

Termodinamički modeli za opis topljivosti vitamina B3 u organskim otapalima

Anelić, Rafael

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

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:149:772326>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-20**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ
Studij: KEMIJSKO INŽENJERSTVO

Rafael Anelić

TERMODINAMIČKI MODELI ZA OPIS TOPLJIVOSTI VITAMINA B₃ U
ORGANSKIM OTAPALIMA

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Marko Rogošić

Članovi povjerenstva:

prof. dr. sc. Marko Rogošić

izv. prof. dr. sc. Krunoslav Žižek

prof. dr. sc. Juraj Šipušić

Zagreb, rujan 2020.

Sažetak rada

U radu su izračunati interakcijski parametri Wilsonova i NRTL-modela koeficijenta aktivnosti koristeći eksperimentalne podatke za temperature od 283,15 K do 323,15 K pri tlaku od 1 bar. Parametri su izračunati za otopine nikotinamida u sljedećim otapalima: vodi, acetonu, *n*-butanolu, butil-acetatu, etanolu, etil-acetatu, izobutanolu, 2-propanolu, metanolu, metil-acetatu i 1-propanolu. Pomoću dobivenih parametara nacrtani su dijagrami topljivosti nikotinamida u otapalima u promatranom području topljivosti te u cijelom rasponu sastava, od $x_1 = 0\%$ do $x_1 = 100\%$. Wilsonov model, sudeći prema dobivenim vrijednostima minimuma funkcija cilja, najlošije opisuje sustav nikotinamid – butil-acetat, a model NRTL najlošije opisuje sustav nikotinamid – etil-acetat. Modeli posebno dobro opisuju sustav nikotinamid – 1-propanol. Dobiveni interakcijski parametri, dijagrami i vrijednosti topljivosti ne mogu se smatrati pouzdanima izvan područja eksperimentalnih vrijednosti jer eksperimentalni podaci pokrivaju razmjerno uski pojas temperatura i topljivosti.

Ključne riječi: Wilsonov model, model NRTL, topljivost, nikotinamid, vitamin B₃

Abstract

Thermodynamic models for the description of solubility of vitamin b₃ in organic solvents

In this paper the interaction parameters for the Wilson and NRTL activity coefficient models are calculated using the experimental data for temperatures ranging from 283.15 K to 323.15 K at the pressure of 1 bar. The parameters were calculated for the solutions of nicotinamide in the following solvents: water, acetone, *n*-butanol, butyl-acetate, ethanol, ethyl-acetate, isobutanol, 2-propanol, methanol, methyl-acetate and 1-propanol. Using these parameters, diagrams for the solubility of nicotinamide in the experimental range and in the full range of compositions, from $x_1 = 0\%$ to $x_1 = 100\%$ were drawn. Judging by the values of the minimum of objective functions, the Wilson model describes the system nicotinamide – butyl-acetate the worst, while the NRTL model describes the system nicotinamide – ethyl-acetate the worst. The models describe the system nicotinamide – 1-propanol especially well. The calculated interaction parameters and calculated solubility values cannot be taken as reliable outside the experimental range since the experimental data cover a small range of temperatures and solubilities.

Key words: Wilson model, NRTL model, solubility, nicotinamide, vitamin B₃

SADRŽAJ

1. Uvod.....	4
2. Opći dio.....	6
2.1. Realne otopine	6
2.2. Opis fazne ravnoteže kapljevina-krutina.....	7
2.3. Wilsonov model koeficijenta aktivnosti	11
2.4. Model koeficijenta aktivnosti NRTL	12
3. Računski dio.....	14
4. Rezultati proračuna i rasprava.....	17
4.1. Interakcijski parametri i funkcije cilja	17
4.2. Usporedba eksperimentalnih i modelnih topljivosti nikotinamida u otapalima – skupni dijagrami	19
4.3. Pojedinačni dijagrami topljivosti nikotinamida u odabranim otapalima	27
5. Zaključak.....	34
6. Popis simbola korištenih u radu.....	35
7. Literatura.....	36
8. Prilozi.....	37
9. Životopis	46

1. Uvod

Vitamini su organske molekule koje su tijelu potrebne samo u vrlo malim količinama kako bi se održale osnovne funkcije: rast, metabolizam i stabilnost stanica. Za razliku od organskih makronutrijenata (ugljikohidrati, proteini, masti), vitamini ne služe kao izvor energije, a od minerala se razlikuju po tome što su minerali anorganske tvari. [1]

Vitamin B₃ je od izuzetne važnosti u tijelu gdje ga u raznim reakcijama iskorištava oko 400 proteina. Može se pronaći u tri oblika: niacin, nikotinamid i nikotinamid ribozid. [2] Ta se tri oblika u tijelu pretvaraju u nikotinamid adenin dinukleotid (NAD), koji dalje služi za mnoge redoks-reakcije, enzimski kontrolirane reakcije i druge globalne genomne funkcije. [2]

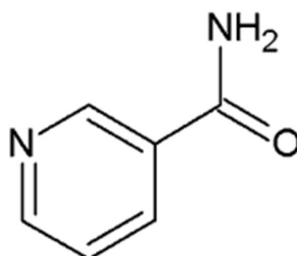
Vitamin B₃ može se pronaći u hrani različitog kako životinjskog, tako i biljnog podrijetla. [2]

Nedostatak vitamina B₃ u ljudskom organizmu uzrokuje bolest pelagru koja se manifestira u početnim stadijima kao slabost, umor, depresija, anksioznost, a kasnije dovodi do dermatitisa, proljeva, demencije te na kraju smrti. [3] To je bila najteža bolest uzrokovana nedostatkom vitamina u SAD-u gdje je u prva dva desetljeća 20. stoljeća od nje umrlo preko 120 000 ljudi. [2]

U drugoj polovici 19. stoljeća, razvojem novih tehnologija prerade žitarica, bijelo je brašno postalo dostupno velikom broju ljudi. Međutim, pri mljevenju žitarica, uklanjale su se ljuske zrna pa tako s njima i vitamini. To je uzrokovalo epidemiju pelagre, pogotovo na jugu SAD-a. Otkada se otkrilo da je uzročnik pelagre nedostatak vitamina B₃, vlada SAD-a nalaže obvezno obogaćivanje proizvoda od žitarica vitaminima, među kojima je i B₃. [2]

Niacin je efikasan u podizanju količina lipoproteina velike gustoće, a snižava razinu kolesterola, triacilglicerida i lipoproteina vrlo male gustoće. [2]

Nikotinamid (ime po IUPAC-u: piridin-3-karboksiamid) amidni je derivat niacina. Oblik je vitamina B₃ koji je topljiv u vodi. Pokazao se kao kandidat za stvaranje kompleksa s aktivnim tvarima koje su slabo topljive u vodi te tako povećava njihovu topljivost. [4] Shematski je prikazan na slici 1. Čvrsti nikotinamid u dodiru sa zrakom postaje nestabilan. Stoga je poželjno razviti nove oblike, poput različitih kokristala, kako bi se poboljšala njegova postojanost. [5]



Slika 1. Struktura nikotinamida (piridin-3-karboksiamida)

Ravnoteža kapljevina-krutina jedan je od oblika fazne ravnoteže koji se često susreću u prirodi, industrijskoj praksi i svakodnevnom životu. Ta se ravnoteža pojavljuje pri opisu različitih procesa pročišćavanja tvari, od rafinacije kristala prekristalizacijom do pročišćavanja metala pretaljivanjem. Uspostavlja se među dvjema kondenziranim fazama (krutina i kapljevina) i najčešće je neidealnog karaktera. Određuje se eksperimentalno, a može se opisati raznim modelima.

U ovom će se radu prvenstveno promatrati opis ravnoteže pri otapanju krutine (nikotinamida) u organskom otapalu. Razmatrat će se eksperimentalni podaci Ouyanga i suradnika [5] te Wua i suradnika [6], koji će se pokušati opisati dvama modelima koeficijenta aktivnosti, Wilsonovim i NRTL-om. Raspraviti će se ograničenja prikazanih eksperimentalnih podataka i modela.

2. Opći dio

2.1. Realne otopine

Pri opisu otapanja krutina u otapalima, važno je utvrditi radi li se o idealnim ili realnim otopinama. Gotovo uvijek to su realne otopine, što znači da njihova svojstva imaju određena odstupanja od idealnosti, u pozitivnom ili u negativnom smjeru. Uzroke neidealnosti treba tražiti u razlici veličina i oblika čestica tvari (molekula, iona, kompleksa) koje tvore otopinu te u razlici njihove kemijske prirode, odnosno međudjelovanja tih čestica u otopini.

Odstupanja od idealnosti mogu se opisati primjenom ekscesnih veličina. To su veličine koje iskazuju razliku termodinamičke veličine idealne i realne otopine. Može se promatrati ekscesna vrijednost gotovo bilo koje veličine (npr. Gibbsove energije, volumena, itd.).

Ekscesne se veličine određuju iz eksperimenata. Ekscesna Gibbsova energija može se odrediti iz ravnotežnih eksperimenata (ravnoteža para-kapljevina, kapljevina-kapljevina, kapljevina-krutina) te preko koeficijenata aktivnosti, koji se pak određuju iz koligativnih svojstava otopine poput povišenja vrelišta, sniženja ledišta i osmotskog tlaka.

Ekscesne Gibbsove energije i koeficijenti aktivnosti opisuju se i modelima, npr. empirijskim modelima utemeljenima na virijalnoj ekspanziji ili pak modelima zasnovanima na nekoj prikladnoj fizičkoj slici kapljevite otopine.

2.2. Opis fazne ravnoteže kapljevina-krutina

Pri opisu topljivosti krutina u otapalima podrazumijeva se da u danom području temperatura otapalo ne kristalizira.

Kako se radi o ravnoteži između krute i kapljevite faze, može se napisati da su parcijalne fugacitivnosti i -te tvari jednake u obje faze, stoga slijedi:

$$\hat{f}_i^L = \hat{f}_i^S. \quad (1)$$

Parcijalne fugacitivnosti komponenata jednake su u kapljevitoj i u krutoj fazi.

Označi li se otopljena tvar brojem 1, a otapalo brojem 2 i uzme li se u obzir da otapalo ne kristalizira, dolazi se do sljedećeg:

$$\hat{f}_1^L = \hat{f}_1^S, \quad (2)$$

$$\hat{f}_1^S = f_1^S. \quad (3)$$

Dakle, kruta faza sastavljena je samo od tvari 1 pa je njezina parcijalna fugacitivnost jednaka fugacitivnosti krutine.

Fugacitivnost za kapljevitu fazu izražava se ovisno o tome kakvim se podacima raspolaže. Obično se kao standardno stanje uzima stanje čiste pothlađene kapljevine (eng. *sub-cooled liquid*):

$$\hat{f}_1^L = f_1^{\text{SCL}^\circ} x_1^L \gamma_1^L. \quad (4)$$

S obzirom na jednadžbu (3), može se doći do izraza:

$$x_1^L = \frac{1}{\gamma_1^L} \frac{f_1^S}{f_1^{\text{SCL}^\circ}}. \quad (5)$$

Iz ovisnosti fugacitivnosti o tlaku i temperaturi:

$$d \ln f = \frac{v}{RT} dp - \frac{h-h^\circ}{RT^2} dT, \quad (6)$$

moгу se raspisati diferencijali fugacitivnosti za topljivu komponentu u obje faze:

$$d \ln f_1^S = \frac{v_1^S}{RT} dp - \frac{h_1^S - h_1^\circ}{RT^2} dT, \quad (7)$$

$$d \ln f_1^{\text{SCL}^\circ} = \frac{v_1^{\text{SCL}^\circ}}{RT} dp - \frac{h_1^{\text{SCL}^\circ} - h_1^\circ}{RT^2} dT. \quad (8)$$

Diferencijal omjera fugacitivnosti u izrazu (5) je potom:

$$d \ln \frac{f_1^S}{f_1^{\text{SCL}^\circ}} = \frac{v_1^{\text{SCL}^\circ} - v_1^S}{RT} dp - \frac{h_1^{\text{SCL}^\circ} - h_1^S}{RT^2} dT. \quad (9)$$

U izrazu (9) prepoznaje se molarni volumen taljenja koji ne ovisi o tlaku:

$$v_1^{\text{SCL}^\circ} - v_1^S = \Delta v_1^{\text{talj}} \neq f(p). \quad (10)$$

Prepoznaje se i molarna entalpija taljenja pri stalnom tlaku, koja ovisi o temperaturi:

$$h_1^{\text{SCL}^\circ} - h_1^S = \Delta h_1^{\text{talj}} = f(T). \quad (11)$$

Ovisnost o temperaturi prikazuje se izrazom:

$$h_1^{\text{SCL}^\circ} - h_1^S = (h_1^{\text{SCL}^\circ} - h_1^S)_{2,\text{tt}} + \int_{T_{1,\text{tt}}}^T (c_{p1}^{\text{SCL}^\circ} - c_{p1}^S) dT \quad (12)$$

Prvi član s desne strane je entalpija taljenja u trojnoj točki:

$$\Delta h_{1,\text{tt}}^{\text{talj}} = (h_1^{\text{SCL}^\circ} - h_1^S)_{1,\text{tt}}. \quad (13)$$

Član pod integralom opisuje promjenu toplinskih kapaciteta kapljevine i krutine koja je funkcija temperature, ali se može aproksimirati vrijednošću pri temperaturi trojne točke:

$$\Delta c_{p1,tt}^{\text{talj}} = \text{konst.} \approx c_{p1}^{\text{SCL}^\circ} - c_{p1}^{\text{S}}. \quad (14)$$

Rješavanjem integrala te uvrštavanjem izraza (13) i (14) u (12) dobiva se izraz:

$$h_1^{\text{SCL}^\circ} - h_1^{\text{S}} \approx \Delta h_{1,tt}^{\text{talj}} + \Delta c_{p1,tt}^{\text{talj}}(T - T_{1,tt}). \quad (15)$$

Uvrštavanjem (10) i (15) u (9) dobiva se izraz:

$$d \ln \frac{f_1^{\text{S}}}{f_1^{\text{SCL}^\circ}} = \frac{\Delta v_1^{\text{talj}}}{RT} dp - \frac{\Delta h_{1,tt}^{\text{talj}} + \Delta c_{p1,tt}^{\text{talj}}(T - T_{1,tt})}{RT^2} dT. \quad (16)$$

Nadalje je potrebno integrirati izraz (16) od temperature i tlaka trojne točke do temperature i tlaka sustava. Desna strana jednadžbe postaje potom:

$$\frac{\Delta h_{1,tt}^{\text{talj}}}{R} \left(\frac{1}{T_{1,tt}} - \frac{1}{T} \right) - \frac{\Delta c_{p1,tt}^{\text{talj}}}{R} \left(\ln \frac{T_{1,tt}}{T} - \frac{T_{1,tt}}{T} + 1 \right) - \frac{\Delta v_1^{\text{talj}}}{R} (p - p_{1,tt}). \quad (17)$$

Lijeva strana postaje:

$$\int_{1,tt}^{\text{sustav}} d \ln \frac{f_1^{\text{S}}}{f_1^{\text{SCL}^\circ}} = \ln \frac{f_1^{\text{S}}}{f_1^{\text{SCL}^\circ}} - \left(\ln \frac{f_1^{\text{S}}}{f_1^{\text{SCL}^\circ}} \right)_{1,tt}. \quad (18)$$

Kako su u trojnoj točki sve tri faze u ravnoteži, drugi član s desne strane jednak je nuli:

$$\left(\ln \frac{f_1^{\text{S}}}{f_1^{\text{SCL}^\circ}} \right)_{1,tt} = 0. \quad (19)$$

Konačno se dolazi do izraza:

$$\ln \frac{f_1^S}{f_1^{SCL^S}} = \frac{\Delta h_{1,tt}^{\text{talj}}}{R} \left(\frac{1}{T_{1,tt}} - \frac{1}{T} \right) - \frac{\Delta c_{p1,tt}^{\text{talj}}}{R} \left(\ln \frac{T_{1,tt}}{T} - \frac{T_{1,tt}}{T} + 1 \right) - \frac{\Delta v_1^{\text{talj}}}{R} (p - p_{1,tt}). \quad (20)$$

Ovisno o tome kakvim se parametrima raspolaže, moguće je zanemariti drugi i treći član u izrazu (20). Time se dolazi do pojednostavljenog izraza:

$$\ln \frac{f_1^S}{f_1^{SCL^S}} = \frac{\Delta h_{1,tt}^{\text{talj}}}{R} \left(\frac{1}{T_{1,tt}} - \frac{1}{T} \right). \quad (21)$$

S obzirom na izraz (5), dolazi se do sljedećeg izraza:

$$x_1 = \frac{1}{\gamma_1} * \exp \left[\frac{\Delta h_{1,tt}^{\text{talj}}}{R} \left(\frac{1}{T_{1,tt}} - \frac{1}{T} \right) \right]. \quad (22)$$

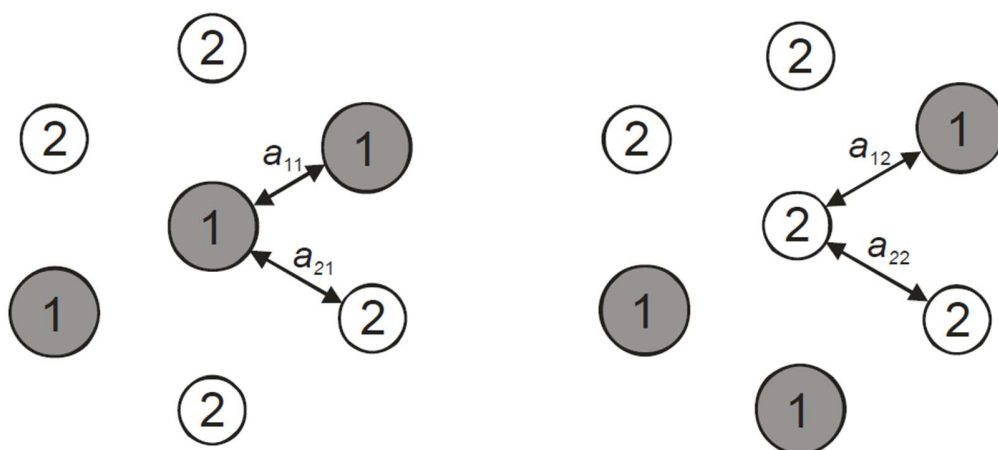
Za mnoge krutine, entalpiju taljenja u trojnoj točki moguće je aproksimirati entalpijom taljenja pri normalnom talištu (pri atmosferskom tlaku):

$$x_1 = \frac{1}{\gamma_1} * \exp \left[\frac{\Delta h_1^{\text{talj}}}{R} \left(\frac{1}{T_1^{\text{talj}}} - \frac{1}{T} \right) \right]. \quad (23)$$

Izrazom (23) sad se može računati topljivost tvari u raznim otapalima uz poznati koeficijent aktivnosti (izračunat modelom) ili se može izračunati vrijednost koeficijenata aktivnosti uz poznate topljivosti.

2.3. Wilsonov model koeficijenta aktivnosti

Wilsonov model za izračun koeficijenta aktivnosti razvio je američki termodinamičar Grant M. Wilson 1964. godine. [7] Pogodan je za opis ravnoteže kapljevine-para, no ne može opisati ravnotežu kapljevine-kapljevine zbog nemogućnosti predviđanja djelomične mješljivosti. Pogodan je također i za opis topljivosti što se promatra u ovom radu. Zasniva se na Scottovoj teoriji dvokomponentnih kapljeviti smjesa što znači da se dvokomponentna smjesa može opisati tzv. staničnim modelom. Razabiru se dvije vrste stanica, ovisno o tome koja čestica zauzima središte te stanice.



Slika 2. Vizualizacija staničnog modela kapljevine. Središnja čestica je ona koja određuje kakvi su parametri međudjelovanja. Veličine označene s a su interakcijske potencijalne energije.

Parametri Wilsonova modela proizlaze iz međudjelovanja (potencijalna energija) čestica te njihovih geometrijskih karakteristika. Opisani su izrazima:

$$\Lambda_{12} = \frac{v_2}{v_1} \exp\left(-\frac{a_{21}-a_{11}}{RT}\right), \quad (24)$$

$$\Lambda_{21} = \frac{v_1}{v_2} \exp\left(-\frac{a_{12}-a_{22}}{RT}\right). \quad (25)$$

U tim parametrima uključeni su i entropijski i entalpijski efekti miješanja. Uobičajeno je prikazivati razlike interakcijskih energija jedinstvenom oznakom, λ_{ij} :

$$\Lambda_{12} = \frac{v_2}{v_1} \exp\left(-\frac{\lambda_{12}}{RT}\right), \quad (26)$$

$$\Lambda_{21} = \frac{v_1}{v_2} \exp\left(-\frac{\lambda_{21}}{RT}\right). \quad (27)$$

Pretpostavlja se simetričnost interakcijskih parametara:

$$a_{12} = a_{21}. \quad (28)$$

Izrazi za izračun koeficijenta aktivnosti iz Wilsonova modela glase:

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right) \quad (29)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) - x_1 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right) \quad (30)$$

Parametri Wilsonova modela dobivaju se iz eksperimentalnih podataka, te se mogu prenositi iz dvokomponentnih sustava u višekomponentne sustave. Wilsonov model također ima ugrađenu temperaturnu ovisnost. Naravno, točnost modela mora se potvrditi eksperimentalno ukoliko se parametri prenose iz sustava u sustav.

2.4. Model koeficijenta aktivnosti NRTL

Model NRTL, ili (eng.) *Non-Random Two-Liquid model*, razvili su nedugo nakon Wilsona Renon i Prausnitz. [8] Formulacija je slična Wilsonovu modelu u tome da se smjesa kapljevine također opisuje staničnim modelom. Umjesto opisa potencijalnom energijom, u tom modelu međudjelovanje čestica opisuje se Gibbsovom energijom.

Model NRTL sadrži tri neovisna parametara: τ_{12} , τ_{21} i α_{12} . Prva dva su interakcijski parametri koji se sastoje od entalpijske i entropijske komponente. Treći parametar, α_{12} , uveden je kako bi se uzela u obzir neslučajnost miješanja otopine. [8] Naime, njime se kompenziraju različiti drugi efekti koji mogu uzrokovati da čestice ne budu idealno raspršene u smjesi. Ta djelovanja su npr. razlika u veličinama čestica, nastajanje asocijata uslijed djelovanja nekih međumolekulskih sila i dr.

Parametri modela NRTL, poput Wilsonovih, određuju se iz eksperimentalnih podataka. Model NRTL također dopušta prenošenje parametara iz sustava u kojem su izračunati u druge sustave, no točnost se mora potvrditi eksperimentom. Parametar neslučajnosti, α_{12} , pokazao je određenu pravilnost u sustavima, tako da se može uzeti fiksna vrijednost 0,2 za nemješljive kapljevine, 0,3 za mješljive organske smjese te 0,4 za smjese organskih kapljevine i vode. Pravilnim odabirom tog parametra može se opisati velik broj otopina. [8]

Izrazi za izračun koeficijenta aktivnosti slijede:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_1 G_{12} + x_2)^2} \right] \quad (31)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_1 G_{12} + x_2} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right] \quad (32)$$

Pri tome su:

$$G_{12} = \exp(-\alpha_{12} \tau_{12}), \quad (33)$$

$$G_{21} = \exp(-\alpha_{12} \tau_{21}). \quad (34)$$

i:

$$\tau_{12} = \frac{g_{12}}{RT}, \quad (35)$$

$$\tau_{21} = \frac{g_{21}}{RT}. \quad (36)$$

Model NRTL dobro opisuje vrlo širok raspon sustava i često se primjenjuje. Za razliku od Wilsonova modela, može opisati ravnotežu kapljevine-kapljevine.

Parametri dobiveni iz eksperimentalnih podataka u dvokomponentnim sustavima generalno se mogu prenositi i u višekomponentne sustave, ali se točnost rezultata ne može garantirati.

3. Računski dio

U ovom radu istraživana je topljivost nikotinamida u vodi, acetonu, butanolu, butil-acetatu, etanolu, etil-acetatu, izobutanolu, 2-propanolu, metanolu, metil-acetatu i 1-propanolu prema podacima iz rada Ouyanga i sur. [5] i Wua i sur. [6] Ti se podaci nalaze u tablici 2. Izračunati su parametri Wilsonova i modela NRTL koji su potom korišteni za predviđanje topljivosti nikotinamida u tim otapalima u cijelom rasponu sastava i temperatura.

Parametri su izračunati tražeći minimum OF -a, tj. funkcije cilja (engl. *objective function*). Funkcija cilja izražena je kao:

$$OF = \sum_{j=1}^{nd} \left(\frac{x_{1,j}^{eksp} - x_{1,j}^{model}}{x_{1,j}^{eksp}} \right)^2. \quad (37)$$

nd je broj eksperimentalnih točaka. Minimum OF -a tražio se pomoću funkcije *fminsearch* u programskom paketu MATLAB® R2015a.

Eksperimentalne vrijednosti x_1 preuzete su iz rada Ouyanga i sur. [5] te Wua i sur. [6], dok su vrijednosti x_1 iz modela izračunate pomoću modificiranog izraza (23):

$$x_{1,j}^{model} = \exp \left[\frac{\Delta h_1^{talj}}{R} \left(\frac{1}{T_1^{talj}} - \frac{1}{T_j} \right) - \ln \gamma_{1,j}(T_j, x_{1,j}^{eksp}) \right]. \quad (38)$$

Koeficijenti aktivnosti računati su pomoću modela izrazima (29) i (31). Iz jednadžbe (38) vidljivo je da su radi jednostavnosti računati pomoću eksperimentalnih topljivosti, što je omogućilo primjenu već spomenute funkcije *fminsearch* koja u svojoj osnovi ima gradijentnu metodu optimiranja. Korektnije bi bilo parametre modela tražiti u iterativnom postupku kojim bi se izračunati modelni sastavi vraćali natrag u proračun, za izračunavanje novih koeficijenata aktivnosti i zatim novih modelnih sastava, sve do konvergencije.

U tablici 1. dane su vrijednosti svih varijabli koje su upotrijebljene u proračunu, u izrazima (26) i (27) (Wilsonov model), izrazima (35) i (36) (model NRTL) i izrazu (38).

Tablica 1. Vrijednosti parametara potrebnih za računanje x_1 i γ_1 :

Δh_1^{talj}	= 20490 J/mol – entalpija taljenja nikotinamida [6]
R	= 8,314 J/(K mol) – opća plinska konstanta
T_2^{talj}	= 401,95 ± 0,5 K – temperatura taljenja nikotinamida [9]
α_{12}	= 0,3 – iskustveno fiksirana vrijednost parametra neslučajnosti modela NRTL [5]
v_1	= 84,1 cm ³ /mol – molarni volumen nikotinamida [5]
v_2	– molarni volumeni otapala koja iznose:
acetone	– 74,1 cm ³ /mol [5]
<i>n</i> -butanol	– 91,97 cm ³ /mol [6]
butil-acetat	– 158,0 cm ³ /mol [5]
etanol	– 58,68 cm ³ /mol [6]
etil-acetat	– 97,7 cm ³ /mol [5]
izobutanol	– 91,97 cm ³ /mol [6]
2-propanol	– 76,92 cm ³ /mol [6]
metanol	– 40,4 cm ³ /mol [6]
metil-acetat	– 80,1 cm ³ /mol [5]
1-propanol	– 76,92 cm ³ /mol [6]
voda	– 18,02 cm ³ /mol [6]

U tablicama 2. i 3. prikazani su eksperimentalni podaci o topljivosti nikotinamida iz rada Ouyanga i sur. [5] i rada Wua i sur. [6] koji su poslužili za izračunavanje parametara modela i opis topljivosti.

Pronađeno je i neslaganje između podataka za entalpiju taljenja nikotinamida u literaturi. Prema podacima Nicolija i sur. entalpija taljenja nikotinamida iznosi: $\Delta h_1^{\text{talj}} = 25500$ J/mol. [10] Za potrebe ovog rada odabrana je vrijednost iz [6] jer je njome dobiveno bolje slaganje s eksperimentalnim topljivostima.

Tablica 2. Podaci o topljivosti nikotinamida u odabranim otapalima u ovisnosti o temperaturi pri tlaku od 1 bar iz rada Ouyanga i sur. [5]

T / K	x_1				
	aceton	<i>n</i> -butanol	butil-acetat	etanol	etil-acetat
283,15	0,0116	0,0235	0,0094	0,0263	0,0080
288,15	0,0134	0,0274	0,0096	0,0320	0,0087
293,15	0,0164	0,0315	0,0104	0,0374	0,0100
298,15	0,0191	0,0362	0,0107	0,0444	0,0112
303,15	0,0234	0,0416	0,0114	0,0537	0,0129
308,15	0,0286	0,0482	0,0124	0,0638	0,0145
313,15	0,0342	0,0566	0,0135	0,0766	0,0163
318,15	0,0393	0,0664	0,0153	0,0912	0,0182
323,15	0,0472	0,0774	0,0181	0,1098	0,0212

T / K	x_1				
	izobutanol	2-propanol	metanol	metil-acetat	1-propanol
283,15	0,0222	0,0187	0,0541	0,0093	0,0219
288,15	0,0248	0,0230	0,0643	0,0101	0,0266
293,15	0,0292	0,0281	0,0748	0,0117	0,0321
298,15	0,0345	0,0328	0,0876	0,0135	0,0378
303,15	0,0392	0,0396	0,1019	0,0156	0,0450
308,15	0,0456	0,0480	0,1209	0,0179	0,0542
313,15	0,0544	0,0573	0,1413	0,0209	0,0647
318,15	0,0637	0,0673	0,1655	0,0235	0,0766
323,15	0,0754	0,0801	0,1917	0,0272	0,0924

Tablica 3. Podaci o topljivosti nikotinamida u odabranim otapalima u ovisnosti o temperaturi pri tlaku od 1 bar iz rada Wu i sur. [6]

T / K	x_1					
	voda	metanol	etanol	2-propanol	<i>n</i> -butanol	etil-acetat
288,15	0,0723	0,0600	0,0324	0,0233	0,0273	0,0065
293,15	0,0820	0,0671	0,0387	0,0269	0,0325	0,0088
298,15	0,0965	0,0766	0,0460	0,0311	0,0376	0,0109
303,15	0,1104	0,0892	0,0582	0,0362	0,0422	0,0137
308,15	0,1296	0,1043	0,0781	0,0413	0,0465	0,0176
313,15	0,1522	0,1205	0,0960	0,0487	0,0528	0,0236
318,15	0,1716	0,1365	0,1249	0,0562	0,0576	0,0318

4. Rezultati proračuna i rasprava

4.1. Interakcijski parametri i funkcije cilja

U tablicama 4. i 5. prikazani su interakcijski parametri Wilsonova i NRTL-modela dobiveni na osnovi podataka Ouyanga i sur. [5] i rada Wua i sur. [6] Tablica sadrži i izračunate vrijednosti minimuma funkcije cilja OF koja je povezana sa srednjim kvadratnim odstupanjem računskih i modelnih sastava. Niža vrijednost OF -a znači manje odstupanje modela od eksperimenta.

Tablica 4. Interakcijski parametri Wilsonova modela, λ_{12} i λ_{21} , i NRTL-modela, g_{12} i g_{21} , te vrijednosti funkcije cilja OF , izračunati na osnovi podataka iz rada Ouyanga i sur. [5]

parametar	acetone	<i>n</i> -butanol	butil-acetat	etanol	etil-acetat
$\lambda_{12}/(\text{J mol}^{-1})$	2746,08	773,35	5568,26	1541,30	4038,74
$\lambda_{21}/(\text{J mol}^{-1})$	3049,73	23342,21	97421,95	1238,83	96583,36
$g_{12}/(\text{J mol}^{-1})$	6337,15	16176,65	-580,49	6337,15	10833,80
$g_{21}/(\text{J mol}^{-1})$	58,35	3970,26	3382,68	58,35	45355,00
OF (Wilson)	0,0024	0,0032	0,4770	0,0008	0,1270
OF (NRTL)	0,0027	0,0030	0,2828	0,0008	0,4503

parametar	izobutanol	2-propanol	metanol	metil-acetat	1-propanol
$\lambda_{12}/(\text{J mol}^{-1})$	1076,38	2528,14	93,93	3000,73	2287,60
$\lambda_{21}/(\text{J mol}^{-1})$	7100,74	1127,59	1032,61	96667,36	980,06
$g_{12}/(\text{J mol}^{-1})$	5122,34	121,97	-2530,18	15520,08	28,52
$g_{21}/(\text{J mol}^{-1})$	429,19	3361,37	4664,37	3117,82	3114,60
OF (Wilson)	0,0045	0,0007	0,0010	0,0445	0,0003
OF (NRTL)	0,0044	0,0007	0,0006	0,0107	0,0003

Tablica 5. Interakcijski parametri Wilsonova modela, λ_{12} i λ_{21} , i NRTL-modela, g_{12} i g_{21} , te vrijednosti funkcije cilja OF , izračunati na osnovi podataka iz rada Wua i sur. [6]

parametar	voda	metanol	etanol	2-propanol	<i>n</i> -butanol	etil-acetat
$\lambda_{12}/(\text{J mol}^{-1})$	-3164,06	-2102,34	4621,92	747,49	856,29	8214,81
$\lambda_{21}/(\text{J mol}^{-1})$	3793,72	3932,40	-609,95	91675,16	99138,84	-1147,61
$g_{12}/(\text{J mol}^{-1})$	-1997,01	3624,74	-3178,77	7362,68	16009,59	348497,29
$g_{21}/(\text{J mol}^{-1})$	3323,18	-1245,30	8081,02	376,25	698,57	6110,71
OF (Wilson)	0,0009	0,0015	0,0043	0,0007	0,0201	0,0013
OF (NRTL)	0,0009	0,0017	0,0021	0,0006	0,0040	0,0724

Promatrajući tablicu 4., očito je da s obzirom na minimume funkcija cilja modeli generalno najlošije opisuju otopine nikotinamida u esterima. Wilsonov model najlošije opisuje sustav nikotinamid – butil-acetat, a model NRTL najlošije opisuje sustav nikotinamid – etil-acetat uz parametre dobivene iz eksperimentalnih podataka Ouyanga i sur. [5] Prema toj tablici sustavi najbolje opisuju sustav nikotinamid – 1-propanol.

Tablica 5. dobivena je uz eksperimentalne podatke Wua i sur. [6] Prema toj tablici, Wilsonov model najlošije opisuje sustav nikotinamid – butil-acetat, a NRTL najlošije opisuje sustav nikotinamid – etil-acetat. Međutim, primjećuje se da je sustav nikotinamid – etil-acetat znatno bolje opisan nego kod eksperimentalnih podataka Ouyanga i sur. [5] Modeli posebno dobro opisuju sustav nikotinamid – 2-propanol.

Daljnja rasprava rezultata provest će se u sljedećim odjeljcima u kojima će se prikazati i skupni x - T -dijagrami i pojedinačni T - x -dijagrami svakog sustava.

Napomena: za crtanje T - x -dijagrama u cijelom području sastava za sustav nikotinamid – etil-acetat pomoću modela NRTL parametri su uzeti kao: $g_{12} = 4000 \text{ J/mol}$ i $g_{21} = 4000 \text{ J/mol}$. Optimiranje u tom sustavu nije bilo moguće provesti – program je iz nepoznatih razloga upadao u beskonačnu petlju bez rezultata, neovisno o izboru početnih pretpostavki proračuna.

4.2. Usporedba eksperimentalnih i modelnih topljivosti nikotinamida u otapalima – skupni dijagrami

Program za izračunavanje parametara ispisivao je vrijednosti modelnih sastava prema jednadžbi (38). Rezultati su prikazani u tablicama 6. – 9.

Tablica 6. Računski podaci o topljivosti nikotinamida u odabranim otapalima u ovisnosti o temperaturi pri tlaku od 1 bar prema Wilsonovu modelu i podacima Ouyanga i sur. [5]

T / K	x_1				
	acetone	<i>n</i> -butanol	butil-acetat	etanol	etil-acetat
283,15	0,0113	0,0229	0,0054	0,0261	0,0063
288,15	0,0136	0,0270	0,0066	0,0315	0,0075
293,15	0,0164	0,0316	0,0079	0,0377	0,0091
298,15	0,0196	0,0368	0,0095	0,0451	0,0108
303,15	0,0235	0,0427	0,0113	0,0539	0,0128
308,15	0,0281	0,0494	0,0134	0,0643	0,0151
313,15	0,0335	0,0570	0,0159	0,0766	0,0178
318,15	0,0396	0,0657	0,0188	0,0911	0,0208
323,15	0,0472	0,0755	0,0222	0,1086	0,0244

T / K	x_1				
	izobutanol	2-propanol	metanol	metil-acetat	1-propanol
283,15	0,0212	0,0189	0,0535	0,0079	0,0219
288,15	0,0250	0,0229	0,0636	0,0095	0,0264
293,15	0,0295	0,0276	0,0752	0,0113	0,0318
298,15	0,0346	0,0331	0,0885	0,0134	0,0380
303,15	0,0403	0,0397	0,1038	0,0158	0,0454
308,15	0,0469	0,0476	0,1214	0,0186	0,0543
313,15	0,0545	0,0569	0,1414	0,0218	0,0646
318,15	0,0632	0,0676	0,1640	0,0254	0,0768
323,15	0,0732	0,0806	0,1894	0,0296	0,0917

Tablica 7. Računski podaci o topljivosti nikotinamida u odabranim otapalima u ovisnosti o temperaturi pri tlaku od 1 bar prema modelu NRTL i podacima Ouyanga i sur. [5]

T / K	x_1				
	acetone	<i>n</i> -butanol	butil-acetat	etanol	etil-acetat
283,15	0,0113	0,0230	0,0062	0,0261	0,0055
288,15	0,0136	0,0270	0,0073	0,0315	0,0063
293,15	0,0164	0,0316	0,0086	0,0377	0,0081
298,15	0,0196	0,0368	0,0101	0,0451	0,0099
303,15	0,0236	0,0426	0,0117	0,0540	0,0127
308,15	0,0282	0,0493	0,0135	0,0643	0,0155
313,15	0,0335	0,0569	0,0156	0,0766	0,0190
318,15	0,0396	0,0655	0,0180	0,0911	0,0227
323,15	0,0471	0,0754	0,0208	0,1087	0,0291

T / K	x_1				
	izobutanol	2-propanol	metanol	metil-acetat	1-propanol
283,15	0,0212	0,0189	0,0537	0,0085	0,0219
288,15	0,0250	0,0229	0,0637	0,0100	0,0264
293,15	0,0295	0,0276	0,0751	0,0117	0,0318
298,15	0,0345	0,0331	0,0883	0,0136	0,0380
303,15	0,0403	0,0397	0,1035	0,0158	0,0454
308,15	0,0469	0,0476	0,1213	0,0183	0,0543
313,15	0,0545	0,0568	0,1415	0,0212	0,0647
318,15	0,0632	0,0676	0,1645	0,0243	0,0768
323,15	0,0732	0,0806	0,1903	0,0279	0,0917

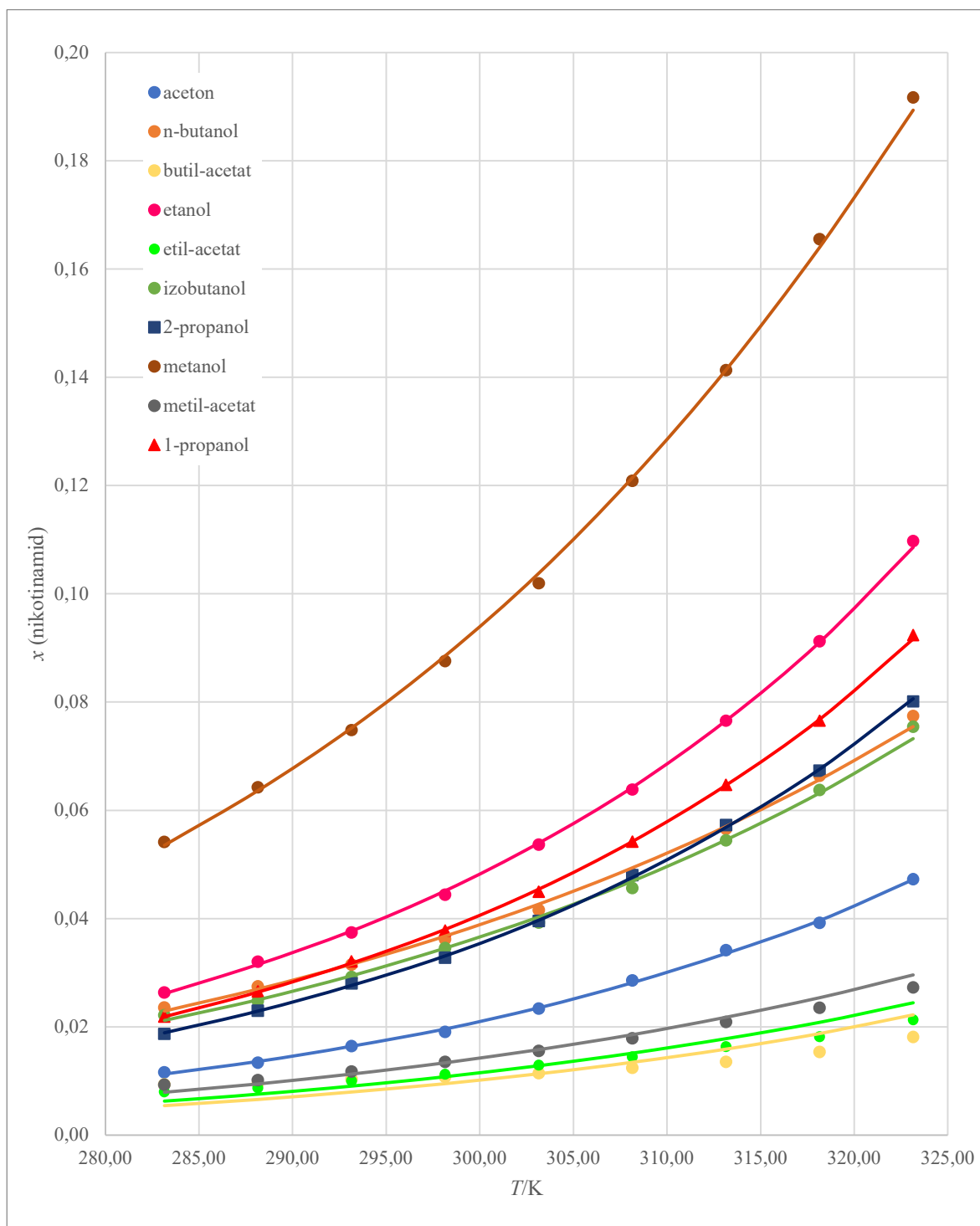
Tablica 8. Računski podaci o topljivosti nikotinamida u odabranim otapalima u ovisnosti o temperaturi pri tlaku od 1 bar prema Wilsonovu modelu i podacima W_{ua} i sur. [6]

T / K	x_1					etil-acetat
	voda	metanol	etanol	2-propanol	<i>n</i> -butanol	
288,15	0,0711	0,0584	0,0312	0,0229	0,0261	0,0066
293,15	0,0830	0,0677	0,0386	0,0268	0,0306	0,0086
298,15	0,0967	0,0783	0,0476	0,0313	0,0357	0,0108
303,15	0,1121	0,0902	0,0600	0,0363	0,0415	0,0138
308,15	0,1297	0,1038	0,0774	0,0420	0,0478	0,0178
313,15	0,1497	0,1191	0,0962	0,0486	0,0551	0,0236
318,15	0,1718	0,1361	0,1220	0,0560	0,0631	0,0316

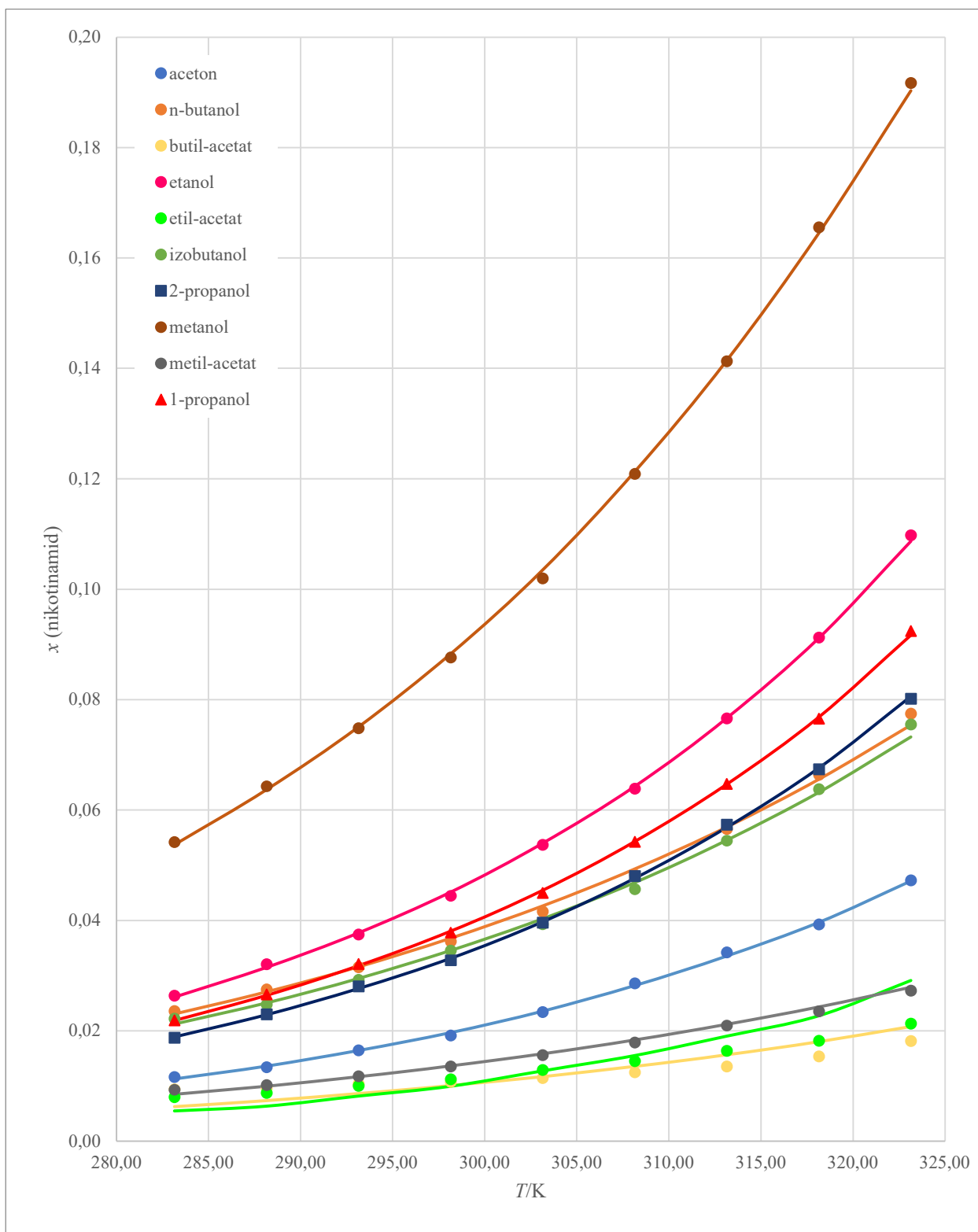
Tablica 9. Računski podaci o topljivosti nikotinamida u odabranim otapalima u ovisnosti o temperaturi pri tlaku od 1 bar prema modelu NRTL i podacima W_{ua} i sur. [6]

T / K	x_1					etil-acetat
	voda	metanol	etanol	2-propanol	<i>n</i> -butanol	
288,15	0,0709	0,0583	0,0315	0,0230	0,0276	0,0074
293,15	0,0828	0,0677	0,0386	0,0269	0,0318	0,0092
298,15	0,0967	0,0783	0,0472	0,0313	0,0364	0,0112
303,15	0,1121	0,0904	0,0593	0,0363	0,0415	0,0137
308,15	0,1300	0,1039	0,0770	0,0419	0,0470	0,0168
313,15	0,1502	0,1191	0,0963	0,0484	0,0533	0,0208
318,15	0,1721	0,1360	0,1241	0,0557	0,0600	0,0260

U nastavku teksta prikazani su skupni x - T -dijagrami u području temperatura od 283,15 K do 323,15 K. Na slikama 3. i 4. prikazani su dijagrami s eksperimentalnim točkama Ouyanga i sur. [5] i krivuljama topljivosti dobivenima iz tih podataka pomoću modela

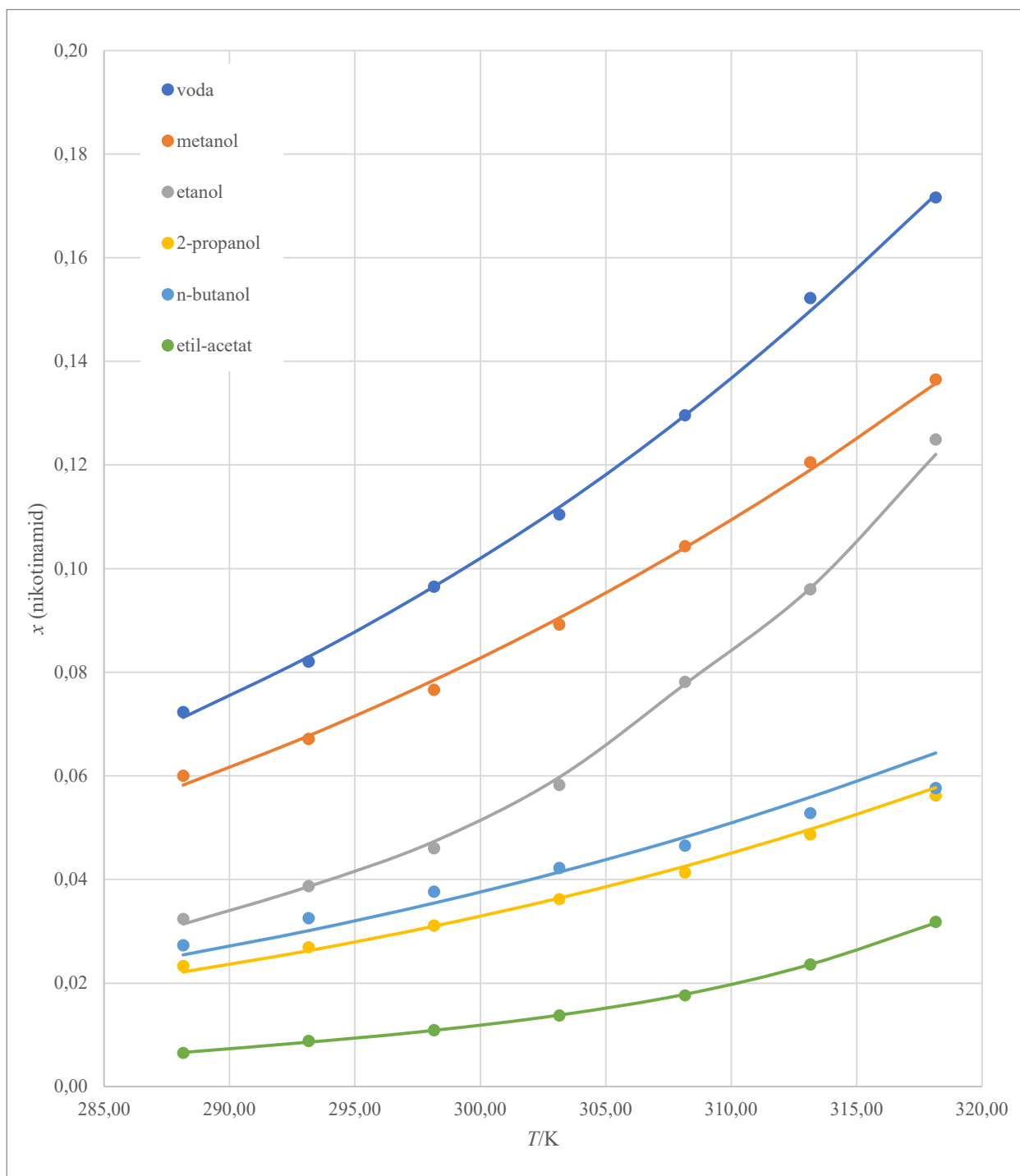


Slika 3. x - T -dijagram eksperimentalnih vrijednosti topljivosti nikotinamida u otapalima (točke) i vrijednosti topljivosti dobivenih proračunom uz Wilsonov model (krivulje). Eksperimentalne vrijednosti su prema Ouyangu i sur. [5]

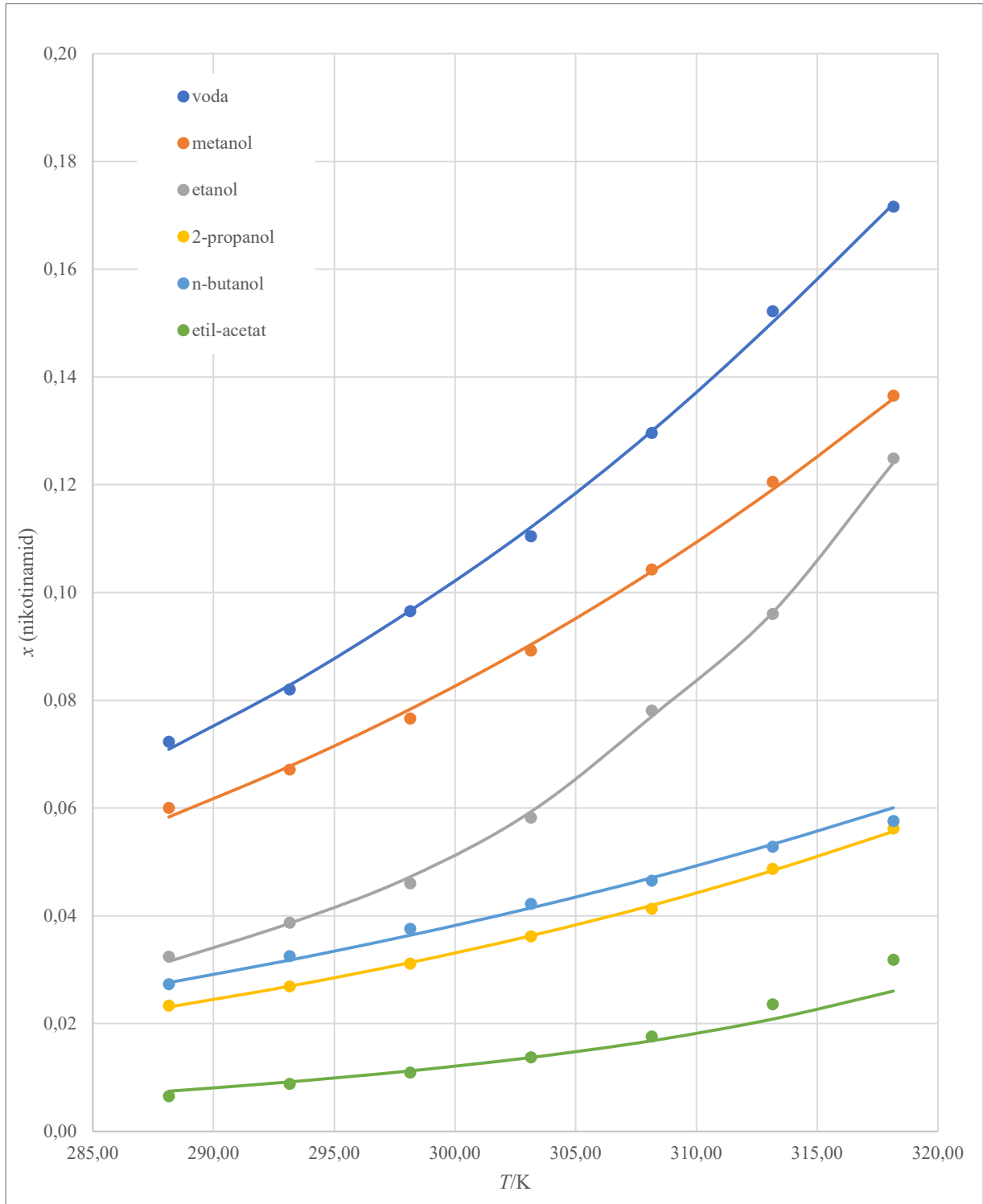


Slika 4. x - T -dijagram eksperimentalnih vrijednosti topljivosti nikotinamida u otapalima (točke) i vrijednosti topljivosti dobivenih proračunom uz model NRTL (krivulje). Eksperimentalne vrijednosti su prema Ouyangu i sur. [5].

Slijede x - T -dijagrami dobiveni iz eksperimentalnih podataka Wu i sur. [6] Dijagrami su u području temperatura od 288,15 K do 318,15 K. Krivuljama su prikazane vrijednosti dobivene modelima, a točke predstavljaju eksperimentalne vrijednosti iz tablice 3.



Slika 5. x - T -dijagram eksperimentalnih vrijednosti topljivosti nikotinamida u otapalima (točke) i vrijednosti topljivosti dobivenih proračunom uz Wilsonov model (krivulje). Eksperimentalne vrijednosti su prema Wu i sur. [6].



Slika 6. x - T -dijagram eksperimentalnih vrijednosti topljivosti nikotinamida u otapalima (točke) i vrijednosti topljivosti dobivenih proračunom uz model NRTL (krivulje). Eksperimentalne vrijednosti su prema Wu i sur. [6].

Razmatranjem dijagrama na slikama 3. – 6. uočava se relativno dobro slaganje eksperimentalnih vrijednosti topljivosti nikotinamida u otapalima s vrijednostima izračunatim uz pomoć modela.

Dijagrami na slikama 5. i 6. (podaci Wua i sur. [6]) pokazuju nešto bolje slaganje krivulja modela s eksperimentalnim točkama.

Međutim, parametri modela za iste sustave dobiveni iz rada Ouyanga i sur. [5] i parametri dobiveni iz rada Wua i sur. [6] znatno međusobno odstupaju. Mogući uzrok tome je mali broj eksperimentalnih podataka i nepokrivanje cijelog područja temperatura i sastava.

Nikotinamid je topljiv u vodi, a kako je poznato da voda ima izuzetnu sposobnost stvaranja vodikovih veza, može se zaključiti da i druge specije koje mogu tvoriti vodikove veze i/ili su polarne mogu otopiti nikotinamid. Zato je moguće da alkoholi otapaju nikotinamid puno bolje od ostalih otapala.

Wu i sur. su zaključili da topljivost raste i s polarnošću otapala što je uočljivo i na podacima dobivenim iz proračuna modelima. [6] Prema opaženoj topljivosti nikotinamida, redoslijed polarnosti otapala je: voda > metanol > etanol > 1-propanol > 2-propanol > *n*-butanol > izobutanol > aceton > metil-acetat > etil-acetat > butil-acetat pri temperaturama od 313,15 K do 323,15 K. Pad polarnosti povezan je i s duljinom ugljikovodičnog lanca; dulji lanac rezultira manjom polarnošću molekule otapala.

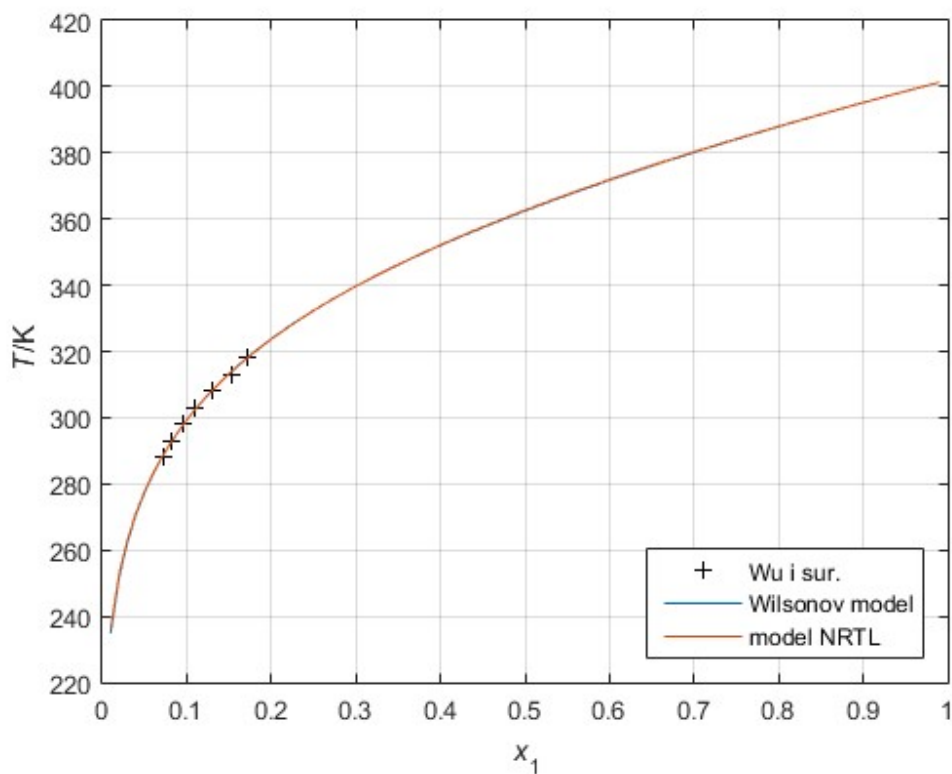
Prema radu Ouyanga i sur. [5] nikotinamid se najbolje otapa u metanolu, a etanol otapa već dvostruko manju količinu etanola. Nadalje, uočava se da je krivulja topljivosti za oba butanola položaj od drugih, pa njihov položaj u redoslijedu „pleše“. Tako *n*-butanol i izobutanol pri nižim temperaturama otapaju više nikotinamida nego 1- i 2-propanol, no pri visokim temperaturama najviše nikotinamida otapa 1-propanol, slijedi 2-propanol, *n*-butanol a najmanje nikotinamida otapa izobutanol. Esteri otapaju najmanje nikotinamida i to po redoslijedu: metil-acetat > etil-acetat > butil-acetat. Aceton po količini otopljenog nikotinamida leži između estera i alkohola.

Prema radu Wua i sur. [6], *n*-butanol otapa više nikotinamida od 2-propanola u promatranom temperaturnom rasponu.

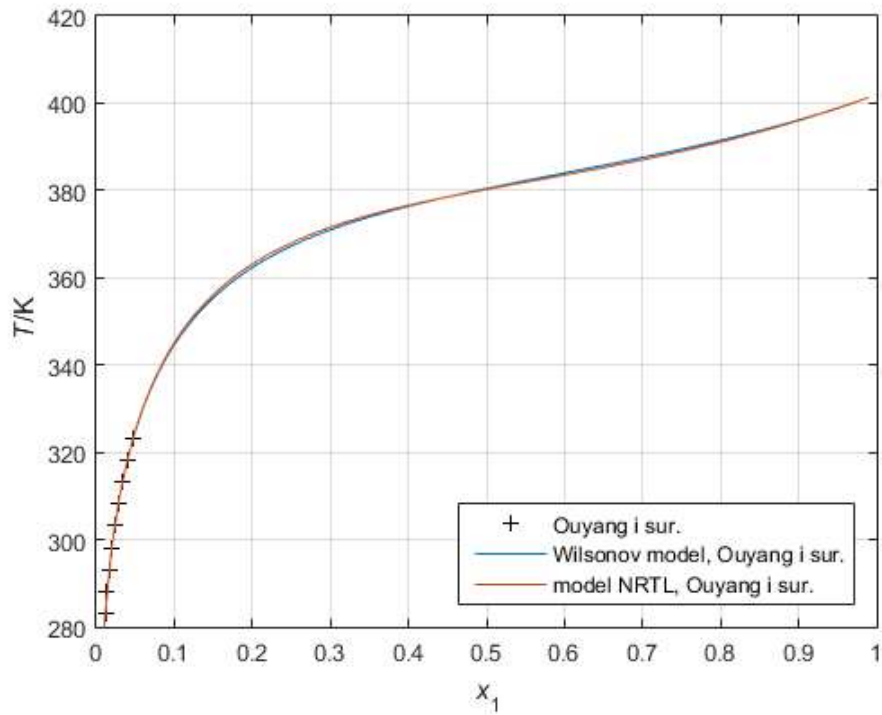
U sljedećem odlomku prikazani su *T*-*x*-dijagrami u punom rasponu sastava i temperatura.

4.3. Pojedinačni dijagrami topljivosti nikotinamida u odabranim otapalima

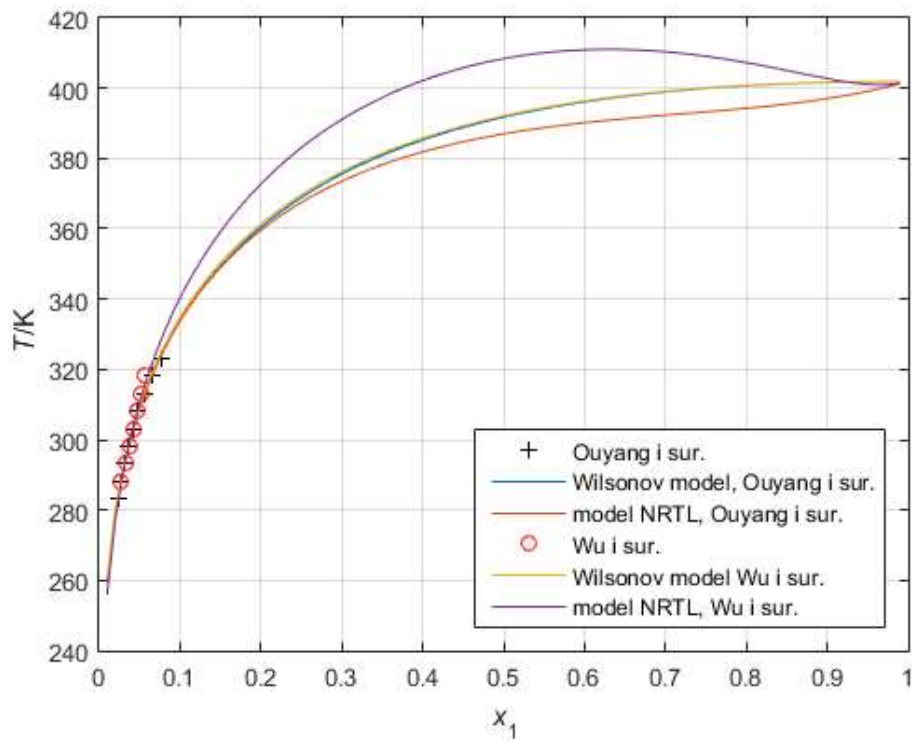
Dijagrami na slikama 9. – 19. nacrtani su uz interakcijske parametre iz tablice 4. i tablice 7. Točnost dijagrama u području iznad eksperimentalnih temperatura i topljivost ne može se garantirati jer eksperimentalne točke pokrivaju tek mali, doduše u praksi važan, dio temperaturnog raspona. Stoga služe kao ilustracija podataka dobivenih modelima. Naravno, kako bi se dobili točniji dijagrami, potrebno je provesti mjerenja u širem, ako ne i u punom rasponu mjerenja.



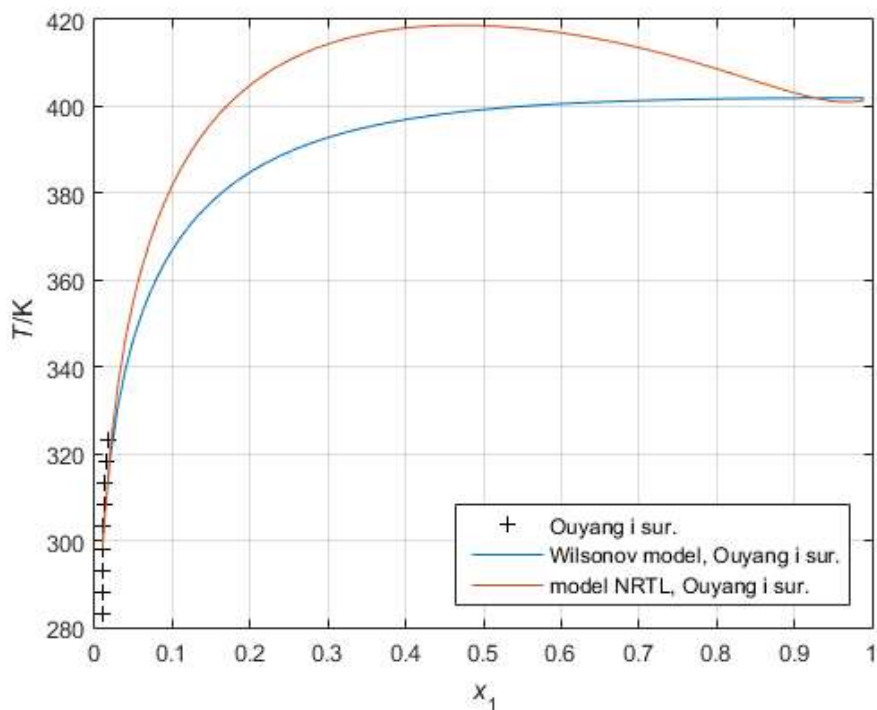
Slika 9. T-x-dijagram – ovisnost topljivosti nikotinamida u vodi, x_1 , o temperaturi, T .



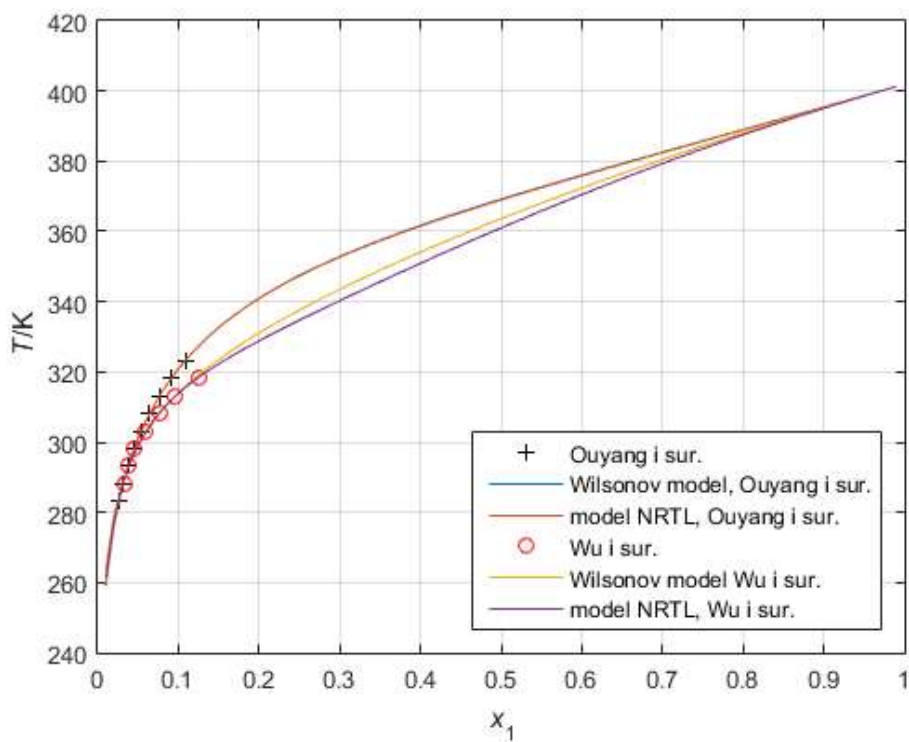
Slika 10. T-x-dijagram – ovisnost topljivosti nikotinamida u acetonu, x_1 , o temperaturi, T .



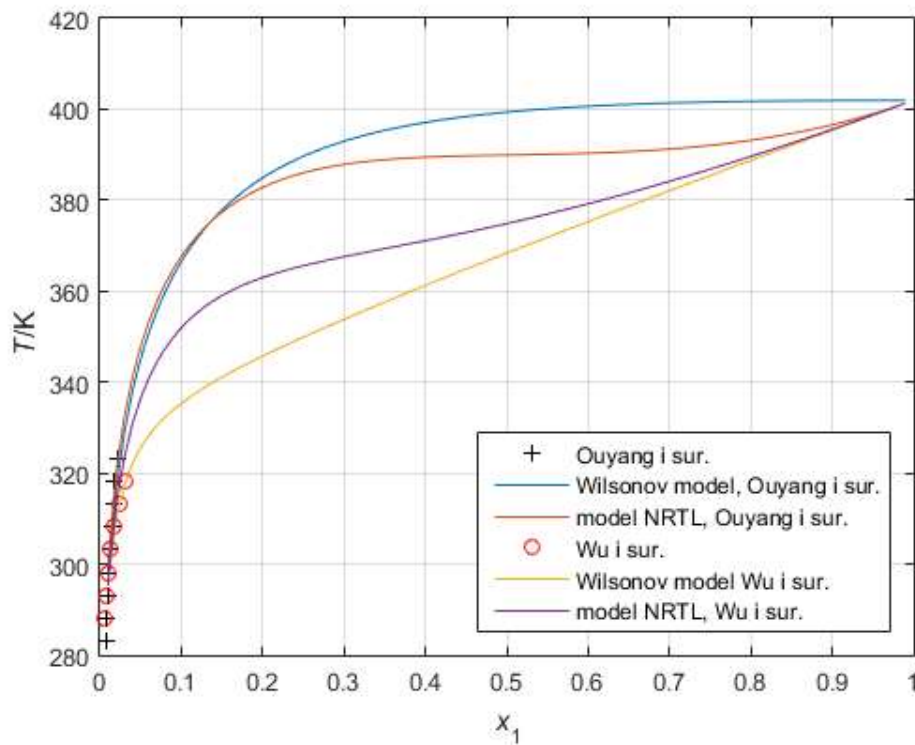
Slika 11. T-x-dijagram – ovisnost topljivosti nikotinamida u n-butanolu, x_1 , o temperaturi, T .



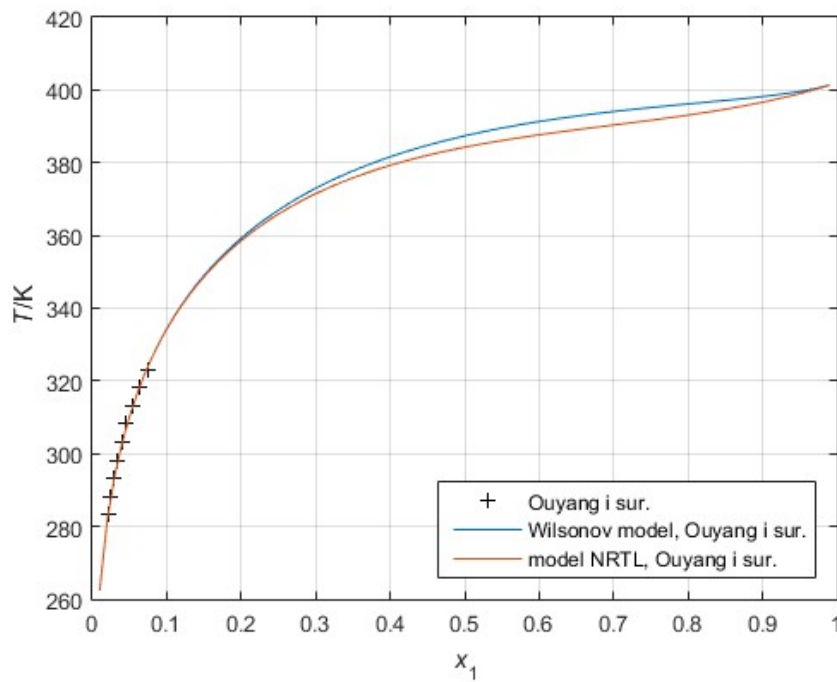
Slika 12. T-x-dijagram – ovisnost topljivosti nikotinamida u butil-acetatu, x_1 , o temperaturi, T .



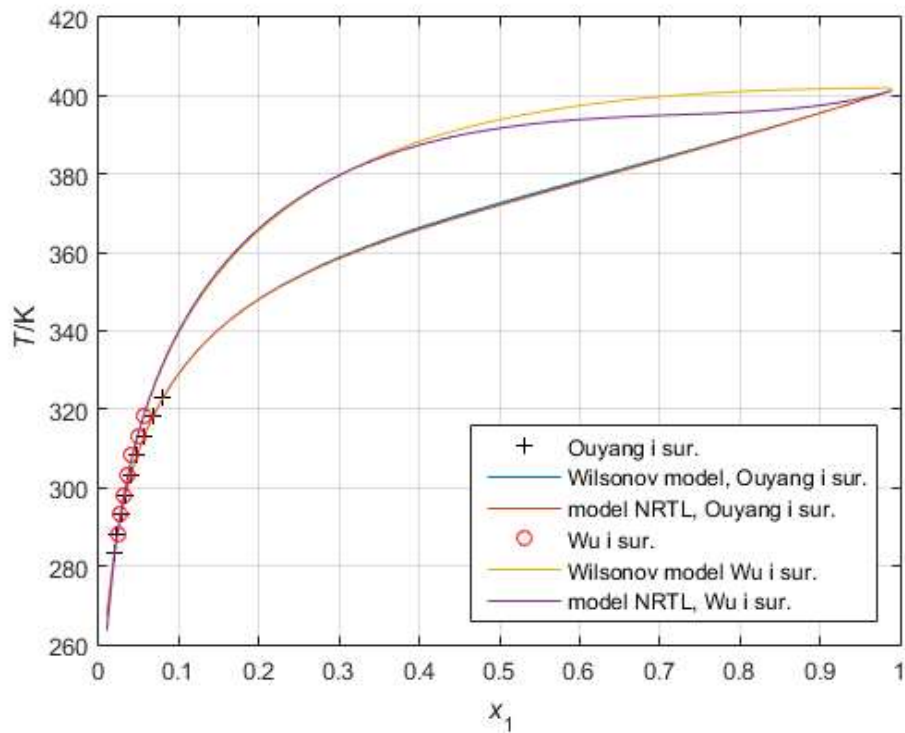
Slika 13. T-x-dijagram – ovisnost topljivosti nikotinamida u etanolu, x_1 , o temperaturi, T .



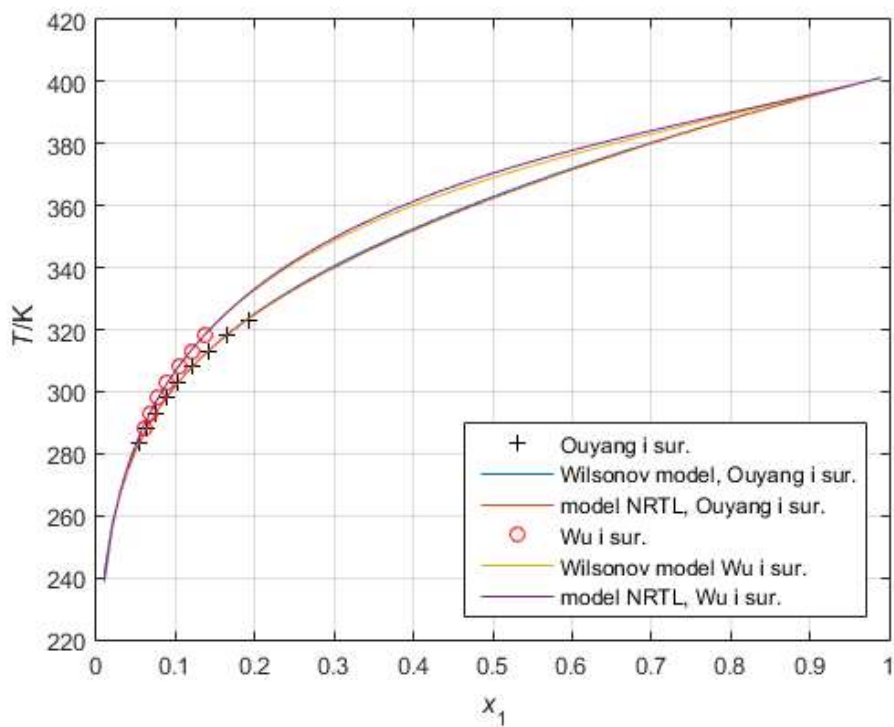
Slika 14. T-x-dijagram – ovisnost topljivosti nikotinamida u etil-acetatu, x_1 , o temperaturi, T . Napomena: ovaj dijagram nacrtan je uz interakcijske parametre modela NRTL $g_{12}=4000 \text{ J/mol}$ i $g_{21}=4000 \text{ J/mol}$



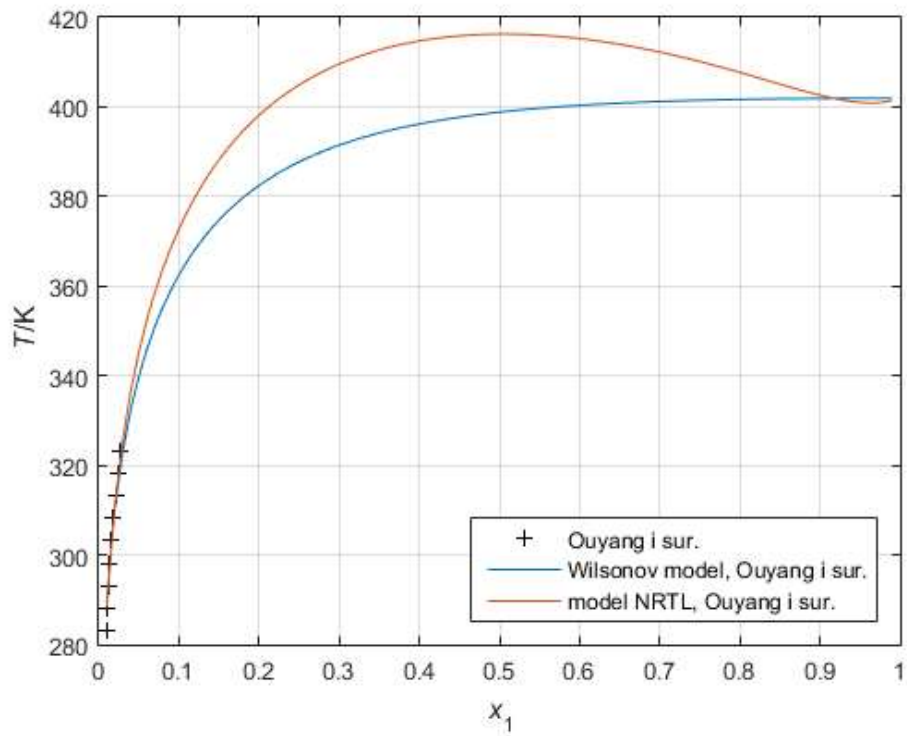
Slika 15. T-x-dijagram – ovisnost topljivosti nikotinamida u izobutanolu, x_1 , o temperaturi, T .



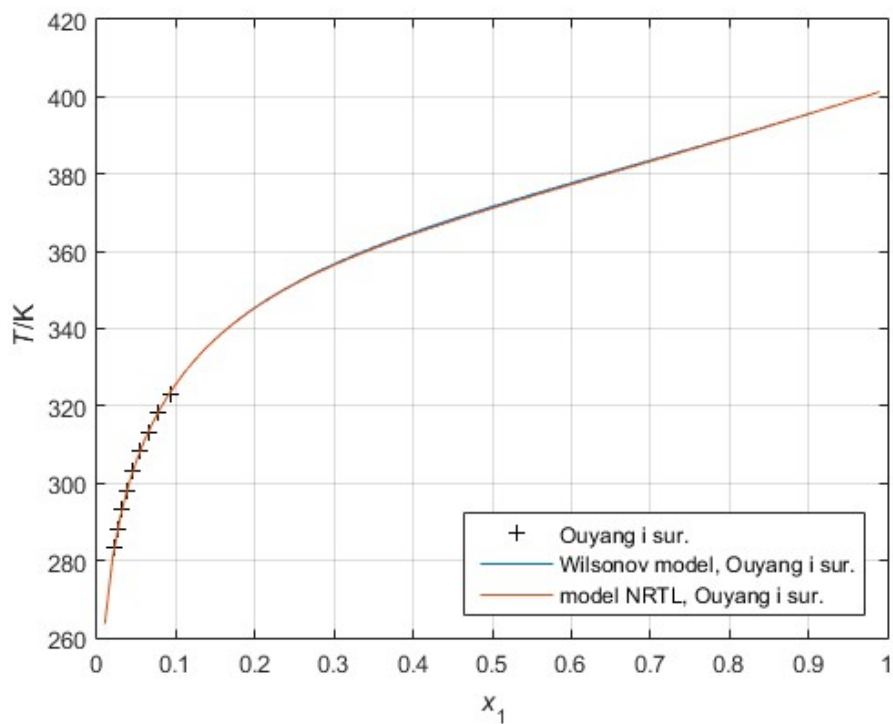
Slika 16. T - x -dijagram – ovisnost topljivosti nikotinamida u 2-propanolu, x_1 , o temperaturi, T .



Slika 17. T - x -dijagram – ovisnost topljivosti nikotinamida u metanolu, x_1 , o temperaturi, T .



Slika 18. T-x dijagram – ovisnost topljivosti nikotinamida u metil-acetatu, x_1 , o temperaturi, T .



Slika 19. T-x-dijagram – ovisnost topljivosti nikotinamida u 1-propanolu, x_1 , o temperaturi, T .

Prikazom podataka iz tablica 2. i 3. te podataka dobivenih modelom iz tablica 6. – 9. uočava se da je područje eksperimentalno pokrivenih vrijednosti temperatura i sastava vrlo malo. No, to je područje (oko sobne temperature) u praksi najvažnije.

Generalno se može reći da model NRTL bolje opisuje sustave jer su njegove vrijednosti minimuma funkcija cilja manje u odnosu na Wilsonov model. Moguće je da su te vrijednosti manje jer model NRTL uspijeva predvidjeti postojanje točke infleksije. Wilson tu točku infleksije znatno teže predviđa. Međutim, točke infleksije u sustavima su izvan eksperimentalnog područja, a time se ne može sa sigurnošću potvrditi ni njihovo postojanje niti smještaj u dijagramu.

Nadalje, model NRTL daje krivulju topljivosti s maksimumom za otopine nikotinamida u *n*-butanolu prema podacima Wua i sur. [6] te butil-acetatu i metil-acetatu prema podacima Ouyanga i sur. [5]. Takva krivulja s maksimumom ukazuje na to da za istu temperaturu postoji više ravnotežnih topljivosti, što nema fizikalnog smisla. Prema tome, parametri modela NRTL za te sustave nisu dobri.

Daljnijim mjerenjima topljivosti pri višim temperaturama moguće je pouzdano odrediti parametre modela i pravilno opisati sustav.

Na dijagramima se može uočiti da postoji određeno odstupanje između eksperimentalnih podataka Ouyanga i sur. [5] i Wu i sur. [6] te time dolazi i do određenih odstupanja između krivulja dobivenih modelom, te optimalnih vrijednosti parametara.

I Ouyang i sur. i Wu i sur. primijenili su gravimetrijsku metodu određivanja topljivosti nikotinamida u otapalima. U toj se metodi mjerenje provodi tako da se suvišak kristala doda u željeno otapalo. Ta se smjesa termostatira određeno vrijeme do uspostavljanja ravnoteže. Potom se uzima alikvot smjese, otapalo isparava do suhog te ostatak važe. Međutim, Ouyang i sur. su nakon dodavanja kristala nikotinamida u otapalo smjese termostatirali 7 sati [5], dok su ih Wu i sur. termostatirali 24 sata. [6] Moguće je da su se time Wu i sur. više približili stanju ravnoteže. Postoji, naravno, i mogućnost neke druge pogreške tijekom eksperimenta, ali i neke grube pogreške prilikom jednostavnog postupka preračunavanja rezultata.

5. Zaključak

U radu su promatrane topljivosti nikotinamida u vodi, acetonu, butanolu, butil-acetatu, etanolu, etil-acetatu, izobutanolu, 2-propanolu, metanolu, metil-acetatu i 1-propanolu.

Pomoću eksperimentalnih podataka iz rada Ouyanga i sur. [5] izračunati su interakcijski parametri Wilsonova i modela NRTL. Ti su parametri uspoređeni s parametrima dobivenim iz rada Wua i sur. [6] Zaključeno je da su parametri u međusobnom znatnom neslaganju – uzrok tome je primjetno odstupanje eksperimentalno određenih topljivosti. Uz izračunate parametre nacrtani su T - x dijagrami u cijelom području sastava.

Dobiveni dijagrami ne mogu se smatrati pouzdanima u području iznad eksperimentalnih temperatura i topljivosti jer su parametri izračunati iz skromne količine eksperimentalnih podataka koji ne pokrivaju cijelo područje, već samo uski, doduše za primjenu najbitniji, raspon temperatura i topljivosti.

Poboljšanje opisa prikazanih sustava pomoću Wilsonova i modela NRTL može se ostvariti jedino dodatnim eksperimentalnim razmatranjima i to u što širem području topljivosti, po mogućnosti u cijelom području sastava.

U radu je zanemaren utjecaj promjene gustoća otapala i otopine s promjenom temperature pa je time smanjena točnost proračuna. Za bolje bi rezultate i to trebalo uzeti u obzir.

6. Popis simbola korištenih u radu

a – interakcijske potencijalne energije u Wilsonovu modelu

$c_{p,i}$ – toplinski kapacitet i -te komponente pri stalnom tlaku

$^{\text{eksp}}$ – u gornjem indeksu označava eksperimentalno dobivenu vrijednost

\hat{f}_i – parcijalna fugacitivnost i -te komponente

g_{ij} – neovisni interakcijski parametar modela NRTL

G_{ij} – parametar modela NRTL

h – entalpija

$^{\text{L}}$ – u gornjem indeksu označava kapljevitu fazu

$^{\text{model}}$ – u gornjem indeksu označava vrijednost dobivena proračunom iz modela

nd – brojnost vrijednosti

OF – funkcija cilja

p – tlak

R – opća plinska konstanta

$^{\text{S}}$ – u gornjem indeksu označava čvrstu fazu

$^{\text{SCL}}$ – u gornjem indeksu označava stanje pothlađene kapljevine (eng. *sub-cooled liquid*)

sustav – stanje promatranog sustava

T – apsolutna temperatura

$^{\text{talj}}$ – u gornjem indeksu označava talište

tt – u donjem indeksu označava stanje trojne točke

v_i – molarni volumen i -te komponente

x_i – molarni udio i -te komponente

α_{ij} – parametar neslučajnosti modela NRTL

γ_i – koeficijent aktivnosti i -te komponente

Δ – razlika veličina

λ_{ij} – razlika interakcijskih potencijalnih energija a između komponente i i j

Λ_{ij} – Wilsonovi interakcijski parametri

τ_{ij} – interakcijski parametri modela NRTL

$^{\circ}$ – u gornjem indeksu označava standardno stanje

7. Literatura

Opća literatura:

M. Rogošić, *Kemijsko inženjerska termodinamika*, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zavod za fizikalnu kemiju, Zagreb, 2013.

Posebna literatura:

[1] M. H. Stipanuk, M. A. Caudill, *Biochemical, Physiological and Molecular Aspects of Human Nutrition*, treće izdanje, Elsevier Saunders, St. Louis, 2013, str. 537.

[2] T. W. Penberthy, Niacin, Riboflavin and Thiamin, u M. H. Stipanuk, M. A. Caudill, *Biochemical, Physiological and Molecular Aspects of Human Nutrition*, treće izdanje, Elsevier Saunders, St. Louis, 2013, str. 540-547.

[3] J. Hegyi, R. A. Schwartz, V. Hegyi, Pellagra: Dermatitis, dementia, and diarrhea, *Int. J. Dermatol.* **43** (2004) 1-5.

[4] A. A. Rasool, A. A. Hussain, L. W. Dittert, Solubility enhancement of some water-insoluble drugs in the presence of nicotinamide and related compounds, *J. Pharm. Sci.* **80** (1991) 387-393.

[5] J. Ouyang, Y. Zhang, B. Na, Z. Liu, L. Zhou, H. Hao, Solubility determination of nicotinamide and its application for the cocrystallization with benzoic acid, *J. Chem. Eng. Data* **63** (2018) 4157-4165.

[6] H. Wu, L. Dang, H. Wei, Solid-liquid phase equilibrium of nicotinamide in different pure solvents: Measurements and thermodynamic modeling, *Ind. Eng. Chem. Res.* **53** (2014) 1707-1711.

[7] G. M. Wilson, A new expression for the excess free energy of mixing, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 127-130.

[8] H. Renon, J. M. Prausnitz, Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures, *AIChE J.* **14** (1968) 135-144.

[9] R. Malaviolle, G. De Maury, A. Chauvet, A. Terol, J. Masse, Etude des binaires khelline I-acide nicotinique et khelline I-nicotinamide I, *Thermochim. Acta* **121** (1987) 283-294.

[10] S. Nicoli, S. Bilzi, P. Santi, M. R. Caira, J. Li, R. Bettini, Ethyl-paraben and nicotinamide mixtures: Apparent solubility, thermal behavior and X-ray structure of the 1:1 co-crystal, *J. Pharm. Sci.* **97** (2008) 4830-4839.

8. Prilozi

U ovom odlomku priložen je primjer programa pomoću kojeg su provedeni proračuni, nacrtani dijagrami i dobivene tablice s podacima topljivosti, interakcijskim parametrima te vrijednostima minimuma funkcija cilja, *OF*. Konkretno, radi se o programu za proračun topljivosti nikotinamida u acetonu. Programi su napisani u programskom paketu MATLAB[®] R2015a.

Za svako otapalo je napisan poseban program; programi se međusobno razlikuju samo u unesenim numeričkim vrijednostima.

```
%sustav nikotinamid (1) - aceton(2)
%p=1 bar

close all
clear all
clc
global x1 x2 t tm v1 v2 R deltafH x1_NRTL x1_wilson;
deltafH=20490; %nikotinamid /J*mol^-1

R=8.314; %/J*mol^-1*K^-1
v1=84.1; %molarni volumen nikotinamida/cm^3*mol^-1

tm=401.95; %temp taljenja nikotinamida

%unos ravnotežnih sastava za izracun parametara modela
x1=[0.011586 0.0133858 0.0164416 0.019088 0.0233674 0.0285715
0.0341641 0.0392297 0.0472434];
x2=1-x1;
v2=74.1; %molarni volumen acetona/cm^3*mol^-1

%unos temperatura/K
t=[283.15 288.15 293.15 298.15 303.15 308.15 313.15 318.15
323.15];

%Wilson
par_ini_wilson=[0 0]; %inicijacija parametara
lambda=fminsearch(@OF, par_ini_wilson);

fprintf('lambda12 = %g lambda21 = %g\n',lambda(1), lambda(2));
fprintf('x1 Wilson model = %g\n',x1_wilson);
fprintf('\n');

%NRTL
```

```

par_ini_NRTL=[0 0];
g=fminsearch(@OFNRTL, par_ini_NRTL);

fprintf('g12 = %g  g21 = %g\n',g(1), g(2));
fprintf('x1 NRTL model = %g\n',x1_NRTL);

%graf topljivosti o temperaturi:
plot(x1,t,'+k');
xlabel('\it x}_1');
ylabel('\it T}/K');
grid on;
hold;

T_old=tm;
x_1=0.99:-0.01:0.01;
x_2=1-x_1;
for i=1:99
    delta = 1000;
    while delta>=0.0000001
        lambda12=(v2/v1)*exp(-lambda(1)/(R.*T_old));
        lambda21=(v1/v2)*exp(-lambda(2)/(R.*T_old));
        lngama_wilson=-
log(x_1(i)+lambda12*x_2(i))+x_2(i)*(lambda12/(x_1(i)+lambda12*x_
2(i))-lambda21/(x_2(i)+lambda21*x_1(i)));
        T_rec=1/tm-R/deltafH*(log(x_1(i))+lngama_wilson);
        T_new=1/T_rec;
        delta=abs(T_old-T_new);
        T_old=T_new;
    end
    T_rez(i)=T_new;
end
plot (x_1,T_rez);

T_old_NRTL=tm;
alfa=0.3;
x_1_NRTL=0.99:-0.01:0.01;
x_2_NRTL=1-x_1_NRTL;

for i=1:99
    delta = 1000;
    while delta>=0.0000001
        tau12=g(1)/(R.*T_old_NRTL);
        tau21=g(2)/(R.*T_old_NRTL);
        G12=exp(-alfa*tau12);
        G21=exp(-alfa*tau21);

```

```

lngama_NRTL=x_2_NRTL(i)^2*(tau21*(G21/(x_1_NRTL(i)+G21*x_2_NRTL(
i)))^2 + tau12*G12/(x_2_NRTL(i)+G12*x_1_NRTL(i))^2);
    T_rec_NRTL=1/tm-R/deltafH*(log(x_1_NRTL(i))+lngama_NRTL);
    T_new_NRTL=1/T_rec_NRTL;
    delta=abs(T_old_NRTL-T_new_NRTL);
    T_old_NRTL=T_new_NRTL;
    end
    T_rez_NRTL(i)=T_new_NRTL;
end
plot (x_1,T_rez_NRTL);
legend ('Ouyang i sur.', 'Wilsonov model, Ouyang i sur.', 'model
NRTL, Ouyang i sur.');
```

```

legend('location', 'southeast');
```

```

%ispis podataka za skupni dijagram
filename='svaotapala.xlsx';
naslov={'Otapalo: aceton'};
wilson={'Wilsonov model: '};
NRTL={'NRTL model: '};
xlswrite(filename,naslov,'Sheet','A1');
xlswrite(filename,wilson,'Sheet','A2');
xlswrite(filename,x1_wilson,'Sheet','A3:I3');
xlswrite(filename,NRTL,'Sheet','A4');
xlswrite(filename,x1_NRTL,'Sheet','A5:I5');
xlswrite(filename,{'Eksperimentalni x - aceton: '},'Sheet
2','A1');
xlswrite(filename,x1,'Sheet 2','A2:I2');
filename='svaotapala.xlsx';
naslov={'Otapalo: aceton'};
wilson={'lambda: '};
NRTL={'g: '};
xlswrite(filename,naslov,'int param','A1');
xlswrite(filename,wilson,'int param','A2');
xlswrite(filename,lambda(1),'int param','A3');
xlswrite(filename,lambda(2),'int param','A4');
xlswrite(filename,NRTL,'int param','A5');
xlswrite(filename,g(1),'int param','A6');
xlswrite(filename,g(2),'int param','A7');
```


Sljedeći je primjer koda za proračun topljivosti nikotinamida u metanolu; posebnost su još dvije dodatne petlje koje su računale topljivosti preko modela uz podatke iz rada Wua i sur.

```
%sustav nikotinamid (1) - metanol(2)
%p=1 bar

close all
clear all
clc
global x1 x2 t tm v1 v2 R deltafH x1_NRTL x1_wilson;
% deltafH=134900; %nikotinamid /J*mol^-1
deltafH=20490; %nikotinamid /J*mol^-1

R=8.314; %/J*mol^-1*K^-1
v1=84.1; %molarni volumen nikotinamida/cm^3*mol^-1

tm=401.95; %temp taljenja nikotinamida

%unos ravnotežnih sastava
x1=[0.0541431 0.0642849 0.0748236 0.087593 0.1019498 0.1208701
0.1413067 0.1655405 0.1917295];
x2=1-x1;
v2=40.4; %molarni volumen metanola/cm^3*mol^-1

%unos temperatura/K
t=[283.15 288.15 293.15 298.15 303.15 308.15 313.15 318.15
323.15];

%Wilson
par_ini_wilson=[500 1800]; %inicijacija parametara
lambda=fminsearch(@OF, par_ini_wilson);

fprintf('lambda12 = %g lambda21 = %g\n',lambda(1), lambda(2));
fprintf('x1 Wilson model = %g\n',x1_wilson);
fprintf('\n');

%NRTL
par_ini_NRTL=[-600 3100];
g=fminsearch(@OFNRTL, par_ini_NRTL);

fprintf('g12 = %g g21 = %g\n',g(1), g(2));
fprintf('x1 NRTL model = %g\n',x1_NRTL);

%graf topljivosti o temperaturi:
plot(x1,t,'+k');
xlabel('\it x}_1');
```

```

ylabel('\it T}/K');
grid on;
hold;

T_old=tm;
x_1=0.99:-0.01:0.01;
x_2=1-x_1;
for i=1:99
    delta = 1000;
    while delta>=0.0000001
        lambda12=(v2/v1)*exp(-lambda(1)./(R.*T_old));
        lambda21=(v1/v2)*exp(-lambda(2)./(R.*T_old));
        lngama_wilson=-
log(x_1(i)+lambda12*x_2(i))+x_2(i)*(lambda12/(x_1(i)+lambda12*x_
2(i))-lambda21/(x_2(i)+lambda21*x_1(i)));
        T_rec=1/tm-R/deltafH*(log(x_1(i))+lngama_wilson);
        T_new=1/T_rec;
        delta=abs(T_old-T_new);
        T_old=T_new;
    end
    T_rez(i)=T_new;
end
plot (x_1,T_rez);

T_old_NRTL=tm;
alfa=0.3;
x_1_NRTL=0.99:-0.01:0.01;
x_2_NRTL=1-x_1_NRTL;

for i=1:99
    delta = 1000;
    while delta>=0.0000001
        tau12=g(1)/(R.*T_old_NRTL);
        tau21=g(2)/(R.*T_old_NRTL);
        G12=exp(-alfa*tau12);
        G21=exp(-alfa*tau21);

lngama_NRTL=x_2_NRTL(i)^2*(tau21*(G21/(x_1_NRTL(i)+G21*x_2_NRTL(
i)))^2 + tau12*G12/(x_2_NRTL(i)+G12*x_1_NRTL(i))^2);
        T_rec_NRTL=1/tm-R/deltafH*(log(x_1_NRTL(i))+lngama_NRTL);
        T_new_NRTL=1/T_rec_NRTL;
        delta=abs(T_old_NRTL-T_new_NRTL);
        T_old_NRTL=T_new_NRTL;
    end
    T_rez_NRTL(i)=T_new_NRTL;
end
plot (x_1,T_rez_NRTL);

```

```

% ispis podataka za skupni dijagram
filename='svaotapala.xlsx';
naslov={'Otapalo: metanol'};
wilson={'Wilsonov model: '};
NRTL={'NRTL model: '};
xlswrite(filename,naslov,'Sheet','A36');
xlswrite(filename,wilson,'Sheet','A37');
xlswrite(filename,x1_wilson,'Sheet','A38:I38');
xlswrite(filename,NRTL,'Sheet','A39');
xlswrite(filename,x1_NRTL,'Sheet','A40:I40');
xlswrite(filename,{'Eksperimentalni x - metanol: '},'Sheet
2','A24');
xlswrite(filename,x1,'Sheet 2','A25:I25');

filename='svaotapala.xlsx';
naslov={'Otapalo: METANOL'};
wilson={'lambda: '};
NRTL={'g: '};
xlswrite(filename,naslov,'int param','H1');
xlswrite(filename,wilson,'int param','H2');
xlswrite(filename,lambda(1),'int param','H3');
xlswrite(filename,lambda(2),'int param','H4');

xlswrite(filename,NRTL,'int param','H5');
xlswrite(filename,g(1),'int param','H6');
xlswrite(filename,g(2),'int param','H7');

%Rad Wua i sur.
t=[288.15 293.15 298.15 303.15 308.15 313.15 318.15];
x1=[0.06 0.0671 0.0766 0.0892 0.1043 0.1205 0.1365];
x2=1-x1;

%Wilson
par_ini_wilson=[0 0]; %inicijacija parametara
lambda=fminsearch(@OF, par_ini_wilson);

fprintf('lambda12 = %g lambda21 = %g\n',lambda(1), lambda(2));
fprintf('x1 Wilson model = %g\n',x1_wilson);
fprintf('\n');

%NRTL
par_ini_NRTL=[0 0];
g=fminsearch(@OFNRTL, par_ini_NRTL);

fprintf('g12 = %g g21 = %g\n',g(1), g(2));

```

```

fprintf('x1 NRTL model = %g\n',x1_NRTL);
plot(x1,t,'or');

T_old=tm;
x_1=0.99:-0.01:0.01;
x_2=1-x_1;
for i=1:99
    delta = 1000;
    while delta>=0.0000001
        lambda12=(v2/v1)*exp(-lambda(1)/(R.*T_old));
        lambda21=(v1/v2)*exp(-lambda(2)/(R.*T_old));
        lngama_wilson=-
log(x_1(i)+lambda12*x_2(i))+x_2(i)*(lambda12/(x_1(i)+lambda12*x_
2(i))-lambda21/(x_2(i)+lambda21*x_1(i)));
        T_rec=1/tm-R/deltafH*(log(x_1(i))+lngama_wilson);
        T_new=1/T_rec;
        delta=abs(T_old-T_new);
        T_old=T_new;
    end
    T_rez(i)=T_new;
end
plot(x_1,T_rez);

T_old_NRTL=tm;
alfa=0.3;
x_1_NRTL=0.99:-0.01:0.01;
x_2_NRTL=1-x_1_NRTL;

for i=1:99
    delta = 1000;
    while delta>=0.0000001
        tau12=g(1)/(R.*T_old_NRTL);
        tau21=g(2)/(R.*T_old_NRTL);
        G12=exp(-alfa*tau12);
        G21=exp(-alfa*tau21);

lngama_NRTL=x_2_NRTL(i)^2*(tau21*(G21/(x_1_NRTL(i)+G21*x_2_NRTL(
i)))^2 + tau12*G12/(x_2_NRTL(i)+G12*x_1_NRTL(i))^2);
        T_rec_NRTL=1/tm-R/deltafH*(log(x_1_NRTL(i))+lngama_NRTL);
        T_new_NRTL=1/T_rec_NRTL;
        delta=abs(T_old_NRTL-T_new_NRTL);
        T_old_NRTL=T_new_NRTL;
    end
    T_rez_NRTL(i)=T_new_NRTL;
end
plot(x_1,T_rez_NRTL);

```

```

legend ('Ouyang i sur.', 'Wilsonov model, Ouyang i sur.', 'model
NRTL, Ouyang i sur.', 'Wu i sur.', 'Wilsonov model Wu i
sur.', 'model NRTL, Wu i sur.');
```

```

legend('location', 'southeast');
```

```

%ispis podataka za skupni dijagram
filename='svaotapala.xlsx';
naslov={'Otapalo: metanol'};
wilson={'Wilsonov model: '};
NRTL={'NRTL model: '};
xlswrite(filename,naslov,'wu_modeli','A6');
xlswrite(filename,wilson,'wu_modeli','A7');
xlswrite(filename,x1_wilson,'wu_modeli','A8:I8');
xlswrite(filename,NRTL,'wu_modeli','A9');
xlswrite(filename,x1_NRTL,'wu_modeli','A10:I11');
wilson={'lambda: '};
NRTL={'g: '};
xlswrite(filename,naslov,'wu_modeli','K1');
xlswrite(filename,wilson,'wu_modeli','K2');
xlswrite(filename,lambda(1),'wu_modeli','K3');
xlswrite(filename,lambda(2),'wu_modeli','K4');
xlswrite(filename,NRTL,'wu_modeli','K5');
xlswrite(filename,g(1),'wu_modeli','K6');
xlswrite(filename,g(2),'wu_modeli','K7');
```

Funkcije cilja, *OF*, kojima su se tražili minimumi unutar glavnih programa. Te funkcije ispisuju i konačne vrijednosti minimuma *OF*. Prva funkcija cilja računa parametre Wilsonova modela, dok druga računa parametre modela NRTL.

```
function f=OF(lambda)
%lngama u racunu se odnosi na nikotinamid (1)
%lambda12 i lambda21 su veliki lambde, a lambda su mali lambde
global v1 v2 x1 x2 x1_wilson deltafH R t tm lngama_wilson;
lambda12=(v2/v1)*exp(-lambda(1)/(R.*t));
lambda21=(v1/v2)*exp(-lambda(2)/(R.*t));
lngama_wilson=-
log(x1+lambda12.*x2)+x2.*(lambda12./(x1+lambda12.*x2)-
lambda21./(x2+lambda21.*x1));
x1_wilson=exp(((deltafH/R)*(1/tm)-(1./t)))-lngama_wilson);
f=sum(((x1-x1_wilson)./x1).^2);
fprintf('OF= %g\n',f);
end
```

```
function f=OFNRTL(g)
%lngama u racunu se odnosi na nikotinamid (1)
global R t x1 x2 x1_NRTL deltafH tm lngama_NRTL;
alfa=0.3;
tau12=g(1)/(R.*t);
tau21=g(2)/(R.*t);
G12=exp(-alfa*tau12);
G21=exp(-alfa*tau21);

lngama_NRTL=x2.^2.*(tau21.*(G21./(x1+G21.*x2)).^2 +
tau12.*G12./(x2+G12.*x1).^2);
x1_NRTL=exp(((deltafH/R)*(1/tm)-(1./t)))-lngama_NRTL);
f=sum(((x1-x1_NRTL)./x1).^2);
fprintf('OF NRTL= %g\n',f);
end
```

9. Životopis

Rafael Anelić [REDACTED] U Malom Lošinjju je pohađao Osnovnu školu Marija Martinolića te potom Srednju školu Ambroza Haračića, gdje je upisao i završio smjer opće gimnazije. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, studij Kemijskog inženjerstva je upisao 2017. godine.