

# Modeliranje ravnoteže kapljevina-kapljevina u sustavima voda(1) - propionska kiselina(2) - organski ester(3)

---

Ljubić, Nikola

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:974543>

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

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



FKITMCMXIX

Repository / Repozitorij:

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



zir.nsk.hr



DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Nikola Ljubić

MODELIRANJE RAVNOTEŽE KAPLJEVINA-KAPLJEVINA U SUSTAVIMA  
VODA(1) – PROPIONSKA KISELINA(2) – ORGANSKI ESTER(3)

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Marko Rogošić

Članovi povjerenstva:

prof. dr. sc. Marko Rogošić

doc. dr. sc. Krunoslav Žižek

prof. dr. sc. Juraj Šipušić

Zagreb, rujan 2018.

## SAŽETAK RADA

U radu su vrednovani dostupni eksperimentalni podaci o ravnotežnim sastavima kapljevitih faza u sustavima tipa voda(1) – propionska kiselina(2) – organski ester(3). Eksperimentalni su podaci korelirani modelima koeficijenta aktivnosti NRTL i UNIQUAC. Utvrđeno je da oba modela s uspjehom mogu opisati podatke. Raspravljena je primjenjivost pojedinih organskih estera za ekstrakciju propionske kiseline iz vodene otopine.

Ključne riječi: NRTL, UNIQUAC, ravnoteža kapljevitina-kapljevitina, voda, propionska kiselina, organski ester

## ABSTRACT

Modeling liquid-liquid equilibrium in the water(1) – propionic acid(2) – organic ester(3) systems

The available experimental data on liquid equilibrium phase compositions in the systems of the water(1) – propionic acid(2) – organic ester(3) type are discussed in the paper. Experimental data are correlated with NRTL and UNIQUAC activity coefficient models. It was found that both models could describe the data with success. The applicability of certain organic esters for the extraction of propionic acid from the aqueous solution was discussed.

Keywords: NRTL, UNIQUAC, liquid-liquid equilibrium, water, propionic acid, organic ester

## SADRŽAJ

1. UVOD .....	1
2. TEORIJSKI DIO .....	2
2.1. Fazna ravnoteža kapljevina-kapljevina .....	2
2.1.1. Uvjet fazne ravnoteže kapljevina-kapljevina .....	2
2.1.2. Jednakost aktivnosti .....	4
2.1.3. Fazni dijagrami u dvokomponentnim sustavima.....	5
2.1.4. Fazni dijagrami u tromponentnim sustavima .....	7
2.2. Modeli koeficijenta aktivnosti.....	9
2.2.1. Model koeficijenta aktivnosti NRTL .....	10
2.2.2. Model koeficijenta aktivnosti UNIQUAC .....	12
3. RAČUNSKI DIO .....	15
3.1. Određivanje parametara modela koeficijenta aktivnosti postupkom prema Sørensen i Arltu .....	15
3.2. Postupak proračuna i sustavi .....	17
4. REZULTATI.....	19
5. RASPRAVA.....	29
6. ZAKLJUČAK .....	37
7. LITERATURA.....	38
8. POPIS OZNAKA .....	40
ŽIVOTOPIS .....	42

# 1.UVOD

Organske se kiseline primjenjuju u mnogim važnim industrijskim granama poput tekstilne, prehrambene, petrokemijske te farmaceutske. Fermentacija je jedan od najpouzdanijih načina proizvodnje većih količina karboksilnih kiselina. No, problem kod fermentacije je mali udio kiselina u završnom produktu. Stoga je učinkovitija separacija kiselina iz razrijeđenih vodenih otopina od velike ekonomske važnosti.

Predmet istraživanja u ovome radu bila je propionska kiselina. Propionska kiselina je karboksilna kiselina koja se može pronaći i u prirodi. Kemijska formula kiseline je  $C_2H_5COOH$ . Jako je neugodna mirisa. Koristi se kao inhibitor rasta plijesni i nekih bakterija. Najveći dio proizvedene propionske kiseline koristi se kao konzervans za životinjsku hranu te hranu za ljude. Druga glavna primjena je kao konzervans u pekarskim proizvodima gdje se koristi u obliku natrijeve i kalcijeve soli. Također, propionska kiselina je intermedijer u proizvodnji drugih kemikalija, naročito polimera. Esteri propionske kiseline imaju mirise poput voća te se koriste kao otapala ili umjetne arome<sup>1</sup>.

Ekstrakcija kapljevinakapljevinaj je postupak separacije spojeva na osnovi njihove različite topljivosti u dvije kapljevine koje se ne miješaju; obično su to voda i organsko otapalo<sup>2</sup>. Za odabir optimalnog organskog otapala potrebno je prvo provesti eksperimentalno određivanje ravnoteže kapljevinakapljevinaj, tj. odrediti ravnotežne sastave kapljevitih faza u sustavu. Za kasnije inženjerske proračune eksperiment se često opisuje odgovarajućim modelima koeficijenta aktivnosti, koji opisuju neidealnost realnih otopina. Neki od najpoznatijih modela za ravnotežu kapljevinakapljevinajesu: NRTL, UNIQUAC, UNIFAC i ASOG.

U radu će se usporediti ekperimentalni podaci sa podacima dobivenim iz modela NRTL i UNIQUAC te odrediti opisuju li modeli dobro te sustave.

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. Fazna ravnoteža kapljevina-kapljevina

#### 2.1.1. Uvjet fazne ravnoteže kapljevina-kapljevina

Da bi se uspostavili uvjeti fazne ravnoteže kapljevina-kapljevina, moraju biti zadovoljeni osnovni zakoni termodinamike. U nultom se zakonu definira uvjet termičke ravnoteže:

$$T^I = T^{II} . \quad (1)$$

To znači da je temperatura dviju kapljevitih faza, označenih rimskim brojkama I i II, u stanju termodinamičke ravnoteže jednaka.

Prvi zakon termodinamike može se u širem smislu povezati s bilancom tvari. Pri uspostavljanju termodinamičke ravnoteže očuvana je ukupna množina tvari:

$$\sum_{i=1}^{nk} n_i^F = \sum_{i=1}^{nk} n_i^I + \sum_{i=1}^{nk} n_i^{II} . \quad (2)$$

F ovdje označava ukupni ulaz, a  $i$  označava svaku pojedinu komponentu u sustavu. Sva tvar koja se nalazi u izoliranom ili zatvorenom sustavu raspodjeljuje se između dviju kapljevitih faza u ravnoteži. Za svaku pojedinu komponentu bilanca tvari može se pisati kao:

$$n^F z_i^F = n^I x_i^I + n^{II} x_i^{II} . \quad (3)$$

pod uvjetom da u sustavu nema kemijskih reakcija. U prethodnoj jednadžbi, oznake  $x_i^I$  i  $x_i^{II}$  predstavljaju molarne udjele komponente  $i$  u dvjema ravnotežnim kapljevitim fazama, a oznaka  $z_i^F$  predstavlja molarni udio komponente  $i$  u ravnotežnom sustavu kao cjelini. Bilančni uvjeti za dvije kapljevite faze su:

$$\sum_{i=1}^{nk} x_i^I = 1, \quad (4)$$

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

Prvi zakon termodinamike u užem smislu govori o bilanci energije. Bilanca energije za izolirani sustav može se pisati:

$$H^F = H^I + H^{II}, \quad (5)$$

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

$$H^F = H^I + H^{II} + Q. \quad (6)$$

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

Drugi zakon termodinamike definira maksimum entropije izoliranog sustava kao kriterij uspostavljanja termodinamičke ravnoteže u sustavu:

$$S = \max, \quad dS = 0. \quad (7)$$

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

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

$$p^I = p^{II} \quad (8)$$

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

$p$  predstavlja tlak dviju faza I i II, a  $\mu_i$  kemijske potencijale komponente  $i$  u dvjema fazama. U zatvorenim sustavima pri ograničenjima stalne temperature i tlaka, ravnotežni uvjet je minimum Gibbsove energije:

$$G = \min ,$$

$$dG = 0 .$$
(9)

U oba se slučaja kao uvjet ravnoteže pojavljuje jednakost kemijskog potencijala svake pojedine komponente u dvije prisutne kapljevite faze:

$$\mu_i^I = \mu_i^{II} ,$$
(10)

### 2.1.2. Jednakost aktivnosti

Uvjet ravnoteže, jednakost kemijskih potencijala komponenata u dvjema fazama, raspisuje se uvođenjem standardnih kemijskih potencijala,  $\mu_i^\circ$ , i aktivnosti,  $a_i$ :

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i ,$$
(11)

pa se dobije:

$$\mu_i^{I\circ} + RT \ln a_i^I = \mu_i^{II\circ} + RT \ln a_i^{II} .$$
(12)

Standardno stanje obično je stanje čiste kapljevine pri temperaturi i tlaku sustava. Standardno stanje isto je za obje kapljevite faze jer kapljevine koje tvore otopinu mogu postojati i kao čiste pri promatranim uvjetima tlaka i temperature.

$$\mu_i^{I\circ} = \mu_i^{II\circ}$$
(13)

slijedi:

$$\ln a_i^I = \ln a_i^{II} ,$$
(14)

i:

$$a_i^I = a_i^{II} .$$
(15)

Znači da se uvjet ravnoteže može iskazati i kao jednakost aktivnosti komponenata u objema fazama. Ako se uvede koeficijent aktivnosti,  $\gamma_i$ :



$$a_i = x_i \gamma_i, \quad (16)$$

dobiva se jednačba fazne ravnoteže kapljevina-kapljevina:

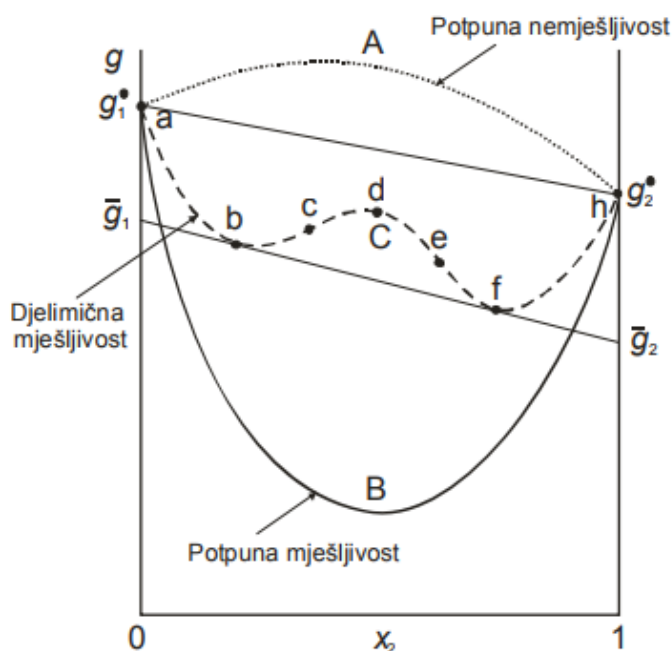
$$x_i^I \gamma_i^I = x_i^{II} \gamma_i^{II}. \quad (17)$$

koja se može prikazati u obliku koeficijenta raspodjele,  $K_\gamma$ :

$$K_\gamma = \frac{x_i^I}{x_i^{II}} = \frac{\gamma_i^{II}}{\gamma_i^I}. \quad (18)$$

### 2.1.3. Fazni dijagrami u dvokomponentnim sustavima

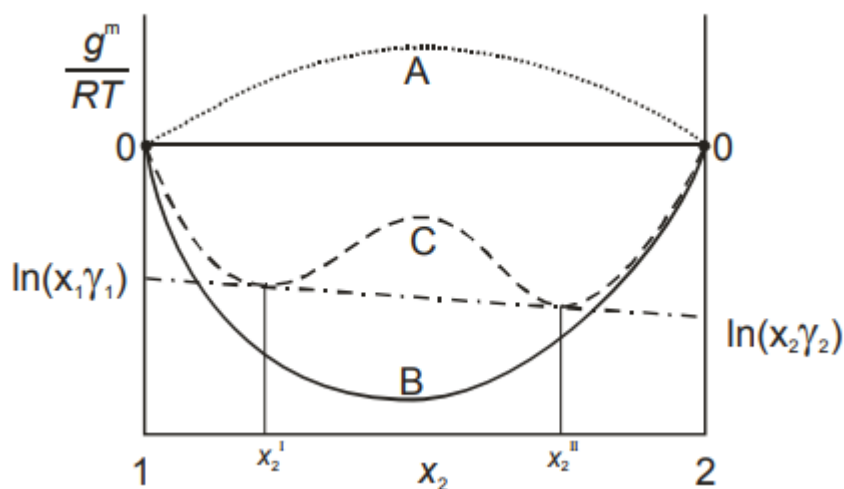
Na slici 1 prikazani su opći oblici ovisnosti Gibbsove energije dvokomponentnog kapljevitoeg sustava o sastavu. Parcijalna molarna Gibbsova energija na slici prikazuje se odsječcima koje na ordinatama čistih komponenti 1 i 2 tvori pravac, koji u točki promatranog sastava tangira krivulju ovisnosti Gibbsove energije o sastavu. U biti je to osnova metode određivanja parcijalnih molarnih veličina metodom odsječka (intercepta).



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

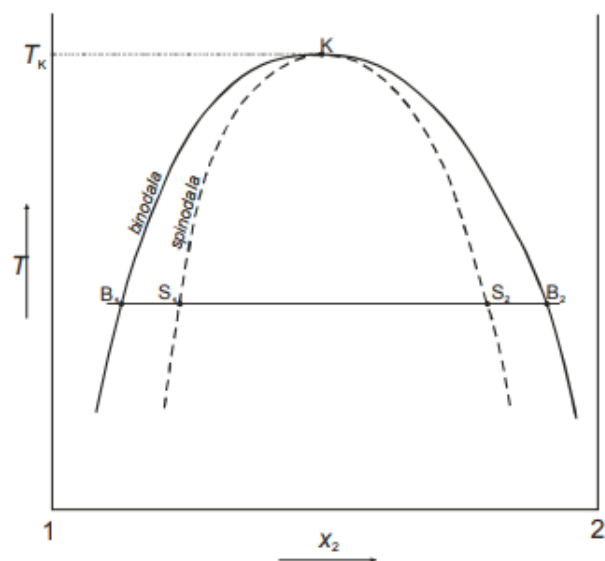
Krivulja A na slici 1 odgovara međusobno popuno nemješljivim komponentama. Odsječci koje tvori tangenta na takvu krivulju uvijek su viši od molarnih Gibbsovih energija čistih komponenti. Pri miješanju, promjena Gibbsove energije je pozitivna što ukazuje na to da je otopina nestabilna. Krivulja B odgovara sustavu u kojem su komponente mješljive u svim omjerima. Odsječci tangente na krivulju uvijek su niži od odgovarajućih molarnih Gibbsovih energija čistih komponenti. Oblik C odgovara djelomično mješljivim komponentama. U području a-b i f-h sustav je jednofazan. U području sastava b-f dolazi do razdvajanja otopine na dvije faze koje su u ravnoteži. Sastavi ravnotežnih faza, b i f, određeni su dvostrukom tangentom na krivulju. Fizički smisao zajedničke tangente je jednakost kemijskih potencijala komponenta u objema fazama, što je zapravo osnovni uvjet fazne ravnoteže.

Kada se prikazuje ovisnost Gibbsove energije miješanja o sustavu za dvokomponentne sustave (slika 2) vidi se sličnost sa oblicima ovisnosti prikazanim na slici 1. Uvjet fazne ravnoteže može se iskazati i kao jednakost aktivnosti komponenta u objema fazama.



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

Kada je u pitanju temperatura, svojstva kapljevine znatno se mijenjaju s temperaturom, ali neznatno ovise o tlaku. Stoga se može očekivati da će sastavi kapljevitih faza ovisiti o temperaturi, te da će sustav s promjenom temperature moći prelaziti iz jednofaznog u dvofazni i obratno, slika 3.



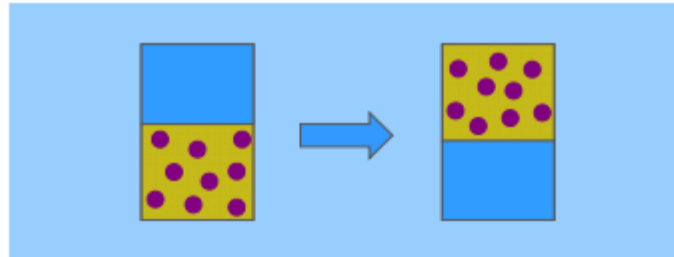
*Slika 3. Fazni dijagram – shematski prikaz ovisnosti ravnotežnih sastava kapljevitih faza o temperaturi*

Kada se povezuju ravnotežni sastavi pri različitim temperaturama dobiva se binodalna krivulja koja razdvaja područja stabilne od metastabilne i nestabilne otopine. Točke  $S_1$  i  $S_2$  označavaju sastave koji odgovaraju točkama infleksije na krivulji ovisnosti Gibbsove energije o sastavu. Kada se povežu ti sastavi na različitim temperaturama dobiva se spinodalna krivulja koja razdvaja područja metastabilne od prave nestabilne otopine. Mjesto spajanja binodalne i spinodalne krivulje je kritična točka označena slovom K pri kritičnoj temperaturi otopine. Na slici 3 prikazan je primjer gdje se mješljivost komponenti povećava sa temperaturom, no postoje i slučajevi kada se mješljivost smanjuje sa temperaturom.

#### **2.1.4. Fazni dijagrami u tromponentnim sustavima**

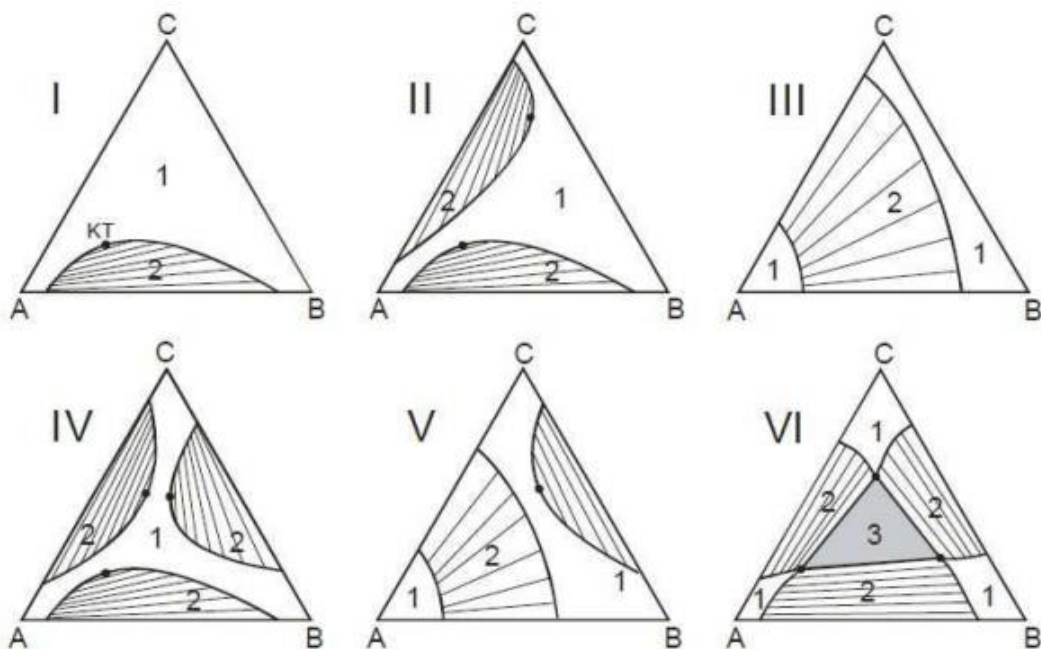
Pri proračunu fazne ravnoteže kapljevine-kapljevine u inženjerskoj se praksi osim dvokomponentnih sustava često susreću i trokomponentni. Takvi sustavi prikazuju se poznatim trokutnim dijagramima. Kada se želi odvojiti jedna komponenta iz sustava dvije međusobno mješljive kapljevine, može se dodati treća kapljivita komponenta u kojoj je jedna komponenta smjese topljiva, a druga samo djelomično topljiva ili u potpunosti netopljiva. Tada se tvori trokomponentni sustav koji se sastoji od najmanje dvije faze koje je moguće

relativno lako razdvojiti. Na navedenom se zasniva postupak razdvajanja komponenata na osnovi razlike u topljivosti koji se zove ekstrakcija i čestose susreće u kemijskoj industriji. Razdvajanje ekstrakcijom shematski je prikazano na slici 4.



Slika 4. Ekstrakcija kapljevinom kapljevinom

Za proces je od ključne važnosti proračun fazne ravnoteže kapljevinom kapljevinom za trokomponentne sustave. Za prikaz ravnoteže u takvim sustavima obično se koriste trokutni dijagrami. Kod ravnoteže kapljevinom kapljevinom u trokomponentnim sustavima, u trokutnim se dijagramima uobičajeno prikazuju područja potpune, odnosno djelomične mješljivosti. Ovisno o sustavu, dobivaju se različiti oblici dijagrama, slika 5.



Slika 5. Shematski prikaz područja potpune odnosno djelomične mješljivosti utrokomponentnim sustavima

Na slici 5 nalazi se shematski prikaz područja potpune, odnosno djelomične mješljivosti u trokomponentnim sustavima. U slučaju I, kapljevine A i B su djelomično mješljive, parovi AC i AB su potpuno mješljivi. Brojem 2 označeno je dvofazno područje. Ucertana je i binodalna krivulja, koja razdvaja područje potpune i djelomične mješljivosti komponenata, te vezne (spojne) linije koje povezuju sastave dviju kapljevitihi faza koji su u međusobnoj ravnoteži. U prikazanom slučaju I, s porastom udjela komponente C, vezne linije postaju sve kraće, te se ravnotežni sastavi faza približavaju tzv. kritičnoj točki te postaju jednaki, odnosno dvije faze postaju potpuno mješljive. U slučaju II, kapljevine B i C su potpuno mješljive, dok su parovi AB i AC djelomično mješljivi. Također, područja djelomične mješljivosti ne preklapaju se te se razlučuju po dvije binodalne krivulje i kritične točke. Pod slučajem III, kapljevine B i C su potpuno mješljive, dok su parovi AB i AC djelomično mješljivi. U tom se slučaju područja djelomične mješljivosti preklapaju te se u dijagramu razabiru dvije nezavisne grane binodalne krivulje i nema kritičnih točaka. Dijagram IV predstavlja slučaj kada su sva tri para kapljevina djelomično mješljiva, ali se područja ne preklapaju. Slučaj V predstavlja također djelomičnu mješljivost sva tri para kapljevina dok se područja nemješljivosti parova AB i AC preklapaju. U slučaju VI sva tri para kapljevina djelomično su mješljiva i sva se područja mješljivosti preklapaju. U sustavu se razabire trofazno područje. Točke čiji ukupni sastavi leže unutar tog trofaznog područja razdvajaju se na faze čiji su sastavi označeni crnim točkama na dijagramu.

## 2.2. Modeli koeficijenta aktivnosti

Model koeficijenta aktivnosti skup je funkcija koje opisuju ovisnost termodinamičkih svojstava otopina o temperaturi, tlaku i sastavu. Te funkcije zamjenjuju eksperimentalne podatke koji dolaze u obliku tablica ili dijagrama, a pogodne su za ugradnju u numeričke kemijsko-inženjerske proračune. Modeli povezuju koeficijente aktivnosti s eksces Gibbsovom energijom:

$$g^{\text{ex}} = RT \sum x_i \ln \gamma_i, \quad (19)$$

koja predstavlja razliku Gibbsove energije i idealne i realne otopine:

$$g^{\text{ex}} = g - g^{\text{id}} . \quad (20)$$

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

$$g^{\text{id}} = \sum x_i g_i^{\circ} + RT \sum x_i \ln x_i . \quad (21)$$

Uvrštavanjem se dobiva:

$$g^{\text{ex}} = RT \sum x_i \ln \gamma_i \quad (22)$$

Za definiranje Gibbsove energije otopine uz koeficijente aktivnosti potrebno je poznavati i iznose Gibbsovih energija čistih komponenata,  $g_i^{\circ}$ . One se određuju eksperimentalno ili prikladnim korelacijama. Ukupna Gibbsova energija tada je:

$$g = \sum x_i g_i^{\circ} + RT \sum x_i \ln x_i + RT \sum x_i \ln \gamma_i . \quad (23)$$

U prethodnom izrazu,  $\gamma_i$  predstavlja koeficijent aktivnosti koji daje doprinos svake pojedine komponente ukupnoj neidealnosti otopine.

### 2.2.1. Model koeficijenta aktivnosti NRTL

Model NRTL razvili su američki termodinamičar John M. Prausnitz i njegov doktorand Henri Renon<sup>3</sup>. Kao osnovni fizički model kapljevine uzimaju Wilsonov stanični, *two-liquid* model. U modelu se razlikuju dvije vrste stanica, ovisno o čestici koja se nalazi u njenom središtu. Oko središnje čestice raspodjeljuju se čestice iste odnosno druge vrste. Lokalna koncentracija čestica ovisit će najprije o ukupnom sastavu otopine, a potom i o međudjelovanju istovrsnih i raznovrsnih čestica. U modelu NRTL intenzitet međudjelovanja čestica opisan je Gibbsovom energijom, čiji je simbol  $g_{ij}$ , dok se kod Wilsonova modela taj intenzitet opisuje potencijalnom energijom.

Eksces Gibbsova energija je razlika Gibbsove energije realnog i idealnog miješanja. Izraz kojim se računa eksces Gibbsova energija glasi:

$$g^{\text{ex}} = x_1 x_2 \left[ \frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_1 G_{12} + x_2} \right], \quad (24)$$

gdje su  $x_{ij}$  lokalni molarni udjeli,  $\tau_{ij}$  su interakcijski parametri sustava, a  $G_{ij}$  je pomoćna varijabla koja se definira kao:

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}). \quad (25)$$

Prethodni izraz uvodi još i  $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$  kao tzv. parametar neslučajnosti, treći parametar modela NRTL. Parametri modela NRTL su korelativni, odnosno određuju se iz eksperimenata te vrijede za promatrani sustav u ograničenom području temperatura i tlakova.

Diferenciranjem jednadžbe za eksces Gibbsovu energiju dobije se izraz za koeficijente aktivnosti:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= x_2^2 \left[ \tau_{21} \left( \frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_1 G_{12} + x_2)^2} \right], \\ \ln \gamma_2 &= x_1^2 \left[ \tau_{12} \left( \frac{G_{12}}{x_1 G_{12} + x_2} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right]. \end{aligned} \quad (26)$$

U višekomponentnom sustavu, izraz za koeficijent aktivnosti komponente glasi:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^{nk} x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_{l=1}^{nk} x_l G_{li}} + \sum_{j=1}^{nk} \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{l=1}^{nk} x_l G_{lj}} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_{m=1}^{nk} x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_{l=1}^{nk} x_l G_{lj}} \right), \quad (27)$$

a eksces Gibbsova energija je:

$$\frac{g^{\text{ex}}}{RT} = \sum_{i=1}^{nk} x_i \left( \frac{\sum_{j=1}^{nk} \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{k=1}^{nk} G_{ki} x_k} \right). \quad (28)$$

Model NRTL jedan je od najčešćih modela kojima se u industrijskoj primjeni opisuju ravnoteže para-kapljevina i kapljevina-kapljevina. Prikladan je za primjenu u širokom

rasponu sustava, od sustava s polarnim i nepolarnim komponentama te za potpuno i djelomično mješljive kapljevine smjese. Međutim, rezultati nisu uvijek dobri.

### 2.2.2. Model koeficijenta aktivnosti UNIQUAC

Usporedno s modelom NRTL, u suvremenom se kemijskom inženjerstvu primjenjuje i model koeficijenta aktivnosti UNIQUAC. Model su razvili Abrams i Prausnitz<sup>4</sup>. Naziv je skraćenica od engl. *UNI*versal*QUA*si-*C*hemical theory.

Eksces Gibbsova energija i logaritmi koeficijenta aktivnosti suma su dvaju doprinosa, kombinatornog i rezidualnog:

$$\begin{aligned} g^{\text{ex}} &= g^{\text{C}} + g^{\text{R}}, \\ \ln \gamma_i &= \ln \gamma_i^{\text{C}} + \ln \gamma_i^{\text{R}}, \end{aligned} \quad (29)$$

Kombinatorni je doprinos entropijske prirode:

$$g^{\text{ex,C}} = s^{\text{ex,C}}, \quad (30)$$

i izračunava se prema:

$$\frac{g^{\text{ex,C}}}{RT} = \sum_{i=1}^{nk} x_i \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_{i=1}^{nk} q_i x_i \ln \frac{\Theta_i}{\Phi_i}. \quad (31)$$

Prethodni se izraz sastoji od dva dijela. Na desnoj strani jednadžbe, prva suma odgovara klasičnom Flory-Hugginsovu doprinosu koji opisuje miješanje čestica različite veličine;  $x_i$  i  $\Phi_i$  su molarni, odnosno volumni udjeli komponente  $i$ . Druga suma uzima u obzir utjecaj razlika u obliku čestica na kombinatornu eksces entropiju. Oznaka  $z$  predstavlja koordinacijski broj, tj. broj najbližih susjeda u rešetki (podrazumijeva se rešetkasti model kapljevine,  $z \approx 10$ ).  $\Theta_i$  je površinski udio komponente  $i$ . Omjer volumnog i površinskog udjela unosi u model informaciju o obliku čestice. Izraz za njihov omjer glasi:



$$\frac{\Theta_i}{\Phi_i} = \frac{q_i \sum_{j=1}^{nk} x_j r_j}{r_i \sum_{j=1}^{nk} x_j q_j} . \quad (32)$$

Diferenciranjem jednadžbe za kombinatornu eksces Gibbsovu energiju dobije se izraz za kombinatorni doprinos koeficijentu aktivnosti komponente koji glasi:

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\Theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_{j=1}^{nk} x_j l_j . \quad (33)$$

$l$  predstavlja pomoćnu varijablu, koja se izračunava prema:

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) . \quad (34)$$

Naziv rezidualni doprinos potječe iz latinskog jezika, od riječi *residuum*, što znači ostatak. Rezidualni doprinos opisuje neidealnost otopine koja ne proizlazi od razlika u veličini i obliku čestica komponenata. Taj se član izvodi iz staničnog modela kapljevine i uključuje lokalne koncentracije čestica. Gibbsova interakcijska energija je karakteristična veličina koja uključuje sve entalpijske efekte miješanja i nekombinatornu entropiju miješanja.

Za rezidualnu eksces Gibbsovu energiju dvokomponentne otopine izraz glasi:

$$\frac{g^{ex,R}}{RT} = -q_1 x_1 \ln (\Theta_1 + \Theta_2 \tau_{21}) - q_2 x_2 \ln (\Theta_2 + \Theta_1 \tau_{12}) , \quad (35)$$

Za višekomponentne sustave taj izraz ima oblik:

$$\frac{g^{ex,R}}{RT} = - \sum_{i=1}^{nk} q_i x_i \ln \left( \sum_{j=1}^{nk} \Theta_j \tau_{ji} \right) . \quad (36)$$

U općem obliku, izraz za rezidualni doprinos koeficijentu aktivnosti glasi:

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left( 1 - \ln \sum_{j=1}^{nk} \Theta_j \tau_{ji} - \sum_{j=1}^{nk} \frac{\Theta_j \tau_{ji}}{\sum_{k=1}^{nk} \Theta_k \tau_{kj}} \right) . \quad (37)$$

Parametri međudjelovanja  $\tau_{ij}$  određuju se koreliranjem eksperimentalnih podataka. Njihov fizički smisao je razlika interakcijskih energija homogenog,  $u_{ij}$ , i heterogenog,  $u_{ij}$ , međudjelovanja:

$$\tau_{ij} = \exp\left(-\frac{u_{ij} - u_{ij}}{RT}\right). \quad (38)$$

UNIQUAC je, kao i model NRTL, moguće primijeniti i za potpuno i za djelomično mješljive kapljevine, pa može opisivati i ravnoteže para-kapljiva i kapljiva-kapljiva. Moguće ga je primjenjivati i za polarne i za nepolarne smjese, a ima i ugrađenu temperaturnu ovisnost parametara. Model UNIQUAC ima nekoliko prednosti pred modelom NRTL: kao prvo, detaljno opisuje kombinatorni entropijski odnos i trebao bi bolje prikazivati smjese molekula različitih veličina. Nadalje, parametri modela mogu se lakše prenositi iz dvokomponentnih u višekomponentne sustave jer se pojavljuje manje lokalnih minimuma zbog manjeg broja ugodivih parametara (dva, u odnosu na tri kod NRTL-a).

### 3. RAČUNSKI DIO

Kod modela koeficijenta aktivnosti NRTL i UNIQUAC moguć je prijenos parametara iz dvokomponentnih u višekomponentne sustave. Trokomponentni sustav (1-2-3) može se razdijeliti u tri binarna podsustava (1-2, 1-3, 2-3). Kod potpuno mješljivih podsustava, parametri modela mogu se odrediti iz mjerenja ravnoteže para-kapljevina i prijenos u višekomponentne sustave često ide bez problema. Međutim, korištenje binarnih parametara u trokomponentnim sustavima za opis ravnoteže kapljevina-kapljevinaobično ne daje rezultate u skladu s eksperimentalnim podacima. Stoga je parametre modela za trokomponentni sustav potrebno odrediti izravno iz eksperimenata u takvim sustavima.

#### 3.1. Određivanje parametara modela koeficijenta aktivnosti postupkom prema Sørensen i Arltu

Sørensen i Arlt<sup>5</sup> priredili su postupak za izračunavanje parametara modela NRTL i UNIQUAC u sustavu kapljevina-kapljevina. Provodi se u dva stupnja. Za prvi stupanj proračuna, osnovni izraz glasi:

$$\frac{x_i^I \gamma_i^I - x_i^{II} \gamma_i^{II}}{x_i^I \gamma_i^I + x_i^{II} \gamma_i^{II}} = 0. \quad (39)$$

Pri određivanju ravnotežnih sastava, zbog nesavršenosti modela i mogućih mjernih pogrešaka, izraz s lijeve strane jednadžbe odstupat će od nule. Prvi stupanj je izračunavanje parametara modela minimiziranjem sume kvadrata izraza (39) po svim komponentama i svim eksperimentalnim veznim linijama pomoću funkcije cilja:

$$OF_1 = \sum_{j=1}^{n_d} \sum_{i=1}^{n_c} \left( \frac{x_i^I \gamma_i^I - x_i^{II} \gamma_i^{II}}{x_i^I \gamma_i^I + x_i^{II} \gamma_i^{II}} \right)_j^2, \quad (40)$$

pri čemu se otklanja mogućnost poništavanja negativnih i pozitivnih odstupanja. Za trokomponentne sustave funkcija cilja je funkcija devet varijabli ( $\alpha_{12}$ ,  $\alpha_{13}$ ,  $\alpha_{23}$ ,  $\tau_{12}$ ,  $\tau_{13}$ ,  $\tau_{21}$ ,  $\tau_{23}$ ,  $\tau_{31}$ ,  $\tau_{32}$ ).

Vrijednosti parametara  $\alpha_{12}$ ,  $\alpha_{13}$  i  $\alpha_{23}$  prethodno se obično odabiru (fiksiraju) na temelju iskustvenih pretpostavki. Za svaku od tih vrijednosti računaju se vrijednosti parametara  $\tau_{12}$ ,  $\tau_{13}$ ,  $\tau_{21}$ ,  $\tau_{23}$ ,  $\tau_{31}$  i  $\tau_{32}$  te funkcija cilja poprima oblik:

$$OF_2 = \sum_{j=1}^{n_d} \sum_{i=1}^{n_c} \left( \frac{x_i^I \gamma_i^I - x_i^{II} \gamma_i^{II}}{x_i^I \gamma_i^I + x_i^{II} \gamma_i^{II}} \right)_j^2 + Q(\tau_{12}^2 + \tau_{21}^2 + \tau_{13}^2 + \tau_{31}^2 + \tau_{23}^2 + \tau_{32}^2). \quad (41)$$

U nazivniku prvog člana izraza (dvostruka suma s obzirom na broj komponenti,  $n_c = 3$  i broj veznih linija,  $n_d$ ) može se prepoznati jednadžba fazne ravnoteže kapljevina-kapljevina,  $(x_i \gamma_i)^I = (x_i \gamma_i)^{II}$ , napisana u obliku koji uključuje koeficijente aktivnosti,  $\gamma_i$ . Drugi je član tzv. kaznena funkcija čija je svrha spriječiti da funkcija cilja poprimi lokalne minimume za nerealno velike vrijednosti  $\tau$ . Empirijska vrijednost faktora je npr.  $Q = 1 \times 10^{-6}$  i za NRTL i za UNIQUAC. Primjena  $OF_2$  služi za „grubo“ optimiranje parametara. Minimum funkcije cilja,  $OF_2$ , pronalazi se npr. iterativnom gradijentnom metodom Levenberg-Marquardta.

Optimalni skup  $\tau$ -parametara trebao bi opisati faznu ravnotežu prilično dobro, ali ne daje najbolji mogući opise veznih linija, što je važnije s inženjerske točke gledišta. Stoga dobiveni optimalni skup služi kao početna točka za drugi korak u kojem je potrebno minimizirati sljedeću funkciju:

$$OF_3 = \sum_{j=1}^{n_d} \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{p=1}^{II} \left[ (x_i^p)_{\text{exp}} - (x_i^p)_{\text{mod}} \right]_j^2 + Q(\tau_{12}^2 + \tau_{21}^2 + \tau_{13}^2 + \tau_{31}^2 + \tau_{23}^2 + \tau_{32}^2). \quad (42)$$

Broj komponenti  $n_c$  iznosi 3,  $n_d$  je ponovno broj veznih linija, a  $p$  uzima vrijednosti I i II koje označavaju dvije faze u sustavu. U ovoj funkciji cilja empirijska je vrijednost faktora  $Q = 1 \times 10^{-10}$  i za NRTL i UNIQUAC. Primjena  $OF_3$  služi za „fino“ optimiranje parametara. Funkcija cilja,  $OF_3$ , nije diferencijabilnija jer se sastavi faza,  $x_i^I$  i  $x_i^{II}$  računaju iterativno. Stoga treba primjeniti neku od simpleksnih metoda optimiranja koje su sporije od gradijentnih.

### 3.2. Postupak proračuna i sustavi

Za proračun ravnotežnih sustava prema modelu NRTL i UNIQUAC korišteni su programi napisani u programskom paketu WolframMathematica 10.4.

U tablici 1 navedeni su esteri za koje je pretragom literature utvrđeno da su istraživani u ekstrakciji propionske kiseline iz vode.

Tablica 1. Organski esteri za ekstrakciju propionske kiseline iz vode

ESTER	MOLARNA MASA, $M/(\text{g mol}^{-1})$	REFERENCE	TEMPERATURA $T/\text{K}$
Butil-acetat	116,16	Cehreli 1999 <sup>6</sup>	298,15
		Utkin 1971 <sup>7</sup>	298,15; 313,15
Cikloheksil-acetat	142,20	Ozmen 2004 <sup>8</sup>	298,15
Dietil-ftalat	222,24	Cehreli 2005 <sup>9</sup>	298,2; 303,2; 308,2; 313,2
Dimetil-adipat	174,20	Kirbaslar 2007a <sup>10</sup>	298,15
Dimetil-ftalat	194,18	Ozmen 2005 <sup>11</sup>	298,2; 303,2; 313,2;
Dimetil-glutarat	160,17	Kirbaslar 2007a <sup>10</sup>	298,15
Dimetil-maleat	144,13	Ozmen 2008 <sup>12</sup>	298,2
Dimetil-sukcinat	146,14	Kirbaslar 2007a <sup>10</sup>	298,15
		Kim 2005 <sup>13</sup>	298,15
Etil-acetat	88,11	Utkin 1971 <sup>7</sup>	298,15; 313,15
		Cehreli 1999 <sup>6</sup>	298,15
Izopropil-acetat	102,13	Murty 1996 <sup>14</sup>	303,15
Metil-butirat	102,13	Ghanazadeh 2012 <sup>15</sup>	298,2; 308,2; 318,2; 328,2
Izobutil-acetat	116,16	Samarov 2016 <sup>16</sup>	293,15; 313,15; 333,15
Propil-propionat	116,16	Cehreli 1999 <sup>6</sup>	298,15
Propil-acetat	102,13	Kirbaslar 2007b <sup>17</sup>	298,15
Dietil-sukcinat	174,19	Kirbaslar 2007b <sup>17</sup>	298,15
Dietil-glutarat	188,22	Kirbaslar 2007b <sup>17</sup>	298,15
Dietil-adipat	202,25	Kirbaslar 2007b <sup>17</sup>	298,15

Za proračun interakcijskih parametara modela NRTL, parametri neslučajnosti  $\alpha_{ij}$  fiksirani su na vrijednost 0,2, kako je čest slučaj u literaturi<sup>5</sup>.

U tablici 2 navedeni su geometrijski parametri modela UNIQUAC koji su primijenjeni u proračunu, zajedno s odgovarajućim referencama iz koji su prikupljeni, odnosno prema kojima su izračunati.

*Tablica 2. Vrijednosti parametara  $r$  i  $q$  modela UNIQUAC. Tablica uključuje i brojčane oznake iz sustava Chemical Abstracts Service (CAS) radi jednoznačnog definiranja komponentata*

<b>KOMPONENTA</b>	<b><math>r</math></b>	<b><math>q</math></b>	<b>CAS</b>	<b>REFERENCA</b>
Voda	0,9200	1,400	7732-18-5	18
Propionskakiselina	2,8768	2,612	79-09-4	18
Butil-acetat	4,8274	4,196	123-86-4	18
Dimetil-adipat	6,5038	5,616	627-93-0	18
Dimetil-glutarat	5,8294	5,076	1119-40-0	18
Dimetil-sukcinat	5,1550	4,536	106-65-0	18
Dimetil-maleat	4,9229	4,322	624-48-6	12
Etil-acetat	3,4786	3,116	141-78-6	18
Etil-acetat	3,4786	3,116	141-78-6	18
Metil-butirat	4,1530	3,656	623-42-7	18
Propil-acetat	4,1530	3,656	109-60-7	18
Izopropil-acetat	4,1522	3,652	108-21-4	18
Dietil-ftalat	8,0106	6,376	84-66-2	18
Izobutil-acetat	4,8266	4,192	110-19-0	18
Dietil-adipat	7,8526	6,696	141-28-6	18
Dietil-glutarat	7,1782	6,156	818-38-2	18
Dietil-sukcinat	6,5038	5,616	123-25-1	18
Cikloheksil-acetat	5,7220	4,656	622-45-7	18
Dimetil-ftalat	6,6618	5,296	131-11-3	18
Propil-propionat	4,8274	4,196	106-36-5	18

## 4. REZULTATI

U tablicama 3 i 4 navedene su optimalne vrijednosti parametara modela koeficijenta aktivnosti NRTL i UNIQUAC, zajedno s mjerom slaganja eksperimentalnih i računskih podataka,  $A$ , što je srednje kvadratno odstupanje eksperimentalnih i računskih molarnih udjela komponenata u ravnotežnim fazama:

$$A = \sqrt{\frac{OF_3 - Q(\tau_{12}^2 + \tau_{21}^2 + \tau_{13}^2 + \tau_{31}^2 + \tau_{23}^2 + \tau_{32}^2)}{n_d \cdot n_c \cdot 2}} \quad (43)$$

U tablici 5 eksperimentalni sastavi ravnotežnih faza uspoređeni su s onima izračunatima prema modelu.

Tablica 3. Vrijednosti interakcijskih parametara za model NRTL i srednjeg kvadratnog odstupanja eksperimentalnih i računskih molarnih udjela komponenata u ravnotežnim fazama, A.

Sustav	Temperatura	$\tau_{12}$	$\tau_{13}$	$\tau_{21}$	$\tau_{23}$	$\tau_{31}$	$\tau_{32}$	A
Butil-acetat – Cehreli 1999	298,2	5,1254	5,6962	-1,8750	3,9649	1,0198	-1,7450	0,0044
Butil-acetat –Utkin 1971	298,2	1,3921	6,8649	17,5475	-3,3731	1,2196	4,1958	0,0090
Butil-acetat –Utkin 1971	313,2	2,1050	7,8378	-0,1664	-1,7694	0,9955	2,5716	0,0026
Cikloheksil-acetat	298,2	3,6046	8,0000	-1,9959	-0,8003	3,8735	-0,5214	0,0275
Dietil-adipat	298,2	5,4577	9,5573	-2,2053	2,0705	1,2436	-1,5194	0,0043
Dietil-ftalat	298,2	3,1971	4,7985	-0,9728	-2,2383	0,8449	4,7301	0,0103
Dietil-ftalat	303,2	3,6342	4,7548	-1,3068	-2,2534	0,9983	5,7539	0,0105
Dietil-ftalat	308,2	5,0899	5,6146	-2,1636	-0,7101	17,5306	18,7322	0,0077
Dietil-ftalat	313,2	2,8117	8,3867	-0,9610	-1,5452	0,8786	2,0348	0,0030
Dietil-glutarat	298,2	4,9703	5,4917	-1,8836	2,0496	16,4646	-0,6881	0,0037
Dietil-sukcinat	298,2	6,1325	8,7657	-2,6926	1,1873	1,2358	-0,9478	0,0028
Dimetil-adipat	298,2	5,5417	5,6444	-2,6086	0,1930	0,2600	-0,8695	0,0009
Dimetil-ftalat	298,2	5,8926	6,7386	-2,4965	4,0017	0,1664	-1,9985	0,0063
Dimetil-ftalat	303,2	6,0201	6,5641	-2,4998	4,0723	0,2054	-1,7904	0,0012
Dimetil-ftalat	308,2	5,1665	5,1686	-2,1573	-1,3523	20,7752	6,7054	0,0185
Dimetil-ftalat	313,2	5,1584	5,3015	-1,8171	5,3874	-0,1957	-1,5623	0,0127
Dimetil-glutarat	298,2	5,3359	4,8137	-2,4153	-1,6837	-0,1446	1,8752	0,0053
Dimetil-maleat	298,2	6,1183	4,4708	-3,1775	-1,2496	0,2507	1,5806	0,0056
Dimetil-sukcinat	298,2	5,6805	3,9618	-3,0173	-3,4778	0,0052	5,0001	0,0056
Etil-acetat – Kim 2005	298,2	9,3026	6,1858	-4,4543	-1,3549	-1,0953	1,2025	0,0030
Etil-acetat –Utkin 1971	298,2	4,5584	3,6379	-2,0991	-0,5626	0,4926	-0,2621	0,0044
Etil-acetat –Utkin 1971	313,2	5,3961	3,9353	-2,5002	0,0514	0,6981	-0,5427	0,0019
Izobutil-acetat	298,2	3,9192	4,4720	-1,5149	-1,8590	1,1127	1,9547	0,0080
Izobutil-acetat	308,2	3,7546	4,7397	-1,5263	-2,0672	0,9129	1,6621	0,0057
Izobutil-acetat	318,2	3,5655	4,8001	-1,4366	-2,1222	0,7339	1,9670	0,0058
Izobutil-acetat	328,2	4,0682	4,6354	-1,6448	-1,5767	0,7057	1,4849	0,0018
Izopropil-acetat	298,2	4,2005	4,6666	-2,0024	-0,2678	0,6891	-1,0421	0,0040
Metil-butirat	303,2	4,4858	4,9132	-1,8067	1,4198	0,7249	-1,1907	0,0029
Propil-propionat	293,2	4,6206	6,0075	-2,1010	0,8264	0,8444	-0,9144	0,0091
Propil-propionat	313,2	5,0813	6,0985	-2,1060	1,8644	0,4616	-0,8964	0,0086
Propil-propionat	333,2	5,0366	5,9234	-2,0646	1,8539	0,1752	-0,7408	0,0080
Propil-acetat	298,2	5,0018	4,7240	-2,0841	1,1185	1,1650	-0,9759	0,0062



Tablica 2. Vrijednosti interakcijskih parametara za model UNIQUAC i srednjeg kvadratnog odstupanja eksperimentalnih i računskih molarnih udjela komponenata u ravnotežnim fazama, A.

Sustav	Temperatura	$\tau_{12}$	$\tau_{13}$	$\tau_{21}$	$\tau_{23}$	$\tau_{31}$	$\tau_{32}$	A
Butil-acetat – Cehreli 1999	298,2	0,1870	0,4839	1,9633	0,8243	0,2203	0,8315	0,0037
Butil-acetat –Utkin 1971	298,2	1,5852	1,3078	0,4454	4,3800	0,0858	0,4066	0,0151
Butil-acetat –Utkin 1971	313,2	0,8003	0,2336	0,9695	2,6807	0,3466	0,1248	0,0023
Cikloheksil-acetat	298,2	0,5046	0,4709	1,5793	0,1669	0,2636	3,9204	0,0290
Dietil-adipat	298,2	0,3292	0,9537	1,6091	1,5947	0,1559	0,4211	0,0039
Dietil-ftalat	298,2	0,7964	1,0871	1,5594	1,7758	0,1770	1,0474	0,0246
Dietil-ftalat	303,2	1,1511	0,9627	1,3080	0,3182	0,1955	3,7070	0,0113
Dietil-ftalat	308,2	0,4842	0,6141	1,4901	0,0523	0,4598	2,6233	0,0417
Dietil-ftalat	313,2	1,2022	0,9257	1,2902	0,3418	0,2042	3,8713	0,0027
Dietil-glutarat	298,2	0,3984	1,0667	1,5992	1,5420	0,0946	0,5716	0,0037
Dietil-sukcinat	298,2	0,3921	1,0316	1,5900	1,2855	0,1327	0,7155	0,0031
Dimetil-adipat	298,2	0,3829	1,0480	1,6492	0,8715	0,1663	1,0666	0,0004
Dimetil-ftalat	298,2	0,3451	0,6831	2,3410	0,7856	0,4088	2,0840	0,0051
Dimetil-ftalat	303,2	0,1381	0,7999	2,2490	0,9063	0,3271	0,7077	0,0064
Dimetil-ftalat	308,2	0,1286	0,6724	2,3876	0,7015	0,4186	1,0297	0,0165
Dimetil-ftalat	313,2	0,1361	0,9165	2,2441	1,2030	0,2732	0,4548	0,0162
Dimetil-glutarat	298,2	2,2200	0,8084	1,3762	0,0195	0,3620	11,1070	0,0028
Dimetil-maleat	298,2	0,1625	1,0017	2,2348	1,2304	0,1879	0,3139	0,0023
Dimetil-sukcinat	298,2	0,1441	0,8595	2,3368	0,7685	0,3365	0,6554	0,0051
Etil-acetat – Kim 2005	298,2	0,0938	0,1056	3,6939	0,5134	1,6186	3,4061	0,0058
Etil-acetat –Utkin 1971	298,2	0,2875	0,7498	2,0005	2,0581	0,2724	0,4035	0,0029
Etil-acetat –Utkin 1971	313,2	0,3402	0,6985	1,6997	0,3382	0,2590	1,9081	0,0012
Izobutil-acetat	298,2	0,9667	0,6617	1,0952	0,0705	0,2306	4,2768	0,0039
Izobutil-acetat	308,2	0,3359	0,5173	1,8098	0,5301	0,2527	1,7084	0,0045
Izobutil-acetat	318,2	0,5864	0,5845	1,3857	0,1759	0,2974	2,7965	0,0024
Izobutil-acetat	328,2	0,6288	0,6157	1,3462	0,1647	0,2974	2,9476	0,0026
Izopropil-acetat	298,2	0,3566	0,7820	1,6316	1,6437	0,2038	0,5266	0,0030
Metil-butirat	303,2	0,4669	0,6543	1,4586	0,6886	0,2391	1,4639	0,0023
Propil-propionat	293,2	1,5276	1,0788	0,0996	2,6564	0,1024	0,1017	0,0104
Propil-propionat	313,2	1,7187	0,7809	0,0902	2,2665	0,2039	0,0786	0,0090
Propil-propionat	333,2	2,0903	0,7034	0,0708	2,1263	0,3104	0,2225	0,0081
Propil-acetat	298,2	0,1285	0,4933	2,3253	0,9713	0,1755	0,7233	0,0038

Tablica 5. Usporedba eksperimentalnih i računskih vrijednosti sastava ravnotežnih faza

Voda(1) – propionskakiselina (2) – butil-acetat(3); Cehreli 1999 <sup>6</sup> ; 298,15K											
Eksperimentalnipodaci				NRTL				UNIQUAC			
$x_2^W$	$x_3^W$	$x_2^O$	$x_3^O$	$x_2^W$	$x_3^W$	$x_2^O$	$x_3^O$	$x_2^W$	$x_3^W$	$x_2^O$	$x_3^O$
0,0147	0,0010	0,1416	0,7029	0,0130	0,0017	0,1425	0,6976	0,0139	0,0007	0,1416	0,6990
0,0235	0,0015	0,2048	0,5595	0,0227	0,0020	0,2089	0,5693	0,0236	0,0009	0,2077	0,5696
0,0320	0,0017	0,2577	0,4544	0,0334	0,0024	0,2574	0,4561	0,0339	0,0012	0,2562	0,4559
0,0440	0,0018	0,2912	0,3759	0,0432	0,0028	0,2868	0,3672	0,0430	0,0015	0,2860	0,3669
0,0497	0,0018	0,3056	0,2787	0,0526	0,0032	0,3054	0,2802	0,0516	0,0019	0,3054	0,2804
0,0594	0,0028	0,3073	0,2110	0,0570	0,0035	0,3100	0,2105	0,0559	0,0021	0,3110	0,2118
Voda(1) – propionskakiselina (2) – propil-acetat(3); Cehreli 1999 <sup>6</sup> ; 298,15K											
Eksperimentalnipodaci				NRTL				UNIQUAC			
$x_2^W$	$x_3^W$	$x_2^O$	$x_3^O$	$x_2^W$	$x_3^W$	$x_2^O$	$x_3^O$	$x_2^W$	$x_3^W$	$x_2^O$	$x_3^O$
0,0587	0,0064	0,2468	0,1660	0,0558	0,0081	0,2589	0,1717	0,0552	0,0053	0,2519	0,1684
0,0490	0,0056	0,2648	0,2510	0,0464	0,0072	0,2625	0,2441	0,0522	0,0049	0,2605	0,2504
0,0387	0,0046	0,2639	0,3230	0,0401	0,0067	0,2567	0,3128	0,0425	0,0038	0,2561	0,3181
0,0310	0,0041	0,2400	0,4035	0,0334	0,0062	0,2394	0,4050	0,0328	0,0029	0,2399	0,4079
0,0203	0,0038	0,1913	0,5560	0,0238	0,0054	0,1909	0,5647	0,0206	0,0020	0,1926	0,5627
0,0123	0,0035	0,1243	0,7270	0,0144	0,0047	0,1221	0,7248	0,0111	0,0015	0,1247	0,7237
Voda(1) – propionskakiselina (2) – izopropil-acetat(3); Cehreli 1999 <sup>6</sup> ; 298,15K											
Eksperimentalnipodaci				NRTL				UNIQUAC			
$x_2^W$	$x_3^W$	$x_2^O$	$x_3^O$	$x_2^W$	$x_3^W$	$x_2^O$	$x_3^O$	$x_2^W$	$x_3^W$	$x_2^O$	$x_3^O$
0,0500	0,0097	0,2601	0,2578	0,0516	0,0086	0,2562	0,2561	0,0485	0,0103	0,2589	0,2541
0,0404	0,0081	0,2515	0,3061	0,0420	0,0077	0,2488	0,3049	0,0405	0,0095	0,2510	0,3041
0,0307	0,0081	0,2299	0,3864	0,0304	0,0069	0,2295	0,3863	0,0306	0,0087	0,2304	0,3865
0,0233	0,0075	0,1963	0,4651	0,0215	0,0063	0,2013	0,4748	0,0227	0,0081	0,2009	0,4750
0,0157	0,0067	0,1535	0,5920	0,0133	0,0059	0,1555	0,5914	0,0148	0,0075	0,1544	0,5911
0,0092	0,0064	0,0982	0,7198	0,0070	0,0056	0,0992	0,7121	0,0083	0,0071	0,0982	0,7125
Voda(1) – propionskakiselina(2) – dietil-ftalat; Cehreli 2005 <sup>9</sup> ; 298,2K											
Eksperimentalnipodaci				NRTL				UNIQUAC			
$x_2^W$	$x_3^W$	$x_2^O$	$x_3^O$	$x_2^W$	$x_3^W$	$x_2^O$	$x_3^O$	$x_2^W$	$x_3^W$	$x_2^O$	$x_3^O$
0,0151	0,0002	0,1049	0,6998	0,0141	0,0057	0,1085	0,7140	0,0073	0,0005	0,1073	0,6637
0,0253	0,0003	0,1732	0,5785	0,0205	0,0063	0,1795	0,5779	0,0164	0,0006	0,1726	0,5448
0,0333	0,0003	0,2258	0,4840	0,0279	0,0068	0,2297	0,4738	0,0277	0,0008	0,2188	0,4536
0,0483	0,0006	0,2750	0,3461	0,0427	0,0079	0,2831	0,3422	0,0508	0,0012	0,2693	0,3404
0,0653	0,0012	0,3100	0,2630	0,0598	0,0092	0,3089	0,2487	0,0770	0,0021	0,2974	0,2612
0,0797	0,0023	0,3225	0,2135	0,0740	0,0104	0,3156	0,1957	0,0972	0,0030	0,3090	0,2168
0,0979	0,0038	0,3144	0,1520	0,0952	0,0125	0,3119	0,1404	0,1222	0,0047	0,3160	0,1737
0,1378	0,0113	0,2514	0,0684	0,1422	0,0185	0,2773	0,0736	0,1524	0,0077	0,3165	0,1327
Voda(1) – propionskakiselina(2) – dietil-ftalat; Cehreli 2005 <sup>9</sup> ; 303,2K											
Eksperimentalnipodaci				NRTL				UNIQUAC			

$x_2^W$	$x_3^W$	$x_2^O$	$x_3^O$	$x_2^W$	$x_3^W$	$x_2^O$	$x_3^O$	$x_2^W$	$x_3^W$	$x_2^O$	$x_3^O$
0,0162	0,0003	0,1090	0,7166	0,0185	0,0063	0,1079	0,7203	0,0134	0,0004	0,1080	0,6889
0,0273	0,0004	0,1717	0,5686	0,0224	0,0067	0,1802	0,5755	0,0243	0,0006	0,1748	0,5689
0,0337	0,0004	0,2194	0,4661	0,0287	0,0072	0,2287	0,4689	0,0344	0,0008	0,2212	0,4718
0,0488	0,0008	0,2800	0,3760	0,0408	0,0081	0,2739	0,3481	0,0491	0,0012	0,2658	0,3531
0,0690	0,0014	0,3019	0,2525	0,0606	0,0098	0,2992	0,2337	0,0682	0,0020	0,2904	0,2387
0,0786	0,0026	0,2892	0,1862	0,0740	0,0110	0,3010	0,1832	0,0795	0,0027	0,2929	0,1902
0,0983	0,0053	0,2853	0,1255	0,0999	0,0139	0,2877	0,1191	0,1004	0,0042	0,2852	0,1279
0,1242	0,0118	0,2473	0,0786	0,1255	0,0177	0,2648	0,0813	0,1172	0,0060	0,2737	0,0955

Voda(1) – propionskakiselina(2) – dietil-ftalat; Cehreli2005<sup>9</sup>; 308,2K

Eksperimentalnipodaci				NRTL				UNIQUAC			
$x_2^W$	$x_3^W$	$x_2^O$	$x_3^O$	$x_2^W$	$x_3^W$	$x_2^O$	$x_3^O$	$x_2^W$	$x_3^W$	$x_2^O$	$x_3^O$
0,0184	0,0009	0,1138	0,6934	0,0094	0,0035	0,1245	0,7011	0,0130	0,0001	0,1057	0,6067
0,0248	0,0005	0,1800	0,6019	0,0167	0,0036	0,1851	0,5882	0,0228	0,0002	0,1612	0,5234
0,0360	0,0004	0,2318	0,4700	0,0277	0,0040	0,2408	0,4680	0,0362	0,0004	0,2158	0,4320
0,0539	0,0009	0,2726	0,3415	0,0449	0,0047	0,2843	0,3415	0,0123	0,0001	0,1009	0,6137
0,0673	0,0017	0,3009	0,2624	0,0626	0,0058	0,3006	0,2532	0,0733	0,0015	0,2899	0,2567
0,0777	0,0025	0,2983	0,2053	0,0764	0,0069	0,3021	0,2031	0,0851	0,0022	0,2979	0,2126
0,1016	0,0045	0,2979	0,1509	0,1003	0,0095	0,2917	0,1407	0,1015	0,0036	0,2965	0,1506
0,1247	0,0099	0,2585	0,0908	0,1272	0,0137	0,2699	0,0949	0,1097	0,0045	0,2784	0,0989

Voda(1) – propionskakiselina(2) – dietil-ftalat; Cehreli2005<sup>9</sup>; 313,2K

Eksperimentalnipodaci				NRTL				UNIQUAC			
$x_2^W$	$x_3^W$	$x_2^O$	$x_3^O$	$x_2^W$	$x_3^W$	$x_2^O$	$x_3^O$	$x_2^W$	$x_3^W$	$x_2^O$	$x_3^O$
0,0148	0,0002	0,1041	0,7065	0,0130	0,0002	0,1062	0,7089	0,0122	0,0003	0,1058	0,6992
0,0235	0,0002	0,1661	0,6027	0,0219	0,0003	0,1665	0,5973	0,0213	0,0004	0,1668	0,5962
0,0315	0,0003	0,2136	0,4927	0,0313	0,0005	0,2153	0,4966	0,0310	0,0006	0,2171	0,5006
0,0479	0,0007	0,2703	0,3686	0,0473	0,0009	0,2691	0,3654	0,0471	0,0009	0,2726	0,3709
0,0665	0,0016	0,3032	0,2664	0,0659	0,0016	0,2999	0,2621	0,0652	0,0015	0,3021	0,2639
0,0761	0,0021	0,3100	0,2068	0,0794	0,0024	0,3091	0,2086	0,0782	0,0021	0,3089	0,2076
0,0969	0,0040	0,3073	0,1548	0,0967	0,0036	0,3110	0,1578	0,0950	0,0030	0,3072	0,1544

Voda(1) – propionskakiselina (2) – izobutil-acetat(3); Ghanazadeh2012<sup>15</sup>; 298,2K

Eksperimentalnipodaci				NRTL				UNIQUAC			
$x_2^W$	$x_3^W$	$x_2^O$	$x_3^O$	$x_2^W$	$x_3^W$	$x_2^O$	$x_3^O$	$x_2^W$	$x_3^W$	$x_2^O$	$x_3^O$
0,0187	0,0017	0,1764	0,6213	0,0168	0,0057	0,1819	0,6309	0,0174	0,0024	0,1785	0,6237
0,0339	0,0021	0,2620	0,4484	0,0326	0,0066	0,2622	0,4418	0,0337	0,0033	0,2629	0,4485
0,0497	0,0025	0,2988	0,3264	0,0482	0,0077	0,2964	0,3164	0,0494	0,0045	0,2995	0,3250
0,0644	0,0036	0,3111	0,2439	0,0632	0,0088	0,3065	0,2334	0,0641	0,0058	0,3077	0,2382
0,0796	0,0058	0,3051	0,1841	0,0775	0,0101	0,3043	0,1775	0,0779	0,0072	0,3009	0,1780
0,0921	0,0080	0,2771	0,1276	0,0926	0,0118	0,2947	0,1349	0,0925	0,0091	0,2861	0,1325

Voda(1) – propionskakiselina (2) – izobutil-acetat(3); Ghanazadeh2012<sup>15</sup>; 308,2K

Eksperimentalnipodaci				NRTL				UNIQUAC			
$x_2^W$	$x_3^W$	$x_2^O$	$x_3^O$	$x_2^W$	$x_3^W$	$x_2^O$	$x_3^O$	$x_2^W$	$x_3^W$	$x_2^O$	$x_3^O$

0,0165	0,0015	0,1772	0,6009	0,0141	0,0045	0,1819	0,6063	0,0193	0,0012	0,1764	0,6091
0,0322	0,0022	0,2583	0,4246	0,0313	0,0054	0,2584	0,4200	0,0362	0,0019	0,2548	0,4259
0,0485	0,0027	0,2936	0,3123	0,0484	0,0065	0,2891	0,3029	0,0516	0,0028	0,2870	0,3077
0,0635	0,0044	0,3005	0,2340	0,0644	0,0079	0,2978	0,2287	0,0652	0,0038	0,2957	0,2314
0,0759	0,0061	0,2951	0,1951	0,0744	0,0089	0,2974	0,1931	0,0736	0,0046	0,2949	0,1945
0,0868	0,0086	0,2825	0,1557	0,0856	0,0101	0,2936	0,1613	0,0828	0,0056	0,2902	0,1614

Voda(1) – propionskakiselina (2) – izobutil-acetat(3); Ghanazadeh2012<sup>15</sup>; 318,2K

Eksperimentalnipodaci				NRTL				UNIQUAC			
$x_2^W$	$x_3^W$	$x_2^O$	$x_3^O$	$x_2^W$	$x_3^W$	$x_2^O$	$x_3^O$	$x_2^W$	$x_3^W$	$x_2^O$	$x_3^O$
0,0146	0,0018	0,1427	0,6402	0,0114	0,0048	0,1480	0,6469	0,0158	0,0019	0,1424	0,6446
0,0296	0,0024	0,2230	0,4829	0,0255	0,0056	0,2258	0,4769	0,0307	0,0027	0,2225	0,4842
0,0421	0,0030	0,2663	0,3739	0,0397	0,0066	0,2643	0,3633	0,0440	0,0037	0,2635	0,3716
0,0547	0,0037	0,2845	0,2875	0,0544	0,0079	0,2827	0,2807	0,0565	0,0049	0,2823	0,2857
0,0687	0,0058	0,2869	0,2245	0,0685	0,0093	0,2886	0,2224	0,0678	0,0061	0,2863	0,2227
0,0823	0,0087	0,2769	0,1718	0,0826	0,0110	0,2872	0,1781	0,0786	0,0074	0,2813	0,1736

Voda(1) – propionskakiselina (2) – izobutil-acetat(3); Ghanazadeh2012<sup>15</sup>; 328,2K

Eksperimentalnipodaci				NRTL				UNIQUAC			
$x_2^W$	$x_3^W$	$x_2^O$	$x_3^O$	$x_2^W$	$x_3^W$	$x_2^O$	$x_3^O$	$x_2^W$	$x_3^W$	$x_2^O$	$x_3^O$
0,0144	0,0021	0,1425	0,6250	0,0137	0,0062	0,1467	0,6377	0,0155	0,0023	0,1429	0,6323
0,0293	0,0026	0,2225	0,4740	0,0274	0,0070	0,2225	0,4651	0,0299	0,0033	0,2207	0,4707
0,0418	0,0030	0,2618	0,3579	0,0405	0,0080	0,2597	0,3477	0,0430	0,0043	0,2597	0,3552
0,0545	0,0043	0,2778	0,2733	0,0535	0,0091	0,2758	0,2650	0,0551	0,0056	0,2753	0,2698
0,0670	0,0060	0,2759	0,2075	0,0662	0,0103	0,2797	0,2058	0,0664	0,0069	0,2764	0,2064
0,0800	0,0084	0,2638	0,1550	0,0793	0,0118	0,2760	0,1603	0,0778	0,0084	0,2685	0,1569

Voda(1) – propionskakiselina(2) – dimetil-sukcinat(3); Kirbaslar2007a<sup>10</sup>; 298,15K

Eksperimentalnipodaci				NRTL				UNIQUAC			
$x_2^W$	$x_3^W$	$x_2^O$	$x_3^O$	$x_2^W$	$x_3^W$	$x_2^O$	$x_3^O$	$x_2^W$	$x_3^W$	$x_2^O$	$x_3^O$
0,0102	0,0185	0,0826	0,4621	0,0085	0,0225	0,0858	0,4661	0,0159	0,0122	0,0776	0,4729
0,0226	0,0231	0,1166	0,3102	0,0204	0,0250	0,1167	0,3019	0,0298	0,0183	0,1094	0,3148
0,0314	0,0270	0,1252	0,2207	0,0324	0,0291	0,1218	0,2137	0,0381	0,0227	0,1165	0,2199
0,0432	0,0353	0,1135	0,1517	0,0437	0,0344	0,1181	0,1613	0,0421	0,0252	0,1134	0,1596

Voda(1) – propionskakiselina(2) – dimetil-glutarat(3); Kirbaslar2007a<sup>10</sup>; 298,15K

Eksperimentalnipodaci				NRTL				UNIQUAC			
$x_2^W$	$x_3^W$	$x_2^O$	$x_3^O$	$x_2^W$	$x_3^W$	$x_2^O$	$x_3^O$	$x_2^W$	$x_3^W$	$x_2^O$	$x_3^O$
0,0077	0,0080	0,0792	0,5577	0,0079	0,0101	0,0800	0,5625	0,0088	0,0042	0,3634	0,0778
0,0191	0,0087	0,1486	0,3690	0,0199	0,0114	0,1470	0,3640	0,0216	0,0062	0,4771	0,1475
0,0299	0,0118	0,1763	0,2553	0,0311	0,0129	0,1712	0,2477	0,0326	0,0083	0,5760	0,1706
0,0438	0,0147	0,1693	0,1618	0,0433	0,0147	0,1757	0,1686	0,0442	0,0110	0,6639	0,1697

Voda(1) – propionskakiselina(2) – dimetil-adipat(3); Kirbaslar2007a<sup>10</sup>; 298,15K

Eksperimentalnipodaci				NRTL				UNIQUAC			
$x_2^W$	$x_3^W$	$x_2^O$	$x_3^O$	$x_2^W$	$x_3^W$	$x_2^O$	$x_3^O$	$x_2^W$	$x_3^W$	$x_2^O$	$x_3^O$
0,0096	0,0034	0,1112	0,5806	0,0098	0,0032	0,1109	0,5800	0,0099	0,0038	0,1112	0,5818

0,0186	0,0046	0,1698	0,4014	0,0186	0,0037	0,1696	0,4017	0,0188	0,0046	0,1696	0,4016
0,0318	0,0054	0,2030	0,2417	0,0324	0,0046	0,2027	0,2428	0,0323	0,0058	0,2026	0,2416
0,0479	0,0083	0,2069	0,1486	0,0484	0,0061	0,2052	0,1497	0,0483	0,0074	0,2067	0,1495
Voda(1) – propionskakiselina(2) – dimetil-sukcinat(3); Kirbaslar2007b <sup>17</sup> ; 298,15K											
Eksperimentalnipodaci				NRTL				UNIQUAC			
$x_2^W$	$x_3^W$	$x_2^O$	$x_3^O$	$x_2^W$	$x_3^W$	$x_2^O$	$x_3^O$	$x_2^W$	$x_3^W$	$x_2^O$	$x_3^O$
0,0135	0,0028	0,1394	0,6069	0,0144	0,0001	0,1379	0,6068	0,0121	0,0029	0,1394	0,6006
0,0192	0,0030	0,1784	0,4980	0,0197	0,0001	0,1771	0,4985	0,0178	0,0032	0,1799	0,4983
0,0348	0,0038	0,2305	0,3199	0,0335	0,0002	0,2315	0,3230	0,0322	0,0039	0,2357	0,3238
0,0550	0,0057	0,2625	0,1845	0,0580	0,0006	0,2569	0,1872	0,0562	0,0055	0,2587	0,1824
Voda(1) – propionskakiselina(2) – dimetil-glutarat(3); Kirbaslar2007b <sup>17</sup> ; 298,15K											
Eksperimentalnipodaci				NRTL				UNIQUAC			
$x_2^W$	$x_3^W$	$x_2^O$	$x_3^O$	$x_2^W$	$x_3^W$	$x_2^O$	$x_3^O$	$x_2^W$	$x_3^W$	$x_2^O$	$x_3^O$
0,0136	0,0016	0,1633	0,6032	0,0127	0,0029	0,1630	0,5975	0,0136	0,0018	0,1625	0,5999
0,0244	0,0018	0,2167	0,4440	0,0246	0,0032	0,2202	0,4510	0,0228	0,0020	0,2211	0,4500
0,0418	0,0021	0,2679	0,3119	0,0404	0,0038	0,2666	0,3068	0,0378	0,0026	0,2658	0,3035
0,0553	0,0028	0,2836	0,1941	0,0544	0,0045	0,2851	0,1928	0,0584	0,0036	0,2842	0,1964
Voda(1) – propionskakiselina(2) – dimetil-adipat(3); Kirbaslar2007b <sup>17</sup> ; 298,15K											
Eksperimentalnipodaci				NRTL				UNIQUAC			
$x_2^W$	$x_3^W$	$x_2^O$	$x_3^O$	$x_2^W$	$x_3^W$	$x_2^O$	$x_3^O$	$x_2^W$	$x_3^W$	$x_2^O$	$x_3^O$
0,0177	0,0009	0,1747	0,5631	0,0135	0,0000	0,1767	0,5562	0,0161	0,0008	0,1742	0,5557
0,0259	0,0010	0,2435	0,3828	0,0248	0,0001	0,2486	0,3907	0,0271	0,0010	0,2482	0,3933
0,0376	0,0012	0,2898	0,2880	0,0370	0,0001	0,2874	0,2857	0,0376	0,0012	0,2877	0,2858
0,0503	0,0016	0,3110	0,2035	0,0523	0,0002	0,3091	0,2050	0,0501	0,0015	0,3091	0,2020
Voda(1) – propionskakiselina(2) – etil-acetat(3); Kim 2005 <sup>13</sup> ; 298,15K											
Eksperimentalnipodaci				NRTL				UNIQUAC			
$x_2^W$	$x_3^W$	$x_2^O$	$x_3^O$	$x_2^W$	$x_3^W$	$x_2^O$	$x_3^O$	$x_2^W$	$x_3^W$	$x_2^O$	$x_3^O$
0,0023	0,0025	0,0406	0,3692	0,0038	0,0064	0,0393	0,3683	0,0023	0,0016	0,0386	0,3512
0,0044	0,0034	0,0591	0,2495	0,0057	0,0068	0,0594	0,2534	0,0047	0,0022	0,0611	0,2612
0,0069	0,0045	0,0679	0,1706	0,0072	0,0071	0,0685	0,1704	0,0075	0,0032	0,0713	0,1832
0,0101	0,0059	0,0709	0,1208	0,0087	0,0072	0,0704	0,1161	0,0103	0,0043	0,0704	0,1218
0,0151	0,0085	0,0648	0,0783	0,0106	0,0073	0,0683	0,0782	0,0133	0,0057	0,0608	0,0729
Voda(1) – propionskakiselina(2) – metil-butirat(3); Murty <sup>14</sup> 1966; 303,2K											
Eksperimentalnipodaci				NRTL				UNIQUAC			
$x_2^W$	$x_3^W$	$x_2^O$	$x_3^O$	$x_2^W$	$x_3^W$	$x_2^O$	$x_3^O$	$x_2^W$	$x_3^W$	$x_2^O$	$x_3^O$
0,0162	0,0047	0,1433	0,6395	0,0166	0,0049	0,1444	0,6465	0,0154	0,0047	0,1452	0,6450
0,0223	0,0052	0,1883	0,5664	0,0230	0,0053	0,1857	0,5597	0,0219	0,0051	0,1864	0,5586
0,0279	0,0057	0,2128	0,4996	0,0280	0,0056	0,2119	0,4978	0,0272	0,0056	0,2125	0,4971
0,0324	0,0060	0,2349	0,4343	0,0335	0,0059	0,2349	0,4367	0,0331	0,0060	0,2353	0,4364
0,0367	0,0060	0,2475	0,4022	0,0370	0,0062	0,2468	0,4012	0,0369	0,0064	0,2469	0,4012
0,0411	0,0065	0,2556	0,3659	0,0406	0,0064	0,2569	0,3672	0,0410	0,0068	0,2568	0,3675
Voda(1) – propionskakiselina (2) – cikloheksil-acetat(3); Ozmen2004 <sup>8</sup> ; 298,15K											

Eksperimentalnipodaci				NRTL				UNIQUAC			
$x_2^W$	$x_3^W$	$x_2^O$	$x_3^O$	$x_2^W$	$x_3^W$	$x_2^O$	$x_3^O$	$x_2^W$	$x_3^W$	$x_2^O$	$x_3^O$
0,0115	0,0002	0,1190	0,8627	0,0163	0,0001	0,1136	0,8571	0,0055	0,0001	0,1118	0,7673
0,0200	0,0002	0,1948	0,7594	0,0283	0,0002	0,1833	0,7437	0,0099	0,0001	0,1803	0,6634
0,0302	0,0001	0,2666	0,6065	0,0427	0,0004	0,2495	0,5931	0,0163	0,0002	0,2521	0,5412
0,0398	0,0001	0,3129	0,4685	0,0591	0,0007	0,2913	0,4633	0,0235	0,0003	0,3055	0,4320
0,0488	0,0001	0,3418	0,3635	0,0777	0,0012	0,3150	0,3656	0,0311	0,0003	0,3392	0,3408
0,0603	0,0003	0,3548	0,2977	0,0943	0,0019	0,3260	0,3029	0,0379	0,0004	0,3542	0,2774
0,0721	0,0007	0,3587	0,2361	0,1126	0,0029	0,3317	0,2490	0,0457	0,0006	0,3596	0,2186
0,0856	0,0016	0,3462	0,1703	0,1334	0,0047	0,3326	0,2008	0,0566	0,0008	0,3532	0,1593
0,1191	0,0060	0,2929	0,0951	0,1568	0,0075	0,3285	0,1577	0,0758	0,0013	0,3255	0,0957
Voda(1) – propionskakiselina (2) – dimetil-ftalat(3); Ozmen2005 <sup>11</sup> ; 298,2K											
Eksperimentalnipodaci				NRTL				UNIQUAC			
$x_2^W$	$x_3^W$	$x_2^O$	$x_3^O$	$x_2^W$	$x_3^W$	$x_2^O$	$x_3^O$	$x_2^W$	$x_3^W$	$x_2^O$	$x_3^O$
0,0140	0,0006	0,1135	0,5699	0,0108	0,0011	0,1179	0,5757	0,0122	0,0006	0,1160	0,5735
0,0212	0,0008	0,1490	0,5154	0,0158	0,0013	0,1506	0,5007	0,0174	0,0007	0,1492	0,5017
0,0293	0,0009	0,2020	0,3415	0,0303	0,0018	0,2057	0,3498	0,0312	0,0013	0,2058	0,3524
0,0396	0,0017	0,2249	0,2996	0,0384	0,0021	0,2213	0,2916	0,0388	0,0018	0,2217	0,2930
0,0540	0,0022	0,2284	0,1959	0,0545	0,0031	0,2351	0,2030	0,0547	0,0030	0,2344	0,2025
0,0625	0,0037	0,2393	0,1663	0,0623	0,0037	0,2354	0,1625	0,0647	0,0041	0,2335	0,1624
Voda(1) – propionskakiselina (2) – dimetil-ftalat(3); Ozmen2005 <sup>11</sup> ; 303,2K											
Eksperimentalnipodaci				NRTL				UNIQUAC			
$x_2^W$	$x_3^W$	$x_2^O$	$x_3^O$	$x_2^W$	$x_3^W$	$x_2^O$	$x_3^O$	$x_2^W$	$x_3^W$	$x_2^O$	$x_3^O$
0,0223	0,0009	0,1534	0,4920	0,0190	0,0016	0,1566	0,4912	0,0174	0,0010	0,1572	0,4880
0,0357	0,0014	0,2003	0,3432	0,0348	0,0023	0,2052	0,3504	0,0308	0,0016	0,2068	0,3459
0,0385	0,0016	0,2196	0,3080	0,0417	0,0027	0,2163	0,3069	0,0365	0,0019	0,2181	0,3020
0,0601	0,0027	0,2425	0,1936	0,0682	0,0051	0,2315	0,1880	0,0620	0,0041	0,2335	0,1847
0,0680	0,0048	0,2191	0,1361	0,0622	0,0044	0,2273	0,1384	0,0642	0,0043	0,2306	0,1430
Voda(1) – propionskakiselina (2) – dimetil-ftalat(3); Ozmen2005 <sup>11</sup> ; 308,2K											
Eksperimentalnipodaci				NRTL				UNIQUAC			
$x_2^W$	$x_3^W$	$x_2^O$	$x_3^O$	$x_2^W$	$x_3^W$	$x_2^O$	$x_3^O$	$x_2^W$	$x_3^W$	$x_2^O$	$x_3^O$
0,0126	0,0005	0,0969	0,6202	0,0163	0,0071	0,0929	0,6117	0,0072	0,0005	0,0993	0,6009
0,0226	0,0010	0,1747	0,3635	0,0254	0,0079	0,1811	0,3785	0,0208	0,0010	0,1878	0,3898
0,0435	0,0021	0,2214	0,2365	0,0386	0,0089	0,2227	0,2256	0,0402	0,0022	0,2233	0,2346
0,0618	0,0030	0,2510	0,1703	0,0533	0,0100	0,2267	0,1389	0,0701	0,0060	0,2211	0,1471
0,0720	0,0071	0,1834	0,0918	0,0627	0,0108	0,2193	0,1040	0,0552	0,0038	0,2063	0,0990
Voda(1) – propionskakiselina (2) – dimetil-ftalat(3); Ozmen2005 <sup>11</sup> ; 313,2K											
Eksperimentalnipodaci				NRTL				UNIQUAC			
$x_2^W$	$x_3^W$	$x_2^O$	$x_3^O$	$x_2^W$	$x_3^W$	$x_2^O$	$x_3^O$	$x_2^W$	$x_3^W$	$x_2^O$	$x_3^O$
0,0133	0,0010	0,0971	0,5868	0,0107	0,0061	0,0999	0,5833	0,0115	0,0011	0,1019	0,6072
0,0247	0,0012	0,1635	0,4618	0,0239	0,0070	0,1656	0,4601	0,0226	0,0016	0,1639	0,4563
0,0370	0,0013	0,2044	0,3499	0,0400	0,0086	0,2084	0,3571	0,0342	0,0022	0,2026	0,3397

0,0457	0,0020	0,2586	0,2242	0,0661	0,0123	0,2372	0,2128	0,0556	0,0038	0,2300	0,2013
0,0587	0,0031	0,2350	0,1829	0,0645	0,0120	0,2361	0,1807	0,0620	0,0045	0,2310	0,1808
0,0760	0,0052	0,1780	0,0806	0,0571	0,0110	0,2050	0,0785	0,0514	0,0035	0,2155	0,0891

Voda(1) – propionskakiselina (2) – dimetil-maleat(3); Ozmen2008<sup>12</sup>; 298,2K

Eksperimentalnipodaci				NRTL				UNIQUAC			
$x_2^W$	$x_3^W$	$x_2^O$	$x_3^O$	$x_2^W$	$x_3^W$	$x_2^O$	$x_3^O$	$x_2^W$	$x_3^W$	$x_2^O$	$x_3^O$
0,0115	0,0127	0,0518	0,7039	0,0179	0,0143	0,0453	0,6988	0,0163	0,0143	0,0470	0,7030
0,024	0,0176	0,0723	0,6235	0,0289	0,0182	0,0678	0,6278	0,0268	0,0180	0,0697	0,6262
0,0422	0,0264	0,096	0,5226	0,0447	0,0256	0,0942	0,5299	0,0425	0,0251	0,0958	0,5243
0,0628	0,0397	0,1206	0,3965	0,0659	0,0397	0,1191	0,4075	0,0631	0,0379	0,1204	0,3987
0,0877	0,0631	0,1318	0,314	0,0179	0,0143	0,0453	0,6988	0,0163	0,0143	0,0470	0,7030

Voda(1) – propionskakiselina(2) – propil-propionat(3); Samarov2016<sup>16</sup>; 293,15K

Eksperimentalnipodaci				NRTL				UNIQUAC			
$x_2^W$	$x_3^W$	$x_2^O$	$x_3^O$	$x_2^W$	$x_3^W$	$x_2^O$	$x_3^O$	$x_2^W$	$x_3^W$	$x_2^O$	$x_3^O$
0	0,006	0	0,926	0,0000	0,0012	0,0000	0,9067	0,0000	0,0095	0,0000	0,9308
0,038	0,004	0,143	0,61	0,0243	0,0019	0,1583	0,6195	0,0189	0,0129	0,1614	0,5981
0,035	0,008	0,189	0,526	0,0323	0,0023	0,1938	0,5390	0,0248	0,0136	0,1982	0,5173
0,044	0,01	0,246	0,416	0,0474	0,0030	0,2398	0,4169	0,0379	0,0149	0,2475	0,4026
0,064	0,009	0,272	0,34	0,0618	0,0039	0,2650	0,3303	0,0524	0,0166	0,2769	0,3233
0,093	0,009	0,288	0,227	0,0894	0,0063	0,2830	0,2202	0,0843	0,0209	0,3006	0,2186
0,107	0,011	0,284	0,162	0,1104	0,0088	0,2823	0,1657	0,1132	0,0261	0,2980	0,1618
0,124	0,015	0,275	0,118	0,1313	0,0123	0,2749	0,1264	0,1476	0,0342	0,2803	0,1168

Voda(1) – propionskakiselina(2) – propil-propionat(3); Samarov2016<sup>16</sup>; 313,15K

Eksperimentalnipodaci				NRTL				UNIQUAC			
$x_2^W$	$x_3^W$	$x_2^O$	$x_3^O$	$x_2^W$	$x_3^W$	$x_2^O$	$x_3^O$	$x_2^W$	$x_3^W$	$x_2^O$	$x_3^O$
0	0,009	0	0,881	0,0000	0,0014	0,0000	0,8614	0,0000	0,0031	0,0000	0,8933
0,029	0,007	0,137	0,581	0,0253	0,0022	0,1434	0,5997	0,0290	0,0062	0,1373	0,5836
0,053	0,007	0,178	0,501	0,0383	0,0029	0,1901	0,4966	0,0375	0,0072	0,1862	0,4776
0,057	0,006	0,213	0,421	0,0498	0,0035	0,2195	0,4217	0,0462	0,0082	0,2181	0,4056
0,069	0,008	0,26	0,317	0,0713	0,0052	0,2534	0,3126	0,0653	0,0106	0,2572	0,3045
0,092	0,01	0,277	0,21	0,0993	0,0083	0,2700	0,2120	0,0952	0,0152	0,2797	0,2110
0,122	0,015	0,27	0,138	0,1253	0,0128	0,2661	0,1397	0,1308	0,0228	0,2777	0,1438
0,129	0,02	0,263	0,106	0,1321	0,0142	0,2576	0,1100	0,1496	0,0279	0,2696	0,1186

Voda(1) – propionskakiselina(2) – propil-propionat(3); Samarov2016<sup>16</sup>; 333,15K

Eksperimentalnipodaci				NRTL				UNIQUAC			
$x_2^W$	$x_3^W$	$x_2^O$	$x_3^O$	$x_2^W$	$x_3^W$	$x_2^O$	$x_3^O$	$x_2^W$	$x_3^W$	$x_2^O$	$x_3^O$
0	0,013	0	0,828	0,0000	0,0021	0,0000	0,8185	0,0000	0,0030	0,0000	0,8291
0,037	0,004	0,133	0,56	0,0282	0,0034	0,1415	0,5588	0,0264	0,0051	0,1403	0,5432
0,044	0,012	0,176	0,473	0,0401	0,0041	0,1788	0,4770	0,0365	0,0061	0,1781	0,4615
0,051	0,011	0,204	0,391	0,0522	0,0051	0,2068	0,4072	0,0475	0,0072	0,2072	0,3940
0,072	0,007	0,253	0,3	0,0781	0,0078	0,2426	0,2917	0,0735	0,0106	0,2454	0,2866
0,103	0,014	0,265	0,195	0,1087	0,0126	0,2563	0,1928	0,1093	0,0173	0,2621	0,1957

0,122	0,021	0,252	0,133	0,1223	0,0156	0,2521	0,1389	0,1347	0,0240	0,2602	0,1512
Voda(1) – propionskakiselina (2) –etil-acetat(3); Utkin1971 <sup>7</sup> ; 298,15K											
Eksperimentalnipodaci				NRTL				UNIQUAC			
$x_2^W$	$x_3^W$	$x_2^O$	$x_3^O$	$x_2^W$	$x_3^W$	$x_2^O$	$x_3^O$	$x_2^W$	$x_3^W$	$x_2^O$	$x_3^O$
0,0513	0,0303	0,1892	0,2324	0,0491	0,0277	0,1902	0,2336	0,0521	0,0257	0,1884	0,2373
0,0413	0,0262	0,1908	0,2880	0,0406	0,0259	0,1878	0,2820	0,0425	0,0230	0,1859	0,2845
0,0215	0,0214	0,1661	0,4001	0,0256	0,0233	0,1662	0,4094	0,0255	0,0193	0,1641	0,4079
0,0068	0,0152	0,0590	0,7182	0,0058	0,0206	0,0602	0,7149	0,0052	0,0162	0,0604	0,7152
Voda(1) – propionskakiselina (2) –etil-acetat(3); Utkin1971 <sup>7</sup> ; 313,15K											
Eksperimentalnipodaci				NRTL				UNIQUAC			
$x_2^W$	$x_3^W$	$x_2^O$	$x_3^O$	$x_2^W$	$x_3^W$	$x_2^O$	$x_3^O$	$x_2^W$	$x_3^W$	$x_2^O$	$x_3^O$
0,0290	0,0198	0,1709	0,3173	0,0283	0,0179	0,1712	0,3184	0,0281	0,0201	0,1718	0,3172
0,0141	0,0132	0,1303	0,5505	0,0165	0,0155	0,1282	0,5498	0,0154	0,0161	0,1301	0,5531
0,0041	0,0124	0,0410	0,7944	0,0048	0,0129	0,0405	0,7964	0,0040	0,0126	0,0411	0,7935
Voda(1) – propionskakiselina (2) –butil-acetat(3); Utkin1971 <sup>7</sup> ; 298,15K											
Eksperimentalnipodaci				NRTL				UNIQUAC			
$x_2^W$	$x_3^W$	$x_2^O$	$x_3^O$	$x_2^W$	$x_3^W$	$x_2^O$	$x_3^O$	$x_2^W$	$x_3^W$	$x_2^O$	$x_3^O$
0,1218	0,0164	0,2908	0,1203	0,1286	0,0135	0,2921	0,1290	0,1326	0,0204	0,3048	0,1325
0,0492	0,0016	0,3488	0,3485	0,0571	0,0026	0,3381	0,3441	0,0464	0,0084	0,3307	0,3189
0,0258	0,0024	0,2311	0,5479	0,0163	0,0006	0,2439	0,5578	0,0097	0,0086	0,2514	0,5511
0,0080	0,0011	0,0562	0,8455	0,0009	0,0004	0,0627	0,8383	0,0002	0,0213	0,0646	0,8323
Voda(1) – propionskakiselina (2) –butil-acetat(3); Utkin1971 <sup>7</sup> ; 313,15K											
Eksperimentalnipodaci				NRTL				UNIQUAC			
$x_2^W$	$x_3^W$	$x_2^O$	$x_3^O$	$x_2^W$	$x_3^W$	$x_2^O$	$x_3^O$	$x_2^W$	$x_3^W$	$x_2^O$	$x_3^O$
0,0490	0,0011	0,3139	0,3595	0,0495	0,0012	0,3124	0,3579	0,0487	0,0005	0,3123	0,3575
0,0352	0,0009	0,2648	0,4522	0,0356	0,0008	0,2669	0,4571	0,0349	0,0003	0,2671	0,4566
0,0258	0,0005	0,2163	0,5613	0,0253	0,0005	0,2151	0,5564	0,0253	0,0002	0,2149	0,5562
0,0135	0,0003	0,1298	0,7028	0,0137	0,0003	0,1297	0,7039	0,0157	0,0001	0,1281	0,7066



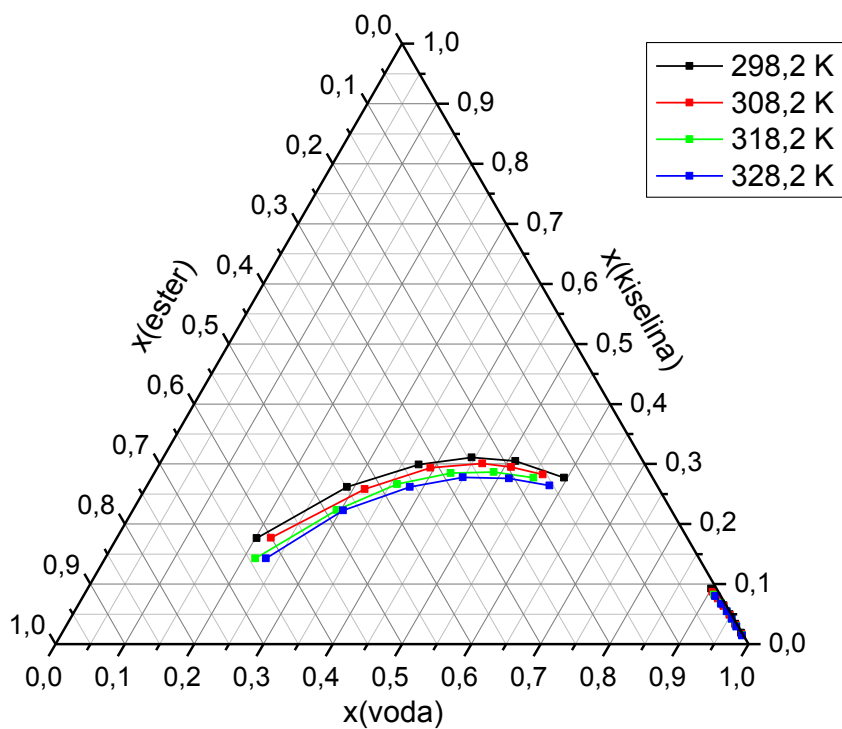
## 5. RASPRAVA

Nakon usporedbe veznih linija izračunatih modelima NRTL i UNIQUAC eksperimentalnim podacima, može se zaključiti da je slaganje prilično dobro za oba modela i za većinu sustava. Usporedbom srednje vrijednosti Amala prednost može se dati modelu NRTL ( $A = 0,0066$ ) u odnosu na UNIQUAC ( $A = 0,0080$ ).

Nagibi veznih linija u svim sustavima su negativni. To znači da se propionska kiselina u svim esterima otapa bolje nego u vodi (što se tiče množinskih udjela). Za više zaključaka trebalo bi još izračunati i omjer (koeficijent) raspodjele.

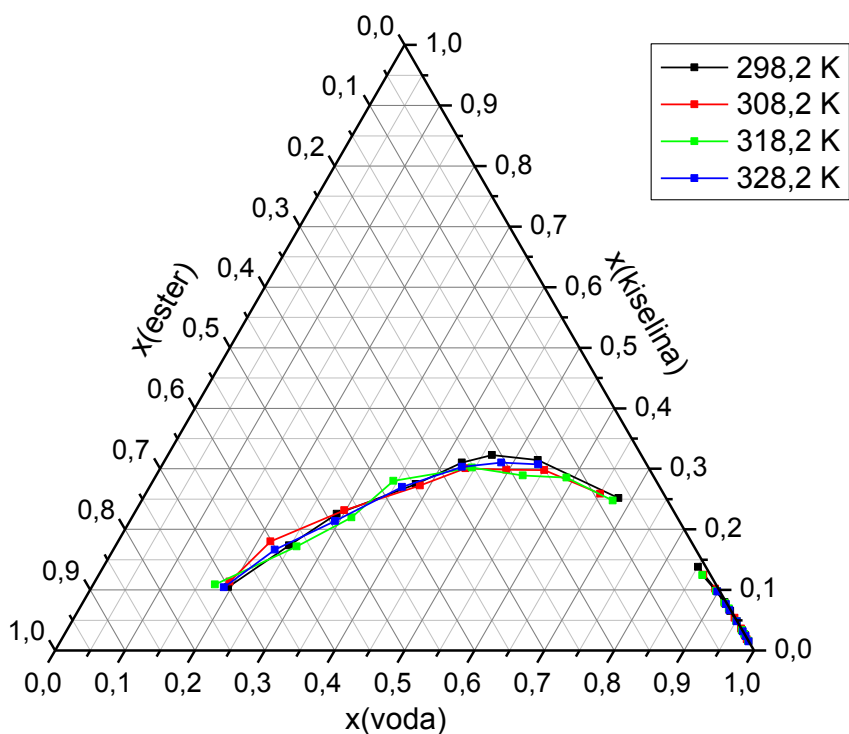
Na sljedećim slikama raspravljen je utjecaj temperature te nekih elemenata strukture estera na rezultate, poglavito na veličinu dvofaznog područja, odnosno mješljivost estera i vode.

Na slici 6 prikazani su eksperimentalni podaci<sup>15</sup> za monoester, izobutil-acetat pri različitim temperaturama. Iz dijagrama se vidi da se mješljivost vode i monoestera povećava s povišenjem temperature. Istovremeno se smanjuje dvofazno područje. To znači da bi termodinamički povoljnije bilo provoditi ekstrakciju pri nižim temperaturama. Viša temperatura, međutim, može utjecati na ubrzanje prijenosa tvari.



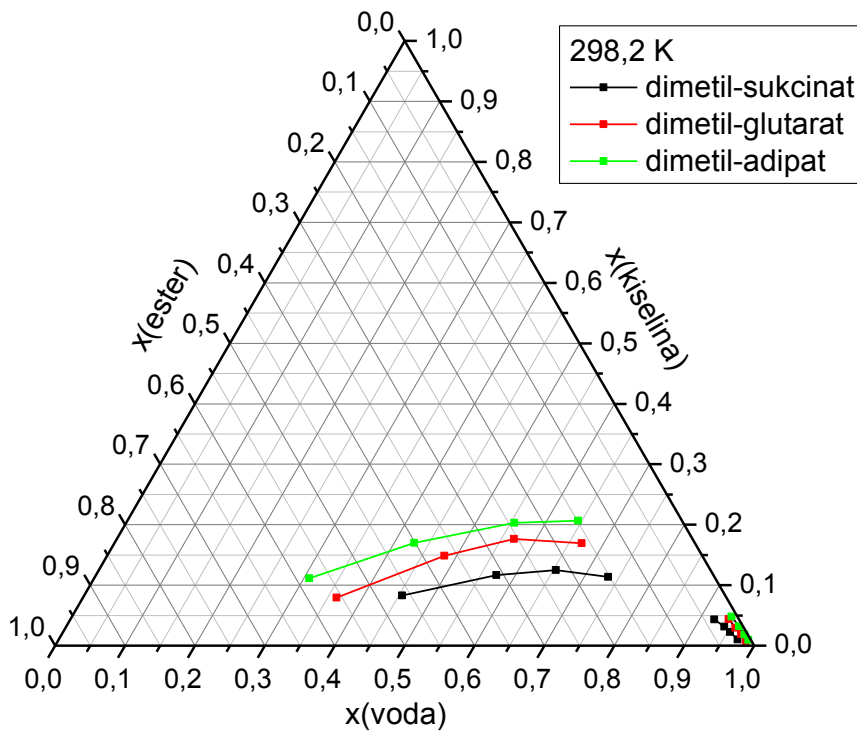
Slika 6. Utjecaj povišenja temperature na veličinu dvofaznog područja u sustavu voda(1) – propionska kiselina (2) – izobutil-acetat (3)

Na slici 7 prikazani su eksperimentalni podaci<sup>9</sup> za diester, dietil-ftalat pri različitim temperaturama. U ovom slučaju, eksperimentalni podaci su lošiji, s više rasipanja, pa je teže izvući zaključke. Čini se ipakda povišenje temperature nema toliki utjecaj na veličinu dvofaznog područja. Naravno, trebalo bi pregledati podatke i za ostale sustave za donošenje određenijih zaključaka.



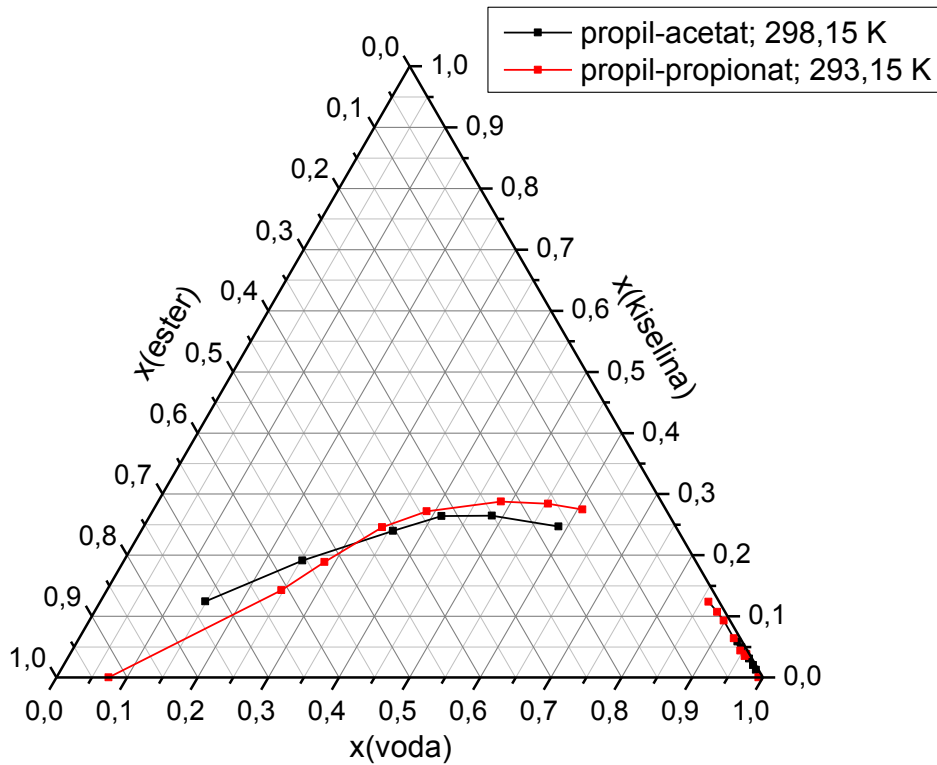
Slika 7. Utjecaj povišenja temperature na veličinu dvofaznog područja u sustavu voda(1) – propionska kiselina (2) – dietil-ftalat (3)

Na slici 8 prikazan je utjecaj duljine kiselinskoga lanca diestera na veličinu dvofaznog područja, prema dostupnim eksperimentalnim podacima<sup>10</sup> za dimetil-sukcinat, glutarat i adipat. Dimetil-adipat, diester s četiri C-atoma između dvije krajnje karboksilne skupine ima najveće, a dimetil-sukcinat, diester s dva C-atoma između krajnjih karboksilnih skupina najmanje dvofazno područje. Jasno je da mješljivost diestera s vodom opada s porastom duljine ugljikovodičnog lanca.



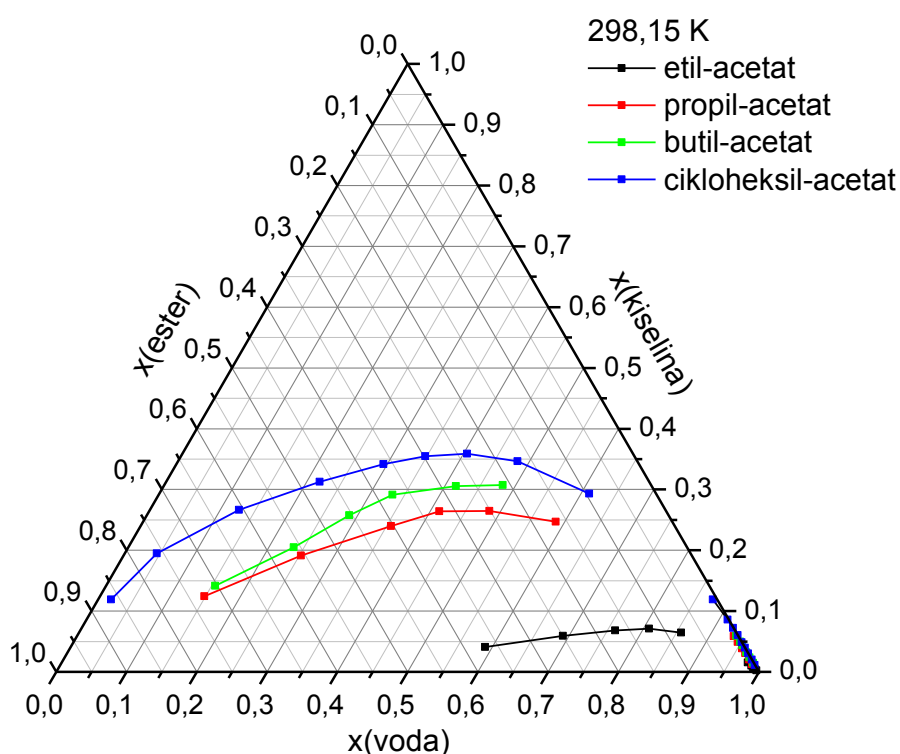
Slika 8. Utjecaj duljine kiselinskog lanca diestera na veličinu dvofaznog područja

Na slici 9 prikazan je utjecaj duljine kiselinskog lanca monoestera na veličinu dvofaznog područja, prema literaturnim podacima. Uspoređeni su propil-acetat<sup>6</sup> i propil-propionat<sup>16</sup>. Nažalost, podaci su dostupni pri različitim temperaturama što otežava donošenje zaključaka. Čini se da se s povećanjem duljine kiselinskog djela smanjuje međusobna topljivost vode i estera.



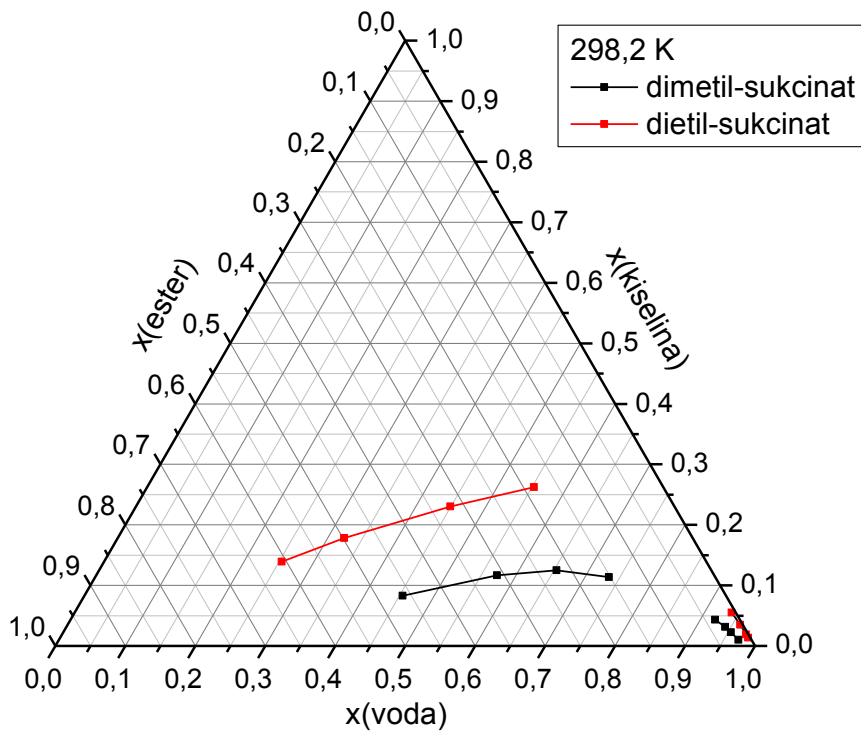
Slika 9. Utjecaj duljine kiselinskog lanca monoestera na veličinu dvofaznog područja

Na slici 10 prikazan je utjecaj duljine alkoholnoga lanca monoestera na veličinu dvofaznog područja, prema literaturnim podacima. Uspoređeni su etil-acetat<sup>13</sup>, propil-acetat<sup>6</sup>, butil-acetat<sup>6</sup> i cikloheksil-acetat<sup>8</sup> pri temperaturi od 298,15 K. S povećanjem broja ugljikovih atoma u alkoholnom lancu povećava se dvofazno područje. Cikloheksil-acetat ima najveće područje nemješljivosti od svih istraživanih estera te je potencijalno dobrotopalpalp za ekstrakciju propionske kiseline iz otopine. Treba međutim reći da s veličinom molekule, odnosno duljinom lanca često raste i viskoznost, što nije dobro za primjenu.



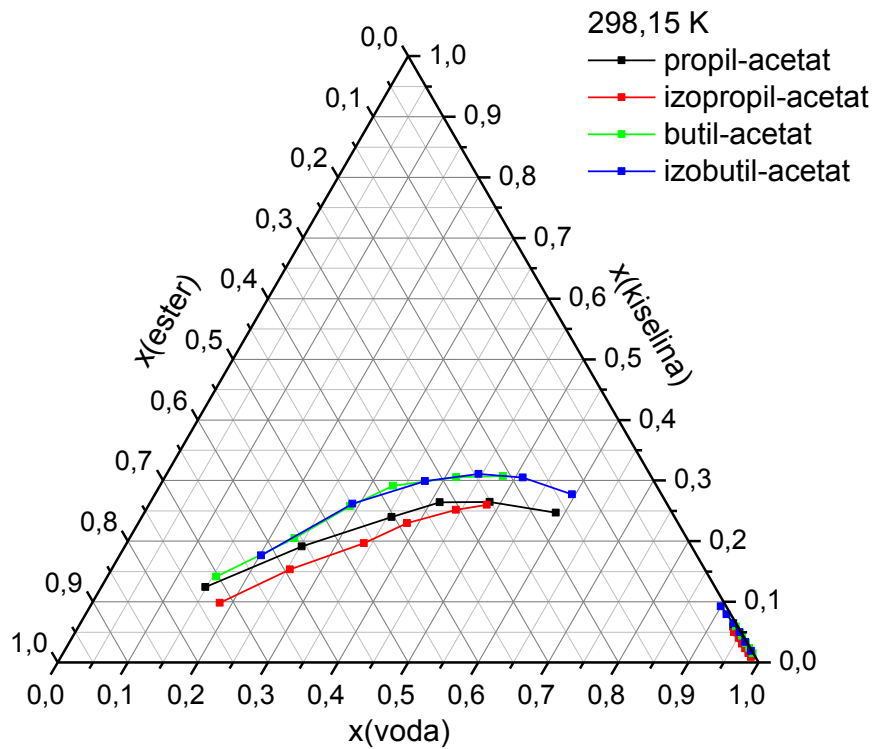
Slika 10. Utjecaj duljine alkoholnoga lanca monoestera na veličinu dvofaznog područja

Na slici 11 prikazan je utjecaj duljine kiselinskoga lanca monoestera na veličinu dvofaznog područja, prema literaturnim podacima. Uspoređeni su dimetil-sukcinat<sup>10</sup> i dietil-sukcinat<sup>17</sup> pri 298,2 K. Sasvim je očito da se povećanjem broja ugljikovih atoma u alkoholnom lancu povećava dvofazno područje.



Slika 11. Utjecaj duljine alkoholnoga lanca diestera na veličinu dvofaznog područja

Na slici 12 prikazan je utjecaj razgranatosti alkoholnog dijela monoestera na veličinu dvofaznog područja pri temperaturi od 298,15K, prema dostupnim eksperimentalnim podacima. Uspoređeni su propil-acetat<sup>6</sup>, izopropil-acetat<sup>6</sup>, butil-acetat<sup>6</sup> i izobutil-acetat<sup>15</sup>. Iz dijagrama se vidi da razgranatost alkoholnog dijela nema prevelik utjecaj na veličinu dvofaznog područja.



Slika 12. Utjecaj razgranatosti alkoholnog dijela monoestera na veličinu dvofaznog područja.



## 6. ZAKLJUČAK

U radu je istraživana ravnoteža kapljevina-kapljevina u sustavu voda(1) – propionska kiselina(2) – organski ester(3). Na osnovi eksperimentalnih podataka određeni su parametri modela koeficijenta aktivnosti NRTL i UNIQUAC. Na osnovi rezultata zaključeno je da modeli dobro opisuju eksperimentalne podatke, pri čemu nešto bolje rezultate na razini cijeloga skupa daje NRTL. Kvaliteta opisa ovisi i o kvaliteti samih eksperimentalnih podataka.

Eksperimentalni su podaci u skladu s pretpostavkom da će se esteri s duljim ugljikovodičnim dijelom, bilo da se on nalazi u kiselinskom ili alkoholnom dijelu estera, slabije miješati s vodom.

Iz trokutnih dijagrama prikazanih na slikama 6 – 12 može se pretpostaviti da će, od istraživanih estera, najbolje selektivno otapalo za ekstrakciju propionske kiseline iz vodene otopine biti cikloheksil-acetat jer ima najveće dvofazno područje. Također, nagibi veznih linija su zadovoljavajući jer je propionska kiselina dosta topljivija u esteru nego u vodi. No, kod velikih molekula kakav je i cikloheksil-acetat, problem može biti velika viskoznost te je prije odluke potrebno provjeriti i ostala fizikalna svojstva. To je prvenstveno njegova viskoznost, koja mora biti što niža radi ostvarivanja što boljeg miješanja i kontakta faza tijekom prijenosa tvari. Zatim, tu je i gustoćak koja također mora biti što niža, odnosno što različitija od gustoće vode radi brzog razdvajanja slojeva nakon prijenosa tvari. Na kraju, treba provjeriti i tlak para otapala, da se ono ne gubi hlapljenjem, njegova toplinska i električna svojstva, korozivnost itd.

## 7. LITERATURA

### Opća literatura

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

### Posebna literatura

1. [https://en.wikipedia.org/wiki/Propionic\\_acid](https://en.wikipedia.org/wiki/Propionic_acid) (pristup 13. rujna 2018.)
2. S.Wesley, Basic Technology and Tools in Chemical Engineering Field, 2012., str. 65
3. H. Renon, J.M. Prausnitz, Local composition in thermodynamic excess functions for liquid mixtures AIChE J. 14 (1968) 135-144.
4. 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.
5. J.M.Sorensen, W.Arlt, DECHEMA Chemistry Data Series, Vol. V, Liquid-Liquid Equilibrium, 3 Bände, DECHEMA, Frankfurt, 1979.
6. S.Çehreli, B.Tatli, 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.
7. G.K.Utkin, V.K.Zamyatina, N.V.Andronnikov, L.V.Golikov, Fazovoeravnovesie židkost-židkost v sisteme propionovajakislota – voda – organičeskij rastvoritel, Hidroliz. Lesokhim. Promish. 24 (1971) 9-10
8. D. Ozmen, U. Dramur, B. Tatli, Liquid-liquid equilibria of propionic acid – water – solvent (*n*-hexane, cyclohexane, cyclohexanol and cyclohexyl acetate) ternaries at 298.15 K, Braz. J. Chem. Eng. 21 (2004) 647-657.
9. S.Çehreli, D.Ozmen, B.Tatli, (Liquid+liquid) equilibria of (water+propionic acid+diethyl phthalate) at several temperatures, J. Chem. Thermodyn. 37 (2005) 1144-1150.
10. Ş.I.Kirbaşlar, E.Ince, S.Şahin, U.Dramur, (Liquid+liquid) equilibria of (water + propionic acid + dibasic esters) ternary systems, J. Chem. Thermodyn. 39 (2007) 1493-1499.

11. D. Ozmen, S.Çehreli, U.Dramur, (Liquid+liquid) equilibria of (water+propionic acid+dimethylphthalate) at several temperatures, J. Chem. Thermodyn.37 (2005) 834-842.
12. D.Ozmen, Determination and correlation of liquid-liquid equilibria for the (water + carboxylic acid + dimethylmaleate) ternary system at  $T=298,2\text{K}$ , Fluid Phase Equilib. 269 (2008) 12-18.
13. J.-K.Kim, D.-W.Park, Liquid-liquid equilibrium for the quaternary system toluene+water+propionic acid+ethyl acetate at  $25^{\circ}\text{C}$  and atmospheric pressure, Korean J. Chem. Eng. Data 50 (2005) 625-629.
14. N. Sitarama Murty, V. Subrahmanyam, P. Dakshina Murty, Ternary liquid equilibria, J. Chem. Eng. Data 11 (1966) 335-338.
15. H. Ghanazadeh, A. Ghanazadeh, M. Moein, S. Shekarsaraee, Y. Jamshidi, Binodal curves and tie line data of the water – propionic acid – iso-butyl acetate at  $T = (298.2, 308.2, 318.2 \text{ and } 328.2) \text{ K}$ , Thermoch. Acta 540 (2012) 116-122
16. A.Samarov, M.Toikka, M.Trofimova, A.Toikka, Liquid-liquid equilibrium for the quaternary system propionic acid + *n*-propanol + *n*-propylpropionate + water at 293.15, 313.15 and 333.15K, Fluid Phase Equilib. 425 (2016) 183-187.
17. Ş.I.Kirbaşlar, E.Ince, S.Şahin, U.Dramur, (Liquid+liquid) equilibria of (water + propionic acid + dibasic esters) ternary systems, J. Chem. Thermodyn. 39 (2007) 1493-1499.
18. T.Magnussen, P.Rasmussen, A.Fredenslund, UNIFAC parameter table for prediction of liquid-liquid equilibria, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 20(1981) 331-339.

## 8. POPIS OZNAKA

$A$	srednje kvadratno odstupanje ravnotežnih sastava faza iskazanih molarnim udjelima
$a_i$	aktivnost $i$ -te komponente u otopini
$C$	u gornjem indeksu, oznaka za kombinatorni doprinos
$ex$	u gornjem indeksu, oznaka za ekscesveličinu
$F$	u gornjem indeksu, oznaka početnesmjese
$G$	Gibbsova energija, J
$g$	molarna Gibbsova energija, $J mol^{-1}$
$G_{ij}$	pomoćna varijabla modela NRTL
$H$	entalpija, J
$id$	u gornjem indeksu, oznaka za idealnu veličinu
$K_i$	koeficijent raspodjele
$K_\gamma$	omjer koeficijenata aktivnosti, koeficijent raspodjele
$l_i$	pomoćna varijabla
$M$	molarna masa, $g mol^{-1}$
$m$	u gornjem indeksu, oznaka za veličinu miješanja
$n_i$	množina tvari $i$ -te komponente u otopini, mol
$o$	u gornjem indeksu, oznaka za organsku fazu
$OF_1, OF_2, OF_3$	funkcija cilja
$p$	tlak, Pa
$Q$	kaznenafunkcija
$Q$	Izmijenjena toplina, J
$q_i$	volumni parametar $i$ -te komponente
$R$	opća plinska konstanta, $8,314 J K^{-1} mol^{-1}$
$R$	u gornjem indeksu, oznaka za rezidualni doprinos
$r_i$	površinski parametar komponenata
$S$	entropija, $J K^{-1}$
$T$	termodinamička temperatura, K
$u_{ij}$	interakcijski parametar modela UNIQUAC, $J mol^{-1}$
$w$	u gornjem indeksu, oznaka za vodenu fazu
$x_i$	molarni udio $i$ -te komponente u kapljevitj fazi

$z$	koordinacijski broj
$z_i$	molarni udio komponente u početnoj smjesi
$\alpha_{ij}$	parametar modela NRTL
$\gamma_i$	koeficijent aktivnosti $i$ -te komponente u topini
$\Theta_i$	površinski udio komponente $i$
$\mu_i$	kemijski potencijal $i$ -te komponente u topini, J mol <sup>-1</sup>
$\mu_i^\circ$	standardni kemijski potencijal čiste komponente, J mol <sup>-1</sup>
$\tau_{ij}$	interakcijski parametar modela NRTL, J mol <sup>-1</sup>
$\tau_{ij}$	interakcijski parametar modela UNIQUAC
$\Phi_i$	volumni udio komponente $i$
I, II	u gornjem indeksu, prva, odnosno druga kapljevitna faza u ravnoteži
•	u gornjem indeksu, oznaka za čistu komponentu

## ŽIVOTOPIS

Nikola Ljubić [REDACTED] Osnovnu školu završava 2010. nakon čega upisuje Gimnaziju fra Dominika Mandića u Širokom Brijegu. Pohađao je paralelno opću gimnaziju i srednju glazbenu školu. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, smjer Kemijsko inženjerstvo upisuje 2014. Trenutno je student treće godine preddiplomskog studija Kemijskog inženjerstva u Zagrebu.