

# Ravnoteža kapljevina-kapljevina u sustavima s niskotemperaturnim eutektičkim otapalima na osnovi betaina i propilen-glikola

---

Krišto, Anđela

Master's thesis / Diplomski 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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:315230>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-22**



FKITMCMXIX

Repository / Repozitorij:

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



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE**  
**SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ**

**Andela Krišto**

**DIPLOMSKI RAD**

**Zagreb, srpanj 2018.**

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Andela Krišto

**RAVNOTEŽA KAPLJEVINA-KAPLJEVINA U SUSTAVIMA  
S NISKOTEMPERATURNIM EUTEKTIČNIM OTAPALIMA  
NA OSNOVI BETAINA I PROPILEN-GLIKOLA**

**DIPLOMSKI RAD**

Voditelj rada: prof. dr. sc. Marko Rogošić

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr. sc. Marko Rogošić

prof. dr. sc. Aleksandra Sander

prof. dr. sc. Jasna Prlić Kardum

Zagreb, srpanj 2018.

*Od srca zahvaljujem, u prvom redu, svom mentoru prof. dr. sc. Marku Rogošiću na usmjeravanju i pomoći pri izradi ovog diplomskog rada.*

*Veliko hvala i asistentici Kristini Zagajski Kučan na detaljnim uputama za izvođenje eksperimenata, savjetima i strpljenju, te što je uvijek imala vremena za moje upite.*

*Također, zahvaljujem svojoj obitelji i prijateljima na ustrajnoj podršci tijekom studija.*

## SAŽETAK

Zadatak ovog rada je eksperimentalno proučiti ravnotežu u trokomponentnim sustavima kapljevina-kapljevina s niskotemperaturnim eutektnim otapalima na osnovi betaina i propilen-glikola. Za niskotemperaturna eutektna otapala (engl. *deep eutectic solvent*, DES) korišteni su molarni omjeri betaina i propilen-glikola 1:4 i 1:5. Pripremljenim eutektnim otapalima određen je indeks loma, pH-vrijednost, toplinska provodnost, temperaturna difuzivnost, toplinski kapacitet, električna vodljivost, gustoća i viskoznost. Niskotemperaturna eutektna otapala koriste se u ovom slučaju za ekstrakciju dušikovih i sumpornih spojeva iz otopine ugljikovodika koji su glavne komponente različitih tipova benzina. Kroz eksperimente s različitim masenim udjelima komponenata dobivena je ukupna slika ravnoteže 15 trokomponentnih sustava pri 25 °C i atmosferskom tlaku. Utvrđeno je da su istraženi DES-ovi potencijalno prikladniji za denitrifikaciju nego za desulfurizaciju. Ravnoteže su s uspjehom opisane modelima NRTL i UNIQUAC, a nešto bolje slaganje s eksperimentom pokazao je NRTL.

**Ključne riječi:** niskotemperaturna eutektna otapala, ravnoteža kapljevina-kapljevina, denitrifikacija, desulfurizacija, pročišćavanje motornih benzina, NRTL, UNIQUAC

## **ABSTRACT**

### **Liquid-liquid equilibrium in the systems containing deep eutectic solvents based on betaine and propylene glycol**

The primary goal of this thesis is to examine experimentally and describe the liquid-liquid equilibria in ternary systems containing deep eutectic solvents (DES) based on betaine and propylene-glycol. Molar ratios 1:4 and 1:5 of betaine vs. propylene-glycol were used for deep eutectic solvents. The complete characterization of DESs was performed with respect to refractive index, pH value, thermal conductivity, temperature diffusivity, heat capacity, electrical conductivity, density and viscosity. Deep eutectic solvents are used in this case for the extraction of nitrogen- and sulfur-based compounds from solutions of hydrocarbons which are main components of various types of gasoline. Through experiments with varying mass fractions of components, an overall image of equilibrium was acquired for 15 ternary systems at 25 °C and atmospheric pressure. The investigated DESs were found potentially more suitable for denitrification than for desulfurization. The equilibria have been modelled successfully by NRTL and UNIQUAC models; a somewhat better description of experimental data was obtained by NRTL.

**Keywords:** deep eutectic solvents, liquid-liquid equilibria, denitrification, desulfurization, gasoline purification, NRTL, UNIQUAC

# SADRŽAJ

1. UVOD .....	1
2. OPĆI DIO.....	5
2.1. Ionske kapljevine (IL) .....	5
2.2. Niskotemperaturna euteklična otapala (DES) .....	5
2.3. Indeks loma .....	7
2.4. Topljivost .....	8
2.5. Ekstrakcija kapljevina-kapljevina .....	9
2.6. Termodinamičko modeliranje fazne ravnoteže .....	12
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	15
3.1. Kemikalije .....	15
3.2. Priprema DES-a.....	15
3.3. Karakterizacija DES-a.....	17
3.4. Određivanje indeksa loma .....	17
3.5. Određivanje veznih linija .....	18
4. REZULTATI I RASPRAVA .....	19
4.1. Fizikalna svojstva niskotemperaturnih eutekličnih otapala.....	19
4.2. Topljivost komponenata u sustavu .....	23
4.3. Određivanje refraktometrijskih kalibracijskih krivulja .....	24
4.4. Vezne linije u kvazi-trokomponentnim sustavima .....	26
4.5. Termodinamičko modeliranje .....	43
5. ZAKLJUČAK .....	49
6. POPIS SIMBOLA I KRATICA .....	51
7. LITERATURA.....	53
8. ŽIVOTOPIS .....	56

## 1. UVOD

Interes za unaprjeđenjem procesa i primjenom zelene kemije u praksi javlja se u raznim industrijama zbog smanjenja potrošnje energije, poboljšanja prinosa i upotrebe jeftinijih sirovina, što vodi do smanjenja radnog kapitala i povećanja profita. Također, cilj je poboljšati sigurnost, zdravlje i radne uvjete. Postupna poboljšanja procesa relativno se lako provode, dok radikalne promjene u procesima zahtijevaju novu opremu i nove kapitalne troškove. Intenzifikacija procesa također zahtijeva novu opremu, što je ujedno i razlog oklijevanja u primjeni takvih poboljšanja. Alternativni izvori energije još uvijek nisu u potpunosti preuzeli ulogu klasičnih izvora energije. Za industriju je profitabilnije smanjiti količinu emisija štetnih plinova koje nastaju procesom, nego zbrinjavati veće količine emisija.

Zelena kemija uključuje smanjenu potrošnju ili eliminaciju opasnih tvari iz kemijskih procesa. To se odnosi na sirovine, reagense, otapala, proizvode i nusproizvode. Uključuje također i upotrebu obnovljivih sirovina i izvora energije za proizvodne procese. Ugljikovodično gorivo je neobnovljiv izvor energije. Trenutno se intenzivno proučavaju alternativni izvori energije kao što su sunčeva energija, energija vjetrova i valova, te obnovljive sirovine poput bioetanolu i biodizela. Proces koji koriste manje toksičnih otapala i stvaraju manje ekološki neprihvatljivih nusprodukata sigurniji su za okoliš.<sup>1</sup>

Zelena otapala imaju minimalno negativan utjecaj na okoliš. Njihova upotreba rezultat je povišenih ekoloških standarda u industriji. Većina industrijskih procesa koristi štetna hlapljiva organska otapala. Kako bi takvi procesi postali ekološki prihvatljivi, potrebno je zamijeniti štetna otapala manje štetnima. U manje štetna otapala ubrajaju se bio-otapala, ionske kapljevine, te niskotemperaturna euteklična otapala. Niskotemperaturna euteklična otapala svoje su mjesto našla i u procesima obrade motornih goriva.<sup>2</sup>

Benzin dobiven procesom katalitičkog krekiranja u fluidiziranom sloju (FCC) sudjeluje s 40 % u sastavu motornog benzina i pritom daje 98 % količine sumpora.<sup>3</sup> Te dvije činjenice upozoravaju na važnost uklanjanja sumpora iz FCC-benzina. Na kvalitetu benzina može se tijekom procesa utjecati odabirom procesnih veličina, te katalizatora i sirovina. Među procesima obrade motornih goriva najvažnije je spomenuti postupke uklanjanja štetnih sumporovih i dušikovih spojeva. Dušikovi i sumporovi spojevi teško se uklanjaju iz goriva zbog visokog vrelišta i viših molekulskih masa.



Oktanski je broj najvažnije primjensko svojstvo benzina. Od procesnih veličina, najveći utjecaj na oktanski broj FCC-benzina ima temperatura pri kojoj se provodi katalitičko kreiranje. Povećanjem temperature dolazi do porasta konverzije, čime se favoriziraju reakcije kreiranja na račun reakcija prijelaza vodika. Time dolazi do povećanja udjela olefinskih i aromatskih ugljikovodika u frakciji benzina koji bitno doprinose povećanju oktanskog broja. Pri konverzijama višim od 75 % dolazi do prekreiranja benzina i naglog povećanja oktanskog broja.<sup>3</sup> Radi povećanja oktanskog broja i smanjenja količine sumpora kao katalizatori koriste se visoko-silikatni zeoliti. Njihovom primjenom dolazi do povećanja udjela olefinskih ugljikovodika, dok se udio parafinskih ugljikovodika smanjuje.

Prema normi EN 590 iz 2009., dopušteni udio sumpora u motornom benzinu iznosi 10 ppm. Poznato je da sumporni spojevi koji se nalaze u raznim vrstama goriva imaju negativan utjecaj na ljude, životinje i čitav ekosustav.<sup>4</sup> Udio dušikovih spojeva ograničava se zbog emisija NO<sub>x</sub>-spojeva u atmosferu nakon izgaranja goriva u motoru. Trenutno najčešći procesi pročišćavanja goriva od sumpornih i dušikovih spojeva su hidrodesulfurizacija (HDS) i hidrogenitrifikacija. Hidrodesulfurizacija uspješno uklanja alifatske sulfide u ugljikovodicima, ali puno teže uklanja policikličke organske sulfide poput tiofena, benzotiofena, dibenzotiofena i njihovih derivata.<sup>5</sup> Zbog velike potrošnje energije, vodika i katalizatora komercijalne HDS-procese potrebno je zamijeniti isplativijima i djelotvornijima. Među alternativnim procesima ističe se ekstrakcijska desulfurizacija (EDS) u blagim uvjetima (niska temperatura i atmosferski tlak). Posebno se istražuje ekstrakcijska desulfurizacija pomoću ionskih kapljevine.

Dušikovi se spojevi uklanjaju iz motornih goriva zbog ekoloških propisa te zbog njihova inhibicijskog djelovanja na proces hidrodesulfurizacije. Trenutno najčešće primjenjivan proces za denitrifikaciju je hidrogenitrifikacija, koja poput hidrodesulfurizacije (HDS) zahtijeva oštre uvjete i visoku potrošnju energije i vodika. Bazične dušikove spojeve poput piridina potrebno je ukloniti iz goriva otapalom koje ima visok afinitet prema takvim spojevima. U prethodnim su istraživanjima<sup>6</sup> za denitrifikaciju korištena eutektična otapala na temelju kolin-klorida. Najbolji rezultati ekstrakcije dušikovih spojeva postignuti su niskotemperaturnim eutektičnim otapalom koje se sastoji od smjese kolin-klorida i feniloctene kiseline u molarnom omjeru 1:2. Tim sustavom moguće je ukloniti i bazične (piridin, kinolin) i nebazične dušikove spojeve (karbazol, indol, pirol).

Pri 35 °C postignuta je 99,2 %-tna ekstrakcija piridina i 98,2 %-tna ekstrakcija karbazola pri omjeru ekstrakcijskog sredstva i goriva 1:1, što je vrlo dobar rezultat u usporedbi s konvencionalnim otapalima.<sup>6</sup>

U kemijskoj industriji, vrijedni proizvodi dobivaju se kombinacijom procesa sinteze, reakcije, separacije i pročišćavanja. Destilacija je najčešći oblik separacijskog procesa, a temelji se na razlici u vrelištima komponenata kapljevite smjese. U slučaju kad komponente imaju slične točke vrelišta, ili degradiraju pri višim temperaturama, glavna alternativa destilaciji jest kapljevinska ekstrakcija. Umjesto razlika u vrelištu, ekstrakcija koristi razlike u topljivosti za odvajanje komponenti iz smjese.

Ekstrakcija kapljevina-kapljevina je operacija koja uključuje dvije nemješljive kapljevite faze. Ekstrakt je kapljevita faza koja se sastoji od otapala obogaćenog ključnom komponentom, a rafinat je osiromašena faza iz koje je uklonjena ključna komponenta. Ekstrakcije kapljevina-kapljevina uspješno se provode u petrokemijskoj, farmaceutskoj i prehrambenoj industriji. Trenutno se proučava ekstrakcija ionskim kapljevinama sa svrhom pročišćavanja motornog goriva od sumpornih, dušičnih i aromatskih spojeva.<sup>4</sup> Poznavanje ravnoteže kapljevina-kapljevina ključno je za primjenu i poboljšanje procesa ekstrakcije u industriji.

Dosadašnja istraživanja niskotemperaturnih eutektičnih otapala kao ekstrakcijskih sredstava upućuju na sve veću mogućnost primjene takvih otapala za pročišćavanje goriva. U 2007., Abbott i suradnici<sup>7</sup> postižu 99 %-tnu višestupanjsku ekstrakciju sumpornih spojeva iz biodizela na bazi sojinog ulja DES-a sastavljenog od kvarternih amonijevih soli i glicerola u omjeru komponenata 1:2. Godine 2010., Hashim i suradnici<sup>8</sup> također istražuju ekstrakciju dizelskog goriva na bazi palminog ulja. Rezultati pokazuju da se pri omjeru kolin-klorida i glicerola 1:1 može postići veća djelotvornost ekstrakcije. Wu i suradnici<sup>5,9</sup> postigli su 99,9 %-tnu ekstrakciju fenola iz ulja pomoću niskotemperaturnog eutektičnog otapala na bazi kvarterne amonijeve soli i fenola. Ionske kapljevine na temelju imidazola i piridina već se koriste u desulfurizaciji, ali niskotemperaturna eutektična otapala postaju sve popularniji izbor zbog niza dobrih primjenskih svojstava.<sup>10</sup>

U ovom radu određena je ravnoteža kapljevina-kapljevina u kvazi-trokomponentnim sustavima u kojima je prva komponenta alifatski (*n*-heksan, *n*-heptan ili *i*-oktan) ili aromatski ugljikovodik (toluen), druga komponenta je piridin ili tiofen, a treća kvazi-komponenta je niskotemperaturno eutektično otapalo na bazi betaina i

propilen-glikola. Određivanje tih ravnoteža prvi je korak u ispitivanju primjenjivosti istraženih otapala kao potencijalnih sredstava za ekstrakcijsku desulfurizaciju i denitrifikaciju motornih benzina.

Za opis fazne ravnoteže kapljevina-kapljevina u kvazi-trokomponentnim sustavima koji sadrže niskotemperaturna eutektična otapala korišteni su modeli NRTL i UNIQUAC.

## 2. OPĆI DIO

### 2.1. Ionske kapljevine (IL)

**Ionske kapljevine** (engl. *ionic liquids*, IL), za razliku od klasičnih otapala, nisu građene od molekula već od iona. Kationi u ionskim kapljevinama najčešće su različito supstituirane organske molekule, koje sadrže pozitivno nabijen dušikov, sumporov ili fosforov atom, dok su tipični anioni halogenidi ( $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ), sulfatne, acetatne skupine i dr.<sup>11</sup> Procjenjuje se da postoje stotine tisuća kombinacija jednostavnih iona koje bi tvorile ionske kapljevine i ogroman broj ( $10^{18}$ ) potencijalnih mješavina ionskih kapljevine.<sup>1</sup> Ta informacija nalaže da bi trebalo biti moguće osmisliti ionsku kapljevinu sa željenim svojstvima pažljivo odabirući anione, katione i njihove omjere. Njihova svojstva mogu se prilagoditi kako bi dala određenu temperaturu taljenja, viskoznost, gustoću, hidrofobnost, mješljivost itd. za određene kemijske sustave. Prva ionska kapljevinna ( $\text{EtNH}_3$ )( $\text{NO}_3$ ) s talištem od 12 °C pri sobnoj temperaturi otkrivena je 1914., ali njihov intenzivan razvoj počinje tek otkrićem primjene binarnih ionskih kapljevine.

### 2.2. Niskotemperaturna eutektična otapala (DES)

Zbog toksičnosti ionskih kapljevine i njihove visoke cijene, u novije se vrijeme intenzivno proučavaju alternative poput **niskotemperaturnih eutektičnih otapala** (engl. *deep eutectic solvent*, DES) za proces ekstrakcijske desulfurizacije. Niskotemperaturna eutektična otapala mogu se pripremiti od komponenata koje su biološki razgradive i to jednostavnijim metodama nego ionske kapljevine, načelno su netoksične, te su jeftinije za sintezu.

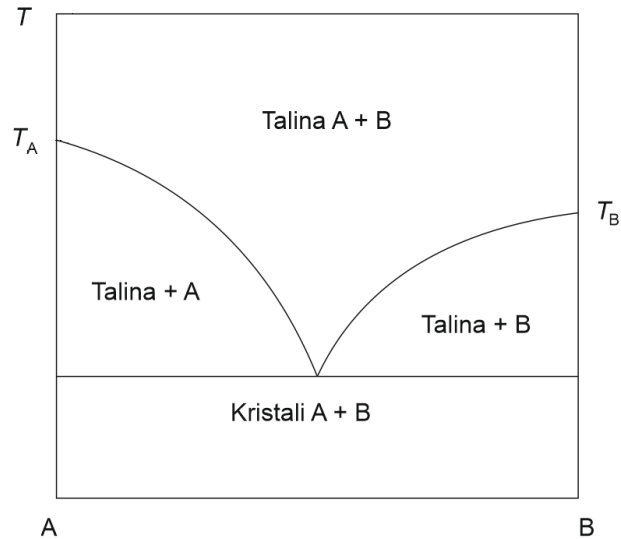
Za razliku od ionskih kapljevine, niskotemperaturna eutektična otapala nisu definirani kemijskog sastava, već se radi o dvokomponentnim smjesama koje se sastoje od donora vodikove veze (HBD, engl. *hydrogen bond donor*) i akceptora vodikove veze (HBA, engl. *hydrogen bond acceptor*) u molarnom omjeru određenom samom pripremom. Komponente niskotemperaturnog eutektičnog otapala potpuno su mješljive, a mješljivost promoviraju jake i slabe vodikove veze.

Pojava binarnog eutektika nije ograničena na sustave s vodikovim vezama, već je karakteristična za sve dvokomponentne sustave koji su u potpunosti nemješljivi u čvrstoj fazi, ili pokazuju ograničenu mješljivost što znači da ne mogu kristalizirati u zajedničkoj kristalnoj rešetci. S obzirom na to da je svojstvo zajedničke kristalizacije rijetko, pojava binarnih eutektika prije je pravilo nego iznimka. Vodikove veze pritom doprinose neidealnosti kapljevine faze, što može uzrokovati pomak karakterističnih parametara binarne eutektične smjese – eutektične temperature i sastava – u odnosu na parametre koji se očekuju kod idealne otopine. Dodatak bilo kakve tvari u sustav niskotemperaturnog eutektičnog otapala može utjecati na jakost vodikovih veza među komponentama ili njihovu međusobnu mješljivost.

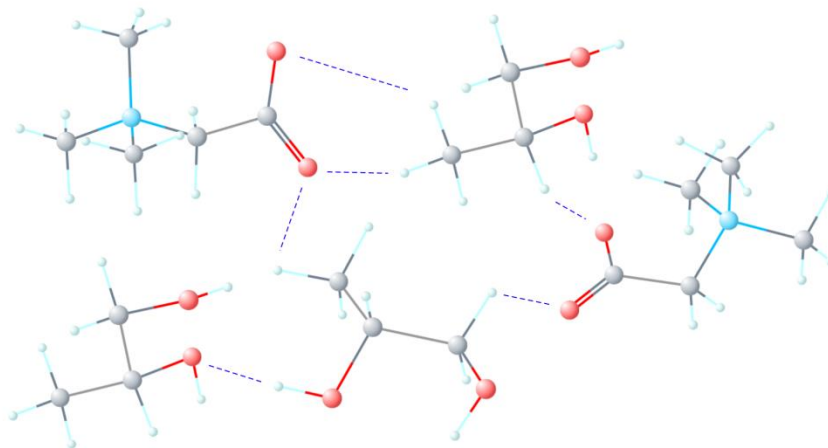
Najvažnija svojstva za upotrebu DES-a u separacijskim procesima su nezapaljivost, nizak tlak para, kemijska i toplinska stabilnost, te visok kapacitet otapanja različitih vrsta tvari. Pogodna su za regeneraciju i višestruku uporabu bez pročišćavanja. Niskotemperaturna eutektična otapala interakcije s različitim komponentama ostvaruju pomoću vodikovih veza i Van der Waalsovih sila, ali uz to i pomoću elektrostatskih interakcija, čime je omogućeno izvrsno miješanje DES-ova i polarnih tvari. Svojstva niskotemperaturnih eutektičnih otapala lako se mogu modificirati zamjenom donora ili akceptora vodikove veze, što im omogućuje široku primjenu.

Dosad istraživana niskotemperaturna eutektična otapala sastoje se najčešće od kvarternih amonijevih soli u kombinaciji s nizom amida i karboksilnih kiselina, kolin-klorida s alkoholima, uree i šećera, te organskih kiselina. Neka svojstva DES-a daju im prednost nad ionskim kapljevinama kao ekstrakcijskim sredstvima. Važno je napomenuti da DES-ovi nisu toksični što im omogućuje primjenu u farmaceutskoj industriji.<sup>11</sup>

Na slici 1.a) prikazan je primjer tipičnoga faznoga dijagrama u sustavu s binarnim eutektikom i potpunom nemješljivošću komponenata u čvrstoj fazi, a na slici 1.b) vodikove veze u DES-u sastavljenom od betaina i propilen-glikola.



**Slika 1.a)** Fazni dijagram u sustavu s binarnim eutektikom i potpunom nemješljivošću komponenata u čvrstoj fazi



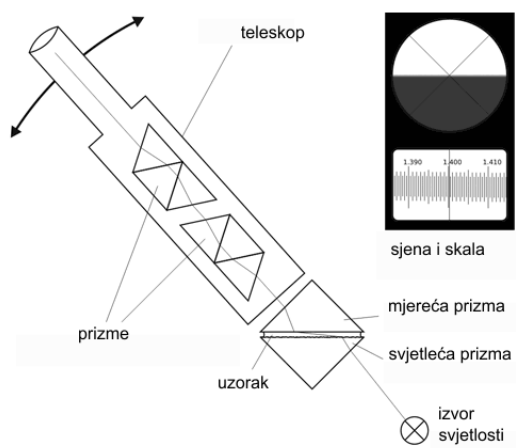
**Slika 1.b)** Vodikove veze između betaina i propilen-glikola u DES-u

### 2.3. Indeks loma

Indeks loma  $n$  bezdimenzijska je fizikalna veličina koja opisuje međudjelovanje svjetlosti i optički prozirne tvari, a definirana je kao omjer brzine svjetlosti u vakuumu  $c$  i brzine svjetlosti u tvari  $v$ :

$$n = \frac{c}{v} \quad (1)$$

Posljedica promjene brzine svjetlosti jest promjena pravca njezina širenja pri prelasku iz jednoga optičkog sredstva u drugo. Što je indeks loma veći, veća je promjena pravca, odnosno veći je lom svjetlosti (refrakcija). Indeks loma važno je svojstvo tvari i mjeri se pomoću refraktometra. Abbeov refraktometar (slika 3) služi za određivanje indeksa loma svjetlosti u malim količinama kapljevine. Indeks loma određuje se na temelju izmjerenog graničnog kuta pri totalnoj refleksiji. Slika 2 prikazuje shemu Abbeovog refraktometra, a njegov uobičajen izgled daje slika 3.



**Slika 2.** Shema Abbeovog refraktometra



**Slika 3.** Abbeov refraktometar

## 2.4. Topljivost

Topljivost je svojstvo tvari da s drugom tvari tvori homogenu smjesu (jednu fazu). Najčešće je otapalo kapljevina, dok je otopljena tvar čvrsta, kapljevita ili plinovita. Obično se definira kao masa otopljene tvari na 100 g otapala pri određenoj temperaturi. U ovom radu topljivost će se izražavati masenim udjelom. Topljivost ovisi o međumolekulskim silama između otapala i otopljene tvari, odnosno o energetske promjenama tijekom otapanja.

Proces otapanja sastoji se od disocijacije tvari, odnosno razdvajanja tvari na slobodne ione ili molekule i solvatacije, tj. orijentiranja i vezivanja molekula različitih naboja elektrostatskim i vodikovim vezama. Ukupna energija otapanja ovisi o pojedinačnim vrijednostima energija disocijacije i solvatacije. Na topljivost također utječe polarost otapala, te temperatura i tlak.

S porastom temperature, topljivost čvrstih tvari najčešće se povećava, dok plinovi postaju slabije topljivi u vodi, ali bolje topljivi u organskim otapalima. Brzina otapanja također ovisi o miješanju koje ubrzava otapanje, te količini već otopljene tvari.<sup>12</sup>

## 2.5. Ekstrakcija kapljevina-kapljevina

Ekstrakcijski se procesi u pravilu provode pri temperaturama koje neznatno odstupaju od okolne, čime stječu prednost pred destilacijskim procesima koji zahtijevaju veći utrošak energije. Također, dimenzije ekstrakcijskih uređaja znatno su manje od destilacijskih jer je kapljevina, za razliku od pare, kondenzirana faza. Pri ekstrakcijskim se procesima sustav sastoji od dviju ili više kapljevinih faza među kojima se odvijaju procesi prijenosa tvari i pritom se sustav približava ravnotežnom stanju. Kod ekstrakcijskih procesa pokretačka sila je razlika koncentracija ili aktivnosti tvari, a prijenos tvari teorijski se odvija do izjednačavanja koncentracija ili do postizanja ravnotežnih koncentracija.<sup>15</sup> Stoga je za uspješno projektiranje ekstrakcijskih procesa nužno identificirati uvjete fazne ravnoteže kapljevina-kapljevina.

Ravnoteža kapljevina-kapljevina mora zadovoljiti osnovne termodinamičke zakone. Prvi na redu je nulti zakon termodinamike (uvjet toplinske ravnoteže):

$$T^I = T^{II} \quad (2)$$

Temperature dviju kapljevinih faza, označenih slovima I i II u stanju termodinamičke ravnoteže jednake su. Prvi zakon termodinamike daje skup bilančnih uvjeta za tvar i energiju. Pri uspostavljanju ravnoteže očuvana je ukupna količina tvari (F označava ukupni ulaz):

$$\sum_{i=1}^{nk} n_i^F = \sum_{i=1}^{nk} n_i^I + \sum_{i=1}^{nk} n_i^{II} \quad (3)$$

gdje  $n_i$  predstavlja množinu komponente  $i$ , a  $nk$  je ukupni broj komponenti. Interpretacija prethodne jednadžbe je sljedeća: sva tvar koja se nalazi u izoliranom ili zatvorenom sustavu raspodjeljuje se između dviju kapljevinih faza u ravnoteži. Slično vrijedi i za svaku pojedinu komponentu, ako u sustavu nema kemijskih ili elektrokemijskih reakcija:



$$n^F z_i^F = n^I x_i^I + n^{II} x_i^{II} \quad (4)$$

$x_i$  predstavlja molarni udio komponente  $i$ , a  $z_i$  je molarni udio komponente  $i$  u sustavu kao cjelini. Vrijede i bilančni uvjeti za pojedine faze, iskazani jednostavnim zbrojem molarnih udjela:

$$\sum_{i=1}^{nk} x_i^I = 1 \quad (5)$$

$$\sum_{i=1}^{nk} x_i^{II} = 1 \quad (6)$$

Bilanca energije za izolirani sustav gdje  $H$  predstavlja entalpiju, može se pisati kao:

$$H^F = H^I + H^{II} \quad (7)$$

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

$$H^F = H^I + H^{II} + Q \quad (8)$$

Drugi zakon termodinamike kao ravnotežni uvjet izoliranog sustava daje maksimum entropije (oznaka  $S$ ):

$$S = \max. \quad (9)$$

$$dS = 0 \quad (10)$$

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

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

$$p^I = p^{II} \quad (11)$$

$$\mu^I = \mu^{II}$$

gdje  $p$  predstavlja tlak, a  $\mu_i$  je kemijski potencijal (parcijalna molarna Gibbsova energija komponente u smjesi). U zatvorenim sustavima pri ograničenjima stalne temperature i tlaka, ravnotežni uvjet je minimum Gibbsove energije:

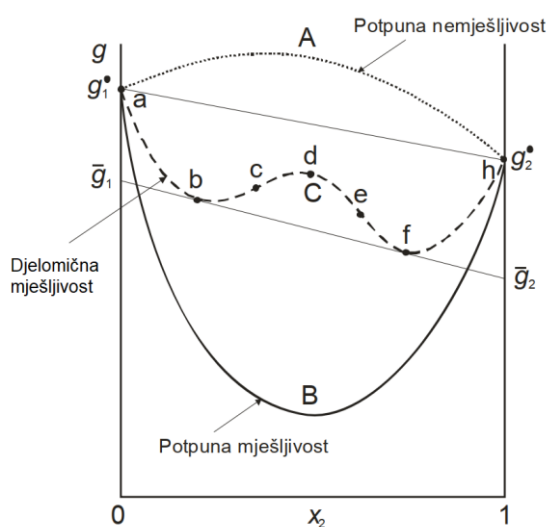
$$G = \min. \quad (12)$$

$$dG = 0 \quad (13)$$

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

$$g = \Psi g^I + (1 - \Psi)g^{II} = \Psi(x_1^I \mu_1^I + x_2^I \mu_2^I) + (1 - \Psi)(x_1^{II} \mu_1^{II} + x_2^{II} \mu_2^{II}) = \min. \quad (14)$$

$\Psi$  je molarni udio kapljevite faze I. Proračun fazne ravnoteže kapljevina-kapljevina može se, dakle, provoditi traženjem globalnog minimuma molarne Gibbsove energije sustava kao funkcije  $x_i^I$ ,  $x_i^{II}$  i  $\Psi$ , ali je u većini slučajeva praktičnije rješavati ekvivalentan skup jednadžbi (11):  $\mu^I = \mu^{II}$ , zajedno s bilančnim uvjetima. Jednakovrijednost oba pristupa ilustrirana je slikom 3.a):



**Slika 3.a)** Osnovni oblici ovisnosti Gibbsove energije dvokomponentnog sustava o sastavu; A (točkasta linija) – potpuno nemješljive komponente, B (puna linija) – potpuno mješljive komponente, C (iscrtana linija) – djelomično mješljive komponente

Uvjet ravnoteže (11) raspisuje se uvođenjem standardnih kemijskih potencijala i aktivnosti (oznaka  $a$ ):

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln a_i \quad (15)$$

$$\mu_i^{Io} + RT \ln a_i^I = \mu_i^{IIo} + RT \ln a_i^{II} \quad (16)$$

gdje  $R$  predstavlja opću plinsku konstantu. Standardno stanje za obje faze je isto:

$$\mu_i^{Io} = \mu_i^{IIo} \quad (17)$$

iz čega slijedi:

$$\ln a_i^I = \ln a_i^{II} \quad (18)$$

odnosno:

$$a_i^I = a_i^{II} \quad (19)$$

Uvjet ravnoteže, dakle, može se iskazati i kao jednakost aktivnosti komponenata u objema fazama. Uvođenjem koeficijenta aktivnosti (oznaka  $\gamma_i$ ):

$$a_i = x_i \gamma_i \quad (20)$$

dobiva se osobito prikladan oblik jednadžbe fazne ravnoteže kapljevina-kapljevina:

$$x_i^I \gamma_i^I = x_i^{II} \gamma_i^{II} \quad (21)$$

Ta se jednadžba može prikazati u obliku koeficijenta raspodjele,  $K_\gamma$ , prema:

$$K_\gamma = \frac{x_i^I}{x_i^{II}} = \frac{\gamma_i^{II}}{\gamma_i^I} \quad (22)$$

## 2.6. Termodinamičko modeliranje fazne ravnoteže

Modeli koeficijenta aktivnosti NRTL i UNIQUAC načelno pružaju mogućnost prijenosa parametara iz dvokomponentnih u trokomponentni sustav. Trokomponentni sustav (1-2-3) može se razdijeliti u tri binarna podsustava (1-2, 1-3, 2-3). U djelomično mješljivom podsustavu ili podsustavima, binarni parametri modela mogu se odrediti iz međusobnih topljivosti parova komponenata.

U potpuno mješljivim podsustavima, parametri modela mogu se odrediti iz mjerenja ravnoteže para-kapljevina. Nažalost, izravna primjena dobivenih binarnih parametara za predviđanje ravnoteže kapljevina-kapljevina u trokomponentnim sustavima najčešće ne daje rezultate u skladu s eksperimentalnim podacima. Stoga je parametre modela potrebno odrediti izravno iz eksperimenata o ravnoteži kapljevina-kapljevina u trokomponentnom sustavu.

Skup eksperimentalnih podataka o faznoj ravnoteži kapljevina-kapljevina u trokomponentnim dvofaznim sustavima sastoji se, u pravilu, od molarnih udjela komponenata u ravnotežnim fazama, ili kraće – od eksperimentalnih veznih linija. Iz

takvog se skupa podataka načelno mogu odrediti parametri odabranog modela koeficijenta aktivnosti, najčešće NRTL i UNIQUAC.<sup>13</sup>

Model NRTL (engl. *Non-Random Two-Liquid*) računa lokalne koncentracije komponenata otopina koje se mogu razlikovati od globalnih uslijed međudjelovanja čestica, opisanih dvama interakcijskim energijskim parametrima  $\tau_{ij}$  i  $\tau_{ji}$  po paru molekula ili kojih drugih čestica, ali i trećim tzv. parametrom neslučajnosti  $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$ . Lokalnu koncentraciju komponenti unutar pojedine stanice određuje ukupni sastav otopine, a zatim razlika interakcijske Gibbsove energije, što zajedno tvori statističku (slučajnu) raspodjelu čestica. Parametar  $\alpha_{ij}$  dopušta odstupanja od slučajne raspodjele uslijed različitih razloga poput razlike u veličini ili obliku čestica, nastajanja molekulskih asocijata itd.

Parametri modela NRTL su korelativni, tj. određuju se iz eksperimenta i vrijede za promatrani sustav u ograničenom području temperatura i tlakova. Vrijednost parametra  $\alpha_{ij}$  ne korelira se s eksperimentalnim podacima, već se najčešće odabire fiksna vrijednost, npr. 0,3 za sve parove komponenata.<sup>13</sup> Eksces Gibbsova energija,  $g^{\text{ex}}$ , izračunava se prema:

$$\frac{g^{\text{ex}}}{RT} = \sum_{i=1}^{n_c} x_i \left[ \frac{\sum_{j=1}^{n_c} \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{k=1}^{n_c} G_{ki} x_k} \right] \quad (23)$$

uz:

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}). \quad (24)$$

$n_c$  je broj komponenata ili kvazi-komponentata u sustavu. Interakcijski parametri određeni su regresijom iz eksperimentalno određenih veznih linija.

Model UNIQUAC (eng. *UNIversal QUAsi-Chemical*) uspješno se primjenjuje u opisu ravnoteže kapljevine-kapljevine. Model se temelji na kvazi-kemijskoj teoriji otopina. Model UNIQUAC rastavlja doprinose parametara kombinatorne, tj. entropijske prirode, gdje je neidealnost otopine rezultat razlika u veličini i obliku čestica; te rezidualne prirode (lat. *residuum*, predstavlja ostatnu neidealnost otopine koja ne potječe od razlika u veličini i obliku čestica komponenata).

Kombinatorni doprinos eksces Gibbsovoj energiji  $g^{\text{ex,C}}$  opisuje se formulom:

$$\frac{g^{\text{ex,C}}}{RT} = \sum_{i=1}^{n_c} x_i \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_{i=1}^{n_c} q_i x_i \ln \frac{\Theta_i}{\Phi_i}. \quad (25)$$

Rezidualni doprinos eksces Gibbsovoj energiji,  $g^{\text{ex,R}}$ , opisuje neidealnost kao posljedicu međudjelovanja molekula ili drugih čestica prema:

$$\frac{g^{\text{ex,R}}}{RT} = - \sum_{i=1}^{n_c} q_i x_i \ln \left( \sum_{j=1}^{n_c} \Theta_j \tau_{ji} \right). \quad (26)$$

U izrazima (25, 26)  $\Phi_i$ ,  $\Theta_i$  i  $x_i$  predstavljaju volumne, površinske odnosno molarne udjele komponenata ili drugih čestica, a međusobno su vezani izrazima:

$$\Phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_{j=1}^{n_c} x_j r_j}, \quad (27)$$

$$\Theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_{j=1}^{n_c} x_j q_j}. \quad (28)$$

$r_i$  i  $q_i$  su karakteristični volumni odnosno površinski parametri čestica. Za većinu jednostavnih tvari (za ugljikovodike, piridin i tiofen u ovom radu) mogu se izračunati pomoću strukturno-grupnog pristupa prema:

$$r_i = \sum_{k=1}^{n_g} \nu_{ki} R_k, \quad (29)$$

$$q_i = \sum_{k=1}^{n_g} \nu_{ki} Q_k, \quad (30)$$

koristeći površinske i volumne parametre strukturnih grupa,  $R_k$  i  $Q_k$  iz literature.  $\nu_i$  predstavlja molarni volumen komponente  $i$ . Za druge vrste čestica sugeriraju se različiti pristupi.

UNIQUAC ima nekoliko prednosti nad modelom NRTL. Detaljno opisuje kombinatorni entropijski doprinos i stoga bi trebao bolje prikazivati smjese molekula različitih veličina. Nadalje, parametri se mogu prenositi u višekomponentne sustave, što je lakše provedivo nego kod modela NRTL zbog manjeg broja zavisnih parametara (dva, u odnosu na tri kod NRTL-a).

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Kemikalije

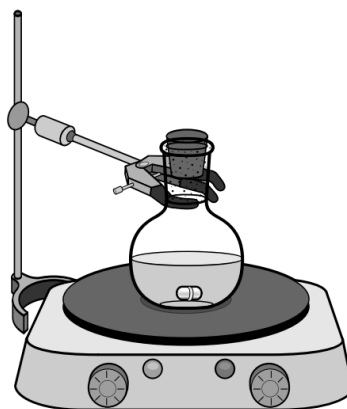
Popis korištenih kemikalija nalazi se u tablici 1. Sve kemikalije korištene su bez daljnjeg pročišćavanja.

**Tablica 1.** Korištene kemikalije

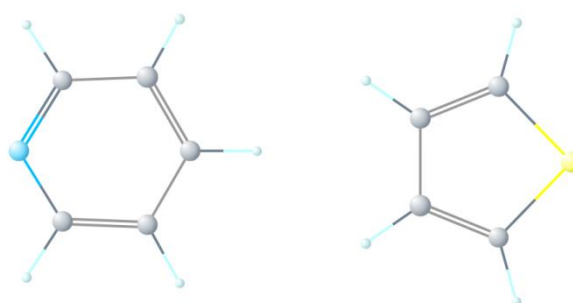
<b>Kemikalija</b>	<b>Proizvođač</b>	<b>Čistoća / mas. %</b>	<b>CAS oznaka</b>	<b>Molarna masa / (g mol<sup>-1</sup>)</b>
<i>n</i> -heksan	Carlo Erba Reagenti	>98,5	110-54-3	86,18
<i>n</i> -heptan	Carlo Erba Reagenti	99	142-82-5	100,21
<i>i</i> -oktan	Kemika	>99,5	540-84-1	114,23
toluen	Lach:ner	99,28	108-88-3	92,14
tiofen	Acros Organics	>99	110-02-1	84,14
piridin	Carlo Erba Reagenti	>99	110-86-1	79,10
betain	Acros Organics	98	107-43-7	117,15
propilen-glikol	Acros Organics	99	57-55-6	76,10

#### 3.2. Priprema DES-a

Komponente niskotemperaturnih eutektičnih otapala, betain i propilen-glikol, pomiješaju se u molarnim omjerima 1:4 i 1:5. Smjese se zatim zagriju na 80 °C i miješaju na magnetnoj miješalici 30 minuta pri atmosferskom tlaku. Kraj pripreme vidljiv je kad nastane homogena bezbojna kapljevina. Aparatura za pripremu DES-a prikazana je na slici 4.a). Na slici 4.b) prikazane su kemijske strukture piridina i tiofena.



**Slika 4.a)** Aparatura za pripremu DES-a

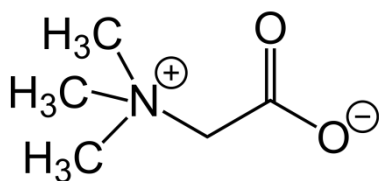


**Slika 4.b)** Kemijske strukture piridina i tiofena

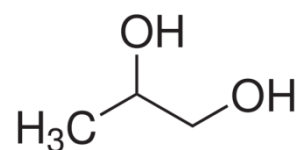
Pripremljena niskotemperaturna euteklična otapala navedena su u tablici 2. Na slikama 5 i 6 prikazane su kemijske strukture betaina i propilen-glikola.

**Tablica 2.** Istraživana niskotemperaturna euteklična otapala

Akceptor vodikove veze	Donor vodikove veze	Molarni omjer	Molarna masa / (g mol <sup>-1</sup> )	Gustoća / (g cm <sup>-3</sup> )
Betain (B)	Propilen-glikol (PG)	1:4	421,55	1,0625
Betain (B)	Propilen-glikol (PG)	1:5	497,65	1,0704



**Slika 5.** Kemijska struktura betaina



**Slika 6.** Kemijska struktura propilen-glikola

### 3.3. Karakterizacija DES-a

Svim eutektičnim otapalima određivala su se fizikalna svojstva (tablica 3). Sva svojstva određivala su se pri atmosferskom tlaku te pri različitim temperaturama: 15 °C, 25 °C, 35 °C, 45 °C i 55 °C. Za postizanje temperature od 15 °C koristila se ledena kupelj, a za ostale kupelj s grijačem. Primijenjeni instrumenti navedeni su u tablici 3.

**Tablica 3.** Određivanje fizikalnih svojstava DES-ova

Fizikalno svojstvo	Uređaj za mjerenje	Temperatura
Električna provodnost	Schott Instruments Lab 960 conductivity meter	15 – 55 °C
pH	Boeco BT-600 pH meter	15 – 55 °C
Indeks loma	Abbeov refraktometar, model RL-3, Poljska	15 – 55 °C
Gustoća	Mettler Toledo (Densito 30PX) (25 °C) Anton Paar Density Meter DMA 4500 M (sve temperature)	15 – 55 °C
Toplinska svojstva	Termalni konduktometar, Linseis Transient Hot Bridge 1	25 °C
Viskoznost	Reometar, Brookfield DV-III Ultra V 6.0 Programmable Rheometer; rotacijsko vreteno SC-421, maksimalna smična brzina $\dot{\gamma} = 182 \text{ s}^{-1}$	15 – 55 °C

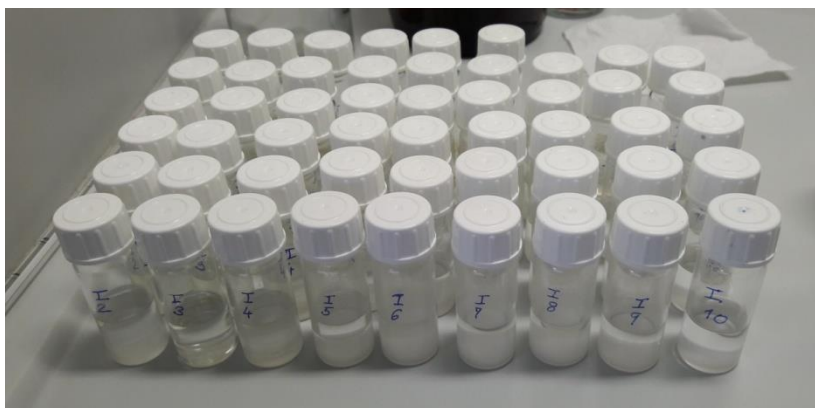
### 3.4. Određivanje indeksa loma

Sastav rafinatne faze (udio piridina / tiofena u ugljikovodiku) određuje se refraktometrijski, na osnovi prethodno pripremljenih kalibracijskih krivulja u kojima je otopinama poznatih sastava izmjeren indeks loma. Indeks loma mjerio se Abbeovim refraktometrom (model RL-3, Poljska, preciznost  $\pm 0.0001 n_D$ ) pri 25 °C.



### 3.5. Određivanje veznih linija

Kako bi se odredila ukupna slika ravnoteže trokomponentnih sustava, pripravljeno je  $16 \times 9$  smjesa ugljikovodika, piridina ili tiofena i niskotemperaturnog eutektičnog otapala (B-PG 1:4 / B-PG 1:5) različitih sastava. Pripremljene otopine prikazane su na slici 7. Početni sastav trokomponentnih sustava definiran je masenim udjelima komponenata,  $w(\text{piridin})/w(\text{tiofen})$  od 0,1 do 0,9 uz maseni omjer ugljikovodika i DES-a 1:1. Točan sastav izračunat je iz odvaga pojedinih komponenata sustava na analitičkoj vagi. Dobivene dvofazne smjese miješane su u termostatiranoj električnoj tresilici 24 sata, na temperaturi od  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  pri 200 okretaja u minuti i atmosferskom tlaku. Nakon što su uzorci izvađeni iz tresilice, ostavljeni su 48 sati kako bi se razdvojile ravnotežne faze. Rafinatnoj fazi svakog uzorka određen je indeks loma, koji se kasnije preračunao u udjele komponenata u smjesi preko kalibracijskih krivulja. Sastav ekstraktne faze određen je iz bilance tvari, tj. iz poznatog ukupnog sastava i refraktometrijski određenog sastava rafinatne faze. Pritom je pretpostavljeno je da u ekstraktnoj fazi nema ugljikovodika.



**Slika 7.** Pripremljene otopine za određivanje veznih linija

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

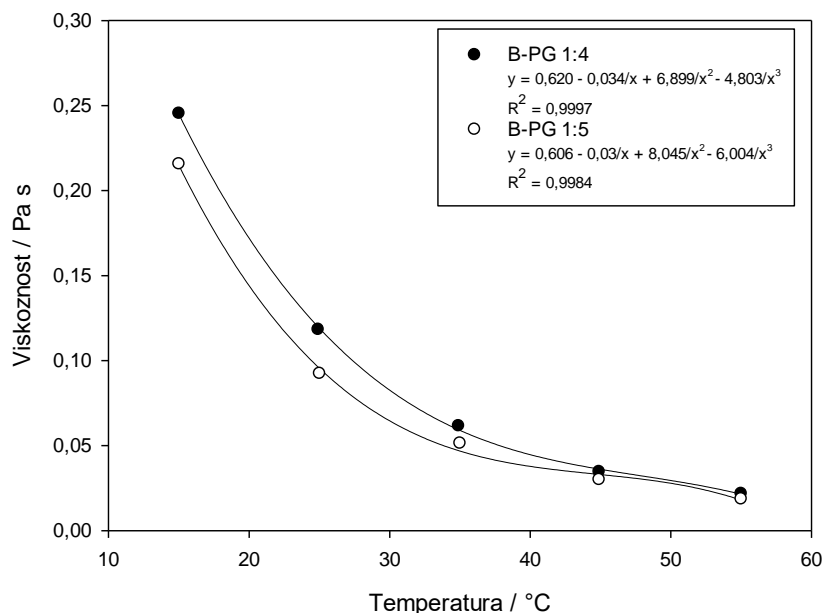
### 4.1. Fizikalna svojstva niskotemperaturnih eutektičnih otapala

Rezultati mjerenja **toplinskih svojstava** (prikazanih u tablici 4) DES-a pri temperaturi od 25 °C pokazuju veću toplinsku provodnost  $a$  i temperaturnu difuzivnost  $\lambda$  za B-PG 1:5. Toplinski kapacitet kapljevine pri stalnom tlaku  $c_p$  viši je kod B-PG 1:4.

**Tablica 4.** Toplinska svojstva niskotemperaturnih eutektičnih otapala

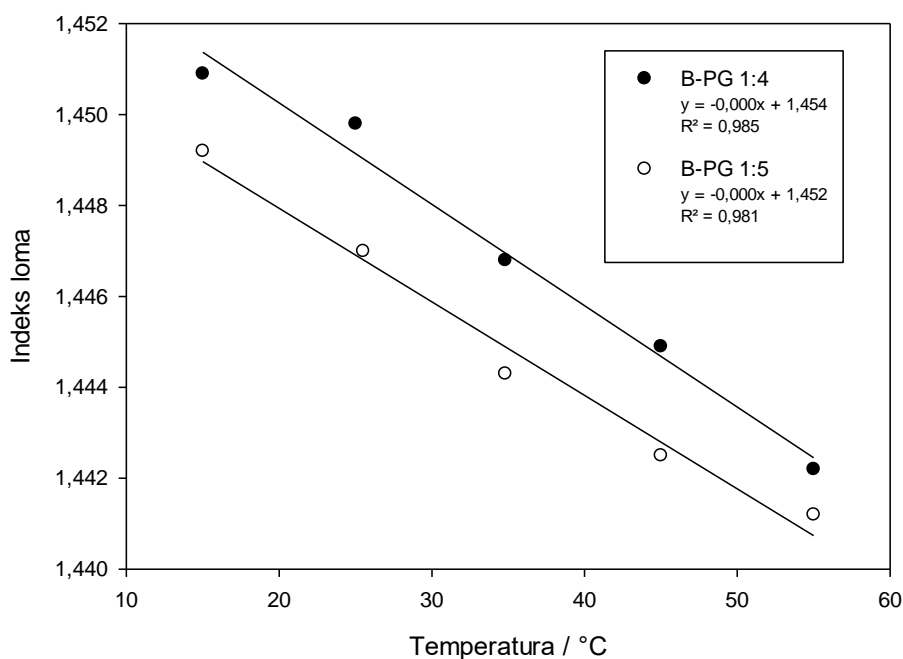
DES	$T / ^\circ\text{C}$	$a / \text{W}/(\text{m K})$	$\lambda / \text{mm}^2/\text{s}$	$c_p / \text{J}/(\text{g K})$
<b>B-PG 1:4</b>	25,610	0,1057	0,2028	1,8067
<b>B-PG 1:5</b>	25,290	0,1370	0,2050	1,4000

**Viskoznost** niskotemperaturnih eutektičnih otapala opada s temperaturom, prateći razlomljenu racionalnu funkciju 3. stupnja uz korelacijski koeficijent  $R^2$  između 0,9997 i 0,9984. Parametri i graf prikazani su na slici 8. Vrijednosti viskoznosti nešto su više kod sustava B-PG 1:4 što je i očekivano jer se u tom DES-u nalazi više viskoznijega betaina.



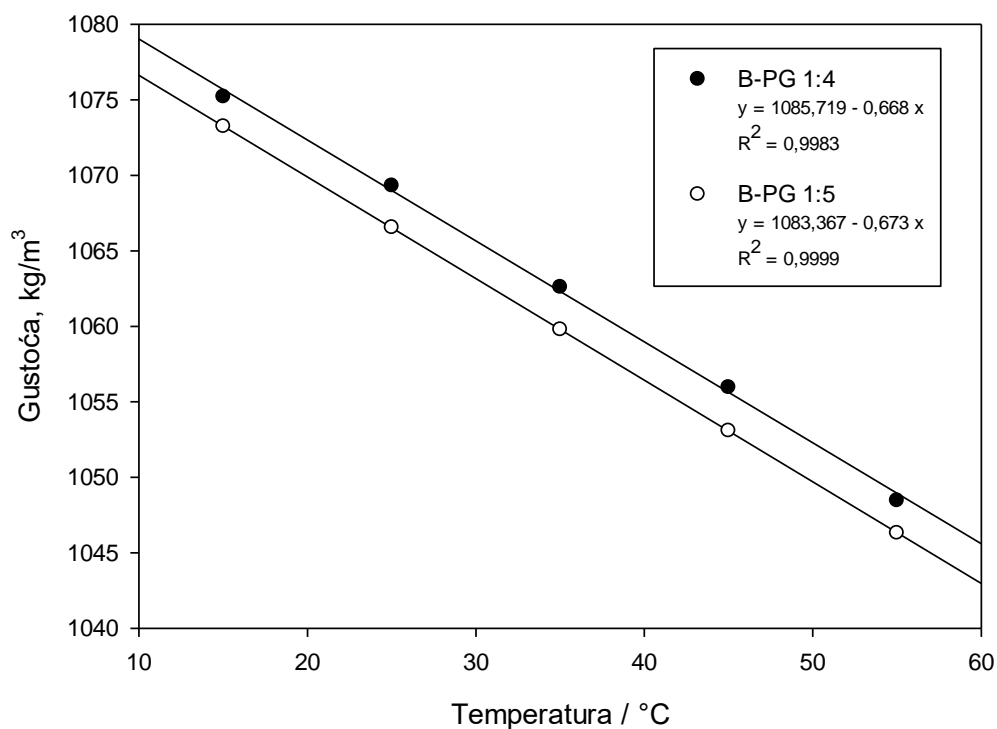
**Slika 8.** Ovisnost viskoznosti o temperaturi za B-PG 1:4 i B-PG 1:5

**Indeks loma** niskotemperaturnih eutektičnih otapala kreće se između 1,440 i 1,450 u temperaturnom intervalu od 15 °C do 55 °C. Indeks loma opada s povišenjem temperature, a krivulje ovisnosti indeksa loma o temperaturi prikazane su na slici 9. Ovisnost je linearna, a jednadžbe pravaca prikazane su u legendi na slici 9. Vrijednosti indeksa loma nešto su više za B-PG 1:4 što je i očekivani rezultat jer je u tom DES-u manja količina propilen-glikola koji umanjuje  $n_D$  smjese ( $n_D^{25}$  čistog propilen-glikola je 1,44).<sup>14</sup>



**Slika 9.** Ovisnost indeksa loma o temperaturi za B-PG 1:4 i B-PG 1:5

**Gustoća** DES-a određena je u temperaturnom intervalu od 15 °C do 55 °C. Rezultati su prikazani grafički na slici 10. Vrijednosti se kreću između 1075,21 kg/m<sup>3</sup> i 1048,46 kg/m<sup>3</sup> za B-PG 1:4 i 1073,24 kg/m<sup>3</sup> i 1046,31 kg/m<sup>3</sup> za B-PG 1:5. Gustoća opada praktički linearno s temperaturom, a vrijednosti korelacijskog koeficijenta  $R^2$  iznose 0,9983 i 0,9999. Niskotemperaturno eutektičko otapalo B-PG 1:5 je manje gustoće od B-PG 1:4, što se i očekivalo jer se u tom DES-u nalazi manje otopljenog betaina.

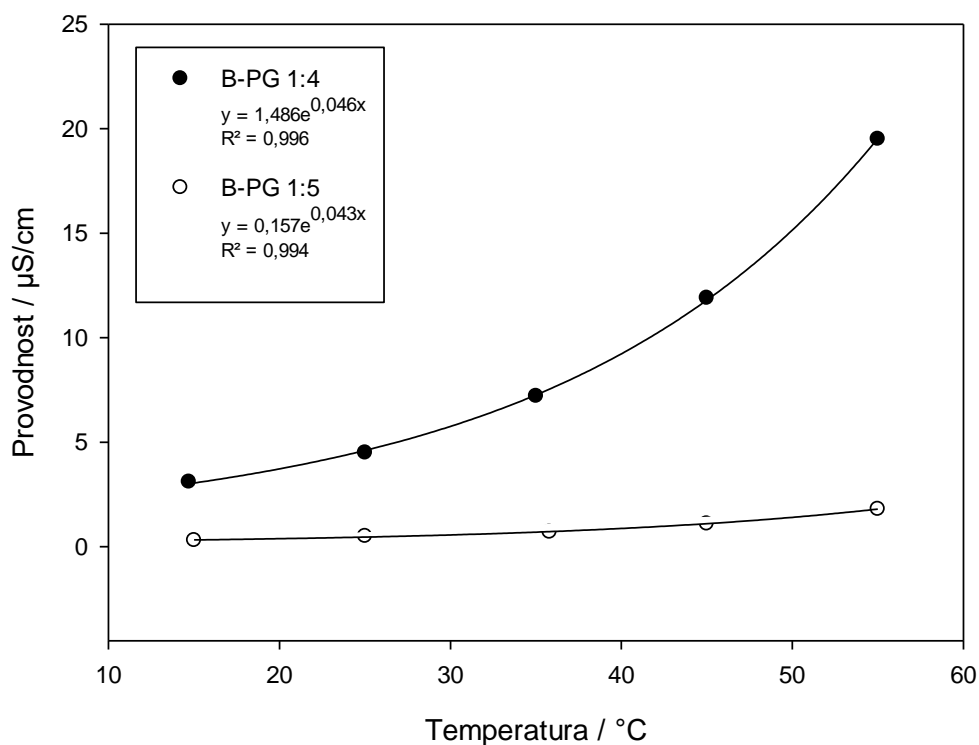


**Slika 10.** Ovisnost gustoće o temperaturi za B-PG 1:4 i B-PG 1:5

**Električna provodnost** veća je za DES B-PG 1:4. Električna provodnost raste s temperaturom. Vrijednosti električne provodnosti kreću se između 3,1 i 19,5  $\mu\text{S}/\text{cm}$  za B-PG 1:4; te 0,3 i 1,8  $\mu\text{S}/\text{cm}$  za B-PG 1:5. Ovisnost provodnosti o temperaturi prikazana je grafički na slici 11. Krivulja provodnosti prati eksponencijalnu ovisnost o temperaturi:

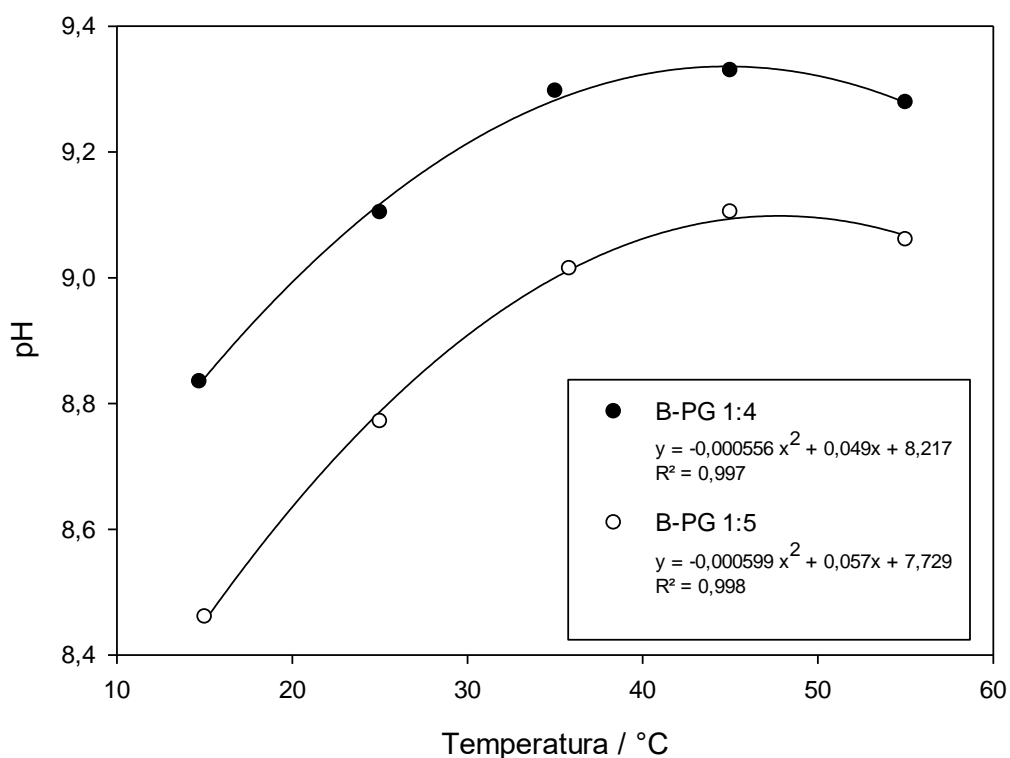
$$\kappa = \kappa_0 e^{bT} \quad (31)$$

gdje  $\kappa$  predstavlja električnu provodnost, a  $\kappa_0$  i  $b$  su parametri.



**Slika 11.** Ovisnost provodnosti o temperaturi za B-PG 1:4 i B-PG 1:5

Ovisnost **pH-vrijednosti** DES-a o temperaturi može se opisati polinomom 2. stupnja i za oba istraživana DES-a pH postiže maksimum pri oko  $45^{\circ}\text{C}$ . Rezultati i parametri prikazani su grafički na slici 12. pH-vrijednosti se kreću između 8,835 i 9,279 za B-PG 1:4; te između 8,461 i 9,061 za B-PG 1:5. pH-vrijednost je niža kod B-PG 1:5 u temperaturnom intervalu od  $15^{\circ}\text{C}$  do  $55^{\circ}\text{C}$  što može biti posljedica veće količine propilen-glikola s nižom pH-vrijednošću u odnosu na betain.<sup>15</sup>



**Slika 12.** Ovisnost pH-vrijednosti o temperaturi za B-PG 1:4 i B-PG 1:5

#### 4.2. Topljivost komponenata u sustavu

Eksperimenti su pokazali da su piridin i tiofen potpuno mješljivi sa svim istraživanim ugljikovodicima. Ugljikovodici i niskotemperaturna euteklična otapala potpuno su nemješljivi, što se i očekivalo zbog nepolarosti ugljikovodika i izrazite polarosti DES-a. Niskotemperaturna euteklična otapala praktički se ne otapaju ni u piridinu, niti u tiofenu, a tiofen i piridin se u određenoj mjeri otapaju u niskotemperaturnim eutekličnim otapalima. Iz veznih linija (slike 16 – 28) procijenjena je maksimalna topljivost piridina u B-PG 1:4 i B-PG 1:5 koja iznosi oko 65 %. Maksimalna topljivost tiofena u B-PG 1:4 i B-PG 1:5 procijenjena je na 30 %.

### 4.3. Određivanje refraktometrijskih kalibracijskih krivulja

Prvi korak u određivanju veznih linija je priprema kalibracijskih krivulja za određivanje sastava rafinatne faze.

Kalibracijske krivulje tj. ovisnosti indeksa loma o sastavu smjese, konstruirane su za osam sustava: kombinacije četiri različita ugljikovodika (*n*-heksan, *n*-heptan, *i*-oktan, toluen) te piridina odnosno tiofena. Pripremljene su otopine ugljikovodika u piridinu i tiofenu u cijelom području sastava te im je određen indeks loma. Za svaki sustav određeno je barem 11 eksperimentalnih točaka, odnosno 21 za sustave s toluenom.

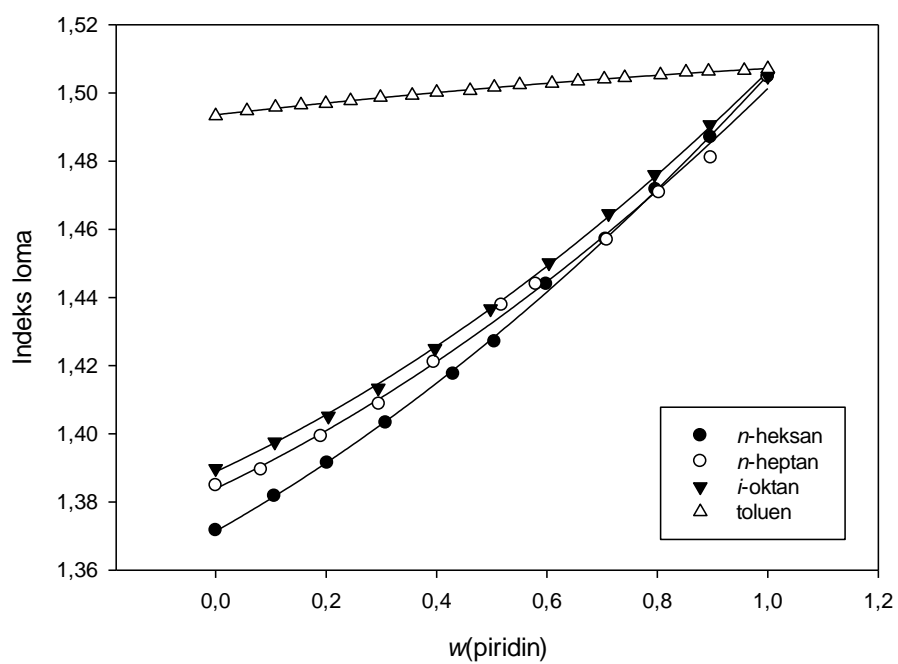
Rezultati pokazuju da se za sve dvokomponentne sustave vrijednosti indeksa loma kreću između 1,37 i 1,52 pri 25 °C. Indeks loma svih sustava raste s porastom masenog udjela piridina ili tiofena. Dobivena vrijednost indeksa loma ovisi o sastavu te se može opisati empirijskim polinomom 2. stupnja:

$$w_2 = B \cdot n_{D,25}^2 + C \cdot n_{D,25} + D \quad (32)$$

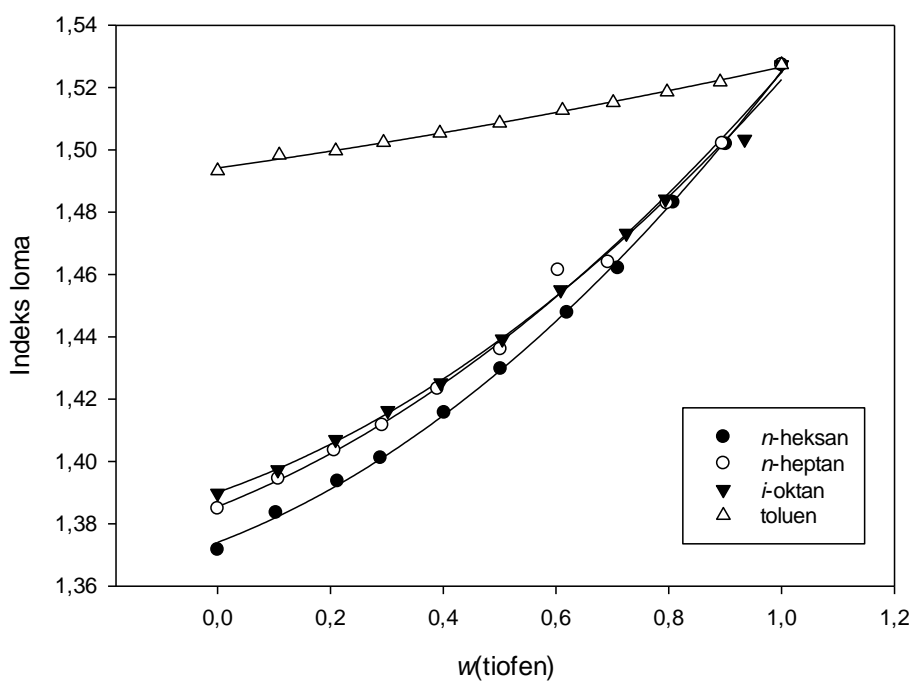
uz korelacijski koeficijent  $R^2$  od barem 0,99. Regresijski parametri prikazani su u tablici 5, a kalibracijske krivulje za sustave piridin / tiofen (1) – ugljikovodik (2) prikazane su na slikama 14 odnosno 15.

**Tablica 5.** Parametri ovisnosti indeksa loma o sastavu (jednadžba 32)

Sustav	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>
<i>n</i> -heksan (1) – piridin (2)	-17,19	56,80	45,56
<i>n</i> -heptan (1) – piridin (2)	-24,35	78,63	62,16
<i>i</i> -oktan (1) – piridin (2)	-25,28	81,52	-64,45
toluen (1) – piridin (2)	1719,9	5088,7	3763,8
<i>n</i> -heksan (1) – tiofen (2)	-22,46	71,48	-55,77
<i>n</i> -heptan (1) – tiofen (2)	-23,82	76,22	-59,86
<i>i</i> -oktan (1) – tiofen (2)	-28,37	89,90	-70,12
toluen (1) – tiofen (2)	-185,19	590,06	-468,2



Slika 14. Kalibracijske krivulje za sustave s piridinom



Slika 15. Kalibracijske krivulje za sustave s tiofenom



Kalibracijske se jednadžbe kasnije se koriste kako bi se iz vrijednosti izmjenog indeksa loma  $n_D^{25}$  izračunao sastav rafinatne faze.

#### 4.4. Vezne linije u kvazi-trokomponentnim sustavima

Za eksperimentalno određivanje ravnoteže istraženo je 16 sustava ugljikovodik (1) – piridin / tiofen (2) – DES (3). Od istraženih 16 sustava, za tri sustava koji sadrže toluen (toluen – piridin – B-PG 1:4, toluen – piridin – B-PG 1:5 i toluen – tiofen – B-PG 1:4) rezultati nisu prikazani jer se opisanom postupkom uopće nije mogao odrediti konzistentan skup sastava ekstraktnih faza, odnosno veznih linija, vjerojatno zbog nestabilnosti samoga DES-a u tim sustavima. Nadalje, tijekom eksperimentiranja, u sustavima s piridinom pri ukupnim masenim udjelima piridina višim od  $w_2 = 0,6$  pojavila se treća faza, tj. niskotemperaturno eutektično otapalo postalo je nestabilno, što je prikazano na slici 13. U sustavima s tiofenom nije se vizualno opazila pojava treće faze. Međutim, i tu postoji sumnja na nestabilnost DES-a pri višim udjelima tiofena,  $w_2 > 0,4 \sim 0,6$ , jer se vezne linije u tom području međusobno sijeku.



**Slika 13.** Pojava treće faze i nestabilnost DES-a u sustavu s piridinom i *n*-heksanom

Na trokutnim dijagramima, slikama 16 – 28, crnom bojom prikazani su konzistentni skupovi veznih linija. Te su vezne linije prikazane i u tablicama 6 i 7. Svaka vezna linija opisana je točkom početnog sastava, sastava rafinatne faze i sastava ekstraktne faze. Nadalje, plavom su bojom prikazane nekonzistentne vezne linije koje se sijeku međusobno, odnosno s konzistentnim skupom. One su opisane još i točkom početnog sastava te sastava rafinatne faze.

Konzistentni skupovi veznih linija u daljem su tijeku rada obrađeni s ciljem njihova opisa modelima koeficijenta aktivnosti.

**Tablica 6.** Eksperimentalne vezne linije u kvazi-trokomponentnim sustavima s piridinom

<i>n</i> -heksan (1) – piridin (2) – B-PG 1:4 (3)					
početna smjesa		rafinatna faza		ekstraktna faza	
<i>w</i> <sub>2</sub>	<i>w</i> <sub>3</sub>	<i>w</i> <sub>2</sub>	<i>w</i> <sub>3</sub>	<i>w</i> <sub>2</sub>	<i>w</i> <sub>3</sub>
0,1024	0,4257	0,0365	0,0000	0,1650	0,8350
0,2163	0,3480	0,0944	0,0000	0,3284	0,6716
0,3096	0,3189	0,1348	0,0000	0,4418	0,5582
0,4101	0,2897	0,1677	0,0000	0,5468	0,4532
0,5160	0,2372	0,1963	0,0000	0,6581	0,3419
<i>n</i> -heptan (1) – piridin (2) – B-PG 1:4 (3)					
početna smjesa		rafinatna faza		ekstraktna faza	
<i>w</i> <sub>2</sub>	<i>w</i> <sub>3</sub>	<i>w</i> <sub>2</sub>	<i>w</i> <sub>3</sub>	<i>w</i> <sub>2</sub>	<i>w</i> <sub>3</sub>
0,1046	0,4365	0,2404	0,0005	0,6715	0,3284
0,2094	0,3618	0,0393	0,0288	0,1487	0,8513
0,3078	0,3307	0,0873	0,0139	0,3165	0,6835
0,4209	0,2752	0,1282	0,0066	0,4365	0,5635
0,5208	0,2154	0,1810	0,0022	0,5613	0,4387
<i>i</i> -oktan (1) – piridin (2) – B-PG 1:4 (3)					
početna smjesa		rafinatna faza		ekstraktna faza	
<i>w</i> <sub>2</sub>	<i>w</i> <sub>3</sub>	<i>w</i> <sub>2</sub>	<i>w</i> <sub>3</sub>	<i>w</i> <sub>2</sub>	<i>w</i> <sub>3</sub>
0,1044	0,4388	0,0333	0,0229	0,1588	0,8412
0,2170	0,3512	0,0765	0,0092	0,3409	0,6591
0,3053	0,3412	0,1047	0,0047	0,4373	0,5627
0,4096	0,2745	0,1508	0,0014	0,5620	0,4380
0,5232	0,2169	0,2080	0,0003	0,6784	0,3216

**Tablica 6 (nastavak).** Eksperimentalne vezne linije u kvazi-trokomponentnim sustavima s piridinom

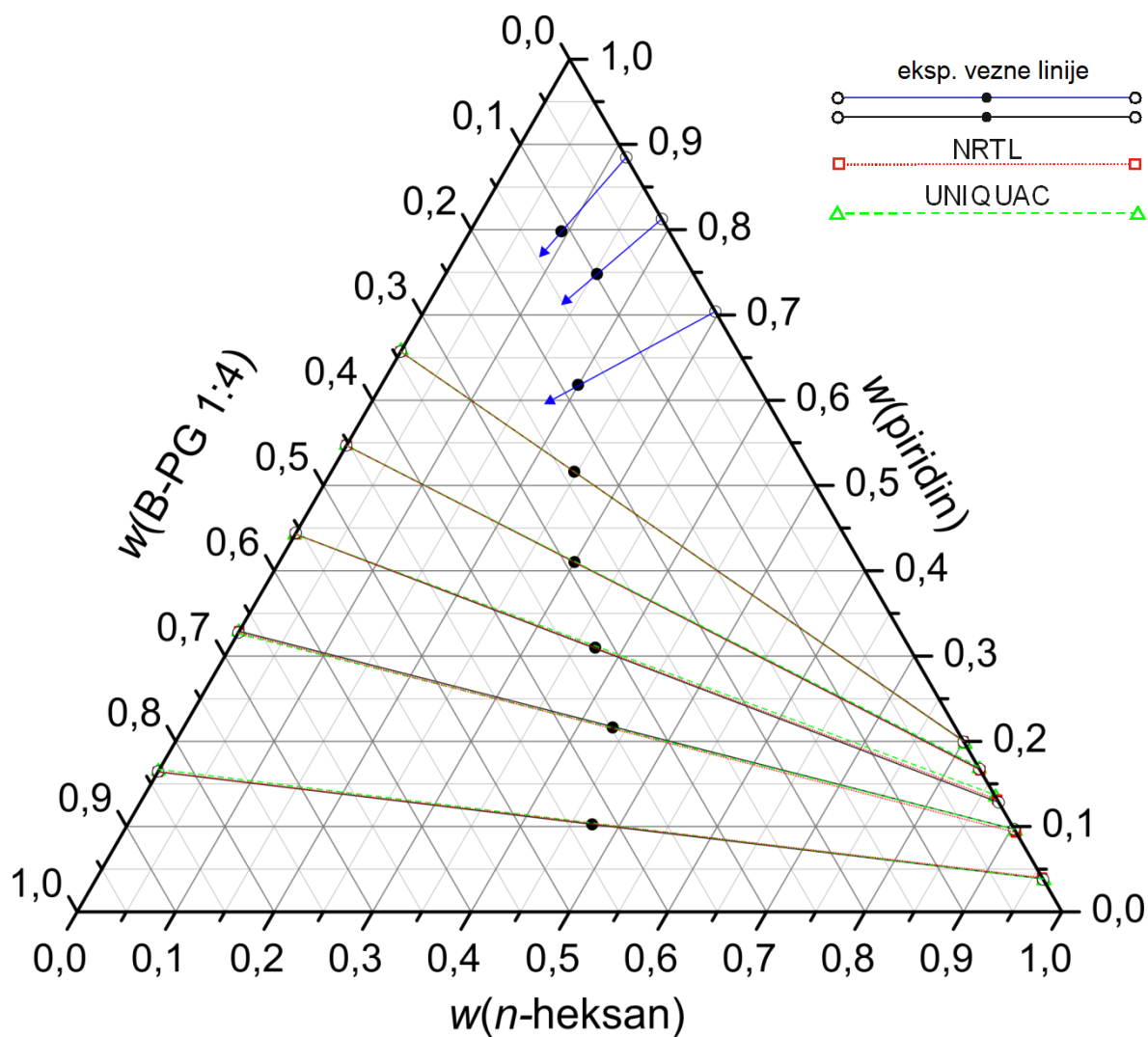
<i>n</i> -heptan (1) – piridin (2) – B-PG 1:5 (3)					
početna smjesa		rafinatna faza		ekstraktna faza	
<i>w</i> <sub>2</sub>	<i>w</i> <sub>3</sub>	<i>w</i> <sub>2</sub>	<i>w</i> <sub>3</sub>	<i>w</i> <sub>2</sub>	<i>w</i> <sub>3</sub>
0,1012	0,4379	0,0750	0,0000	0,1304	0,8695
0,1994	0,3942	0,0923	0,0000	0,2825	0,7170
0,3039	0,3384	0,1313	0,0000	0,4236	0,5734
0,4164	0,2795	0,1835	0,0000	0,5487	0,4408
0,5134	0,2353	0,2475	0,0000	0,6352	0,3418
<i>i</i> -oktan (1) – piridin (2) – B-PG 1:5 (3)					
početna smjesa		rafinatna faza		ekstraktna faza	
<i>w</i> <sub>2</sub>	<i>w</i> <sub>3</sub>	<i>w</i> <sub>2</sub>	<i>w</i> <sub>3</sub>	<i>w</i> <sub>2</sub>	<i>w</i> <sub>3</sub>
0,1011	0,4497	0,0498	0,0000	0,1458	0,8541
0,2017	0,3931	0,0736	0,0000	0,3015	0,6982
0,2948	0,3550	0,1024	0,0000	0,4173	0,5810
0,4088	0,2889	0,1467	0,0000	0,5480	0,4447
0,5034	0,2480	0,1876	0,0000	0,6342	0,3487

**Tablica 7.** Eksperimentalne vezne linije u kvazi-trokomponentnim sustavima s tiofenom

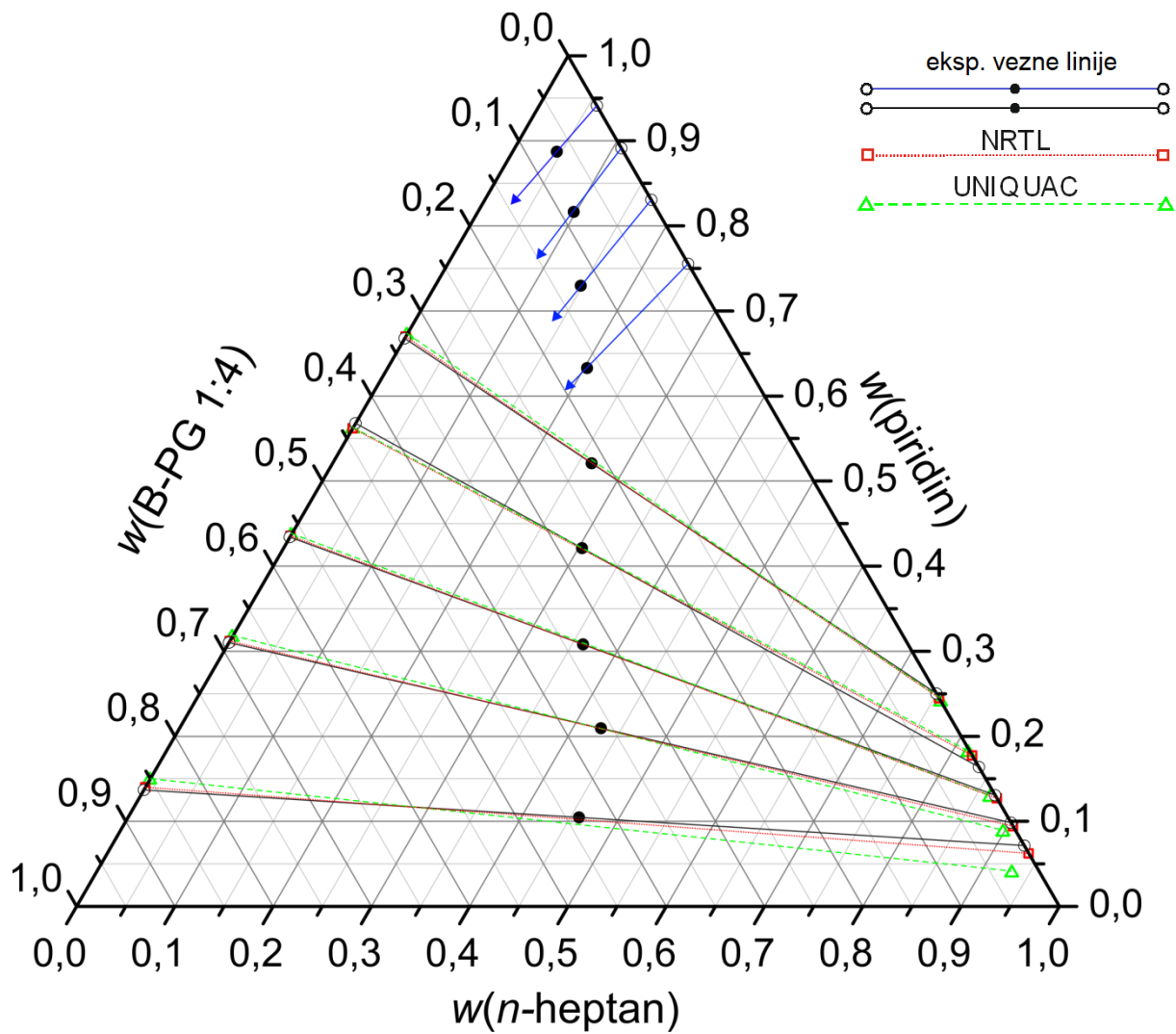
<i>n</i> -heksan (1) – tiofen (2) – B-PG 1:4 (3)					
početna smjesa		rafinatna faza		ekstraktna faza	
<i>w</i> <sub>2</sub>	<i>w</i> <sub>3</sub>	<i>w</i> <sub>2</sub>	<i>w</i> <sub>3</sub>	<i>w</i> <sub>2</sub>	<i>w</i> <sub>3</sub>
0,1036	0,5633	0,2206	0,0000	0,0706	0,9294
0,2121	0,3720	0,2997	0,0000	0,0911	0,9089
0,3119	0,3263	0,4289	0,0000	0,1074	0,8926
<i>n</i> -heptan (1) – tiofen (2) – B-PG 1:4 (3)					
početna smjesa		rafinatna faza		ekstraktna faza	
<i>w</i> <sub>2</sub>	<i>w</i> <sub>3</sub>	<i>w</i> <sub>2</sub>	<i>w</i> <sub>3</sub>	<i>w</i> <sub>2</sub>	<i>w</i> <sub>3</sub>
0,0665	0,4195	0,0821	0,0000	0,0137	0,9863
0,1042	0,4229	0,1611	0,0000	0,0385	0,9615
0,2148	0,3533	0,2966	0,0000	0,1147	0,8847
0,3369	0,2752	0,3999	0,0005	0,1864	0,8106
<i>i</i> -oktan (1) – tiofen (2) – B-PG 1:4 (3)					
početna smjesa		rafinatna faza		ekstraktna faza	
<i>w</i> <sub>2</sub>	<i>w</i> <sub>3</sub>	<i>w</i> <sub>2</sub>	<i>w</i> <sub>3</sub>	<i>w</i> <sub>2</sub>	<i>w</i> <sub>3</sub>
0,0605	0,4460	0,1586	0,0000	0,0452	0,9548
0,1071	0,4265	0,2972	0,0000	0,0817	0,9183
0,2112	0,3690	0,4394	0,0000	0,1075	0,8925
0,3198	0,3211	0,5507	0,0000	0,1124	0,8876

**Tablica 7 (nastavak).** Eksperimentalne vezne linije u kvazi-trokomponentnim sustavima s tiofenom

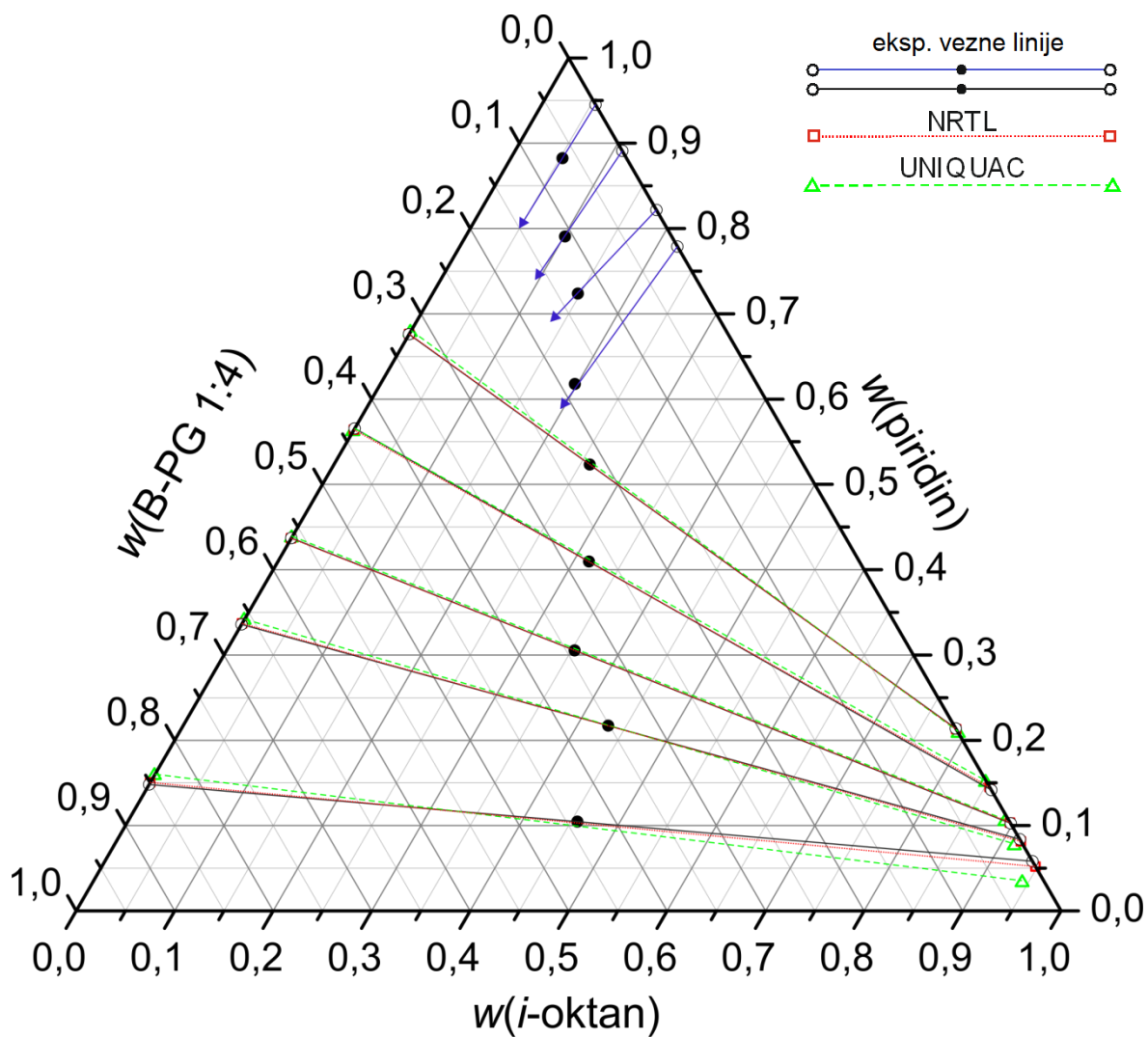
<i>n</i> -heksan (1) – tiofen (2) – B-PG 1:5 (3)					
početna smjesa		rafinatna faza		ekstraktna faza	
<i>w</i> <sub>2</sub>	<i>w</i> <sub>3</sub>	<i>w</i> <sub>2</sub>	<i>w</i> <sub>3</sub>	<i>w</i> <sub>2</sub>	<i>w</i> <sub>3</sub>
0,1148	0,5463	0,1503	0,0000	0,0928	0,9071
0,2097	0,5081	0,3089	0,0000	0,1335	0,8663
0,3124	0,4998	0,5211	0,0000	0,2157	0,7834
0,4067	0,5142	0,6925	0,0000	0,3115	0,6861
<i>n</i> -heptan (1) – tiofen (2) – B-PG 1:5 (3)					
početna smjesa		rafinatna faza		ekstraktna faza	
<i>w</i> <sub>2</sub>	<i>w</i> <sub>3</sub>	<i>w</i> <sub>2</sub>	<i>w</i> <sub>3</sub>	<i>w</i> <sub>2</sub>	<i>w</i> <sub>3</sub>
0,1067	0,4283	0,1345	0,0046	0,0451	0,9549
0,2006	0,3850	0,2878	0,0036	0,1056	0,8944
0,3041	0,3390	0,3982	0,0029	0,1541	0,8459
0,4096	0,2811	0,5251	0,0022	0,1887	0,8113
<i>i</i> -oktan (1) – tiofen (2) – B-PG 1:5 (3)					
početna smjesa		rafinatna faza		ekstraktna faza	
<i>w</i> <sub>2</sub>	<i>w</i> <sub>3</sub>	<i>w</i> <sub>2</sub>	<i>w</i> <sub>3</sub>	<i>w</i> <sub>2</sub>	<i>w</i> <sub>3</sub>
0,1047	0,5108	0,1515	0,0000	0,0616	0,9384
0,2115	0,5036	0,3210	0,0000	0,1237	0,8763
0,3208	0,4936	0,5149	0,0000	0,2060	0,7940
0,4135	0,5012	0,6921	0,0000	0,2963	0,7034
toluen (1) – tiofen (2) – B-PG 1:5 (3)					
početna smjesa		rafinatna faza		ekstraktna faza	
<i>w</i> <sub>2</sub>	<i>w</i> <sub>3</sub>	<i>w</i> <sub>2</sub>	<i>w</i> <sub>3</sub>	<i>w</i> <sub>2</sub>	<i>w</i> <sub>3</sub>
0,1018	0,4420	0,1888	0,0010	0,0000	1,0000
0,1919	0,4099	0,3111	0,0013	0,0287	0,9713
0,3123	0,3092	0,4285	0,0013	0,0647	0,9353
0,4253	0,2475	0,5546	0,0012	0,0946	0,9054



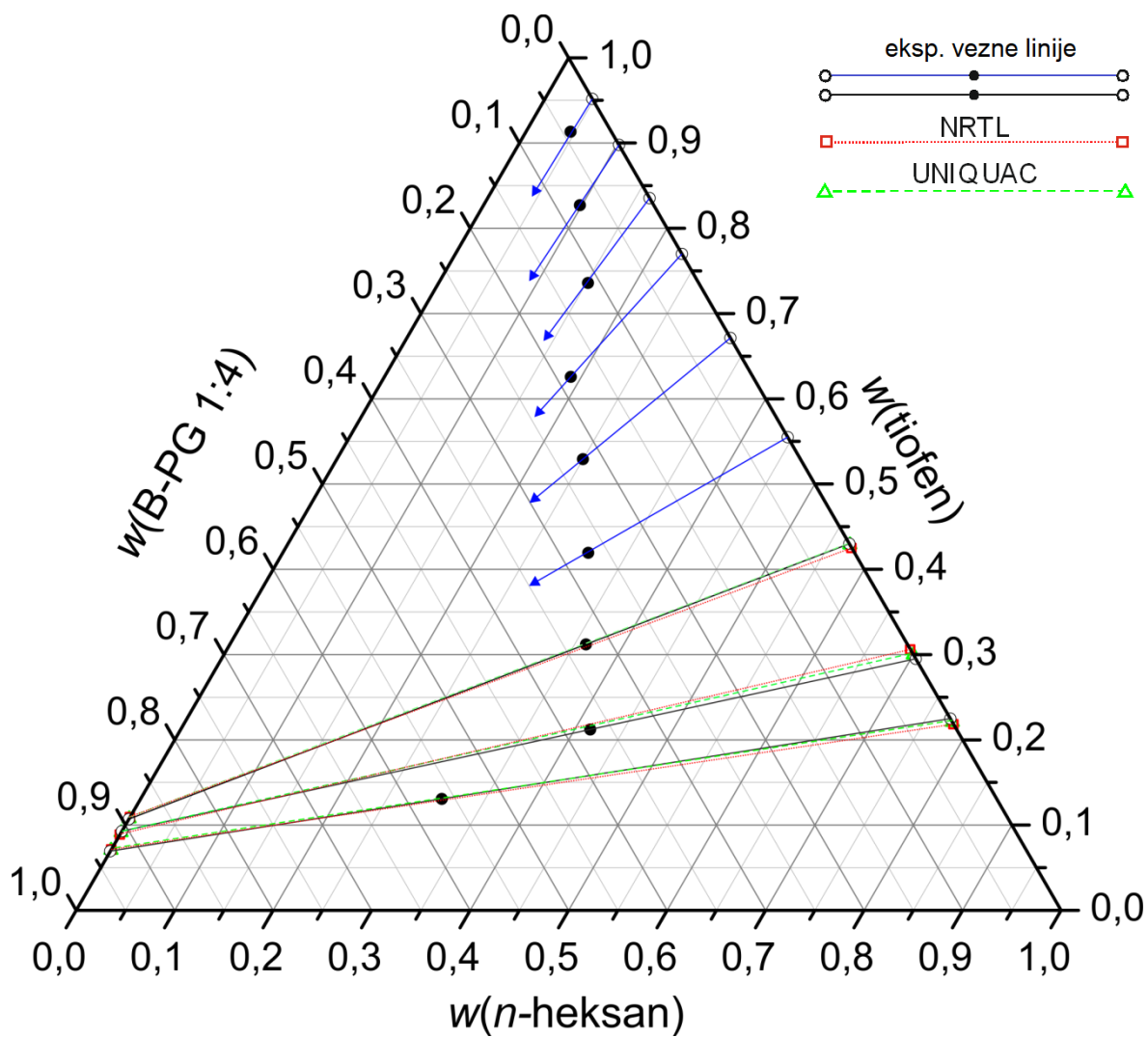
**Slika 16.** Vezne linije za sustav *n*-heksan (1) – piridin (2) – B-PG 1:4 (3)



**Slika 17.** Vezne linije za sustav  $n$ -heptan (1) – piridin (2) – B-PG 1:4 (3)

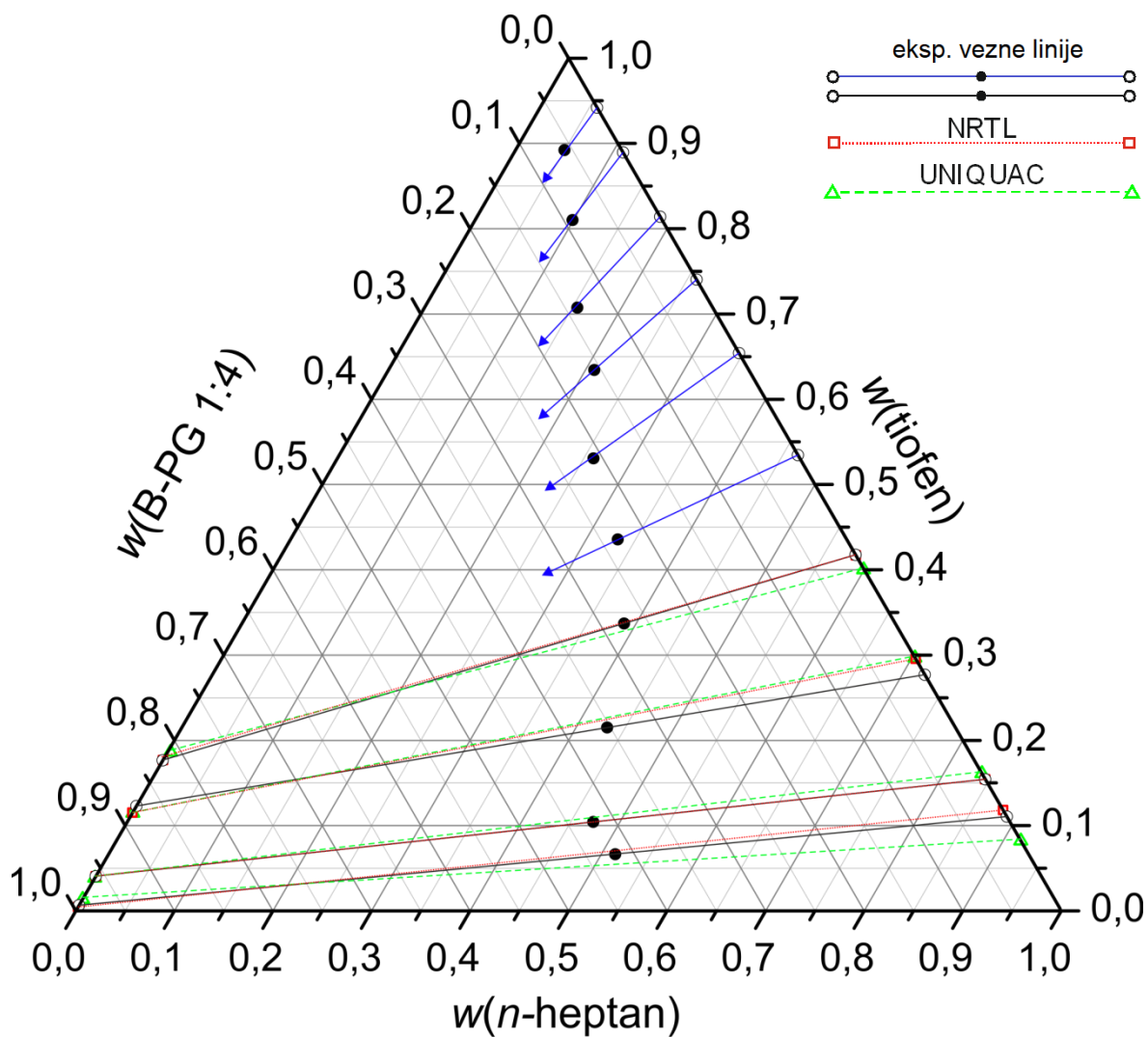


**Slika 18.** Vezne linije za sustav *i*-oktan (1) – piridin (2) – B-PG 1:4 (3)

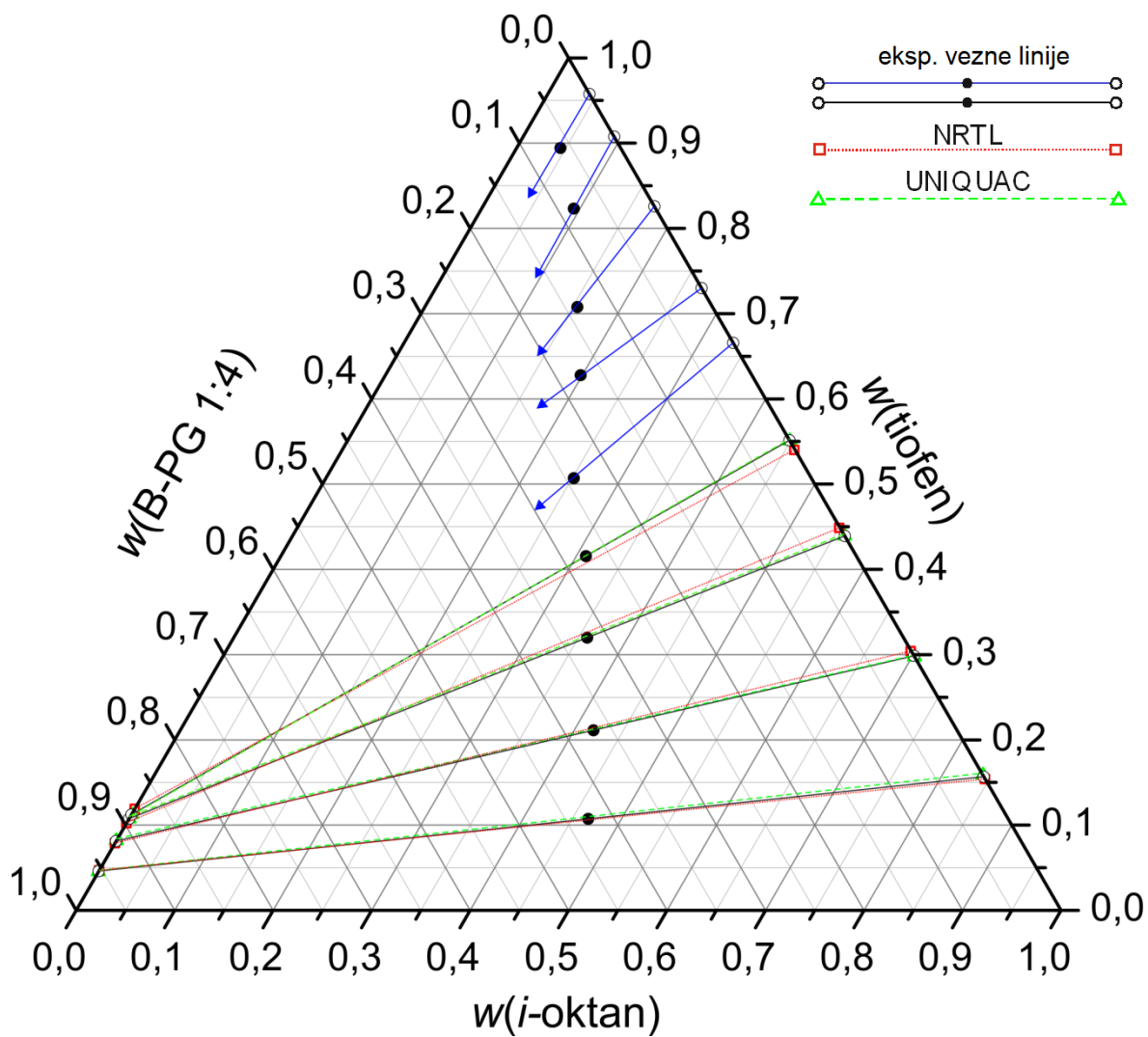


**Slika 19.** Vezne linije za sustav  $n$ -heksan (1) – tiofen (2) – B-PG 1:4 (3)

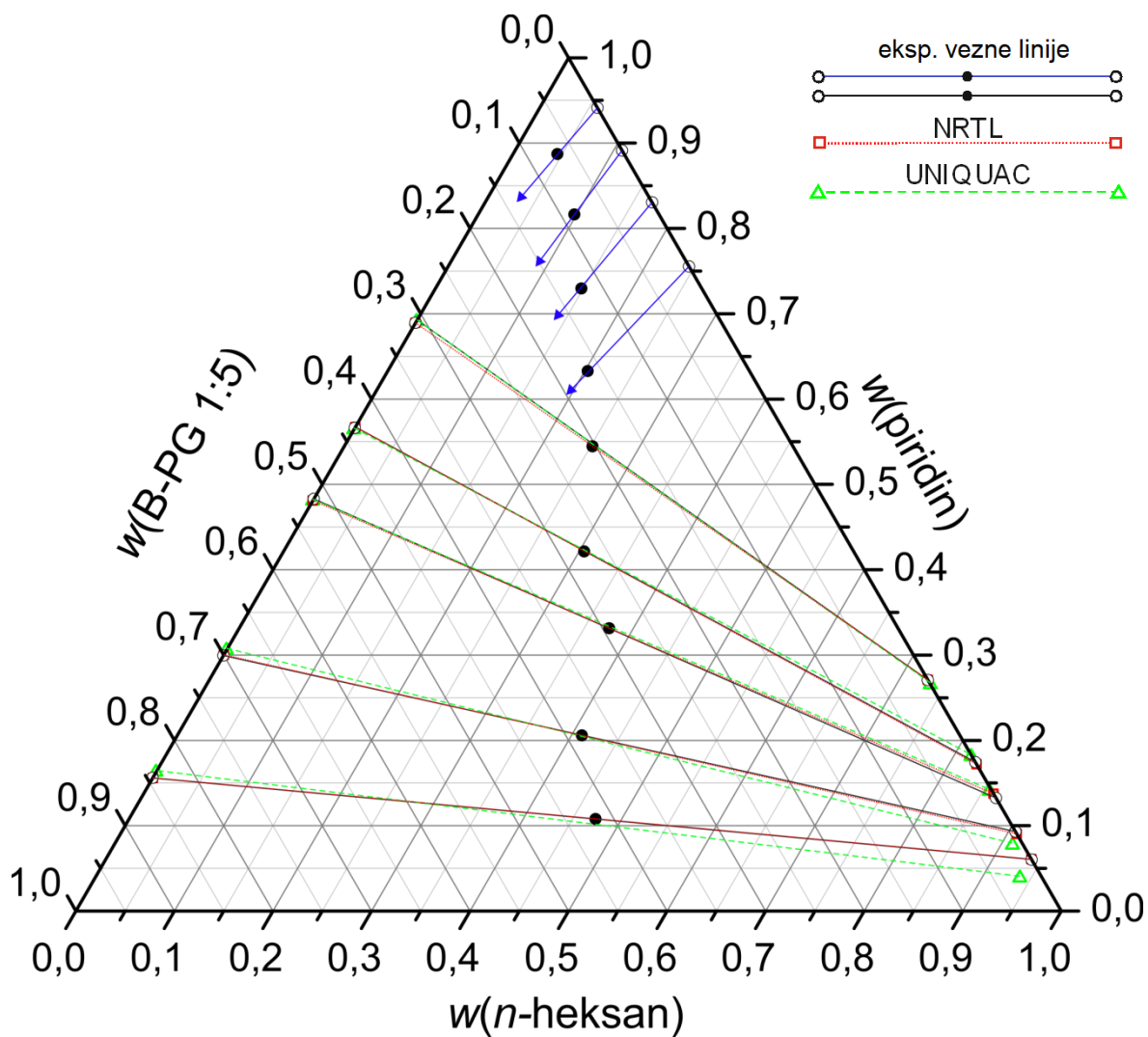




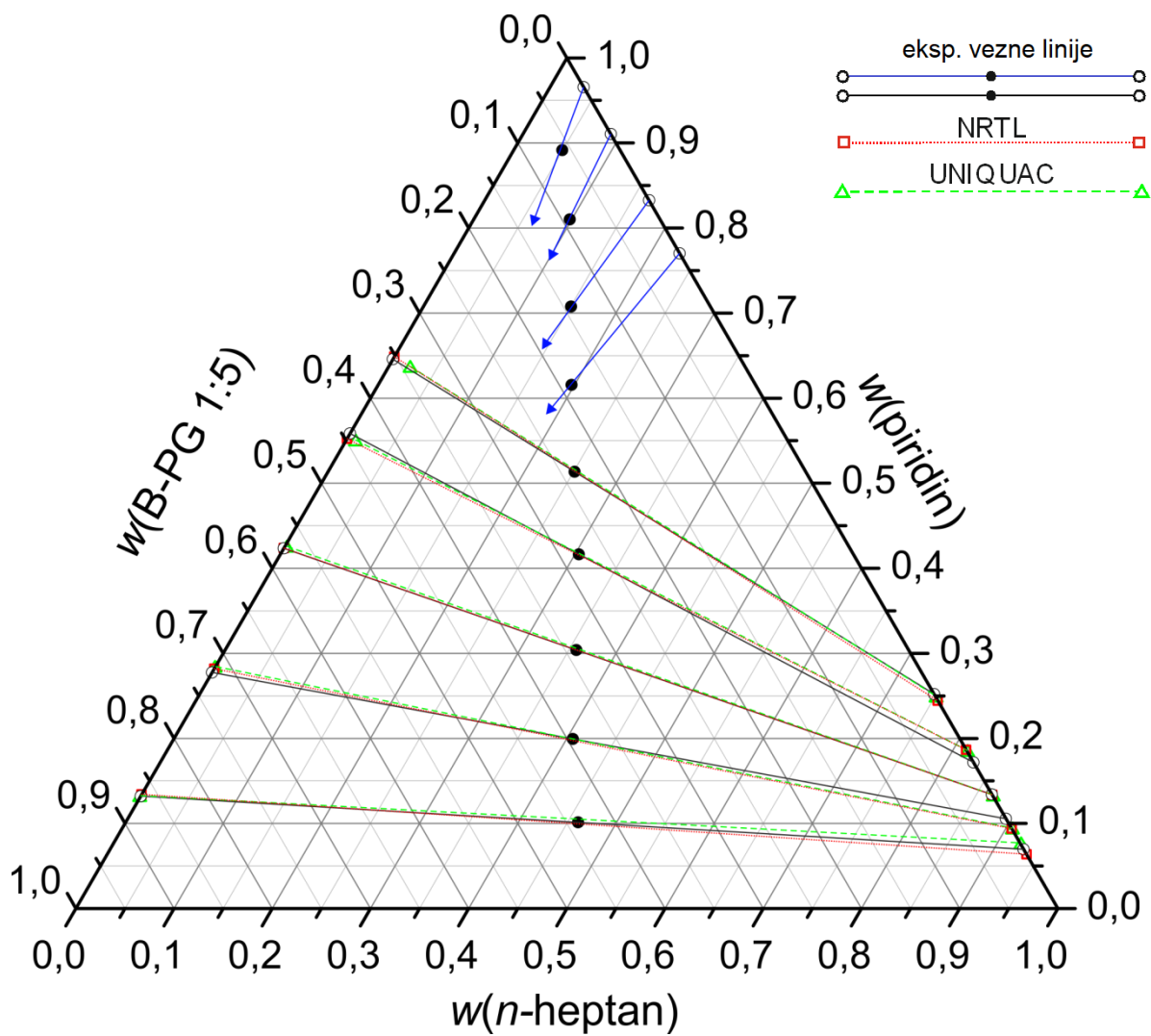
Slika 20. Vezne linije za sustav  $n$ -heptan (1) – tiofen (2) – B-PG 1:4 (3)



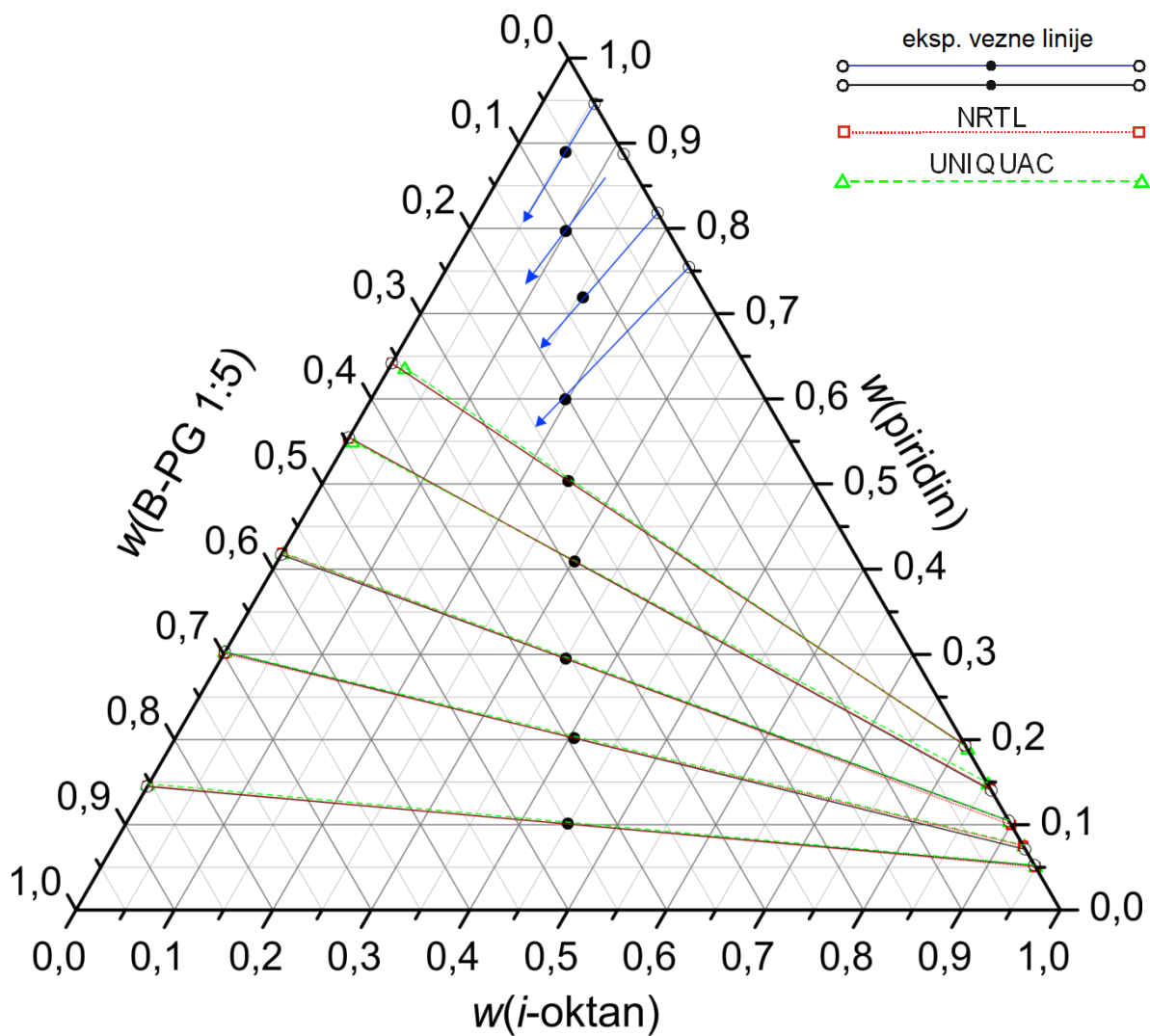
Slika 21. Vezne linije za sustav *i*-oktan (1) – tiofen (2) – B-PG 1:4 (3)



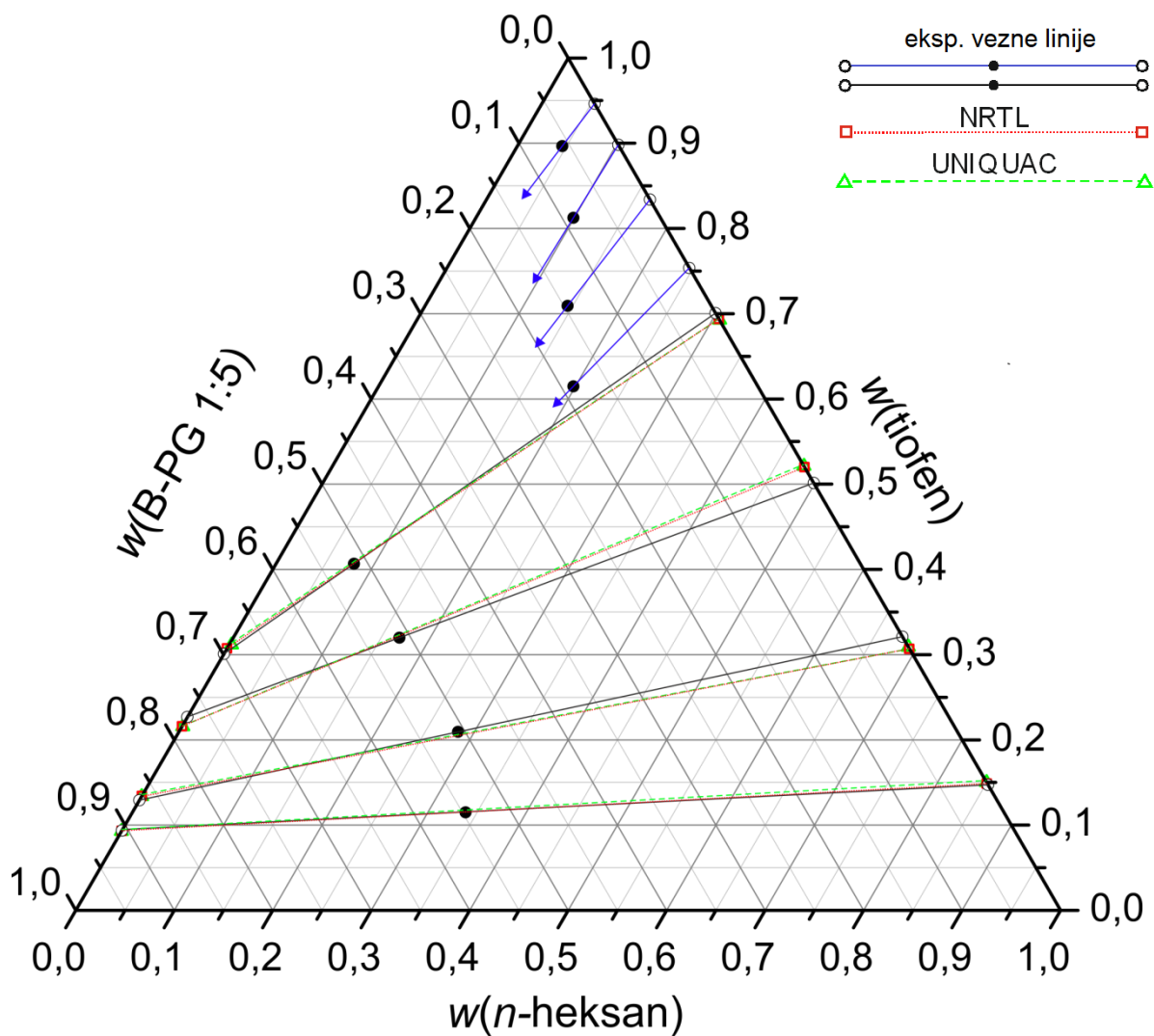
**Slika 22.** Vezne linije za sustav *n*-heksan (1) – piridin (2) – B-PG 1:5 (3)



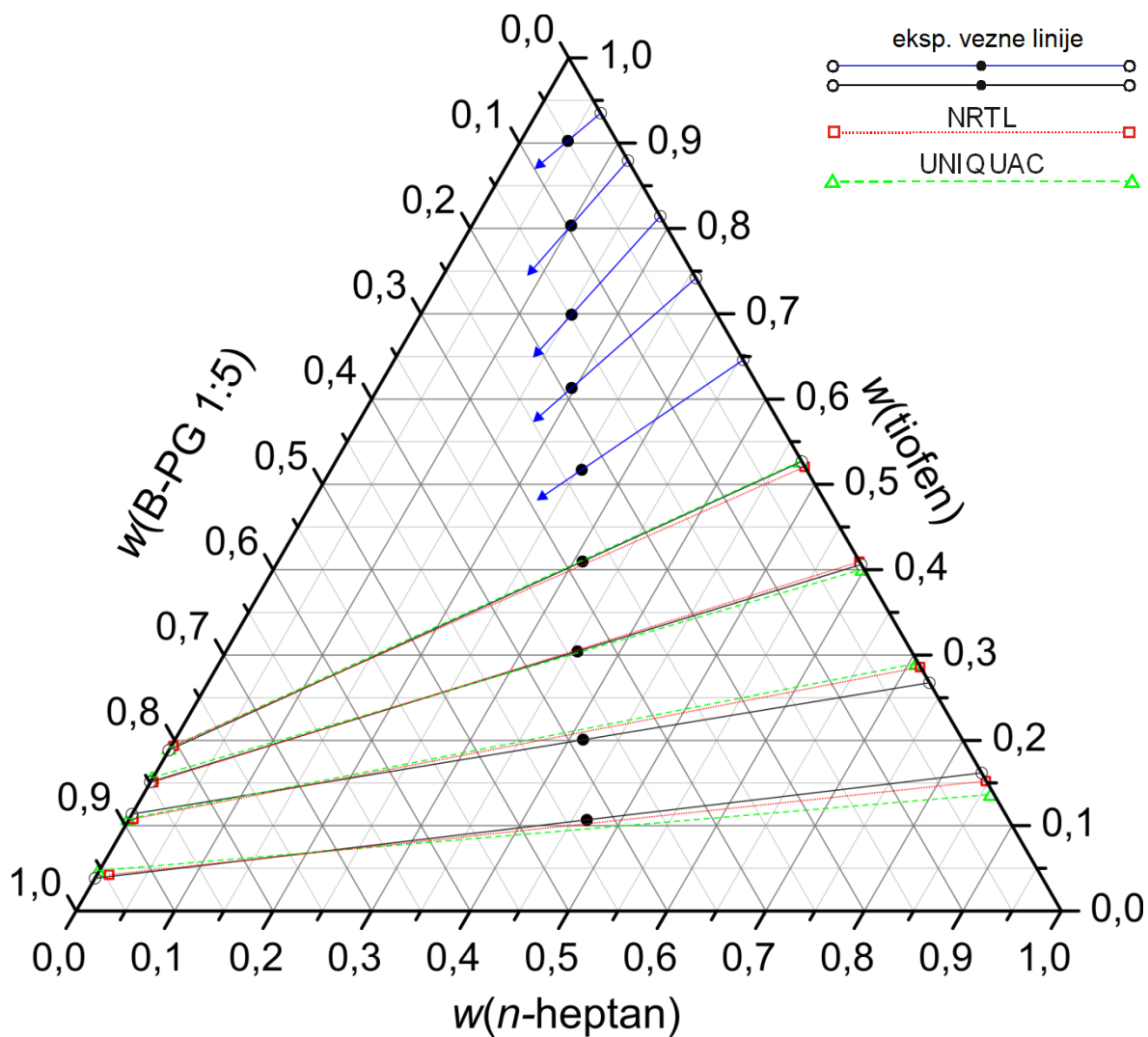
**Slika 23.** Vezne linije za sustav *n*-heptan (1) – piridin (2) – B-PG 1:5 (3)



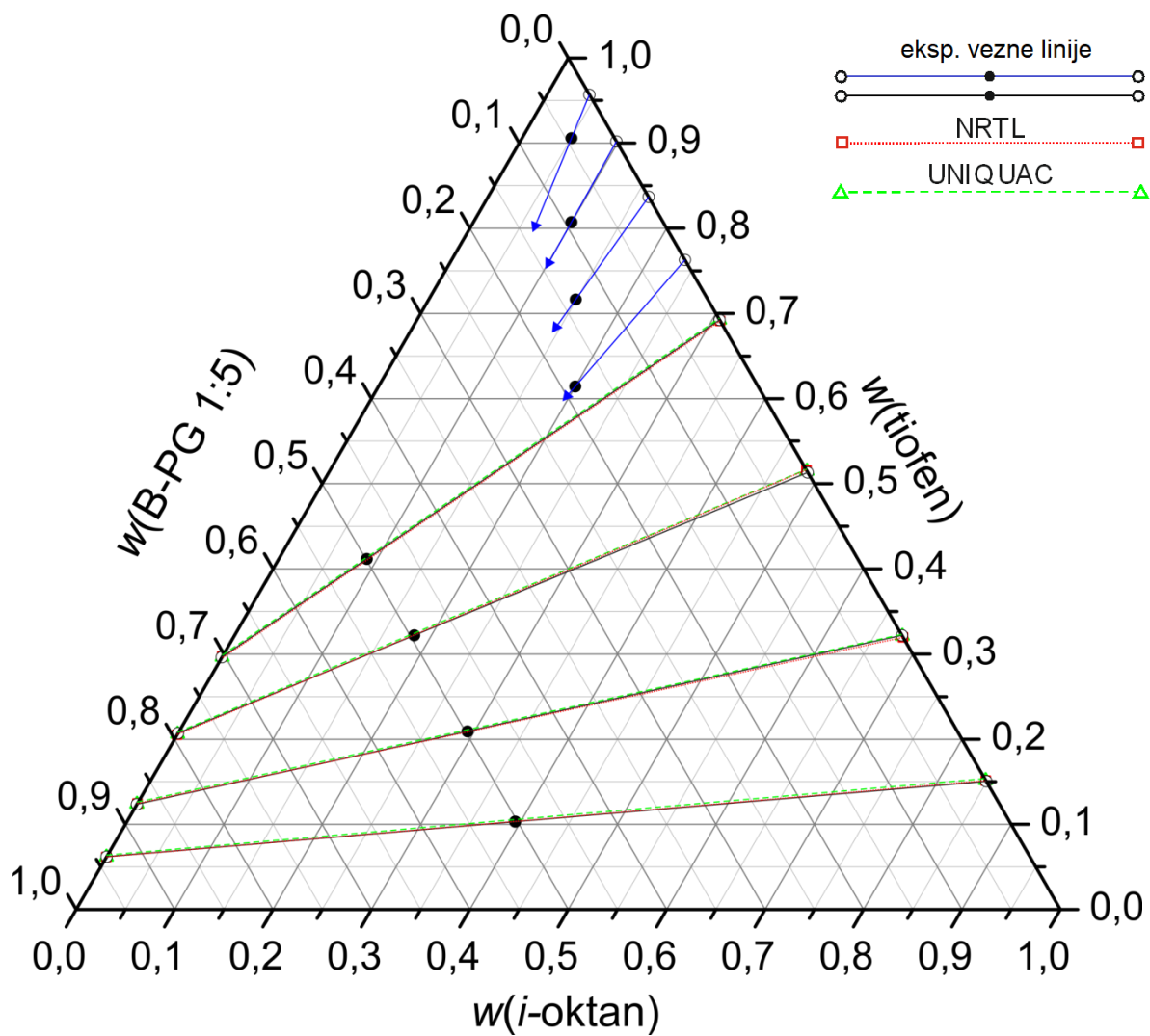
Slika 24. Vezne linije za sustav *i*-oktan (1) – piridin (2) – B-PG 1:5 (3)



Slika 25. Vezne linije za sustav  $n$ -heksan (1) – tiofen (2) – B-PG 1:5 (3)

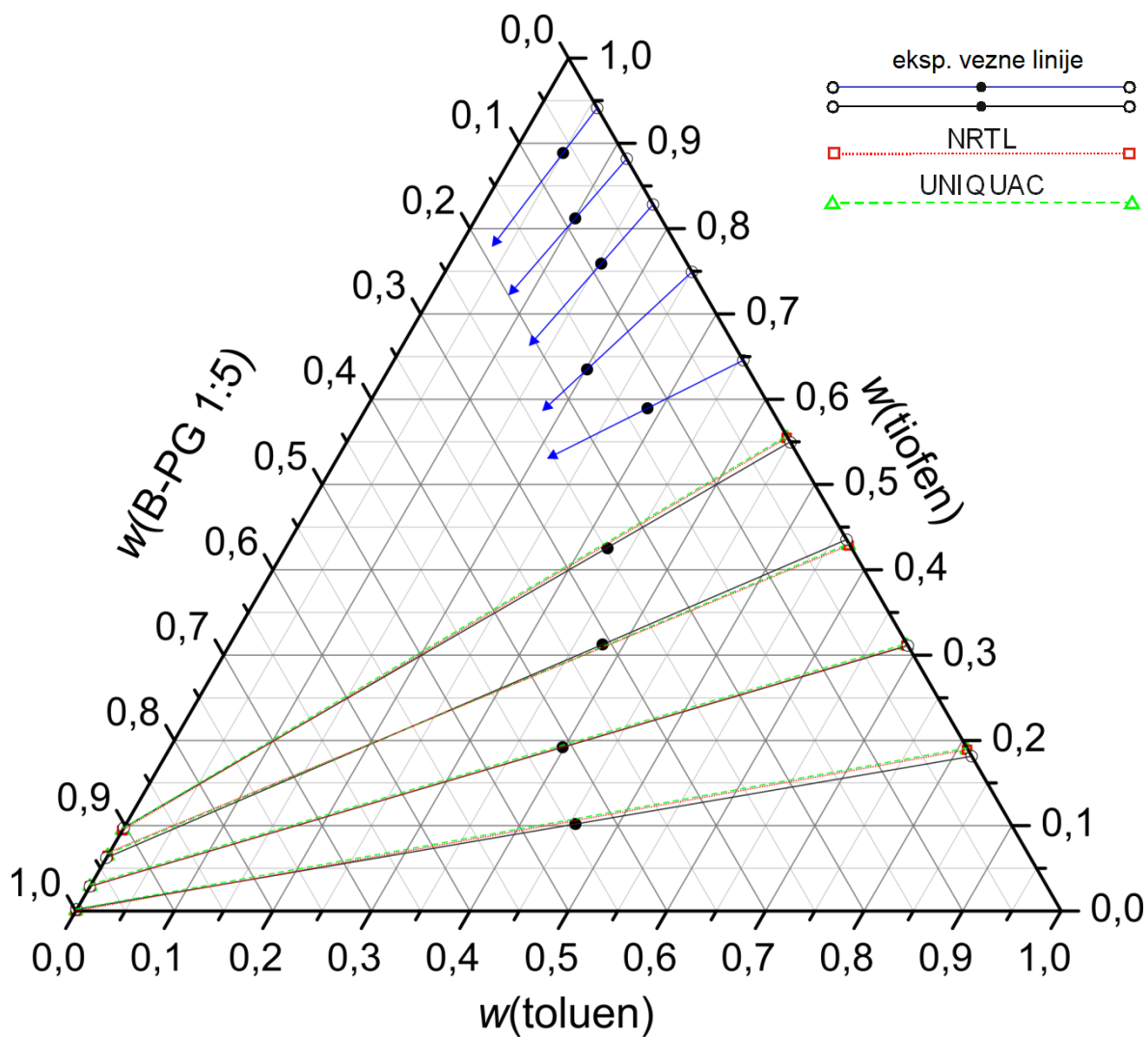


Slika 26. Vezne linije za sustav *n*-heptan (1) – tiofen (2) – B-PG 1:5 (3)



Slika 27. Vezne linije za sustav *i*-oktan (1) – tiofen (2) – B-PG 1:5 (3)





**Slika 28.** Vezne linije za sustav toluen (1) – tiofen (2) – B-PG 1:5 (3)

#### 4.5. Termodinamičko modeliranje

Za regresijski postupak određivanja interakcijskih parametara modela koeficijenta aktivnosti u ovom je radu primijenjen modificirani Sørensen-Arltov postupak. Prvi korak je traženje minimuma funkcije:

$$OF_1 = \sum_{j=1}^{n_d} \sum_{i=1}^{n_c} \left( \frac{x_i^R \gamma_i^R - x_i^E \gamma_i^E}{x_i^R \gamma_i^R + x_i^E \gamma_i^E} \right)_j^2 + Q (\tau_{12}^2 + \tau_{21}^2 + \tau_{13}^2 + \tau_{31}^2 + \tau_{23}^2 + \tau_{32}^2) \quad (33)$$

za šest interakcijskih parametara  $\tau_{ij}$  uz fiksirane vrijednosti parametara neslučajnosti  $\alpha_{ij} = 0,3$ .  $\gamma_i$  su koeficijenti aktivnosti; izrazi za  $\gamma_i$  dobiju se diferenciranjem iz odgovarajućih izraza za eksces Gibbsovu energiju.  $n_c = 3$  je broj kvazi-komponentata, a  $n_d$  je broj veznih linija. Tzv. kaznena funkcija postavlja se na vrijednost  $Q = 1 \times 10^{-6}$  za oba modela prema [Casal]<sup>16</sup> i služi za odbacivanje nerealno velikih  $\tau$ -vrijednosti koje mogu dati lokalne minimume  $OF_1$ .

Dobiveni interakcijski parametri služe kao inicijacija u drugome koraku gdje se traži minimum funkcije:

$$OF_2 = \sum_{j=1}^{n_d} \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{p=R,E} \left[ (w_i^p)_{\text{exp}} - (w_i^p)_{\text{mod}} \right]_j^2 + Q (\tau_{12}^2 + \tau_{21}^2 + \tau_{13}^2 + \tau_{31}^2 + \tau_{23}^2 + \tau_{32}^2) \quad (34)$$

s ciljem dobivanja najboljeg mogućeg slaganja ravnotežnih sastava. Vrijednost kaznene funkcije prema [Casal]<sup>16</sup> ovdje je  $Q = 1 \times 10^{-10}$  za oba modela.  $w_i$  su maseni udjeli komponenata, što je razlika u odnosu na izvorni Sørensen-Arltov postupak koji funkciju definira preko molarnih udjela.  $p = R$  i  $p = E$  označavaju rafinatnu i ekstraktnu kapljevitu fazu.

Što se tiče strukturnih parametara modela UNIQUAC, za većinu jednostavnih tvari (za ugljikovodike, piridin i tiofen u ovom radu) mogu se izračunati pomoću strukturno-grupnog pristupa iz odgovarajućih volumnih i površinskih parametara strukturnih grupa, koji su tabelirani u literaturi [T. Magnussen et al.]<sup>17</sup>. Za druge vrste čestica sugeriraju se različiti pristupi. U ovom se radu za DES-ove kao kvazi-komponente primijenio pristup prema (Domanska, 1989). Prema toj se korelaciji  $r_i$  i  $q_i$  povezuju s eksperimentalnim vrijednostima molarnog volumena komponente ili, u ovom slučaju, kvazi-komponente:

$$r_i = 0,029281 v_i \quad (35)$$

$$q_i = \frac{(z-2)r_i}{z} + \frac{2(1-l_i)}{z} \quad (36)$$

Molarni se volumen može izračunati iz izmjerene gustoće i molarne mase kvazi-komponente.  $l_i$  je tzv. *bulk factor* i ovdje se uzima da je 0.  $z$  je koordinacijski broj rešetke i uobičajeno iznosi 10, kako u izrazu za  $q_i$ , tako i u jednadžbi za  $g^{\text{ex,C}}$ . Parametri modela UNIQUAC primijenjeni u ovom radu navedeni su u tablici 8.

**Tablica 8.** Strukturni parametri modela UNIQUAC

Komponenta	$r$	$q$
<i>n</i> -heksan	4,4998	3,856
<i>n</i> -heptan	5,1742	4,3960
<i>i</i> -oktan	5,8463	5,0080
toluen	3,9228	2,968
tiofen	2,8569	2,140
piridin	2,9993	2,113
B-PG 1:4	11,6173	9,494
B-PG 1:5	13,6133	11,091

Optimalni parametri modela NRTL i UNIQUAC prikazani su u tablicama 9, odnosno 10. Tablice sadrže i prosječnu apsolutnu pogrešku predviđanja iskazanu preko masenih udjela koja se računa prema:

$$A = \sqrt{\frac{OF_2 - Q(\tau_{12}^2 + \tau_{21}^2 + \tau_{13}^2 + \tau_{31}^2 + \tau_{23}^2 + \tau_{32}^2)}{n_d \cdot n_c \cdot 2}} \quad (37)$$

Iz nešto manjih vrijednosti prosječne apsolutne pogreške predviđanja  $A$  kod parametara modela NRTL ( $\bar{A} = 0,0043$  u odnosu na 0,0051 kod UNIQUAC-a), određeno je bolje slaganje modela NRTL s eksperimentalnim veznim linijama. Modelne vezne linije prikazane su u tablicama 11 i 12, a grafički su prikazane na slikama 16 – 28. Vidljivo je dobro slaganje izračuna modela s eksperimentalnim podacima. Maksimalna pogreška za UNIQUAC iznosi  $A = 0,0101$  za sustav *n*-heptan(1) – tiofen(2) – B-PG 1:5(3) što je vidljivo na slici 26: veće odstupanje prve i druge vezne linije (zelena iscrtana linija). Kod

modela NRTL, maksimalna pogreška javlja se kod izračuna za sustav *n*-heksan(1) – tiofen(2) – B-PG 1:5(3) i iznosi  $A = 0,0082$ . Odstupanje je vidljivo na slici 25, kod druge i treće vezne linije (crvena točkasta linija).

**Tablica 9.** Optimalni parametri modela NRTL i UNIQUAC i prosječna apsolutna pogreška predviđanja za sustave s DES-om B-PG 1:4

<b>NRTL</b>							
$\alpha_{12}; \alpha_{13}; \alpha_{23} = 0.3; 0.3; 0.3$	$\tau_{12}$	$\tau_{13}$	$\tau_{21}$	$\tau_{23}$	$\tau_{31}$	$\tau_{32}$	<i>A</i>
heksan (1) – piridin (2) – B-PG 1:4 (3)	1,5952	19,7077	7,9844	21,5525	6,4896	-1,1851	0,0016
heptan (1) – piridin (2) – B-PG 1:4 (3)	2,1772	11,4895	9,7467	21,6871	18,2586	2,5599	0,0050
izooktan (1) – piridin (2) – B-PG 1:4 (3)	2,2532	12,0000	9,4107	18,4315	18,5736	2,4763	0,0021
heksan (1) – tiofen (2) – B-PG 1:4 (3)	1,5936	12,7732	13,7979	8,3304	20,5367	10,6499	0,0048
heptan (1) – tiofen (2) – B-PG 1:4 (3)	5,2635	15,0755	12,0013	13,8160	12,1866	4,2244	0,0063
izooktan (1) – tiofen (2) – B-PG 1:4 (3)	1,5487	13,4831	14,6053	7,5884	21,1505	10,3957	0,0053
<b>UNIQUAC</b>							
	$\tau_{12}$	$\tau_{13}$	$\tau_{21}$	$\tau_{23}$	$\tau_{31}$	$\tau_{32}$	<i>A</i>
heksan (1) – piridin (2) – B-PG 1:4 (3)	1,3552	0,6080	0,0245	2,7793	0,0431	0,3972	0,0021
heptan (1) – piridin (2) – B-PG 1:4 (3)	1,8391	1,5234	0,0505	0,2670	0,0597	4,2797	0,0088
izooktan (1) – piridin (2) – B-PG 1:4 (3)	1,7755	1,5587	0,0725	0,2844	0,0515	4,4658	0,0062
heksan (1) – tiofen (2) – B-PG 1:4 (3)	0,8637	0,4563	0,0765	0,1729	0,0589	0,7295	0,0022
heptan (1) – tiofen (2) – B-PG 1:4 (3)	3,9416	0,1249	0,0018	3,0683	0,0756	0,1042	0,0033
izooktan (1) – tiofen (2) – B-PG 1:4 (3)	1,1483	0,4315	0,0854	0,1168	0,1219	0,8969	0,0007

**Tablica 10.** Optimalni parametri modela NRTL i UNIQUAC i prosječna apsolutna pogreška predviđanja za sustave s DES-om B-PG 1:5

<b>NRTL</b>							
$\alpha_{12}; \alpha_{13}; \alpha_{23} = 0.3; 0.3; 0.3$	$\tau_{12}$	$\tau_{13}$	$\tau_{21}$	$\tau_{23}$	$\tau_{31}$	$\tau_{32}$	$A$
heksan (1) – piridin (2) – B-PG 1:5 (3)	2,3561	18,4758	9,6071	19,9005	5,1791	1,4430	0,0017
heptan (1) – piridin (2) – B-PG 1:5 (3)	2,1756	11,4651	9,6896	21,7230	18,2642	2,5674	0,0059
izooktan (1) – piridin (2) – B-PG 1:5 (3)	2,3042	12,0173	9,3955	18,4660	18,5811	2,4770	0,0019
heksan (1) – tiofen (2) – B-PG 1:5 (3)	10,3862	12,4890	14,1446	10,9529	9,4259	-1,3641	0,0082
heptan (1) – tiofen (2) – B-PG 1:5 (3)	1,1517	7,4370	12,0344	10,5992	2,9090	9,8906	0,0081
izooktan (1) – tiofen (2) – B-PG 1:5 (3)	0,1830	14,3038	16,2916	12,6268	10,6391	-0,7011	0,0014
toluen (1) – tiofen (2) – B-PG 1:5 (3)	0,5731	8,7294	13,2245	7,7782	21,1405	9,7197	0,0037
<b>UNIQUAC</b>							
	$\tau_{12}$	$\tau_{13}$	$\tau_{21}$	$\tau_{23}$	$\tau_{31}$	$\tau_{32}$	$A$
heksan (1) – piridin (2) – B-PG 1:5 (3)	2,1026	1,5246	0,0243	0,1822	0,0559	5,8425	0,0062
heptan (1) – piridin (2) – B-PG 1:5 (3)	0,2400	0,0444	1,3738	2,3506	0,0041	0,0038	0,0074
izooktan (1) – piridin (2) – B-PG 1:5 (3)	0,2250	0,0480	1,4369	2,5417	0,0041	0,0037	0,0046
heksan (1) – tiofen (2) – B-PG 1:5 (3)	0,0998	0,0025	2,5325	0,0021	0,0503	2,8164	0,0080
heptan (1) – tiofen (2) – B-PG 1:5 (3)	1,0880	1,3835	0,0248	0,3163	0,0063	0,7248	0,0101
izooktan (1) – tiofen (2) – B-PG 1:5 (3)	0,2473	0,0029	2,3157	0,0022	0,0268	2,6582	0,0014
toluen (1) – tiofen (2) – B-PG 1:5 (3)	0,2320	0,0033	4,7599	0,0016	0,0871	2,2170	0,0053

**Tablica 11.** Modelne vezne linije u kvazi-trokomponentnim sustavima s

DES-om B-PG 1:4

<i>n</i> -heksan (1) – piridin (2) – B-PG 1:4 (3)							
NRTL				UNIQUAC			
rafinatna faza		ekstraktna faza		rafinatna faza		ekstraktna faza	
$w_2$	$w_3$	$w_2$	$w_3$	$w_2$	$w_3$	$w_2$	$w_3$
0,0399	0,0000	0,1640	0,8359	0,0365	0,0000	0,1650	0,8350
0,0931	0,0000	0,3289	0,6710	0,0944	0,0000	0,3284	0,6716
0,1314	0,0000	0,4431	0,5568	0,1348	0,0000	0,4418	0,5582
0,1658	0,0000	0,5475	0,4524	0,1677	0,0000	0,5468	0,4532
0,1999	0,0000	0,6569	0,3430	0,1963	0,0000	0,6581	0,3419
<i>n</i> -heptan (1) – piridin (2) – B-PG 1:4 (3)							
NRTL				UNIQUAC			
rafinatna faza		ekstraktna faza		rafinatna faza		ekstraktna faza	
$w_2$	$w_3$	$w_2$	$w_3$	$w_2$	$w_3$	$w_2$	$w_3$
0,2446	0,0000	0,6698	0,3302	0,2404	0,0005	0,6715	0,3284
0,0623	0,0000	0,1400	0,8600	0,0393	0,0288	0,1487	0,8513
0,0943	0,0000	0,3118	0,6882	0,0873	0,0139	0,3165	0,6835
0,1271	0,0000	0,4354	0,5646	0,1282	0,0066	0,4365	0,5635
0,1774	0,0000	0,5621	0,4379	0,1810	0,0022	0,5613	0,4387
<i>i</i> -oktan (1) – piridin (2) – B-PG 1:4 (3)							
NRTL				UNIQUAC			
rafinatna faza		ekstraktna faza		rafinatna faza		ekstraktna faza	
$w_2$	$w_3$	$w_2$	$w_3$	$w_2$	$w_3$	$w_2$	$w_3$
0,0519	0,0000	0,1505	0,8495	0,0333	0,0229	0,1588	0,8412
0,0814	0,0000	0,3369	0,6631	0,0765	0,0092	0,3409	0,6591
0,1034	0,0000	0,4366	0,5634	0,1047	0,0047	0,4373	0,5627
0,1452	0,0000	0,5640	0,4360	0,1508	0,0014	0,5620	0,4380
0,2130	0,0000	0,6763	0,3237	0,2080	0,0003	0,6784	0,3216
<i>n</i> -heksan (1) – tiofen (2) – B-PG 1:4 (3)							
NRTL				UNIQUAC			
rafinatna faza		ekstraktna faza		rafinatna faza		ekstraktna faza	
$w_2$	$w_3$	$w_2$	$w_3$	$w_2$	$w_3$	$w_2$	$w_3$
0,2183	0,0001	0,0713	0,9287	0,2206	0,0000	0,0706	0,9294
0,3057	0,0002	0,0888	0,9112	0,2997	0,0000	0,0911	0,9089
0,4249	0,0003	0,1092	0,8908	0,4289	0,0000	0,1074	0,8926
<i>n</i> -heptan (1) – tiofen (2) – B-PG 1:4 (3)							
NRTL				UNIQUAC			
rafinatna faza		ekstraktna faza		rafinatna faza		ekstraktna faza	
$w_2$	$w_3$	$w_2$	$w_3$	$w_2$	$w_3$	$w_2$	$w_3$
0,1181	0,0000	0,0044	0,9956	0,0821	0,0000	0,0137	0,9863
0,1543	0,0000	0,0406	0,9594	0,1611	0,0000	0,0385	0,9615
0,2954	0,0000	0,1150	0,8850	0,2966	0,0000	0,1147	0,8847
0,4167	0,0000	0,1768	0,8232	0,3999	0,0005	0,1864	0,8106
<i>i</i> -oktan (1) – tiofen (2) – B-PG 1:4 (3)							
NRTL				UNIQUAC			
rafinatna faza		ekstraktna faza		rafinatna faza		ekstraktna faza	
$w_2$	$w_3$	$w_2$	$w_3$	$w_2$	$w_3$	$w_2$	$w_3$
0,1538	0,0002	0,0468	0,9532	0,1586	0,0000	0,0452	0,9548
0,3040	0,0005	0,0788	0,9212	0,2972	0,0000	0,0817	0,9183
0,4486	0,0007	0,1023	0,8977	0,4394	0,0000	0,1075	0,8925
0,5399	0,0009	0,1189	0,8811	0,5507	0,0000	0,1124	0,8876

**Tablica 12.** Modelne vezne linije u kvazi-trokomponentnim sustavima s DES-om B-PG 1:4

<i>n</i> -heksan (1) – piridin (2) – B-PG 1:5 (3)							
NRTL				UNIQUAC			
rafinatna faza		ekstraktna faza		rafinatna faza		ekstraktna faza	
w <sub>2</sub>	w <sub>3</sub>	w <sub>2</sub>	w <sub>3</sub>	w <sub>2</sub>	w <sub>3</sub>	w <sub>2</sub>	w <sub>3</sub>
0,0606	0,0000	0,1558	0,8439	0,0387	0,0227	0,1627	0,8372
0,0903	0,0000	0,3002	0,6996	0,0773	0,0107	0,3057	0,6943
0,1374	0,0000	0,4811	0,5188	0,1404	0,0026	0,4806	0,5193
0,1719	0,0000	0,5670	0,4330	0,1813	0,0010	0,5639	0,4361
0,2709	0,0000	0,6892	0,3108	0,2654	0,0001	0,6911	0,3089
<i>n</i> -heptan (1) – piridin (2) – B-PG 1:5 (3)							
NRTL				UNIQUAC			
rafinatna faza		ekstraktna faza		rafinatna faza		ekstraktna faza	
w <sub>2</sub>	w <sub>3</sub>	w <sub>2</sub>	w <sub>3</sub>	w <sub>2</sub>	w <sub>3</sub>	w <sub>2</sub>	w <sub>3</sub>
0,0637	0,0000	0,1340	0,8660	0,0750	0,0000	0,1304	0,8695
0,0939	0,0000	0,2820	0,7180	0,0923	0,0000	0,2825	0,7170
0,1335	0,0000	0,4237	0,5763	0,1313	0,0000	0,4236	0,5734
0,1866	0,0000	0,5521	0,4479	0,1835	0,0000	0,5487	0,4408
0,2443	0,0000	0,6486	0,3514	0,2475	0,0000	0,6352	0,3418
<i>i</i> -oktan (1) – piridin (2) – B-PG 1:5 (3)							
NRTL				UNIQUAC			
rafinatna faza		ekstraktna faza		rafinatna faza		ekstraktna faza	
w <sub>2</sub>	w <sub>3</sub>	w <sub>2</sub>	w <sub>3</sub>	w <sub>2</sub>	w <sub>3</sub>	w <sub>2</sub>	w <sub>3</sub>
0,0504	0,0000	0,1456	0,8544	0,0498	0,0000	0,1458	0,8541
0,0752	0,0000	0,3009	0,6991	0,0736	0,0000	0,3015	0,6982
0,0999	0,0000	0,4191	0,5809	0,1024	0,0000	0,4173	0,5810
0,1422	0,0000	0,5535	0,4465	0,1467	0,0000	0,5480	0,4447
0,1923	0,0000	0,6418	0,3581	0,1876	0,0000	0,6342	0,3487
<i>n</i> -heksan (1) – tiofen (2) – B-PG 1:5 (3)							
NRTL				UNIQUAC			
rafinatna faza		ekstraktna faza		rafinatna faza		ekstraktna faza	
w <sub>2</sub>	w <sub>3</sub>	w <sub>2</sub>	w <sub>3</sub>	w <sub>2</sub>	w <sub>3</sub>	w <sub>2</sub>	w <sub>3</sub>
0,1487	0,0006	0,0932	0,9068	0,1503	0,0000	0,0928	0,9071
0,3068	0,0002	0,1342	0,8658	0,3089	0,0000	0,1335	0,8663
0,5200	0,0001	0,2157	0,7843	0,5211	0,0000	0,2157	0,7834
0,6938	0,0001	0,3073	0,6927	0,6925	0,0000	0,3115	0,6861
<i>n</i> -heptan (1) – tiofen (2) – B-PG 1:5 (3)							
NRTL				UNIQUAC			
rafinatna faza		ekstraktna faza		rafinatna faza		ekstraktna faza	
w <sub>2</sub>	w <sub>3</sub>	w <sub>2</sub>	w <sub>3</sub>	w <sub>2</sub>	w <sub>3</sub>	w <sub>2</sub>	w <sub>3</sub>
0,1521	0,0007	0,0424	0,9451	0,1345	0,0046	0,0451	0,9549
0,2858	0,0005	0,1077	0,8880	0,2878	0,0036	0,1056	0,8944
0,4091	0,0003	0,1507	0,8463	0,3982	0,0029	0,1541	0,8459
0,5205	0,0002	0,1934	0,8043	0,5251	0,0022	0,1887	0,8113
<i>i</i> -oktan (1) – tiofen (2) – B-PG 1:5 (3)							
NRTL				UNIQUAC			
rafinatna faza		ekstraktna faza		rafinatna faza		ekstraktna faza	
w <sub>2</sub>	w <sub>3</sub>	w <sub>2</sub>	w <sub>3</sub>	w <sub>2</sub>	w <sub>3</sub>	w <sub>2</sub>	w <sub>3</sub>
0,1512	0,0000	0,0617	0,9383	0,1515	0,0000	0,0616	0,9384
0,3194	0,0000	0,1244	0,8756	0,3210	0,0000	0,1237	0,8763
0,5159	0,0000	0,2052	0,7948	0,5149	0,0000	0,2060	0,7940
0,6910	0,0000	0,2971	0,7029	0,6921	0,0000	0,2963	0,7034
toluen (1) – tiofen (2) – B-PG 1:5 (3)							
NRTL				UNIQUAC			
rafinatna faza		ekstraktna faza		rafinatna faza		ekstraktna faza	
w <sub>2</sub>	w <sub>3</sub>	w <sub>2</sub>	w <sub>3</sub>	w <sub>2</sub>	w <sub>3</sub>	w <sub>2</sub>	w <sub>3</sub>
0,1888	0,0010	0,0000	1,0000	0,1687	0,0000	0,0045	0,9955
0,3111	0,0013	0,0287	0,9713	0,3202	0,0000	0,0261	0,9738
0,4285	0,0013	0,0647	0,9353	0,4406	0,0000	0,0604	0,9394
0,5546	0,0012	0,0946	0,9054	0,5440	0,0000	0,1010	0,8984

## 5. ZAKLJUČAK

U ovom radu pripravljena su odabrana niskotemperaturna eutektična otapala na osnovi betaina i propilen-glikola u molarnim omjerima 1:4 odnosno 1:5. Pripremljenim DES-ovima određena su fizikalno-kemijska svojstva važna za primjenu u temperaturnom intervalu od 15 °C do 55 °C. Zaključeno je sljedeće:

- Indeks loma niskotemperaturnih eutektičnih otapala prati linearnu ovisnost o temperaturi i kreće se između 1,44 i 1,45.
- Vrijednosti viskoznosti DES-a kreću se između 0,04 i 0,25 Pa s.
- Vrijednosti gustoće DES-a kreću se između 1075,21 kg/m<sup>3</sup> i 1048,46 kg/m<sup>3</sup> za B-PG 1:4 i 1073,24 kg/m<sup>3</sup> i 1046,31 kg/m<sup>3</sup> za B-PG 1:5
- Vrijednosti električne provodnosti kreću se između 3,1 i 19,5 μS/cm za B-PG 1:4; te 0,3 i 1,8 μS/cm za B-PG 1:5
- pH-vrijednosti se kreću između 8,835 i 9,279 za B-PG 1:4; te između 8,461 i 9,061 za B-PG 1:5. pH-vrijednost je niža za B-PG 1:5.

Istražena je mješljivost pripremljenih DES-ova s ugljikovodicima, piridinom i tiofenom. Zaključeno je sljedeće:

- Ugljikovodici su potpuno nemješljivi s niskotemperaturnim eutektičnim otapalom,
- Piridin i tiofen otapaju se u DES-u u zamjetnim količinama, pri čemu su više vrijednosti topljivosti piridina nego tiofena. Može se stoga pretpostaviti da će oba istraživana DES-a biti pogodnija za denitrifikaciju nego desulfurizaciju.

Istražene su mogućnosti ekstrakcije sumporovih i dušikovih spojeva iz ugljikovodika pomoću niskotemperaturnih eutektičnih otapala. U tu svrhu eksperimentalno su određene fazne ravnoteže kapljevina-kapljevina u 13 kvazi-trokomponentnih sustava s alifatskim ili aromatskim ugljikovodikom kao prvom komponentom, piridinom odnosno tiofenom kao drugom komponentom te kao trećom komponentom. Na osnovi pretpostavke da se niskotemperaturna eutektična otapala mogu promatrati kao kvazi-komponente, određeni su interakcijski parametri modela NRTL i UNIQUAC za opis dobivenih eksperimentalnih ravnoteža. Rezultati su sljedeći:

- Potvrđeno je da su istraživani DES-ovi bolje ekstrakcijsko sredstvo za piridin nego tiofen.



- Dobiveno je razmjerno dobro slaganje eksperimentalnih i modelnih podataka, posebice s modelom NRTL.

Proučavanje ovakvih i sličnih sustava s niskotemperaturnim eutektičnim otapalima kao sredstvima ekstrakcije vrlo je bitno za daljnji napredak naftne industrije s ciljem poboljšanja svojstava motornog goriva, te još važnije, očuvanja okoliša zamjenom trenutno dominantnih industrijskih procesa pročišćavanja goriva ekološki prihvatljivijima.

## 6. POPIS SIMBOLA I KRATICA

$A$	prosječna apsolutna pogreška predviđanja
$a$	toplinska provodnost tvari, [W / (m K)]
$B, C, D$	parametri regresijske analize
$c$	brzina svjetlosti u vakuumu, [m / s], $c = 299\,792\,458$ m / s
$c_p$	toplinski kapacitet, [J / (kg K)]
E	ekstraktna faza
F	pojna smjesa (engl. <i>feed</i> )
G	Gibbsova energija [J]
$g^{\text{ex}}$	molarna eksces Gibbsova energija, [J / mol]
$g^{\text{ex}, C}$	kombinatorni doprinos molarnoj eksces Gibbsovoj energiji, [J / mol]
$g^{\text{ex}, R}$	rezidualni doprinos molarnoj eksces Gibbsovoj energiji, [J / mol]
H	entalpija [J]
$l_i$	pomoćna varijabla
$n, n_D$	indeks loma (D se odnosi na natrijevu D-liniju valne duljine 589,3 nm)
$n_d$	broj veznih linija
$n_k, n_c$	broj komponenata
OF	funkcija cilja
$p$	ravnotežna faza
pH	mjera kiselosti
$q_i$	površinski parametar čestice
$Q$	toplina [J]
$Q$	kaznena funkcija, $Q = 1 \times 10^{-6}$
$Q_k$	površinski parametar strukturne skupine
R	opća plinska konstanta, [J / (K mol)], $R = 8,314$
R	rafinatna faza
$R^2$	korelacijski koeficijent
$r_i$	volumni parametar čestice
$R_k$	volumni parametar strukturne skupine
S	entropija [J]

$T$	temperatura, [K]
$t$	temperatura, [°C]
$v$	brzina svjetlosti u tvari [m / s]
$w_i$	maseni udio komponente
$x_i$	molarni udio komponente
$z$	koordinacijski broj rešetke
$a_{ij}$	parametar neslučajnosti
$\dot{\gamma}$	smična brzina, [s <sup>-1</sup> ]
$\gamma_i$	koeficijent aktivnosti
$\eta$	dinamička viskoznost, [Pa s]
$\Theta_i$	površinski udio komponente
$\lambda$	temperaturna difuzivnost, [mm <sup>2</sup> / s]
$\kappa$	specifična električna provodnost, [μS / m]
$\tau_{ij}$	interakcijski energijski parametar
$\Phi_i$	volumni udio komponente
$\Psi$	molarni udio kapljevite faze

## KRATICE

B	betain
DES	niskotemperaturno eutektično otapalo
HBA	akceptor vodikove veze
HBD	donor vodikove veze
PG	propilen-glikol

## 7. LITERATURA

- [1] M. Doble, A. K. Kruthiventi, K. Rollins, Green Chemistry and Engineering, prvo izdanje, Academic Press, Cambridge, 2007, str. 1-23.
- [2] M. Rogošić, K. Zagajski Kučan, Modeling of liquid-liquid equilibria in quasi-seven-component systems with deep eutectic solvents as extraction media, Kem. Ind., DOI: <https://doi.org/10.15255/KUI.2018.004>.
- [3] A. Bharti, D. Kundu, D. Rabari, T. Banerjee, Phase Equilibria in Ionic Liquid Facilitated Liquid-Liquid Extractions, CRC Press, Boca Raton, Florida, SAD, 2017, str. 15-18.
- [4] Z. S. Gano, F. S. Mjalli, T. Al-Wahaibi, Y. Al-Wahaibi, I. M. AlNashef, Extractive desulfurization of liquid fuel with FeCl<sub>3</sub>-based deep eutectic solvents: Experimental design and optimization by central-composite design, Chem. Eng. Process. 93 (2015) 10-20.
- [5] C. Li, D. Li, S. Zou, Z. Li, J. Yin, A. Wang, Y. Cui, Z. Yao, Q. Zhao, Extraction desulfurization process of fuels with ammonium based deep eutectic solvents, Green Chem., 15 (2013) 2793-2799.
- [6] M. C. Ali, Q. Yang, A. A. Fine, W. Jin, Z. Zhang, H. Xing, Q. Ren, Efficient removal of both basic and non-basic nitrogen compounds from fuels by deep eutectic solvents, Green Chem. 18 (2016) 157-164.
- [7] A. P. Abbott, P. M. Cullis, M. J. Gibson, R. C. Harris, E. Raven, Extraction of glycerol from biodiesel into a eutectic based ionic liquid, Green Chem. 9 (2007) 868-872.
- [8] M. Hayyan, F. S. Mjalli, M. A. Hashim, I. M. AlNashef, A novel technique for separating glycerine from palm oil-based biodiesel using ionic liquids, Fuel Process. Technol. 91 (2010) 116-120.
- [9] K. Pang, Y. C. Hou, W. Z. Wu, W. J. Guo, W. Peng, K. N. Marsh, Efficient separation of phenols from oils *via* forming deep eutectic solvents, Green Chem. 14 (2012) 2398-2401.

- [10] E. L. Smith, A. P. Abbott, K. S. Ryder, Deep eutectic solvents (DESs) and their applications, *Chem. Rev.* 114 (2014) 11060-11082.
- [11] Y. Dai, J. van Spronsen, G.-J. Witkamp, R. Verpoorte, Y. H. Choi, Natural deep eutectic solvents as new potential media for green technology, *Anal. Chem.* 85 (2013) 6272–6278 .
- [12] Ivan Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija I. dio*, Školska knjiga, Zagreb, 1995, str. 387-409.
- [13] Marko Rogošić, *Kemijsko-inženjerska termodinamika – nastavni tekstovi*, FKIT, Zagreb, 2013, str. 331-342.
- [14] URL:  
[http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty\\_EN\\_CB8485612.htm](http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB8485612.htm)  
(pristup 15.06.2018.)
- [15] URL:  
[https://refractiveindex.info/?shelf=organic&book=propylene\\_glycol](https://refractiveindex.info/?shelf=organic&book=propylene_glycol)  
(pristup 15.06.2018.)
- [16] M. F. Casal, *Desulfurization of Fuel Oils by Solvent Extraction with Ionic Liquids*, disertacija, University of Santiago de Compostela, Španjolska, 2010, str. 57-134.
- [17] 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.
- [18] M. Rogošić, A. Sander, V. Kojić, J. Parlov Vuković, Liquid-liquid equilibrium for the systems hydrocarbon-thiophene or pyridine-1-hexyl-3,5-dimethylpyridinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, *Sep. Sci. Technol.* 52 (2017) 2557-2572.
- [19] M. Fabulić Ruszkowski, S. Telen, Š. Podolski, I. Beer Romac, Utjecaj FCC sirovina na svojstva kreking benzina, *Kem. Ind.* 52 (2003) 501-506.

- [20] M. K. AlOmar, M. Hayyan, M. A. Alsaadi, S. M. Akib, A. Hayyan, M. Ali Hashim, Glycerol-based deep eutectic solvents: Physical properties, *J. Mol. Liq.* 215 (2016) 98-103.
- [21] U. Domańska, M. Laskowska, Measurements of activity coefficients at infinite dilution of aliphatic and aromatic hydrocarbons, alcohols, thiophene, tetrahydrofuran, MTBE, and water in ionic liquid [BMIM][SCN] using GLC, *J. Chem. Thermodyn.* 41 (2009) 645-650.
- [22] T. Banerjee, A. Ramalingam, *Desulphurization and Denitrification of Diesel Oil Using Ionic Liquids*, Elsevier, Amsterdam, 2015, str. 213-263.
- [23] B. Jibril, F. Mjalli, J. Naser, Z. Gano, New tetrapropylammonium bromide-based deep eutectic solvents: Synthesis and characterizations, *J. Mol. Liq.* 199 (2014) 462-469.

## 8. ŽIVOTOPIS

*Andela Krišto [REDACTED] Pohađala je osnovnu školu Josipa Antuna Čolnića u Đakovu, VII. Gimnaziju u Zagrebu, te je 2012. godine upisala Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu.*

*U srpnju 2016. godine završila je preddiplomski studij kemijskog inženjerstva.*

*Trenutno završava 2. godinu diplomskog studija kemijsko-procesnog inženjerstva.*