, B. Tatlı, U. Dramur, Liquid-liquid equilibria of water – propionic acid – solvent (*n*-butyl acetate, propyl acetate and isopropyl acetate) ternaries, *Chim. Acta Turc.* **27** (1999) 53-61.
6. Ş. İsmail Kırbaşlar, S. Şahin, M. Bilgin, (Liquid + liquid) equilibria of (water + propionic acid + diethyl succinate or diethyl glutarate or diethyl adipate) ternary systems, *J. Chem. Thermodyn.* **39** (2007) 1463-1469.
7. M. Rogošić, Kemijsko-inženjerska termodinamika, Interna skripta, 2013.
8. S. M. Walas, Phase Equilibria in Chemical Engineering, Elsevier, Amsterdam, 1985.
9. G. M. Wilson, Vapor-liquid equilibrium. XI. A new expression for the excess free energy of mixing, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 96-130.
10. M. Hiranuma, A new expression similar to the three-parameter Wilson equation, *Ind. Eng. Chem. Fundamen.* **13** (1974) 219-222.
11. T. Tsuboka, T. Katayama, Modified Wilson equation for vapor-liquid and liquid-liquid equilibria, *J. Chem. Eng. Jpn.* **8** (1975) 181-187.
12. J. M. Sørensen, W. Arlt, DECHEMA Chemistry Data Series, Vol. V (Liquid-Liquid Equilibrium), 3 Bände, Frankfurt, 1979.
13. H. Renon, J. M. Prausnitz, Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures, *AIChE J.* **14** (1968) 135-144.
14. D. S. Abrams, J. M. Prausnitz, Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems, *AIChE J.* **21** (1975) 116-128.
15. D. F. Othmer, R. E. White, E. Trueger, Liquid-liquid extraction data, *Ind. Eng. Chem.* **33** (1941) 1240-1248.
16. T. M. Letcher, G. G. Redhi, Phase equilibria for liquid mixtures of (butanenitrile + a carboxylic acid+ water) at 298.15 K, *Fluid Phase Equilib.* **193** (2002) 123-133.
17. K. Hlavatý, Correlation of the binodal curve in a ternary liquid mixtures with one pair of immiscible liquids, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **37** (1972) 4005-4007.

18. R. E. Treybal, L. D. Weber, J. F. Daley, The system acetone – water – 1,1,2-trichloroethane, *Ind. Eng. Chem.* **38** (1946) 817-821.
19. J.-K. Kim, D.-W. Park, Liquid-liquid equilibrium for the ternary systems of solvents + water + propionic acid at 25°C and atmospheric pressure, *Korean J. Chem. Eng.* **22** (2005) 256-263.
20. D. B. Hand, The distribution of a consolute liquid between two immiscible liquids, *J. Phys. Chem.* **34** (1930) 1961-2000.
21. M. F. Casal, Desulfurization of Fuel Oils by Solvent Extraction with Ionic Liquids, doktorski rad, University of Santiago de Compostela, Santiago de Compostela, February 2010.
22. M. Rogošić, A. Sander, V. Kojić, J. Parlov Vuković, Liquid-liquid equilibria in the ternary and multicomponent systems involving hydrocarbons, thiophene or pyridine and ionic liquid (1-benzyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide), *Fluid Phase Equilib.* **412** (2016) 39-50.
23. D. Özmen, (Liquid + liquid) equilibria of (water + propionic acid + methyl isoamyl ketone or diisobutyl ketone or ethyl isoamyl ketone) at $T = 298.2$ K, *Fluid Phase Equilib.* **250** (2006) 70-75.
24. H. Ghanadzadeh, A. Ghanadzadeh Gilani, Kh. Bahrpaima, R. Sariri, (Liquid + liquid) equilibria for ternary mixtures of (water + propionic acid + organic solvent) at $T = 303.2$ K, *J. Chem. Thermodyn.* **42** (2010) 267-273.
25. G. R. Vakili-Nezhaad, M. Mohsen-Nia, V. Taghikhani, M. Behpoor, M. Aghahosseini, Salting-out effect of NaCl and KCl on the ternary LLE data for the systems of (water + propionic acid + isopropyl methyl ketone) and of (water + propionic acid + isobutyl methyl ketone), *J. Chem. Thermodyn.* **36** (2004) 341-348.

7. Životopis

Mia Plenča

[REDACTED]

[REDACTED]

Tijek školovanja

2015. – 2017.

Magistar primijenjene kemije (prirodne znanosti)

Specifični materijali i napredne tehnologije

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu,

Marulićev trg 19, 10 000 Zagreb

Diplomski sveučilišni studij

2015.

Studentska praksa

Nastavni zavod za javno zdravstvo „Dr. Andrija Štampar“

Mirogojska cesta 16, 10 000 Zagreb

Odjel za zdravstvenu ispravnost i kvalitetu hrane i predmeta opće uporabe

2011. – 2015.

Prvostupnik (bakalaureus) primijenjene kemije

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu,

Marulićev trg 19, 10 000 Zagreb

Preddiplomski sveučilišni studij

2007. – 2011.

Farmaceutski tehničar

Kemijsko-medicinska škola Šibenik

Ante Šupuka 75, 22 000 Šibenik