

Univerzitet u Beogradu
Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

Nikola D. Grozdanić

**Eksperimentalno određivanje i modelovanje
ravnoteže tečnost - tečnost višekomponentnih
sistema zelenih rastvarača**

Doktorska disertacija



Beograd, 2015

Članovi komisije:

Dr Slobodan Šerbanović

red. prof. Tehnološko-metalurškog fakulteta u penziji

Dr Mirjana Kijevčanin

red. prof. Tehnološko-metalurškog fakulteta

Dr Ivona Radović

van. prof. Tehnološko-metalurškog fakulteta, Beograd

Dr Mirko Stijepović

viši naučni saradnik Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju

Eksperimentalno određivanje i modelovanje ravnoteže tečnost - tečnost višekomponentnih sistema zelenih rastvarača

Apstrakt

U ovom radu eksperimentalno su određene rastvorljivosti binarnih i pseudo-binarnih smeša, odnosno termodinamičke ravnoteže tečno-tečno, kao i uticaj dodavanja različitih ko-rastvarača na pomeranje fazne ravnoteže, na atmosferskom pritisku i u temperaturnom intervalu od 293.15 K do 393.15 K. Svi dobijeni rezultati prikazani su grafički, formiranjem faznih dijagrama temperatura-sastav. Pored toga, za obradu eksperimentalnih podataka, razvijen je program na bazi NRTL, UNIFAC i UNIQUAC modela, sa više temperaturno nezavisnih i zavisnih formi. Program je testiran na velikom broju literaturnih podataka, a zatim i na eksperimentalnim podacima za dva binarna sistema. Za termodinamičku analizu u ovoj doktorskoj disertaciji odabrani su sistemi koji sadrže industrijski važne komponente: nikotin, anilin i N,N-dimetilanilin, kao i ekološki značajne komponente i njihove vodene rastvore kao što su poli (etilen glikoli), jonske tečnosti, glicerol, etil-laktat i različite neorganske soli.

Kod grupe pseudo-binarnih sistema koje sadrže nikotin u kombinaciji sa etil-laktatom ili poli (etilen glikolom) utvrđeno je da dodatak EKOENG-a povećava oblast nerastvorljivosti, tj. da jonska tečnost pokazuje veoma dobre efekte kao anti-rastvarač. Kod grupe sistema koje sadrže nikotin u kombinaciji sa vodenim rastvorima soli utvrđeno je da dodatak tih soli ima veliki uticaj na termodinamičku ravnotežu tečno-tečno što se vidi povećanjem oblasti nerastvorljivosti u odnosu na binarnu smešu nikotin + voda. Sve soli pokazale su određene "salting-out" efekte, a jedino jonska tečnost, EKOENG, pri malim udelima "salting-in", a sa povećanjem udela i "salting-out" efekte. Kod poslednje grupe sistema koje sadrže anilin i N,N-dimetilanilin utvrđeno je da je N,N-dimetilanilin manje rastvoran u vodi u odnosu na anilin, zbog hidrofobne dimetilamino grupe vezane za fenil grupu. Dodatak poli (etilen glikola) kao ko-rastvarača dovodi povećanja rastvorljivosti i anilina i N,N-dimetilanilina.

Rezultati koji su dobijeni primenom NRTL modela na velikom broju literaturnih podataka, kao i na dva binarna sistema eksperimentalno određena u ovom radu, ukazuju na mogućnost veoma uspešne primene ovog modela sa svim svojim temperaturno zavisnim i nezavisnim formama.

Ključne reči: ravnoteža tečnost tečnost, NRTL, zeleni rastvarači, modelovanje

UDK: 621.039.327

Experimental determination and modeling liquid-liquid equilibria of multicomponent systems of green solvents

Abstract

In this dissertation, experimentally are determined solubilities for binary and pseudo-binary systems, as for thermodynamic liquid-liquid equilibria, and effects of adding different co-solvents on phase equilibria shifting, at atmospheric pressure and temperatures from 293.15 K to 393.15 K. All obtained results are represented graphically, on temperature-mole fraction phase diagrams. For experimental data modelling, program based on NRTL, UNIFAC and UNIQUAC models is developed, with several temperature dependant and independant forms. Program is tested on large number of literature data, and also applied on experimental data for two binary systems. Systems containing industry important components: nicotine, N,N-dimethylaniline, and ecologically important components and their water solutions as poly (ethylene glycol), ionic liquids, glycerol, etil-lactate and different inorganic salts are choosen for thermodynamic analysis.

It is determined that adding ionic liquid ECOENG in group of pseudo-binary systems containing nicotine in combination with etil-lactate or poly (ethylene glycol), lead to increasing insolubility regions, i.e. ionic liquid shows very good anti-solvent properties. Addition of salts in nicotine + water systems have large impact on thermodynamic liquid-liquid equilibrium, as can be seen in increased insolubility regions comparing to binary system nicotine + water. All salts showed salting-out effects, and only ionic liquid ECOENG showed salting-in effect first, and then with mole fraction increasing, salting-out effects. In last group of systems containing N,N-dimethylaniline it was determined that N,N-dimethylaniline is less soluble in water then aniline, because of hydrophobic dimetilamino group attached to phenil group. Addition of poly (ethylene glycol) as co-solvent lead to incresed solubility both aniline and N,N-dimethylaniline.

Obtained results with NRTL model application on large number of literature data, and also on two binary systems experimentally determined in this dissertation, shows possibility of successful using this model with all temperature dependant and independant forms.

Keywords: liquid-liquid equilibrium, NRTL, green solvents, modeling

UDC: 621.039.327

Sadržaj

1. Uvod	1
2. Termodinamička ravnoteža tečno-tečno	5
3. Eksperimentalni deo	12
3.1 Izbor sistema za analizu	12
3.2 Pregled metoda za određivanje termodinamičke ravnoteže tečno-tečno	23
3.3 Osnovni principi i način rada aparature za merenje termodinamičke ravnoteže tečno-tečno	24
3.4 Postupak pravljenja smeša	28
3.5 Korišćene hemikalije	28
4. Rezultati eksperimentalnih merenja ravnoteže tečno-tečno	30
4.1 Rezultati merenja tačkaka zamućenja smeša	31
4.2 Ispitivanje “salting-out” efekta dodatkom ko-rastvarača	44
5. Modelovanje	55
5.1 Korelisanje	55
5.1.1 Izračunavanje parametara modela i udela komponenti smeše korišćenjem NRTL modela	57
5.1.2 Izračunavanje parametara modela i udela komponenti smeše korišćenjem UNIQUAC modela	61
5.2 Predviđanje	64
5.1.2 Izračunavanje parametara modela i udela komponenti smeše korišćenjem UNIQUAC modela	65
5.3 Izračunavanje vrednosti molskih udela	68
5.4 Algoritam za korelisanje i predskazivanje eksperimentalnih podataka ravnoteže tečno-tečno	71

5.5 Testiranje NRTL programa na literarnim podacima	78
5.6 Obrada eksperimentalnih podataka pomoću NRTL modela	88
6. Zaključci	90
7. Literatura	93
Prilog sa tabelama	97

1. Uvod

Dobro poznavanje fazne ravnoteže, odnosno određivanje ravnotežnih podataka, veoma je značajno za kvantitativno razmatranje ekstrakcionih procesa. Pre svega, neophodne količine rastvarača određuju se uz pomoć ovih podataka. Takođe, pogonske sile koje određuju stepen prenosa mase određene su termodinamičkim zakonima i mogu se analizirati na osnovu ravnotežnih podataka. Pošto je formiranje dve stabilne tečne faze u međusobnom kontaktu suštinski uslov ravnoteže, u bar jednoj fazi rastvorene komponente ponašaju se u termodinamičkom smislu na jako neidealno načino. U stvari, rastvarač koji ima visoku selektivnost za jednu komponentu, mora biti medijum u kom druge komponente imaju velike vrednosti koeficijenta aktivnosti kao odraz neidealnog ponašanja.

Proces separacije kod koga se dve nemešljive ili delimično mešljive tečnosti, od kojih jedna predstavlja rastvarač, a druga napojnu smešu, dovode u kontakt radi prenosa jedne ili više komponentata iz jedne u drugu fazu, naziva se ekstrakcija tečno-tečno, ili separacija rastvaračem. Procesi koji se odigravaju tokom ove ekstrakcije uglavnom su fizičke prirode, jer ne dolazi do hemijskih reakcija. Sa druge strane, termodinamička ravnoteža koja se postiže prilikom ovog procesa, zavisi od hemijskih i fizičkih karakteristika kako rastvorene komponente, tako i rastvarača.

Ekstrakcija tečno-tečno je indirektna separaciona tehnika, jer se dve komponente ne razdvajaju direktno. Za razliku od direktnih separacionih tehnika, npr. destilacije, gde se koristi toplota za formiranje parne faze, kod tečne ekstrakcije uvodi se nemešljiva tečnost radi formiranja druge faze. Ponekad je poželjno da se dodaju dve tečne komponente, međusobno nerastvorljive, radi sprečavanja prenosa i raspodele komponenti rastvora između dve faze. Takođe, u nekim slučajevima, dodatak soli u vodenu fazu poboljšava aktivnost komponente i pospešuje njen prenos u fazu u kojoj je so nerastvorna.

Proces separacije može se obavljati pomoću ekstrakcije tečno-tečno, ako je mešljivost jedne komponente prema drugoj različita u obe tečne faze. Najjednostavnija separacija ekstrakcijom odvija se kada se rastvarač koji je nemešljiv sa jednom komponentom koristi za uklanjanje druge iz binarne smeše. Primer takve ekstrakcije predstavlja uklanjanje nečistoća iz otpadnih voda. Takvo razdvajanje slično je stripovanju ili adsorpcionom koraku kod destilacije, gde se masa prenosi iz jedne u drugu fazu.

Kod složenijih procesa ekstrakcije, binarna smeša može se kompletno razdvojiti korišćenjem primarne tečnosti za izdvajanje jedne od komponentata iz smeše i sekundarne tečnosti za ispiranje ekstrakta iz druge tečne faze. Postupak je sličan šemi fracione destilacije, kod koje je jedna faza bogata jednom komponentom, a druga faza bogata drugom komponentom. Najčešći razlog korišćenja ekstrakcije tečno-tečno predstavlja izbegavanje teške separacije korišćenjem nekoliko relativno lakih separacija. Na primer, razdvajanje dve komponente sličnih temperatura ključanja, veoma je teško obaviti običnom destilacijom, a veoma lako ekstrakcijom tečno-tečno, regenerisanjem rastvarača i prečišćavanjem rafinata. Regenerisanje rastvarača i prečišćavanje rafinata postali su sastavni delovi procesa ekstrakcije.

Regenerisanje rastvarača destilacijom je često korišćena metoda u procesima ekstrakcije. Tipičan primer predstavlja ekstrakcija sirćetne kiseline iz vode korišćenjem rastvarača sa niskom temperaturom ključanja. U tom slučaju, rastvorena supstanca (sirćetna kiselina) prelazi iz vode u rastvarač, a rastvarač se regeneriše destilacijom. Regenerisanje rastvarača destilacijom može se postići i korišćenjem rastvarača visokih temperatura ključanja.

Prečišćavanje rafinata stripovanjem je postupak koji se koristi kod mnogih ekstrakcionih procesa. Rafinat (voda) se prečišćava parnim stripovanjem rastvarača iz vode. Relativna isparljivost postignuta je malom rastvorljivošću rastvarača u rafinatu.

Proces ekstrakcije prečišćavanja uranijuma predstavlja primer kod kog se rastvarač regeneriše sekundarnom ekstrakcijom. To je tipičan proces kod kog su rastvorene supstance neisparljive, npr. metali, ili temperaturno osetljive komponente kao što su antibiotici.

Pomenuti primeri pokazuju da na ekonomičnost procesa ekstrakcije najviše utiču:

- izabrani solvent i
- metode koje se koriste za regenerisanje rastvarača i prečišćavanje rafinata.

Prema tome, pravilan izbor i projektovanje specifičnog ekstrakcionog uređaja predstavlja dobru perspektivu za ekonomski isplativu ekstrakciju tečno-tečno.

Pre izbora rastvarača za razdvajanje komponenti u procesima ekstrakcije neophodno je dobro poznavanje termodinamičke ravnoteže tečno-tečno velikog broja komponenti na različitim temperaturama. U industriji se veoma često koristi proces ekstrakcije sa velikim brojem različitih supstanci. Stoga postoji permanentna potreba za proučavanjem ravnoteže koja nastaje prilikom mešanja dve nemešljive ili delimično mešljive tečnosti, što je veoma bitno za planiranje procesa ekstrakcije tečno-tečno. Poslednjih godina intenzivirana su eksperimentalna merenja u okviru ravnoteže tečnost-tečnost, odnosno tačkaka zamućenja i ravnotežnih sastava u fazama. Takođe su testirani i ravnotežni modeli za korelisanje eksperimentalnih podataka, kao što su NRTL, UNIQUAC, UNIFAC ili Wilson.

Iz navedenih razloga predmet ove doktorske disertacije biće proučavanje termodinamičke ravnoteže tečnost-tečnost. U okviru ove teze biće urađeno sledeće:

- opis aparature,
- opis uputstva za rad,
- izbor sistema,
- rezultati merenja i
- obrada eksperimentalnih podataka.

Eksperimentalna merenja (tačka zamućenja – “cloud point”) biće izvršena na različitim temperaturama i na atmosferskom pritisku. Ravnotežni sastavi u fazama biće određeni numerički. U tom cilju, kao i u cilju korelisanja eksperimentalnih podataka, biće razvijeni algoritmi i na osnovu njih napisani odgovarajući programi.

2. Termodinamička ravnoteža tečno-tečno

Prilikom mešanja dve tečnosti ne dolazi uvek do formiranja jedne, homogene, faze. U velikom broju slučajeva formiraju se dve tečne faze, gde je jedna faza bogatija jednom komponentom, a druga faza drugom. Iz toga proizilazi da su mnoge tečnosti samo delimično mešljive. U ovom poglavlju biće opisana termodinamička ravnoteža nemešljivih i delimično mešljivih tečnih sistema, kao i relacije sa dopunskom Gibsovom energijom i međusobnom rastvorljivošću.

Kod najprostijeg slučaja ekstrakcije tečno-tečno, komponenta za ekstrakciju rastvorena je u napojnoj smeši. Nakon toga uvodi se rastvarač za tu komponentu koji je, međutim, nerastvoran (ili slabo rastvoran) u ostatku napojne smeše. To dovodi do formiranja dve faze, sa ekstrakcionom komponentom raspodeljenom između njih. Nakon određenog vremena, dve faze postižu ravnotežu, koja se još naziva i teoretsko ili idealno stanje. Tečna faza (rastvarač) bogata ekstrakcionom komponentom naziva se ekstrakt, a tečna faza osiromašena istom naziva se rafinat. Efikasnost razdvajanja komponenata ekstrakcijom tečno-tečno zavisi od raspodele komponenata između pomenute dve faze. Ta raspodela se opisuje koeficijentom raspodele K koji predstavlja odnos koncentracija rastvorene komponente "a" u obe tečne faze, nakon uspostavljanja ravnoteže.

$$K = \frac{x_a^I}{x_a^{II}} \quad (2.1)$$

gde x_a^I predstavlja maseni udeo rastvorene supstance a u ekstraktu, a x_a^{II} predstavlja maseni udeo rastvorene supstance a u rafinatu.

Vrednost koeficijenta raspodele K jedan je od glavnih parametara koji se koriste za određivanje minimalnog odnosa ekstrakcionog rastvarača i napojne smeše u procesu ekstrakcije. Na primer, za vrednost koeficijenta raspodele $K=4$, ekstraktoru bi bilo potrebno 1 kg rastvarača za uklanjanje rastvorene supstance iz 4 kg napojne smeše.

Selektivnost, ili relativna separacija (α), može se predstaviti odnosom koeficijenata raspodele za dve komponente

$$\alpha\left(\frac{a}{b}\right) = \frac{K_a}{K_b} = \frac{x_a^I / x_a^{II}}{x_b^I / x_b^{II}} \quad (2.2)$$

Dakle, da bi razdvajanje dve komponente ekstrakcijom tečno-tečno bilo moguće, međusobni odnos dve komponente mora se razlikovati u obe faze. Iz tog razloga, pravilan izbor ekstrakcionog rastvarača ima veći uticaj na ekonomičnost procesa nego bilo koja druga odluka pri projektovanju procesa.

Mnogi parovi hemijskih komponenti, pri mešanju u određenom odnosu, ne zadovoljavaju kriterijum stabilnosti i takvi sistemi se pri tim udelima razdvajaju na dve tečne faze različitih sastava. Ako su faze u termodinamičkoj ravnoteži, prisutan fenomen predstavlja ravnotežu tečnost-tečnost (LLE), koja je važna za veliki broj industrijskih procesa.

Kriterijum stabilnosti za ravnotežu tečno-tečno (LLE) isti je kao i za ravnotežu gas-tečnost (VLE), naime uniformnost temperature T , pritiska P i fugaciteta \bar{f}_i , za svaku komponentu, u obe faze. Kod dvofaznog sistema od n komponenata, pri konstantnoj

temperaturi T i pritisku P , tečne faze se označavaju sa I i II u superskriptu, a kriterijum ravnoteže dat je sledećom jednačinom

$$\hat{f}_i^I = \hat{f}_i^{II} \quad (i=1,2,3,\dots,n) \quad (2.3)$$

Uvođenjem koeficijenata aktivnosti za svaku komponentu, γ_i , kriterijum ravnoteže postaje

$$x_i^I \gamma_i^I f_i^I = x_i^{II} \gamma_i^{II} f_i^{II} \quad (i=1,2,3,\dots,n) \quad (2.4)$$

gde je fugacitet komponente u standardnom stanju dat jednačinom

$$f_i = P_i^{sat} \varphi_i^{sat} \exp \left[V_i^L \left(\frac{P - P^{sat}}{RT} \right) \right] \quad (2.5)$$

pri čemu je: P_i^{sat} – napon pare čiste tečnosti i na temperaturi T , φ_i^{sat} - koeficijent fugaciteta čiste zasićene pare i na T i P_i^{sat} , V_i^L – molarna zapremina čiste tečnosti i na temperaturi T .

Ukoliko svaka čista komponenta postoji u tečnom obliku na datoj temperaturi T sistema, $f_i^I = f_i^{II} = f_i$, onda se ravnoteža svodi na

$$x_i^I \gamma_i^I = x_i^{II} \gamma_i^{II} \quad (i=1,2,3,\dots,n) \quad (2.6)$$

Koeficijenti aktivnosti γ_i^I i γ_i^{II} , funkcijski su identični - izvode se iz funkcije G^E/RT – a karakteristišu ih samo različiti molnski udeli na koje se odnose

$$G^E = RT \sum_{i=1}^n x_i \ln \gamma_i \quad (2.7)$$

gde je G^E dopunska Gibsova energija.

Za termodinamički sistem tečno-tečno koji sadrži n komponenata važi:

$$\gamma_i^I = \gamma_i(x_1^I, x_2^I, \dots, x_{N-1}^I, T, P) \quad (2.8)$$

$$\gamma_i^{II} = \gamma_i(x_1^{II}, x_2^{II}, \dots, x_{N-1}^{II}, T, P) \quad (2.9)$$

Generalno, za opisivanje termodinamičke ravnoteže tečno-tečno, može biti uzet u obzir bilo koji broj komponenata, dok pritisak predstavlja promenljivu koja znatno utiče na tu ravnotežu. Najjednostavniji slučaj, ali i veoma bitan, je binarni sistem tečno-tečno pri konstantnom pritisku ili pri smanjenim temperaturama, dovoljno niskim da se efekat pritiska na koeficijente aktivnosti može zanemariti. Sa jednim nezavisnim molskim udelom po fazi jednačina (2.6) postaje

$$x_1^I \gamma_1^I = x_1^{II} \gamma_1^{II} \quad (2.9)$$

ili

$$(1 - x_1^I) \gamma_2^I = (1 - x_1^{II}) \gamma_2^{II} \quad (2.10)$$

gde su koeficijenti aktivnosti γ_i^I i γ_i^{II} definisani na sledeći način

$$\gamma_i^I = \gamma_i(x_1^I, T) \quad (2.11)$$

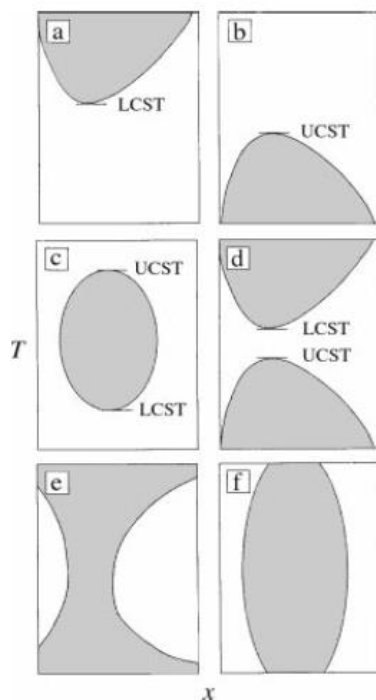
$$\gamma_i^{II} = \gamma_i(x_1^{II}, T) \quad (2.12)$$

Sa dve jednačine i tri promenljive (x_1^I, x_1^{II}, T), fiksiranjem jedne promenljive omogućava se rešavanje jednačina (2.10) i (2.11) za druge dve. S obzirom na to da je $\ln \gamma_i$, umesto γ_i , prirodni termodinamička funkcija, primena (2.10) i (2.11) sledi iz preuređenja

$$\ln \frac{\gamma_1^I}{\gamma_1^{II}} = \ln \frac{x_1^{II}}{x_1^I} \quad (2.14)$$

$$\ln \frac{\gamma_2^I}{\gamma_2^{II}} = \ln \frac{1-x_1^{II}}{1-x_1^I} \quad (2.15)$$

Pri uslovima konstantnog pritiska, ili kada se uticaji pritiska mogu zanemariti, ravnoteža tečnost-tečnost prikazuje se na faznim dijagramima. Ovi dijagrami prikazuju oblasti homogene smeše (jedna tečna faza) i oblasti dvofaznih sistema (heterogena smeša sa dve formirane faze). Za binarne sisteme ovi dijagrami su dati u koordinatama temperatura T - molski udeo x_1 i njihove osnovne forme su date na slici 2.1.



Slika 2.1 Osnovni tipovi faznih dijagrama temperatura-sastav za binarne sisteme na konstantnom pritisku

Slika 2.1 prikazuje -pet tipova dijagrama rastvorljivosti, datih preko binodalnih krivih koje definišu granicu između jednofaznih i dvofaznih obalsti. Ravnotežni sastavi x_1^I i x_1^{II} na određenoj temperaturi T definišu se horizontalnim presekom izoterme i binodalne krive – za binarni sistem temperatura mora biti konstantna prema Gibsovom pravilu faza. Na slici 2.1a) predstavljen je dijagram rastvorljivosti za sisteme kod kojih se dvofazna oblast smanjuje sa porastom temperature, odnosno do razdvajanja faza dolazi pri smanjenju temperature homogene smeše. Iako relativno ređi, postoje sistemi prikazani na Slici 2.1a), kod kojih rastvorljivost opada sa porastom temperature. Kod takvih slučajeva, temperatura T predstavlja donju kritičnu temperaturu rastvora (“Lower Critical Solution Temperature” - LCST), a nalazi se ispod oblasti gde se dve tečnosti ne mešaju. Na slici 2.1b) predstavljen je dijagram rastvorljivosti za sisteme kod kojih se dvofazna oblast povećava sa porastom temperature. Temperatura T predstavlja gornju kritičnu temperaturu rastvora (“Upper Critical Solution Temperature” ili UCST), nalazi se iznad oblasti gde se dve tečnosti ne mešaju i termodinamička ravnoteža tečnost-tečnost može se proučavati za T koje su manje od gornje kritične temperature rastvora. Na Slici 2.1c) prikazana je binodalna kriva koja definiše ostrvo nemešljivosti – tkzv. “closed-loop” dijagram faza. U ovom slučaju pojava ravnoteže tečnost-tečnost (dve faze koje se ne mešaju) moguća je u oblastima između donje i gornje kritične temperature rastvora. Dijagrami na slici 2.1d) i 2.1.e) su kombinacija dijagrama faza sa UCST i LCST koji sada postoje zajedno i, za neke sisteme ili pod promenom pritiska, mogu da se spoje u tkzv. “hour-glass” tip dijagrama (slika 2.1e). U poslednjem slučaju, u određenom opsegu udela komponente 1 u smeši, heterogena oblast postoji na bilo kojoj temperaturi. Kritične temperature analogne su kritičnim tačkama čistih fluida, tečnosti ili gasa, i predstavljaju limitirajuća stanja dve faze koje se nalaze u ravnoteži. Shodno rečenoj analogiji, osobine dveju ravnotežnih faza u kritičnim tačkama su identične. Na primer, sistem nikotin-voda ima obe, i gornju i donju kritičnu temperaturu, a fazno razdvajanje može se posmatrati samo u rasponu temperatura između ~ 61 °C i ~ 210 °C.

Termodinamičku osnovu za korelisanje ili predviđanje ravnotežnih sastava termodinamičke ravnoteže tečnost-tečnost predstavlja izraz za G^E/RT , iz kog se izvode koeficijenti aktivnosti. Za razliku od ravnoteže gas-tečnost, gde koeficijenti aktivnosti predstavljaju korekciju Raulovog zakona, ovde predstavljaju termodinamički doprinos za izračunavanje ravnoteže tečno-tečno.

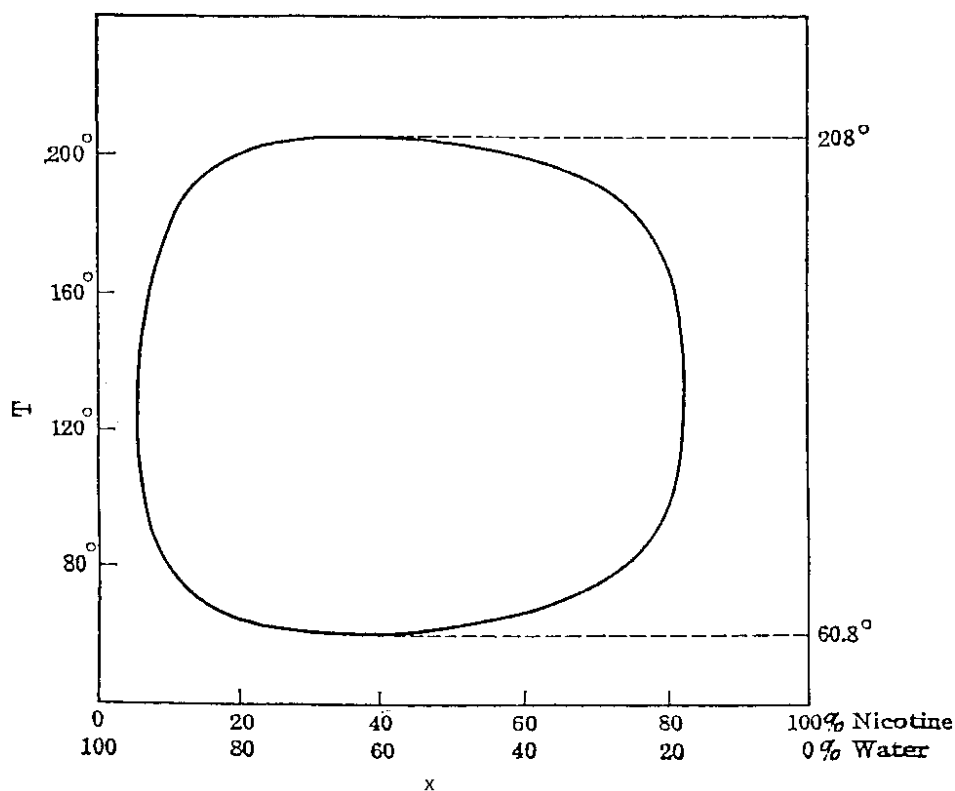
3. Eksperimentalni deo

3.1 Izbor sistema za analizu

Pouzdana podaci ravnoteže tečno-tečno značajni su za razvijanje i projektovanje velikog broja hemijskih procesa. Tokom poslednjih decenija poraslo je interesovanje za komponentama i sistemima koje imaju ekološki značaj, odnosno veliki uticaj na zaštitu životne sredine. Kod industrijskih procesa u kojima učestvuju neidealne smeše, projektovanje separacionih uređaja ograničeno je poznavanjem termodinamike smeša. Iz tog razloga, pri određivanju sistema za analizu vodilo se računa da

- sve izabrane komponente imaju široku rasprostranjenost kao i veliki značaj u raznim industrijskim procesima;
- eksperimentalni podaci za ravnotežu tečno-tečno nisu ranije određivani;
- su komponente jeftine i dostupne, odnosno da je njihova cena ekonomična za upotrebu u komercijalnim procesima separacije.

Na slici 3.1 prikazan je fazni dijagram temperatura-sastav za smešu nikotina i vode, verovatno prvi otkriveni dijagram rastvorljivosti zatvorenog kružnog oblika objavljen još 1904 – „closed-loop“ dijagram šematski dat na slici 2.1a) [1]. Shodno toj slici, sa dijagrama se može videti da postoje dve kritične temperature, donja kritična temperatura na 60.8 °C i gornja kritična temperatura na 208 °C. U oba slučaja kritična koncentracija nikotina u vodi je pri 40 masenih % nikotina i 60 masenih % vode (vrednosti su približne, zbog krive koja je prilično ravna u kritičnoj oblasti). Imajući u vidu već od ranije poznat fazni dijagram za binarni sistem nikotin + voda, u svim opsezima udela i temperature, on je bio osnova za eksperimentalna merenja koja su rađena u ovoj doktorskoj disertaciji.



Slika 3.1 Fazni dijagram temperatura-sastav za binarni sistem nikotin+voda

Za eksperimentalno određivanje rastvorljivosti, odnosno termodinamičke ravnoteže tečno-tečno i formiranje faznih dijagrama temperatura-sastav, u ovoj doktorskoj tezi odabrano je jedanaest pseudo-binarnih sistema

- (ECOENG212 +PEG 200) + nikotin,
- (ECOENG212 + etil-laktat) + nikotin
- (ECOENG 212 + H₂O) + nikotin,
- (NaCl+ H₂O) + nikotin,
- (Na₃PO₄ + H₂O) + nikotin,
- (KNO₃ + H₂O) + nikotin
- (CaCl₂*4H₂O + H₂O) + nikotin
- (PEG200+H₂O) + anilin
- (PEG400+H₂O) + anilin
- (PEG200+H₂O) + N,N-dimetilanilin
- (PEG400+H₂O) + N,N-dimetilanilin

kao i dva binarna sistema

- anilin + H₂O,
- N,N-dimetilanilin + H₂O.

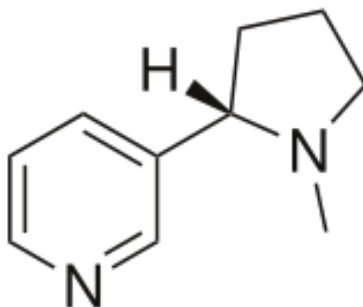
U gore nevedenim sistemima ECOENG212 predstavlja jonsku tečnost (1-ethyl-3-methyl imidazolium ethyl sulfate) a PEG skraćenicu za poli (etilen glikol), srednjih molekulskih masa 200 (PEG200) i 400 (PEG400).

Pseudo-binarni sistemi su uvedeni da bi se istraživali efekti ko- ili anti-rastvarača u binarnim sistemima (nikotin+ECOENG212/ ili voda) i (anilin + voda). Naime, dodavanjem treće supstance, koja ima ulogu ko-rastvarača ili anti-rastvarača, moguće je pomeranje ravnoteže, tj. proširenje ili suženje oblasti rastvorljivosti.

Kada se kao anti-solvent uvede neorganska so dolazi do tkzv. “salting-out” efekta - razdvajanja faza kao posledica dodavanja soli. Ovaj efekat je u ovom radu proučavan na sistemu (nikotin + voda) u kome je dodavanje neorganske soli dovelo do proširenja dvofazne oblasti, odnosno do sniženja temperature na kojoj počinje razdvajanje faza (temperatura T na slici 2.1c – LCST u slučaju binarne smeše i kritične koncentracije komponenti).

Dakle, cilj je ispitivanje rastvorljivosti jedne komponente u drugoj na različitim temperaturama u zavisnosti od sastava, eksperimentalno određivanje tačaka zamućenja (cloud point) i formiranje grafika ravnoteže tečnost-tečnost.

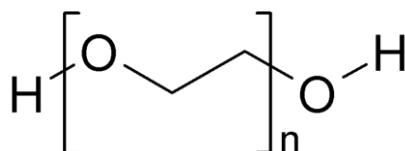
Nikotin, dobro poznat alkaloid, je izuzetno toksična supstanca, sa smrtonosnom dozom od 30-60 mg [2]. Glavni je sastojak duvana i njegovih otpadnih produkata [3]. Nikotin je dobro rastvorljiv u hladnoj vodi, ispod 61°C [4,5], i veliki je zagađivač vodenih tokova. Međutim, poslednja istraživanja su pokazala da ovaj alkaloid može da ima pozitivne efekte na neurodegenerativne poremećaje, kao što su Parkinsonova bolest [6] i na kognitivne funkcije [7,8]. Tečni otpad u duvanskoj industriji je bogat nikotinom i može biti ekstraktovan hladnom vodom kao rastvaračem, ali se na kraju mora ukloniti iz vode korišćenjem toksičnih rastvarača [9-16]. Stoga je tretman nikotinskih rastvora, pogotovo onih sa vodom, veoma važan. Na slici 3.2 prikazana je strukturna formula molekula nikotina.



Slika 3.2 Strukturna formula nikotina

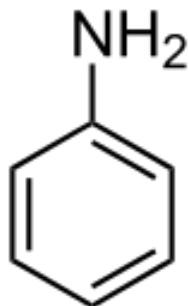
Poli (etilen glikoli) su polietarska jedinjenja koja imaju veliku primenu od industrijske proizvodnje do medicine. Dobijaju se polimerizacijom etilen oksida i dostupni su u širokom opsegu molarne mase od 200 do 10000000 g/mol. U zavisnosti od molarne mase nalaze se u tečnom ili čvrstom stanju sa niskom temperaturom topljenja. Poli (etilen glikoli) različitih molarnih masa imaju različite fizičke karakteristike kao i veliku primenu zbog uticaja dužine lanca, ali su im hemijske osobine gotovo iste.

Poli (etilen glikoli) nižih molekulskih masa su polimeri koji su rastvorljivi u vodi u svim proporcijama na svim temperaturama zbog svojih hidrofilnih etilen oksidnih grupa koje sadrže. Dobri su davaoci i primaoci protona [17], tako da formiraju jake međumolekulske vodonične veze [18]. Poli (etilen glikoli) su izrazito polarne supstance [19,20] koje imaju široku primenu kao ko-rastvarači u farmaceutskoj i kozmetičkoj industriji zbog svoje fiziološke prihvatljivosti. Zbog svoje biorazgradljivosti, male toksičnosti [21], neisparljivosti [22-24] i relativno niske temperature topljenja, nalaze primenu u raznim industrijskim procesima, biotehnologiji i raznim studijama, kako fundamentalnim tako i primenjenim istraživanjima [25]. Uzimajući u obzir sve gore navedene osobine, poli (etilen glikoli) predstavljaju dobre i održive rastvarače za neka organska jedinjenja od opšteg interesa [26]. Sistemi koji koriste poli (etilen glikole) kao rastvarače ili ko-rastvarače, veoma su ekonomični, jer je njihova cena znatno niža u poređenju sa ostalim rastvaračima. Nekoliko faktora, kao što su dobre fizičke osobine, finalna upotreba proizvoda i već pomenuta cena polimera, imaju veliki uticaj na pokušaje da se eksploatišu poli (etilen glikoli). S obzirom na velike mogućnosti upotrebe ovih polimera, značajno je ispitati njihovo ponašanje u različitim rastvorima. Na slici 3.3 prikazana je strukturna formula molekula poli (etilen glikola).



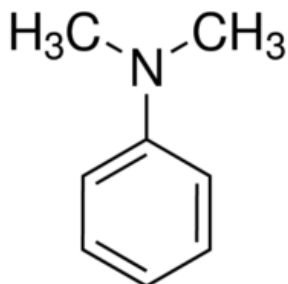
Slika 3.3 Strukturna formula polietilen glikola

Anilin je organsko jedinjenje koje se sastoji od fenil grupe vezane za amino grupu. Njegova glavna upotreba je u proizvodnji prekursora poliuretana, polimera koji ima različite primene. Anilin takođe ima industrijsku primenu kao intermedijar u proizvodnji velikog broja boja i drugih organskih jedinjenja od komercijalnog značaja. Prva veštački proizvedena boja dobijena je od anilina, i mnogi je i dalje koriste kao prekursor. Acetaminofen se takođe dobija od anilina, kao i herbicidi i nanožice koje se koriste kao poluprovodljive elektrode. Čist anilin je visoko toksična, uljana i bezbojna supstanca neprijatnog mirisa. Na slici 3.4 prikazana je strukturna formula molekula anilina.



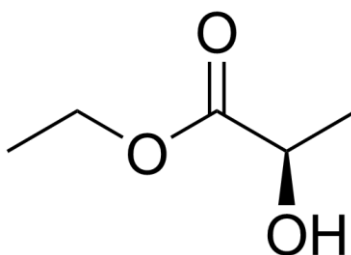
Slika 3.4 Strukturna formula anilina

N,N-dimetilanilin je takođe organsko jedinjenje koje se sastoji od dimetilamino grupe vezane za fenil grupu i predstavlja substituisani derivat anilina. Na slici 3.5 prikazana je strukturna formula molekula N,N-dimetilanilina.



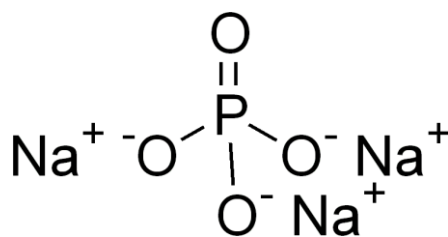
Slika 3.5 Strukturna formula N,N-dimetilanilina

Etil-laktat je monobazni estar, biorazgradiv i spada u grupu zelenih rastvarača [27]. U malim količinama nalazi se u raznim oblicima hrane kao što su vino, piletina, voće, itd. Etil-laktat hidrolizuje u prisustvu vode i kiseline ili baze u mlečnu kiselinu i etanol. Na slici 3.6 prikazana je strukturna formula molekula etil-laktata.



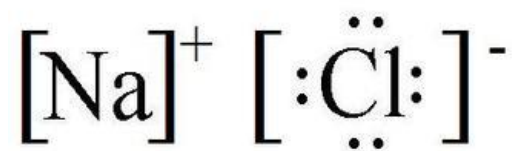
Slika 3.6 Strukturna formula etil laktata

Natrijum fosfat je bela, zrnasta so, hemijske formule Na_3PO_4 , veoma rastvorna u vodi stvarajući alkalnu sredinu. Koristi se u sredstvima za čišćenje, dodacima u hrani, uklanjačima fleka i odmašćivačima. Trinatrijum fosfat je jedno vreme intenzivno korišćen u proizvodnji sapuna i detrdženata, ali su ekološki problemi smanjili njegovu upotrebu. Na slici 3.7 prikazana je strukturna formula natrijum fosfata.



Slika 3.7 Strukturna formula natrijum fosfata

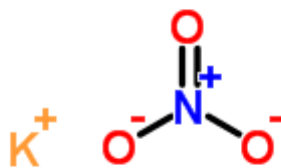
Natrijum hlorid je neorganska so hemijske formule NaCl , najrasprostranjenije jedinjenje u prirodi. Koristi se u ishrani kao začin ili kao sredstvo koje utiče na kvalitet i brzinu pripremanja hrane. NaCl je bela kristalna supstanaca, veoma dobro rastvorna u vodi. Natrijum hlorid spada u red najznačajnijih jedinjenja u hemijskoj industriji i izvor je slanosti morske vode. Na slici 3.8 prikazana je strukturna formula natrijum hlorida.



Slika 3.8 Strukturna formula natrijum hlorid

Kalijum nitrat je neorganska so hemijske formule KNO_3 i prirodni je izvor azota u čvrstom agrgatnom stanju. Najviše se koristi pri proizvodnji đubriva, kao materijal koji služi za otpočinjanje hemijske reakcije kod raketa, kao i u proizvodnji vatrometa [28]. Jedan je od glavnih sastojaka crnog baruta, koji je mešavina sumpora, uglja i kalijum nitrata, a još od srednjeg veka koristi se kao sredstvo za konzerviranje hrane. Na sobnoj temperaturi kalijum nitrat ima ortorombičnu kristalnu strukturu koja se na temperaturi od $129\text{ }^\circ\text{C}$ transformiše u romboedarski sistem. Na izrazito visokim temperaturama, ($550\text{ }^\circ\text{C}$ - $790\text{ }^\circ\text{C}$), uz prisistvo kiseonika iz atmosfere, dolazi do gubitka kiseonika i nastajanja kalijum nitrita.

Kalijum nitrat je delimično rastvoran u vodi, a njegova rastvorljivost raste sa povećanjem temperature. Nerastvoran je u alkoholima i nije otrovan. Uz prisustvo redukcionog sredstva može reagovati eksplozivno, ali sam po sebi je inertan. Na slici 3.9 prikazana je strukturna formula kalijum nitrata.

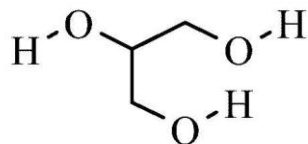


Slika 3.9 Strukturna formula kalijum nitrata

Kalcijum hlorid je so hemijske formule CaCl_2 . Na sobnoj temperaturi nalazi se u čvrstom agregatnom stanju, u obliku kristala bele boje i veoma je hidroskopan. Ima široku primenu, od industrije hrane do medicine. Pored toga, koristi se kod sredstava koje snižavaju temperaturu mržnjenja, kod kontrole leda na putevima, u industriji piva kod ispravljanja količine minerala u vodi, itd. Kalcijum hlorid se nalazi na listi Evropske Unije kao dozvoljeni dodatak hrani pod oznakom E509. Pored anhidrovanog stanja može se naći i u obliku hidrata, kao mono-, di-, tetra- i heksa-hidrat. U ovoj doktorskoj tezi korišćen je kalcijum hlorid tetra-hidrat, a molski udeli vode i kalcijum hlorida u vodenom rastvoru su računati uzimajući u obzir i vodu koja se nalazi u neanhidrovanom kalcijum hloridu.

Natrijum fosfat, natrijum hlorid, kalijum nitrat i kalcijum hlorid su soli koje su odabrane zato što su jeftine kao i zbog svojih dobrih kosmotropskih osobina, odnosno dobre su za "salting-out" efekat.

Glicerol je polihidroksilni alkohol, čije samo ime govori da sadrži veći broj hidroksilnih grupa. To je bezmirisna, bezbojna, viskozna tečnost [29], koja ima široku primenu u farmaceutskoj industriji. Slatkog je ukusa i nije toksičan. Glicerol ima tri hidroksilne grupe koje su najviše zaslužne za njegovu rastvorljivost u vodi kao i hidroskopnu prirodu. Glicerol predstavlja osnovu za sve lipide poznate kao trigliceridi. Trigliceridi iz masti i ulja su po definiciji estri glicerola sa dugim lancem karboksilnih kiselina. Glicerol se dobija procesom transesterifikacije triglicerida, kao nus-proizvod, pri proizvodnji karboksilnih soli dugačkih lanaca koji se koriste kao sapuni. S obzirom na veliku količinu glicerola koja nastaje prilikom dobijanja biodizela, predviđa se da će do 2020. godine proizvodnja glicerola bit šest puta veća od potrebne [30]. Na slici 3.10 prikazana je strukturna formula glicerola.



Slika 3.10 Strukturna formula glicerola

Jonske tečnosti nazivaju se još i zelenim rastvaračima zbog svojih osobina. To su ne toksične [31], gotovo neisparljivive supstance, imaju veliku temperaturnu stabilnost i samim tim predstavljaju ekološku alternativu za organske rastvarače. One otvaraju nove mogućnosti u raznim industrijskim procesima, kao što su procesi ekstrakcije, katalize, separacije [32-34]. Pored toga što imaju pozitivan uticaj na životnu sredinu, zbog gore navedenih osobina, procesi u kojima se koriste mnogo su sigurniji za radnike i istraživače koji sa njima rukuju. Jonske tečnosti predstavljaju soli veoma niskih vrednosti temperatura topljenja, koje se na temperaturama nižim od 100 °C nalaze u tečnom stanju. Obične soli, u poređenju sa jonskim tečnostima, imaju veoma visoke temperature topljenja, zbog izuzetno jakih jonskih veza - sastoje se iz jona ili jonskih parova, ali u svojoj strukturi imaju i polarnih i nepolarnih delova (domena) [35]. Temperatura topljenja jonskih tečnosti zavisi od veličine jona kao i od njihovog naelektrisanja. Veći joni, pogotovu asimetrični katjoni, manjeg su naelektrisanja i imaju niže temperature topljenja. Sa druge strane, simetrični joni (opet uglavnom katjoni), doprinose višim temperaturama topljenja. Ukratko, objašnjenje za ovu pojavu nalazi se u energiji koja je potrebna za raskidanje jonskih, ali i vodoničnih i van der Waals-ovih veza, odnosno što su joni veći i asimetričniji to je potrebna manja energija za raskidanje tih veza, a samim tim i temperatura topljenja je niža [36,37].

Što se tiče rastvorljivosti jonskih tečnosti u vodi [38], glavnu ulogu imaju anjoni. U tabeli 3.1 prikazani su neki karakteristični anjoni i njihova rastvorljivost:

Tabela 3.1 Rastvorljivost jonskih tečnosti u vodi^(a)

nerastvorni u vodi	→	rastvorni u vodi
[PF ₆] ⁻	[BF ₄] ⁻	[CH ₃ CO ₂] ⁻
[NTf ₂] ⁻	[OTf] ⁻	[CF ₃ CO ₂] ⁻ , [NO ₃] ⁻
[BR ₁ R ₂ R ₃ R ₄] ⁻	[N(CN) ₂] ⁻	Br ⁻ , Cl ⁻ , I ⁻ [Al ₂ Cl ₇] ⁻ , [AlCl ₄] ⁻

(a) Tablica data prema radu [38]

Sa druge strane, katjoni su ti koji igraju važnu ulogu pri određivanju toksičnosti jonskih tečnosti, ali ispitivanje toksičnosti još uvek zahteva dalja istraživanja.

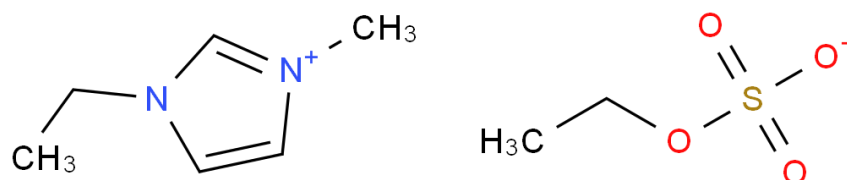
Jonske tečnosti imaju jonsku provodljivost, koja se može okarakterisati kao veoma dobra u odnosu na rastvore organskih rastvarača u elektrolitima. Ipak, na atmosferskim uslovima, jonske tečnosti imaju manju električnu provodljivost od koncentrovanih vodenih rastvora elektrolita [37].

Primena jonskih tečnosti je veoma široka i može se svrstati u nekoliko kategorija

- kod procesa ekstrakcije i separacije,
- kod procesa katalize, bio-katalize i organske sinteze,
- u elektrohemiji, kao zamena za elektrolite,
- u biotehnologiji, kod prečišćavanja proteina i prerade celuloze,
- u oblasti materijala: kod nanomaterijala, polimera i tečnih kristala,
- u procesima proizvodnje baterija.

Jonske tečnosti dobro se rastvaraju kako u polarnim tako i u nepolarnim komponentama. Njihova rastvorljivost može se menjati, podešavanjem dužine alkilnog lanca katjona. Pored polarnih komponenti, kao što su voda, alkoholi, aceton i polietilen glikoli, kao i nepolarnih, kao što su areni (benzen i toluen), relativno dobro rastvaraju čak i makromolekule kao što su celuloza [39] i veliki broj polimera [40].

ECOENG 212 je jonska tečnost poznata još pod nazivom (1-etil-3-metilimidazolium etil sulfat). Sastoji se od katjona i anjona koji su prikazani na slici 3.11



Slika 3.11 Strukturni prikaz katjona i anjona jonske tečnosti ECOENG 212

3.2 Pregled metoda za određivanje termodinamičke ravnoteže tečno-tečno

Fazni dijagrami temperatura-sastav, termodinamičke ravnoteže tečnost-tečnost (LLE), određivani su na atmosferskom pritisku od 0.1 MPa i u temperaturnom opsegu od 273 K do 393 K. Za eksperimentalno određivanje korišćen je vizuelni metod određivanja tačaka zamućenja ("cloud points"), u kome su uključene dve tehnike – dinamička i titraciona [26, 41]:

Kod dinamičke tehnike, generalno, homogen rastvor je ili hlađen ili zagrevan, pri konstantnom mešanju, do temperature pri kojoj se javlja zamućenost koja pokazuje početak razdvajanja faza ("cloud point"). Odnosno, kod sistema koji imaju LCST ponašanje (Slika 2.1.a), smeše koje su na sobnoj temperaturi heterogene, prvo su hlađene do temperature na kojoj postaju jednofazne, a zatim zagrevane u cilju izazivanja separacije faza. Na ovaj način se smanjuje uticaj mešanja na određivanje tačaka zamućenja. Eksperimenti su ponavljani 3-4 puta, pri čemu je poslednje ponavljanje izvođeno veoma sporo. Odstupanja pri određivanju temperature ponavljanih merenja nikada nije prelazilo ± 0.5 K.

Kod titracione metode rastvor je titrisan, na konstantnoj temperaturi, dodavanjem jedne komponente u drugu čistu komponentu, dok smeša ne postane heterogena. Postupak je takođe rađen veoma sporo, kap po kap, do pojave zamućenja. Kod ove metode, beleženi su udeli komponenti pri kojima dolazi do pojave druge faze na određenoj temperaturi.

3.3 Osnovne karakteristike aparature za merenje termodinamičke ravnoteže tečno-tečno

Aparatura korišćena za merenje ravnoteže tečno – tečno (LLE), odnosno za određivanje tačke zamućenja u binarnim i pseudo-binarnim sistemima (slika 3.12), sastoji se od:

- Pyrex staklene ćelije, opremljene magnetnim mešačem i teflonskim zatvaračem,
- temperaturnog kupatila sa magnetnim mešačem
- temperaturnog indikatora i
- magnetne grejne ploče



Slika 3.12 Aparatura za merenje ravnoteže tečno – tečno (LLE)

Pyrex staklena ćelija, sastavljena je od komore u kojoj se supstance mešaju, teflonskog mešača koji se nalazi unutar te komore, dugog vrata kojim se smanjuje isparavanje i omogućava potpuno uronjavanje dela sa uzorkom u tečnost temperaturnog kupatila. Na vrhu ćelije nalazi se teflonski ventil sa čepom koji fizički sprečava isparavanje (slika 3.13). Ona je uronjena u stakleni sud, koji ima ulogu temperaturnog kupatila. Stakleni sud od 2l (slika 3.14), punjen je etanolom za zagrevanje od 273 K do 293 K, vodom od 293 K do 333 K, ili silikonskim uljem od 333 K do 393 K.



Slika 3.13 Pyrex staklena ćelija



Slika 3.14 Stakleni sud

Temperatura je praćena korišćenjem temperaturnog indikatora (slika 3.15), sonde Pt100, koja ima preciznost merenja od ± 0.03 K, i koja je takode uronjena u temperaturno kupatilo. Za unošenje supstanci u ćeliju korišćen je Hamiltonov špic sa dugom odgovarajućom iglom (slika 3.16).



Slika 3.15 Temperaturni indikator Pt100



Slika 3.16 Hamiltonov špic sa svojom specifičnom (Hamiltonovom) iglom

Magnetna grejna ploča (slika 3.17) služi za zagrevanje temperaturnog kupatila i mešanje tečnosti unutar njega kao i za mešanje rastvora unutar ćelije. Analitička vaga (Mettler Toledo AG204), prikazana na slici 3.18, služi za merenje supstanci.



Slika 3.17 Magnetna grejna ploča



Slika 3.18 Analitička vaga Mettler Toledo AG204

3.4. Postupak pravljenja smeša

Svi rastvori se pripremaju u Pyrex ćeliji (Slika 3.13), koja sadrži teflonski mešač, u koju se tečne komponente dodaju kroz vrat ćelije pomoću Hamiltonovog šprica sa dugačkom, specifičnom (Hamiltonovom) iglom (Slika 3.16). Zapremina ćelije koja je ispunjena rastvorom je približno oko 0.5 ml. Meri se masa prazne ćelije, zatim masa ćelije sa dodatom jednom komponentom kao i masa posle dodavanja i druge komponente. Za razliku od vizuelne metode, kod titracione metode se meri masa prazne ćelije, masa ćelije posle dodavanja prve komponente i masa ćelije nakon titracije; takođe, ponekad je merena i masa šprica sa titracionom komponentom, pre i posle titracije. Za merenje se koristi analitička vaga marke Mettler Toledo AG201, koja ima preciznost merenja od $\pm 1 \cdot 10^{-1}$. Na osnovu masa dobijenih merenjem preračunavaju se maseni i molski udeli svake od komponenata smeše.

3.5 Korišćene hemikalije

S obzirom da je jedan od ciljeva ove doktorske disertacije bio eksperimentalno određivanje tačaka zamućenja, odnosno fazne separacije smeša male zapremine, to su i hemikalije koje su korišćene morale biti visoke čistoće. Korišćene supstance sa svojim osnovnim karakteristikama prikazane su tabeli 3.2. Kao što se iz tabele može videti, sve hemikalije su imale veliku čistoću, koja je bila garantovana od strane proizvođača, tako da nije bilo potrebe za dodatnim prečišćavanjem.

Tabela 3.2 Tabela čistih supstanci korišćenih u eksperimentalnim merenjima

Supstanca	Proizvođač	Čistoća
ECOENG 212	Merck	≥ 0.98
nikotin	Sigma-Aldrich	≥ 0.99
poli (etilen glikol) 200 (PEG 200)	Sigma-Aldrich	≥ 0.99
poli (etilen glikol) 400 (PEG 400)	Sigma-Aldrich	≥ 0.99
etil laktat	Sigma-Aldrich	≥ 0.98
glicerol	Sigma-Aldrich	≥ 0.98
NaCl	Sigma-Aldrich	≥ 0.995
Na ₃ PO ₄	Riedel de Haën	≥ 0.96
KNO ₃	Sigma-Aldrich	≥ 0.99
CaCl ₂ ·4H ₂ O	Merck	≥ 0.96
anilin	Sigma-Aldrich	≥ 0.995
N,N-dimetilanilin	Merck	≥ 0.99

4. Rezultati eksperimentalnih merenja ravnoteže tečno-tečno

Eksperimentalna merenja termodinamičke ravnoteže tečno-tečno, određivanje tačaka zamućenja binarnih i pseudo-binarnih smeša, kao i dodavanje ko-rastvarača ili anti-rastvarača u cilju pomeranja oblasti rastvorljivosti, odnosno nerastvorljivosti, rađena su na Tehnološko-metalurškom fakultetu u Beogradu, u laboratoriji za hemijsko-inženjerske parametre. Dva su glavna cilja postavljena: i) određivanje tačaka zamućenja (“cloud points”) binarnih i pseudo-binarnih sistema na bazi nikotina, anilina i N,N-dimetilanilina u kombinaciji sa ekološki čistim rastvaračima i njihovim vodenim rastvorima i ii) ispitivanje “salting-out” i “salting-in” efekata dodavanjem različitih neorganskih soli ili jonskih tečnosti kao ko-ili anti-rastvarača. Merenja su vršena na atmosferskom pritisku i u temperaturnom opsegu od 293.15 K do 393.15 K. Sve tabele vezane za rezultate eksperimentalnih merenja, grafički prikazanim u ovom poglavlju, date su Prilogu ove doktorske disertacije.

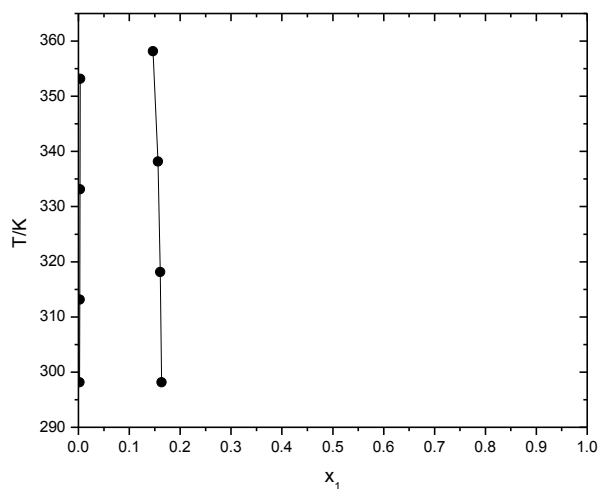
4.1 Rezultati merenja tačka zamućenja smeša

U okviru prve grupe, određivane su tačke zamućenja sledećih pseudo-binarnih sistema:

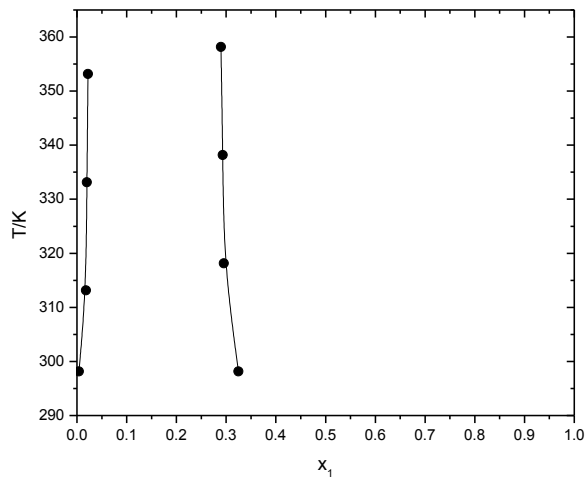
- (ECOENG212 +PEG 200)+nikotin i
- (ECOENG212 + etil-laktat)+nikotin.

za različite udele PEG 200 i etil-laktata u kombinovanom rastvoru sa jonskom tečnošću, ECOENG212. Sistemi su birani tako da se utvrdi kakav je uticaj različitih udela PEG 200 i etil-laktata na termodinamičku ravnotežu tečno-tečno.

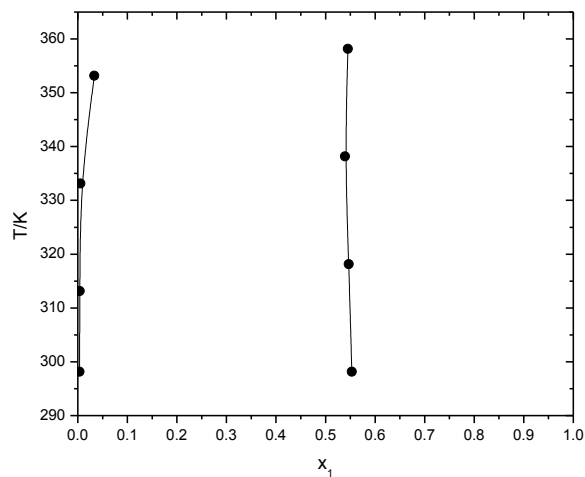
Rezultati eksperimentalno merenih udela i temperatura za sistem sa ECOENG-om, dati su u tabelama P1-P3, dok su rezultati eksperimentalno merenih udela i temperatura, za sistem sa etil-laktatom, dati u tabeli P4. Grafički prikazi eksperimentalnih merenja dati su na slikama 4.1-4.5.



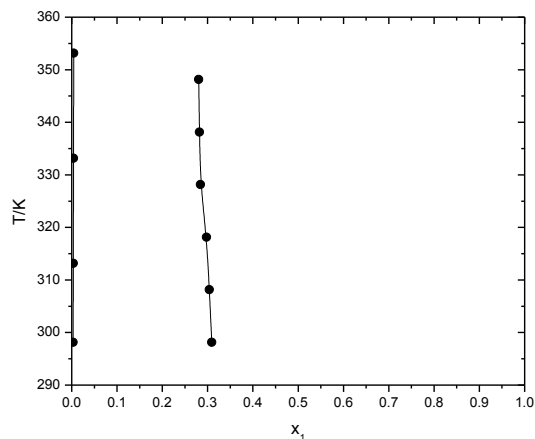
Slika 4.1 Fazni dijagram temperatura-sastav za pseudo-binarnu smešu ($X_1(X_E$ ECOENG212 + $(1-X_E)$ PEG200) + $(1-X_1)$ nikotin)) na atmosferskom pritisku od 0.1 MPa i pri udelu ECOENG-a $X_E=0.08605$ u kombinovanom rastvoru (jonska tečnost + tečni polimer). Dvofazna (heterogena oblast) nalazi se u oblasti ograničenoj linijama



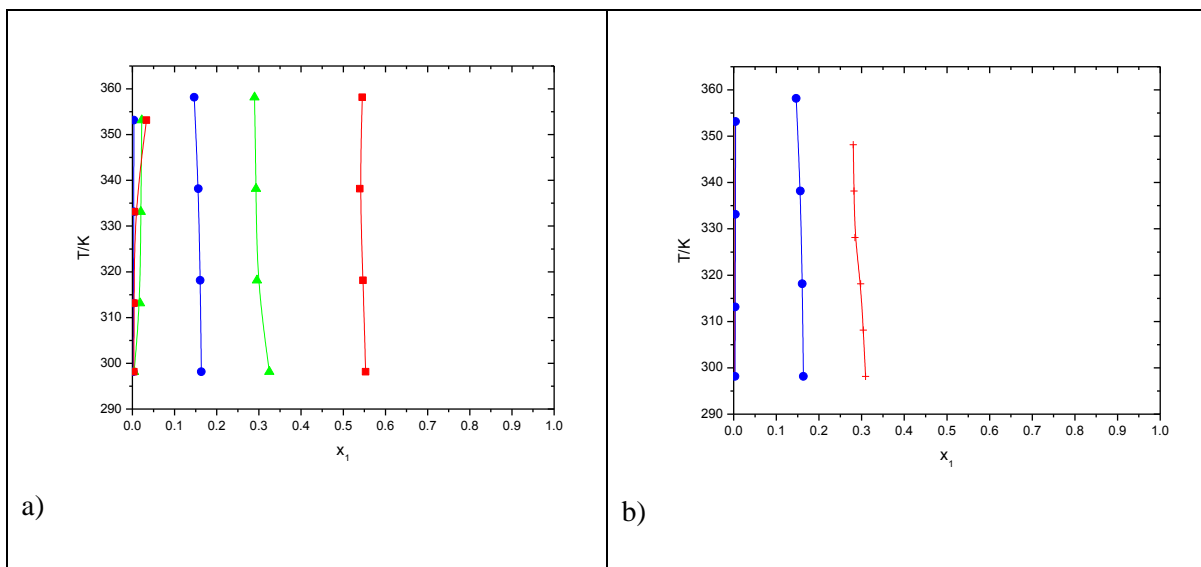
Slika 4.2 Fazni dijagram temperatura-sastav za pseudo-binarnu smešu ($X_1(X_E \text{ ECOENG212} + (1-X_E) \text{ PEG200}) + (1-X_1) \text{ nikotin}$) na atmosferskom pritisku od 0.1 MPa i udelu ECOENG-a $X_E=0.26643$ u kombinovanom rastvoru (jonska tečnost + tečni polimer). Dvofazna (heterogena oblast) nalazi se u oblasti ograničenoj linijama



Slika 4.3 Fazni dijagram temperatura-sastav za pseudo-binarnu smešu ($X_1(X_E \text{ ECOENG212} + (1-X_E) \text{ PEG200}) + (1-X_1) \text{ nikotin}$) na atmosferskom pritisku od 0.1 MPa i udelu ECOENG-a $X_E=0.45871$ u kombinovanom rastvoru (jonska tečnost + tečni polimer). Dvofazna (heterogena oblast) nalazi se u oblasti ograničenoj linijama



Slika 4.4 Fazni dijagram temperatura-sastav za pseudo-binarnu smešu ($X_1(X_E \text{ ECOENG212} + (1-X_E) \text{ etil-laktat}) + (1-X_1) \text{ nikotin}$) na atmosferskom pritisku od 0.1 MPa i udelu ECOENG-a $X_E=0.08340$ u kombinovanom rastvoru (jonska tečnost + tečni polimer). Dvofazna (heterogena oblast) nalazi se u oblasti ograničenoj linijama

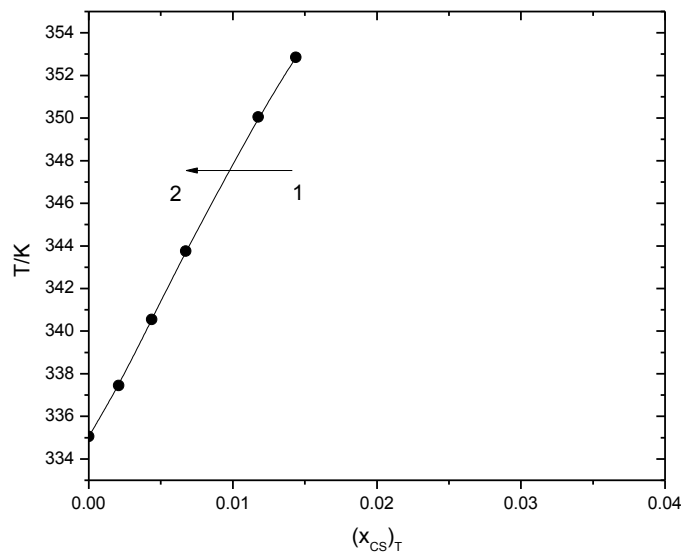


Slika 4.5 Zbirni fazni dijagram temperatura-sastav, pri atmosferskom pritisku, za a) pseudo-binarnu smešu ($X_1(X_E \text{ ECOENG212} + (1-X_E) \text{ PEG200}) + (1-X_1) \text{ nikotin}$), pri različitim udelima ECOENG-a u kombinovanom rastvoru (jonska tečnost + tečni polimer); (●) - $X_E=0.08605$; (▲) - $X_E=0.26643$; (■) - $X_E=0.45871$; b) pseudo-binarnu smešu ($X_1(X_E \text{ ECOENG212} + (1-X_E) \text{ etil-laktat}) + (1-X_1) \text{ nikotin}$), pri udelu ECOENG-a u kombinovanom rastvoru (jonska tečnost + tečni polimer); (+) - $X_E=0.08340$; za poređenje: (●) - $X_E=0.08605$. Dvofazna (heterogena oblast) nalazi se u oblasti ograničenoj svakim parom linija

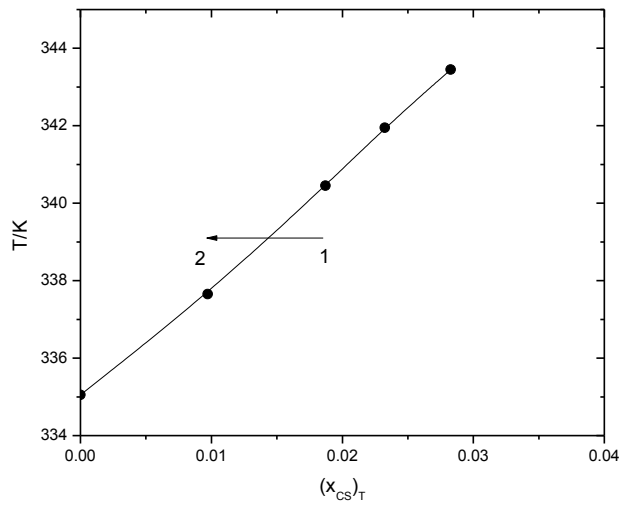
Slika 4.5 predstavlja odgovarajući fazni dijagram temperatura-sastav za a) PEG200 i b) etil-laktat. Oba grafika jasno pokazuju veoma dobre efekte jonske tečnosti, ECOENG-a 212, kao anti-rastvarača. Naime, sa slike 4.5a) može se videti da se dodatkom jonske tečnosti, smanjuje oblast rastvorljivosti, odnosno povećava oblast nerastvorljivosti. Poređenjem sistema sa PEG 200 i etil-laktatom, slika 4.5b), može se izvesti zaključak da je uticaj ECOENG-a kao anti-rastvarača veći kada se doda u rastvor sa etil-laktatom.

Takođe, ispitivani su uticaji sledećih supstanci na termodinamičku ravnotežu tečno-tečno binarnog sistema H₂O + nikotin

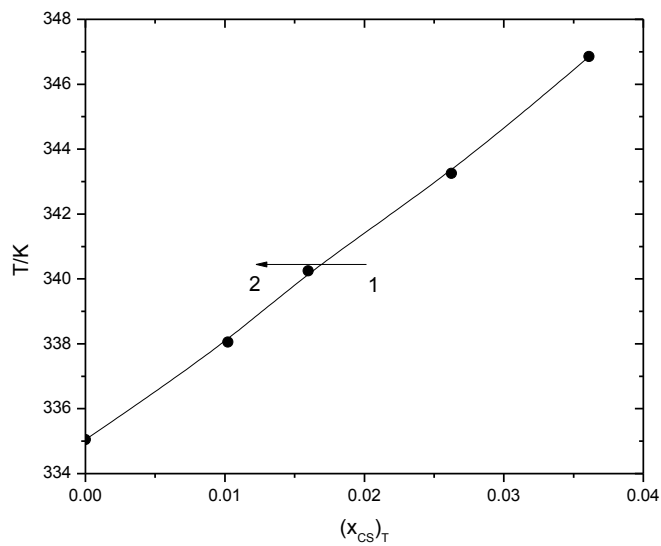
- PEG 200,
- etil-laktata, i
- glicerola;



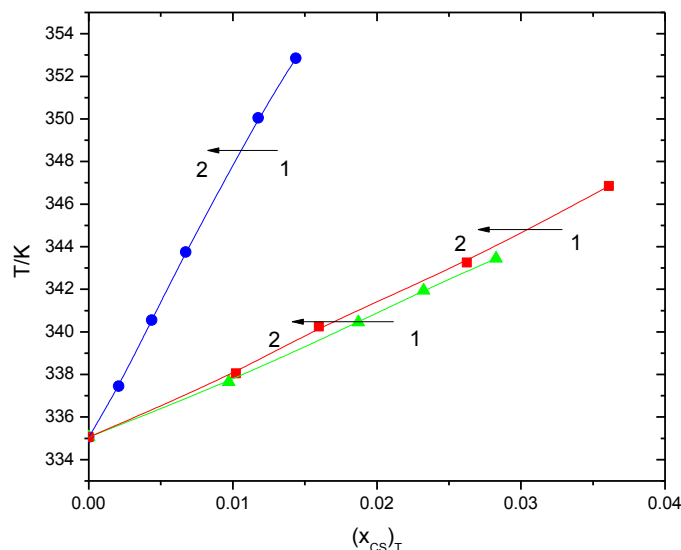
Slika 4.6 Uticaj ko-rastvarača, na atmosferskom pritisku od 0.1 MPa, dodatkom PEG 200 u smešu (H₂O + nikotin) pri kritičnoj koncentraciji nikotina, $(x_{NC})_T=0.07079$. Strelice i brojevi označavaju smer fazne transformacije, od jednofazne oblasti (1) do dvofazne oblasti (2)



Slika 4.7 Uticaj ko-rastvarača, na atmosferskom pritisku od 0.1 MPa, dodatkom etil-laktata u smešu (H₂O + nikotin) pri kritičnoj koncentraciji nikotina, $(x_{NC})_T=0.07079$. Strelice i brojevi označavaju smer fazne transformacije, od jednofazne oblasti (1) do dvofazne oblasti (2)



Slika 4.8 Uticaj ko-rastvarača, na atmosferskom pritisku od 0.1 MPa, dodatkom glicerola u smešu (H₂O + nikotin) pri kritičnoj koncentraciji nikotina, $(x_{NC})_T=0.07079$. Strelice i brojevi označavaju smer fazne transformacije, od jednofazne oblasti (1) do dvofazne oblasti (2)



Slika 4.9 Uticaji ko-rastvarača, PEG 200, etil-laktata i glicerola, na atmosferskom pritisku od 0.1 MPa, prikazani na zbirnom dijagramu. (■) – PEG 200; (▲) – etil-laktat; (■) – glicerol. Strelice i brojevi označavaju smer fazne transformacije, od jednofazne oblasti (1) do dvofazne oblasti (2)

Uticaji ko-rastvarača, PEG 200, etil-laktata i glicerola, prikazani su na slikama 4.6-4.8, kao i na zbirnom dijagramu na slici 4.9. Rezultati eksperimentalno merenih udela i temperatura dati su u tabelama P5-P7. Dodatkom PEG 200, dolazi do pomeranja temperatura faznog razdvajanja naviše, mnogo brže nego dodatkom glicerola ili etil-laktata. Oba ko-rastvarača izazivaju slične efekte, koji su neznatno veći kada je u pitanju glicerol. Najbolji rezultati dobijeni su upotrebom PEG 200, koji se mogu objasniti činjenicom da je vrednost dipolnog momenta između 3Da i 4 Da na temperaturi od 298.15 K [20], koji je veći od glicerola (3 Da na temperaturi od 298.15 K [42]) i još veći od etil-laktata (1.85 Da na temperaturi od 298.15 K [43]). Još neki faktori glicerol udaljavaju od kandidata ko-rastvarača u vodenim rastvorima, a to predstavlja njegovo složeno ponašanje u vodi. Zbog prisustva tri hidroksilne grupe, međumolekulske vodonične veze glicerola su veoma jake i sa sličnim molekulima gradi veoma jedinstvene strukture [44,45]. Sa druge strane, u rastvorima sa vodom, sposobnost vode da formira vodonične veze je smanjena zbog povećane koncentracije glicerola [46]. Na kraju, uticaj glicerola kao ko-rastvarača u

poređenju sa etil-laktatom i nije mnogo veća kao što se to moglo očekivati zbog razlike u polarnosti.

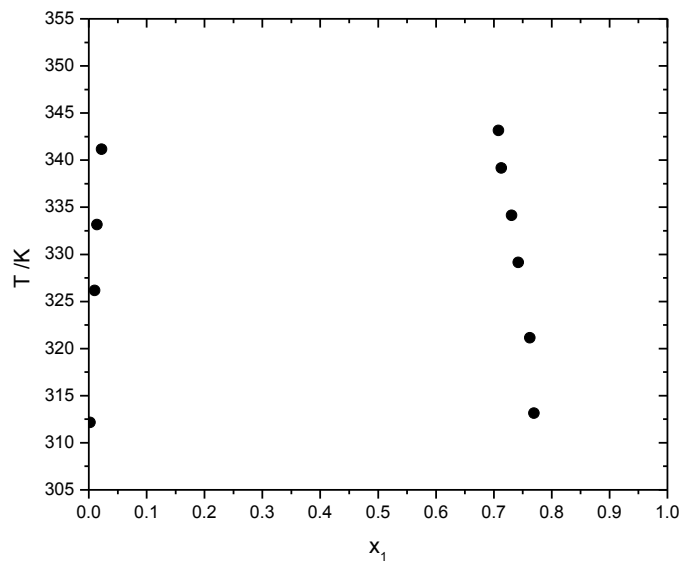
U drugu grupu sistema [47] za određivanje tačaka zamućenja i ispitivanje termodinamičke ravnoteže tečno-tečno odabrana su sledeća dva binarna sistema

- anilin + H₂O i
- N,N-dimetilanilin + H₂O;

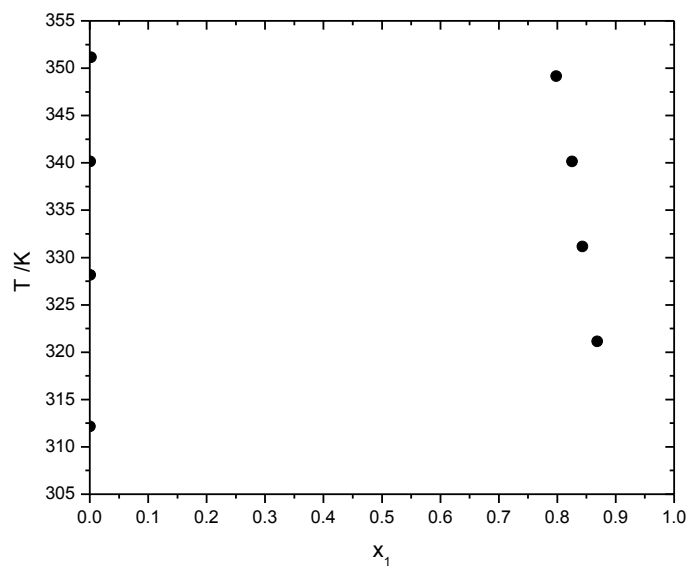
kao i četiri pseudo-binarna sistema

- anilin + (H₂O + PEG 200),
- anilin + (H₂O + PEG 400),
- N,N-dimetilanilin + (H₂O + PEG 200) i
- N,N-dimetilanilin + (H₂O + PEG 400).

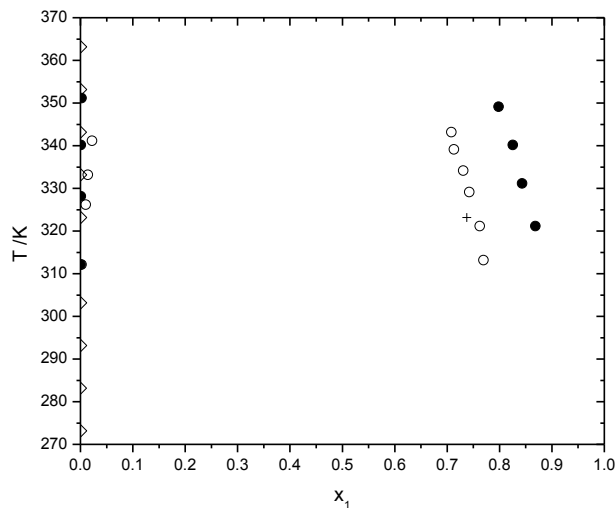
Eksperimentalno određene tačke zamućenja za dva binarna sistema anilin + H₂O i N,N-dimetilanilin + H₂O prikazane su na slikama 4.10 i 4.11. Dva pseudo-binarna sistema u kombinaciji sa anilinom prikazana su na slikama 4.13 i 4.14, dok su dva pseudo-binarna sistema u kombinaciji sa N,N-dimetilanilinom prikazana na slikama 4.16 i 4.17. Rezultati eksperimentalno merenih udela i temperatura dati su u tabelama P8-P13. Svi sistemi pokazuju UCST tip faznog ponašanja i tendenciju za formiranje homogenih i heterogenih oblasti na različitim temperaturama.



Slika 4.10 Fazni dijagram temperatura-sastav za binarnu smešu Anilin + H_2O na atmosferskom pritisku od 0.1 MPa.



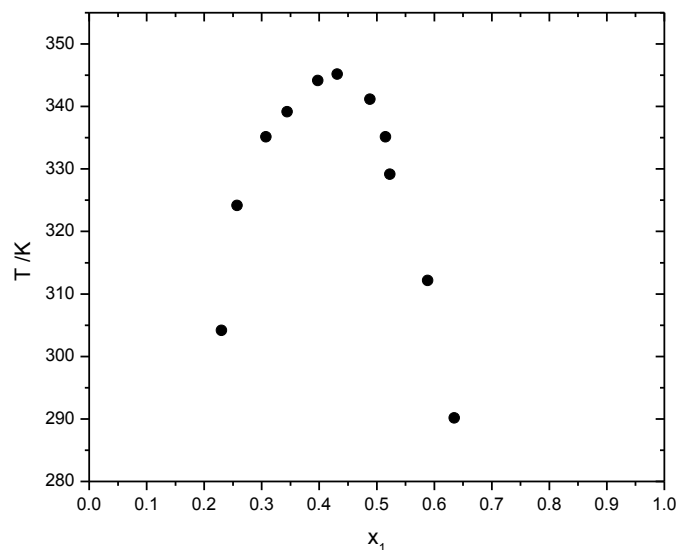
Slika 4.11 Fazni dijagram temperatura-sastav za binarnu smešu N,N-dimetilanilin + H_2O na atmosferskom pritisku od 0.1 MPa.



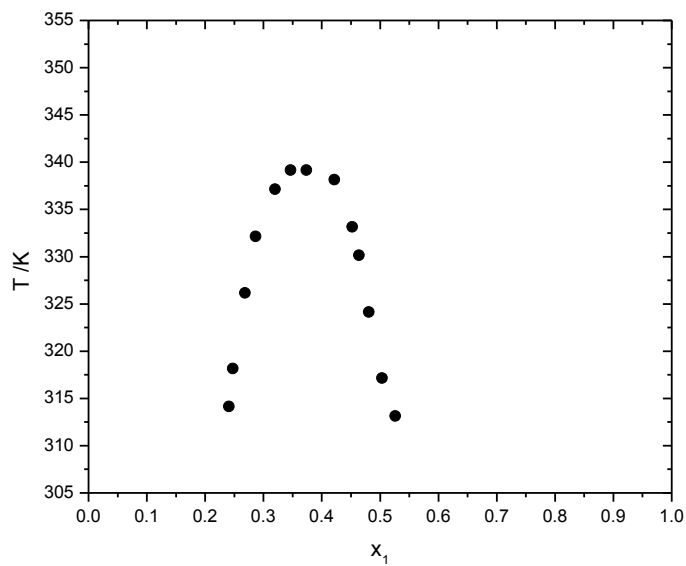
Slika 4.12 Zbirni fazni dijagram temperatura-sastav za dve binarne smeše, (○) anilin + H₂O i (●) N,N-dimetilanilin + H₂O; (+) literaturni podaci za sistem anilin + H₂O [48]; (◇) literaturni podaci za sistem N,N-dimetilanilin + H₂O [49].

Sa zbirnog dijagrama (slika 4.12) može se videti da je N,N-dimetilanilin manje rastvoran u vodi u odnosu na anilin, a razlog tome je hidrofobna dimetilamino grupa koja je vezana za fenil grupu. Eksperimentalno dobijeni podaci za sistem anilin + H₂O su u dobrom slaganju sa eksperimentalnim podacima iz literature [48], sa absolutnim odstupanjem od 0.025 na temperaturi od 323.15 K. Isto tako eksperimentalno dobijeni podaci za sistem N,N-dimetilanilin + H₂O su u dobrom slaganju sa eksperimentalnim podacima iz literature [49], sa absolutnim odstupanjem od 0.006 na temperaturi od 343.15 K.

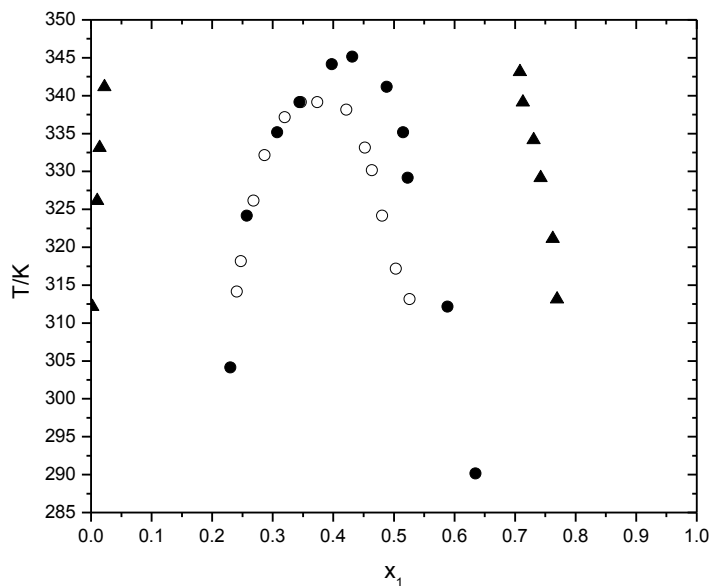
Na slikama 4.13 i 4.14 prikazana su dva pseudo-binarna sistema, anilin + (H₂O + PEG 200) i anilin + (H₂O + PEG 400). Sa zbirnog dijagrama (slika 4.15) može se videti da je oblast nemešljivosti, odnosno heterogena oblast šira a maksimalna temperatura faznog razdvajanja veća za sistem sa PEG-om 200 u poređenju sa sistemom sa PEG-om 400. Dvofazna oblast se nalazi u rasponu molskog udela između 0.25 i 0.6 za sistem sa PEG-om 200 i 0.25 i 0.5 za sistem sa PEG-om 400 pri atmosferskom pritisku. Za sve sisteme dvofazna oblast se sužava sa porastom temperature.



Slika 4.13 Fazni dijagram temperatura-sastav za pseudo-binarnu smešu anilin(1) + (H₂O + PEG 200)(2) na atmosferskom pritisku od 0.1 MPa.

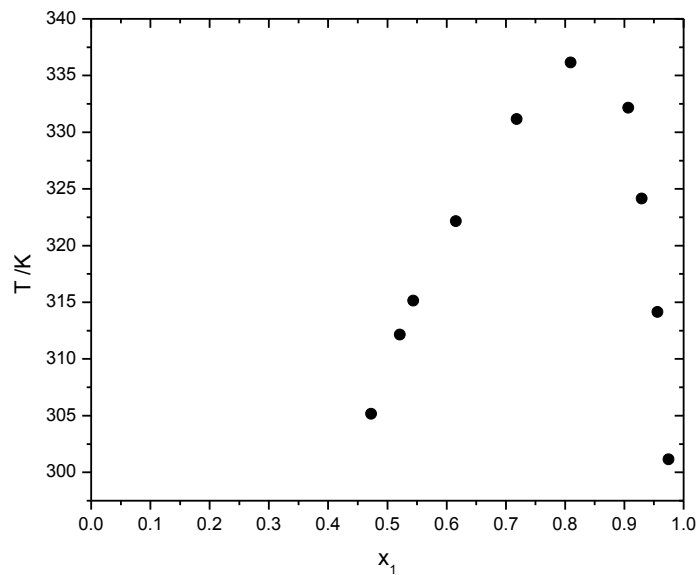


Slika 4.14 Fazni dijagram temperatura-sastav za pseudo-binarnu smešu anilin(1) + (H₂O + PEG 400)(2) na atmosferskom pritisku od 0.1 MPa.

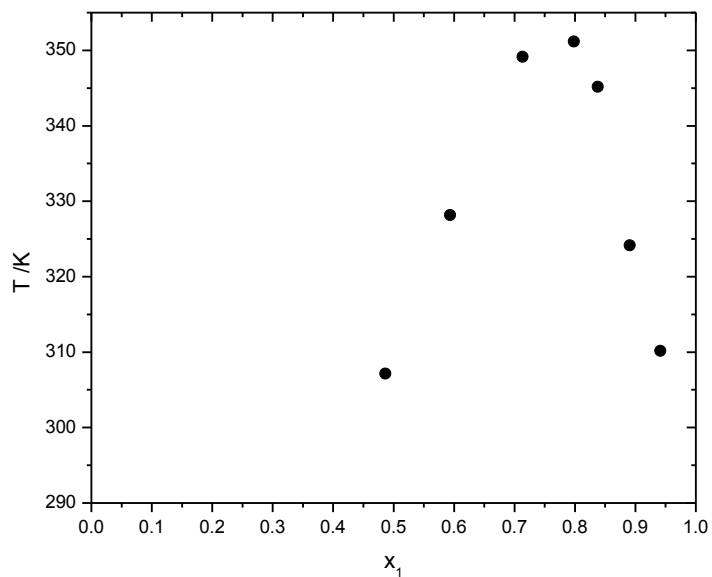


Slika 4.15 Zbirni fazni dijagram temperatura-sastav za dve pseudo-binarnе smeše, anilin(1) + (H₂O + PEG 200)(2) i anilin(1) + (H₂O + PEG 400)(2), na atmosferskom pritisku od 0.1 MPa; (●) – PEG 200; (○) – PEG 400; (▲) –binarna smeša anilin+ H₂O.

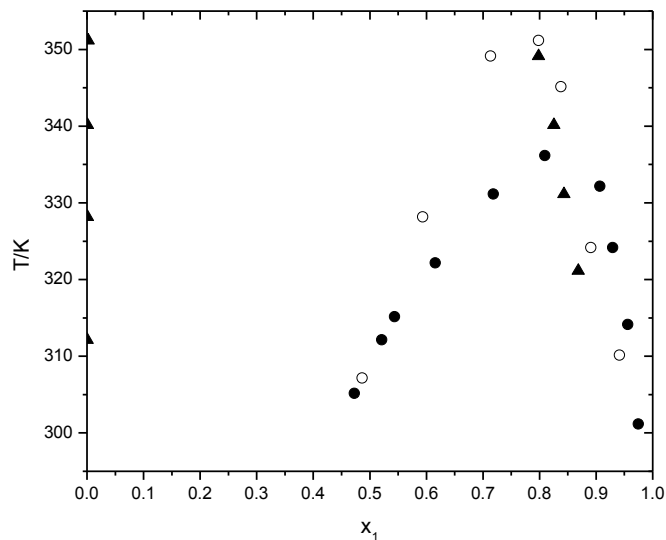
Na slikama 4.16 i 4.17 prikazana su dva pseudo-binarna sistema, N,N-dimetilanilin + (H₂O + PEG 200) i N,N-dimetilanilin + (H₂O + PEG 400). Sa zbirnog dijagrama (slika 4.18) može se videti da kod oba sistema dvofazna oblast postoji u rasponu molских udela od 0.005 i 0.55 na temperaturi od 300 K, ali je oblast nemešljivosti šira a maksimalna temperatura faznog razdvajanja dosta veća za sistem sa PEG-om 400.



Slika 4.16 Fazni dijagram temperatura-sastav za pseudo-binarnu smešu N,N-dimetilanilin(1) + (H₂O + PEG 200)(2) na atmosferskom pritisku od 0.1 MPa.



Slika 4.17 Fazni dijagram temperatura-sastav za pseudo-binarnu smešu N,N-dimetilanilin(1) + (H₂O + PEG 400)(2) na atmosferskom pritisku od 0.1 MPa.



Slika 4.18 Zbirni fazni dijagram temperatura-sastav za dve pseudo-binarne smeše, N,N-dimetilanilin(1) + (H₂O + PEG 200)(2) i N,N-dimetilanilin(1) + (H₂O + PEG 400)(2), na atmosferskom pritisku od 0.1 MPa; (●) – PEG 200; (○) – PEG 400; (▲) –binarna smeša N,N-dimetilanilin+ H₂O.

Anilin i N,N-dimetilanilin su potpuno rastvorni u poli (etilen glikolu) 200 i poli (etilen glikolu) 400. Termodinamička ravnoteža tečno-tečno ovih pseudo-binarnih sistema prati UCST trend, odnosno trend gornje kritične temperature rastvora, pri kom razdvajanje na dve tečne faze dolazi pri smanjenju temperature. Poli (etilen glikoli) su dobri davaoci i primaoci protona i formiraju jake vodonične veze. Na nižim temperaturama, vodonične veze između vode i poli (etilen glikola) su veoma jake, tako da se pseudo-binarna smeša nalazi u obliku dve tečne faze (heterogena smeša). Na višim temperaturama, vodonične veze postaju slabije u odnosu na druge veze koje postaju dominantnije, tako da je pseudo-binarna smeša jednofazna (homogena) smeša.

4.2 Ispitivanje “salting-out”i “salting-in” efekta dodatkom ko-rastvarača

Dodatak soli u vodeni rastvor nekog neelektrolita ima izražen efekat na ravnotežu tečno-tečno te smeše. Prisustvo soli može da poveća ili da smanji nestalnost neelektrolita ili da dovede do formiranja dve tečne faze. Posmatrani efekti zavise od prirode i koncentracije i soli i neelektrolita. Generalno, soli imaju veliki efekat na smešu u koju su dodati. One menjaju opšte osobine ili karakteristike smeše. Rastvaranje soli u vodi ima uticaj na njenu temperaturu ključanja i to na sledeći način:

- smanjuje napon pare,
- povećava temperaturu ključanja,
- smanjuje temperaturu mržnjenja i
- dovodi do promene osmotskog pritiska.

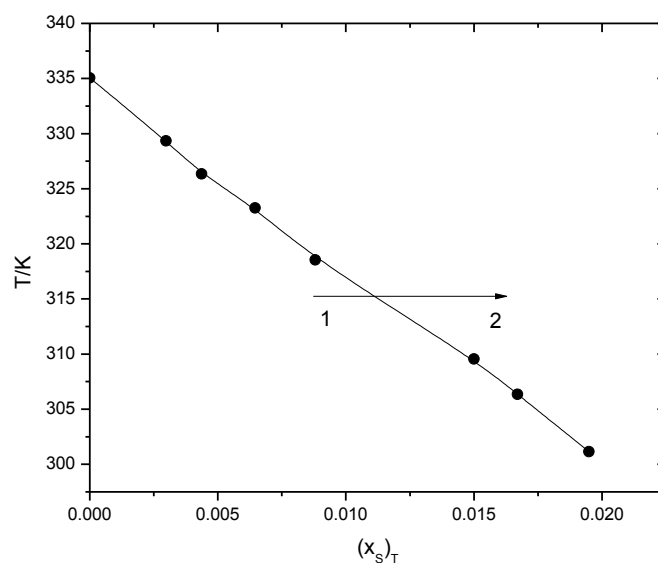
Dodavanje soli menja interakcije između komponenata smeše koje rezultuju u pomeranju fazne ravnoteže. Dodatak soli u homogenu smešu, može da dovede do razdvajanja faza, i koristi se za omogućavanje separacije tečnom ekstrakcijom. Prisustvo soli u smeši u značajnoj meri dovodi do promene sastava u ravnoteži. Uvođenjem soli u ravnotežu tečno-tečno uvode se jonske sile koje utiču na samu ravnotežu. Rastvorljivost neelektrolita je manja u rastvoru elektrolita i vode u odnosu na rastvorljivost u čistoj vodi. Smanjenje rastvorljivosti neke supstance dodatkom elektrolita naziva se “salting-out” efekat.

Veoma veliki joni imaju tendenciju za velikom rastvorljivošću. Koncept jonske hidratacije, koji je korišćen za objašnjavanje “salting-out” efekta, ne objašnjava zašto veoma veliki joni povećavaju rastvorljivost. Taj efekat može biti delom zbog privlačnih sila, koje postoje između nepolarnih delova jona i molekula rastvorka. Interakcije jon-rastvorak trebalo bi da se pojačavaju sa porastom veličine jona i da formiraju skup

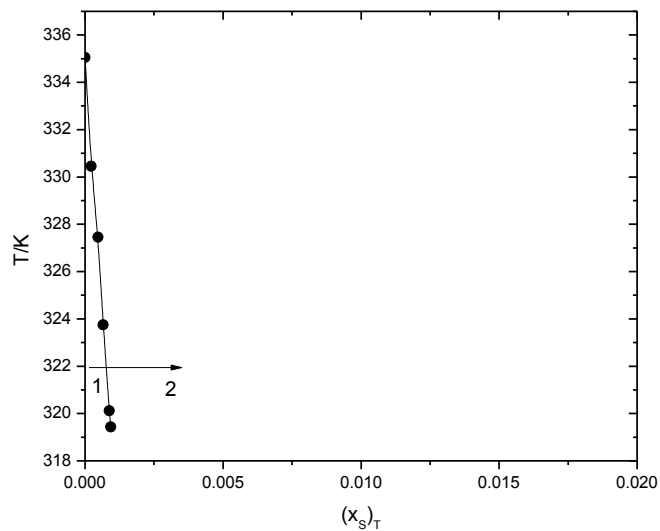
molekula neelektrolita oko jona na račun molekula vode. Takve osobine se očekuju od velikih jona i nepolarnih delova, i oni su u suštini uzrok “salting-in” efekta.

Eksperimentalna merenja koja su vršena u ovoj doktorskoj disertaciji odnosila su se na ispitivanje uticaja različitih soli i jonskih tečnosti na pomeranje termodinamičke ravnoteže tečno-tečno već poznate binarne smeše nikotina i vode, za određenu koncentraciju nikotina od 40 mas%.

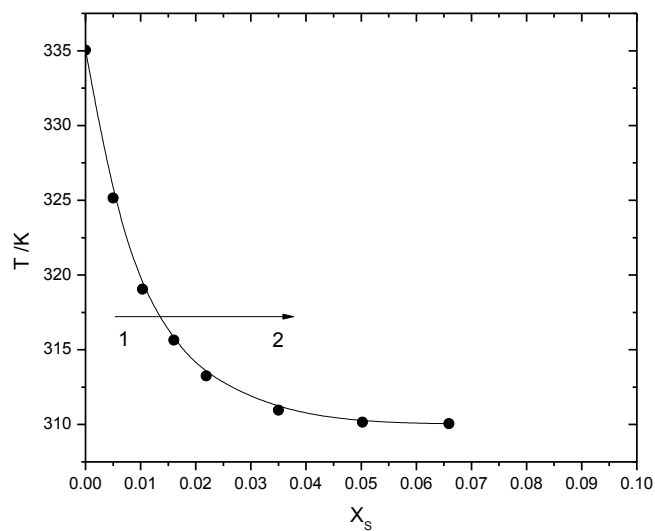
- NaCl,
- Na₃PO₄,
- CaCl₂,
- KNO₃ i
- ECOENG 212.



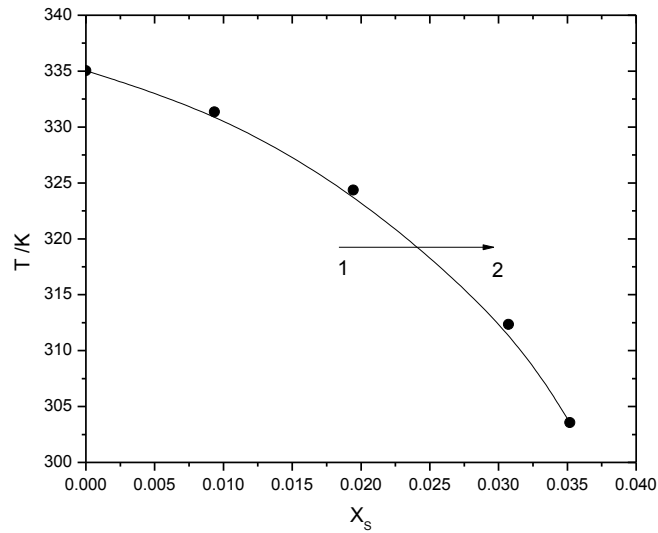
Slika 4.19 Uticaj ko-rastvarača, na atmosferskom pritisku od 0.1 MPa, dodatkom NaCl u smešu (H₂O + nikotin) pri kritičnoj koncentraciji nikotina, $(x_{NC})_T=0.07079$. Strelice i brojevi označavaju smer fazne transformacije, od jednofazne oblasti (1) do dvofazne oblasti (2)



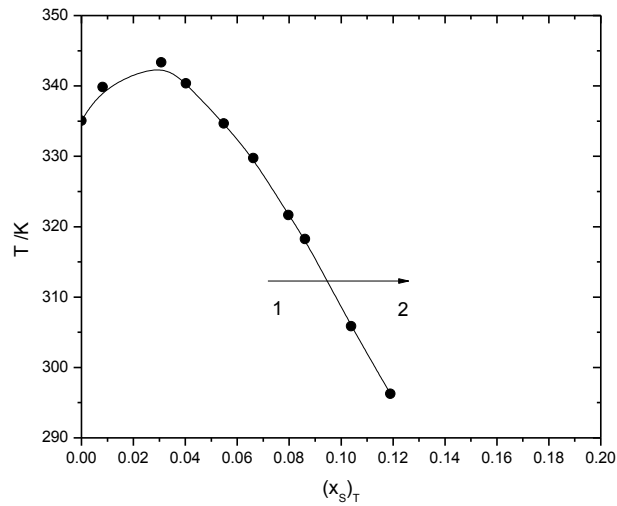
Slika 4.20 Uticaj ko-rastvarača, na atmosferskom pritisku od 0.1 MPa, dodatkom Na_3PO_4 u smešu (H_2O + nikotin) pri kritičnoj koncentraciji nikotina, $(x_{\text{NC}})_T=0.07079$. Strelice i brojevi označavaju smer fazne transformacije, od jednofazne oblasti (1) do dvofazne oblasti (2)



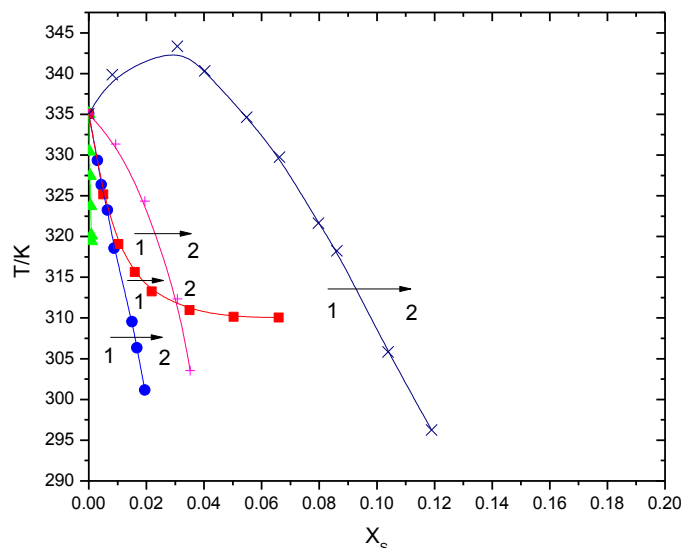
Slika 4.21 Uticaj ko-rastvarača, na atmosferskom pritisku od 0.1 MPa, dodatkom CaCl_2 u smešu (H_2O + nikotin) pri kritičnoj koncentraciji nikotina, $(x_{\text{NC}})_T=0.07079$.



Slika 4.22 Uticaj ko-rastvarača, na atmosferskom pritisku od 0.1 MPa, dodatkom KNO₃ u smešu (H₂O + nikotin) pri kritičnoj koncentraciji nikotina, $(x_{NC})_T=0.07079$. Strelice i brojevi označavaju smer fazne transformacije, od jednofazne oblasti (1) do dvofazne oblasti (2)



Slika 4.23 Uticaj ko-rastvarača, na atmosferskom pritisku od 0.1 MPa, dodatkom ECOENG 212 u smešu (H₂O + nikotin) pri kritičnoj koncentraciji nikotina, $(x_{NC})_T=0.07079$. Strelice i brojevi označavaju smer fazne transformacije, od jednofazne oblasti (1) do dvofazne oblasti (2)



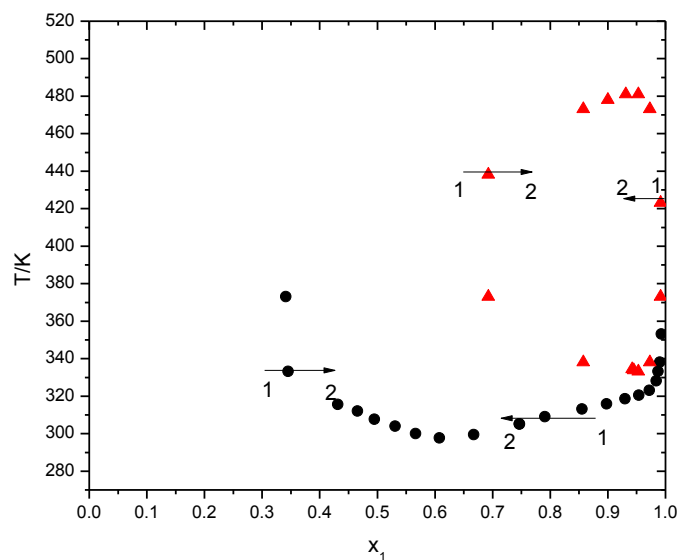
Slika 4.24 Uticaji ko-rastvarača, NaCl, Na₃PO₄, CaCl₂, KNO₃ i ECOENG 212, na atmosferskom pritisku od 0.1 MPa, prikazani na zbirnom dijagramu. (■) – NaCl; (▲) – Na₃PO₄; (■) – CaCl₂; (+) – KNO₃; (×) – ECOENG 212. Strelice i brojevi označavaju smer fazne transformacije, od jednofazne oblasti (1) do dvofazne oblasti (2)

Uticaji ko-rastvarača, NaCl, Na₃PO₄, CaCl₂, KNO₃ i ECOENG 212, prikazani su na slikama 4.19-4.23, kao i na zbirnom dijagramu na slici 4.24. Rezultati eksperimentalno merenih udela i temperatura dati su u tabelama P14-P18. Jonska tečnost i četiri neorganske soli, dodate su u početnu binarnu smešu (H₂O + nikotin). Sa strane kosmotropskih osobina, NaCl i Na₃PO₄ su veoma različite. Prva pokazuje veoma slabe osobine, dok kod druge dolazi do jakih interakcija sa vodom. Sa druge strane, ECOENG 212 je u ranijim istraživanjima već pokazao veoma slabe kosmotropske osobine [50]. Slika 4.24 opisuje te razlike – količine Na₃PO₄ koje su potrebne da smanje temperaturu faznog pomeranja do 298.15 K su 10 puta manje u poređenju sa količinama NaCl i čak 50 puta manje u poređenju sa ECOENG-om. Sa slike 4.24 može se još videti i da kod ECOENG-a prvo dolazi do “salting-in” efekta pri manjim koncentracijama jonske tečnosti, a zatim i do “salting-out” efekta sa porastom koncentracije jonske tečnosti. CaCl₂ i KNO₃, kao i već pomenute neorganske soli, pokazuju “salting-out” efekte i takođe su prikazane na slici 4.24.

Sledeća grupa sistema koja je ispitivana u ovoj doktorskoj disertaciji, sastojala se od sledećih pseudo-binarnih smeša

- (NaCl+ H₂O)+nikotin,
- (Na₃PO₄+ H₂O)+nikotin i
- (ECOENG 212 + H₂O)+nikotin

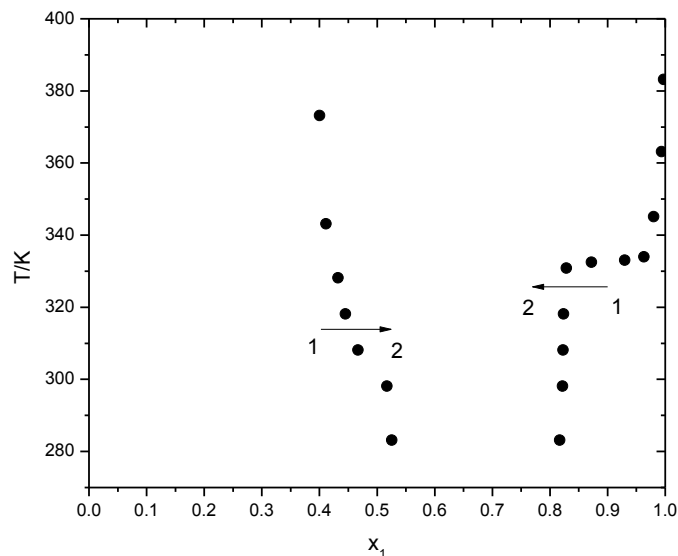
za različite udele soli u kombinovanim vodenim rastvorima.



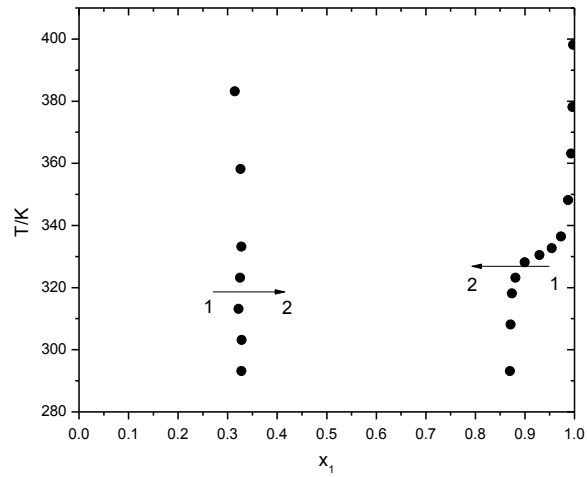
Slika 4.25 Fazni dijagram temperatura-sastav za pseudo-binarnu smešu (NaCl+ H₂O)(1)+nikotin(2) na atmosferskom pritisku od 0.1 MPa; (●) - udeo NaCl u rastvoru (NaCl + voda), X_S=0.00943; (▲) - udeo NaCl u rastvoru (NaCl + voda), X_S=0 [51]. Za svaki set podataka strelice i brojevi označavaju smer fazne transformacije, od jednofazne oblasti (1) do dvofazne oblasti (2)

Na slici 4.25 prikazan je fazni dijagram temperatura-sastav za pseudo-binarnu smešu (NaCl + H₂O) + nikotin. Rezultati eksperimentalno merenih udela i temperatura dati su u tabeli P19. Može se videti da je kosmotropska efikasnost NaCl dobra i da dolazi do velikog povećanja heterogene oblasti dodatkom malih udela neorganske soli. Fazni

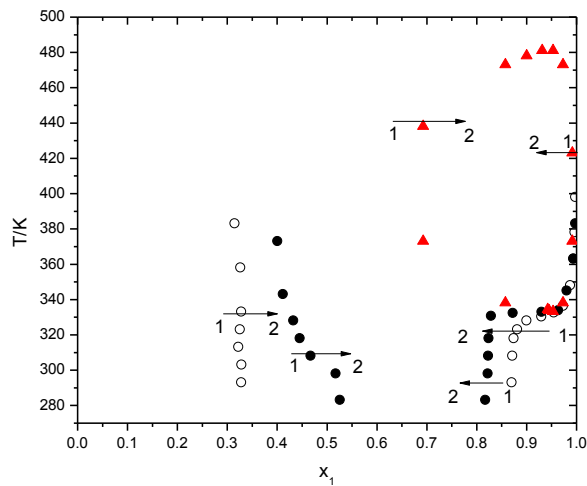
dijagram se kvalifikuje kao dijagram zatvorenog tipa (“closed-loop”), jer zadržava oblik originalnog dijagrama smeše voda-nikotin. NaCl nije sprečila protonizaciju nikotina i formiranje njegovih hidrata, dok su vodonične veze, glavni razlog za (“closed-loop”) oblik faznog razdvajanja [52, 53].



Slika 4.26 Fazni dijagram temperatura-sastav za pseudo-binarnu smešu ($\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$)(1)+nikotin(2) na atmosferskom pritisku od 0.1 MPa i udelu Na_3PO_4 $X_S=0.00011$ u rastvoru ($\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{voda}$). Za svaki set podataka strelice i brojevi označavaju smer fazne transformacije, od jednofazne oblasti (1) do dvofazne oblasti (2)

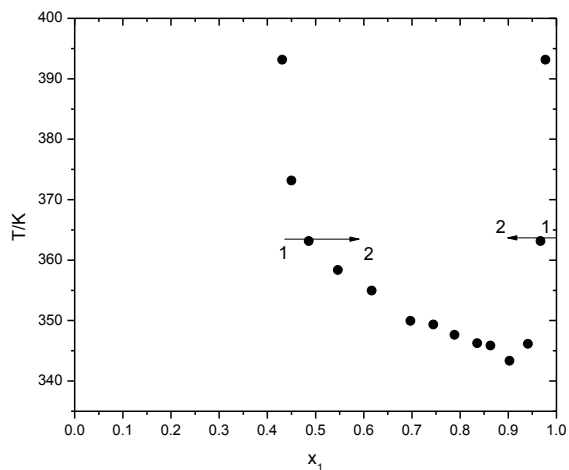


Slika 4.27 Fazni dijagram temperatura-sastav za pseudo-binarnu smešu ($\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$)(1)+nikotin(2) na atmosferskom pritisku od 0.1 MPa i udelu Na_3PO_4 $X_S=0.00024$ u rastvoru ($\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{voda}$). Za svaki set podataka strelice i brojevi označavaju smer fazne transformacije, od jednofazne oblasti (1) do dvofazne oblasti (2)

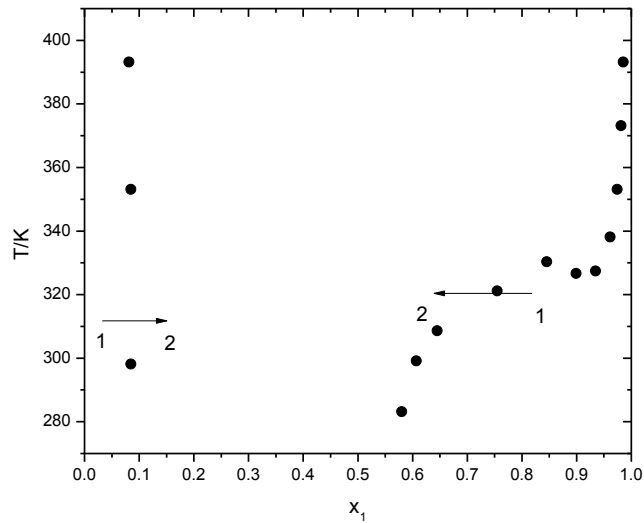


Slika 4.28 Zbirni fazni dijagram temperatura-sastav za pseudo-binarnu smešu ($\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$)(1)+nikotin(2) na atmosferskom pritisku od 0.1 MPa; (●) - udeo Na_3PO_4 u rastvoru ($\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{voda}$), $X_S=0.00011$; (○) - udeo Na_3PO_4 u rastvoru ($\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{voda}$), $X_S=0.00024$; (▲) - udeo Na_3PO_4 u rastvoru ($\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{voda}$), $X_S=0$. Za svaki set podataka strelice i brojevi označavaju smer fazne transformacije, od jednofazne oblasti (1) do dvofazne oblasti (2)

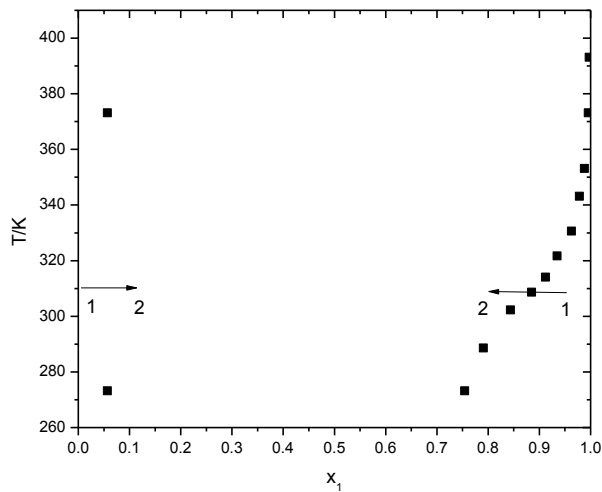
Na slikama 4.26 i 4.27 su prikazani fazni dijagrami temperatura-sastav za pseudo-binarnu smešu ($\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$) + nikotin, na atmosferskom pritisku od 0.1 MPa, za dva različita udela soli u vodenom rastvoru ($\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{voda}$). Rezultati eksperimentalno merenih udela i temperatura dati su u tabelama P20 i P21. Na slici 4.28 prikazan je zbirni fazni dijagram i predstavlja kvalitativno drugačiji tip faznog dijagrama temperatura-sastav – oblik peščanog sata. Tačke zamućenja predstavljene su za dva vodena rastvora soli, 0.00011 i 0.00024 molskih udela Na_3PO_4 u kombinovanom vodenom rastvoru. Ovako ekstremno male količine dodate soli vode ka izuzetnim “salting-out” efektima, tako da je originalni dijagram zatvorenog tipa, kod koga je udeo soli 0, postao dijagram oblika peščanog sata, za obe koncentracije soli. To znači da za određene koncentracije rastvarača, smeša sa nikotinom ostaje heterogena na svim temperaturama, što je veoma važno iz praktičnih razloga. Kao što je ranije napomenuto, tako dobri “salting-out” efekti su očekivani, uzimajući u obzir odlične kosmotropske sposobnosti ove neorganske soli [50,54,55], koje se ispoljavaju čak i kod rastvora sa jonskim tečnostima, solima koje se nalaze u tečnom agregatnom stanju na atmosferskim uslovima [56].



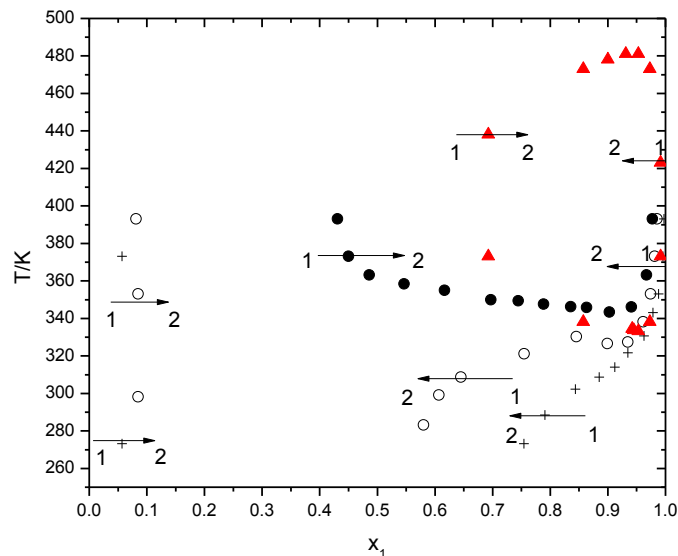
Slika 4.29 Fazni dijagram temperatura-sastav za pseudo-binarnu smešu (ECOENG 212 + H_2O)(1)+nikotin(2) na atmosferskom pritisku od 0.1 MPa i udelu ECOENG-a 212 $X_S=0.02610$ u rastvoru (ECOENG 212 + voda). Za svaki set podataka strelice i brojevi označavaju smer fazne transformacije, od jednofazne oblasti (1) do dvofazne oblasti (2)



Slika 4.30 Fazni dijagram temperatura-sastav za pseudo-binarnu smešu (ECOENG 212 + H₂O)(1)+nikotin(2) na atmosferskom pritisku od 0.1 MPa i udelu ECOENG-a 212 X_S=0.07675 u rastvoru (ECOENG 212 + voda). Za svaki set podataka strelice i brojevi označavaju smer fazne transformacije, od jednofazne oblasti (1) do dvofazne oblasti (2)



Slika 4.31 Fazni dijagram temperatura-sastav za pseudo-binarnu smešu (ECOENG 212 + H₂O)(1)+nikotin(2) na atmosferskom pritisku od 0.1 MPa i udelu ECOENG-a 212 X_S=0.08527 u rastvoru (ECOENG 212 + voda). Za svaki set podataka strelice i brojevi označavaju smer fazne transformacije, od jednofazne oblasti (1) do dvofazne oblasti (2)



Slika 4.32 Zbirni fazni dijagram temperatura-sastav za pseudo-binarnu smešu (ECOENG 212 + H₂O)(1)+nikotin(2) na atmosferskom pritisku od 0.1 MPa; (●) - udeo ECOENG 212 u rastvoru (ECOENG 212 + voda), X_S=0.02610; (○) - udeo ECOENG 212 u rastvoru (ECOENG 212 + voda), X_S=0.07675; (+) - udeo ECOENG 212 u rastvoru (ECOENG 212 + voda), X_S=0.08527; (▲) - udeo ECOENG 212 u rastvoru (ECOENG 212 + voda), X_S=0. Za svaki set podataka strelice i brojevi označavaju smer fazne transformacije, od jednofazne oblasti (1) do dvofazne oblasti (2)

Na slikama 4.29, 4.30 i 4.31 prikazani su fazni dijagram temperatura-sastav za pseudo-binarnu smešu (ECOENG 212 + H₂O) + nikotin, na atmosferskom pritisku od 0.1 MPa, za tri različita udela soli u vodenom rastvoru (ECOENG 212 + voda). Rezultati eksperimentalno merenih udela i temperatura dati su u tabelama P22-P24. Na slici 4.32 prikazan je zbirni fazni dijagram, uticaj tri (ECOENG 212 + H₂O) rastvora, sa molskim udelom ECOENG-a od 0.02610, 0.07675 i 0.08527, u poređenju sa binarnom smešom voda+nikotin. Slika 4.32 pokazuje transformaciju faznog dijagrama za sistem (ECOENG 212 + H₂O) +nikotin sa opadanjem koncentracije jonske tečnosti. Dijagram oblika peščanog sata postaje dijagram oblika donje kritične temperature rastvora (“LCST-type”). Očigledno je da da to važi i za druge dve soli, NaCl i Na₃PO₄, međutim veoma je teško dobiti te oblike dijagrama uzevši u obzir veoma male koncentracije soli u rastvoru sa vodom.

5. Modelovanje

5.1 Korelisanje

U praksi često se javlja potreba za uspostavljanjem analitičke zavisnosti između eksperimentalno merenih veličina. Postoje dva pristupa modelovanju. Prvi, kada je poznat oblik analitičke zavisnosti i drugi, kada nije. U prvom slučaju potrebno je izračunati vrednosti parametara u poznatoj analitičkoj zavisnosti na osnovu eksperimentalnih merenja, dok je u drugom potrebno odabrati takvu analitičku zavisnost, koja najbolje koreliše eksperimentalna merenja, pa tek onda pristupiti izračunavanju vrednosti njenih parametara na osnovu eksperimentalnih merenja. Obično se u takvim slučajevima za analitičku zavisnost odabiraju polinomi, koji pojednostavljaju dalju obradu eksperimentalnih merenja.

Model može biti linearan ili nelinearan po parametrima. Od toga zavisi koje će se optimizacione metode koristiti, na pr., da li će se za izračunavanje vrednosti parametara primeniti linearna ili nelinearna metoda najmanjih kvadrata. U slučaju nelinearnog modela postoji i mogućnost njegove linearizacije uvođenjem principa smene, tako da se izbegne primena nelinearne metode najmanjih kvadrata, koja zahteva poznavanje vrednosti prvih pretpostavki za parametre modela.

Takođe, greška merenja može biti prisutna i kod zavisno i kod nezavisno promenljive. U slučaju korelisanja eksperimentalnih podataka ravnoteže tečno-tečno, pretpostaviće se da je greška merenja nezavisno promenljive (molski udeo) zanemarljiva, odnosno da ne postoji.

Obe metode najmanjih kvadrata zasnivaju se na principu najmanjih kvadrata, koji glasi: Najbolja korelacija seta eksperimentalnih podataka različite tačnosti pomoću nekog modela je ona, za koju je suma proizvoda statističkih težina i odgovarajućih kvadrata razlika minimalna.

Na osnovu ovog principa može se definisati funkcija cilja, koja definiše pomenuti kriterijum optimalnosti

$$F = \sum_{i=1}^n [f(x_i)_{\text{exp}} - f(x_i)_{\text{cal}}]^2 \omega_i \rightarrow \min \quad (5.1)$$

gde su n - broj eksperimentalnih podataka, $f(x)_{\text{exp}}$ - eksperimentalna vrednost zavisno promenljive, $f(x)_{\text{cal}}$ - izračunata vrednost zavisno promenljive pomoću modela i ω - statistička težina merenja. U opštem slučaju model se može predstaviti kao

$$f(x) = g(a_1, a_2, \dots, a_m, x) = g(\mathbf{a}, x) \quad (5.2)$$

gde su a_1, a_2, \dots, a_m parametri, x nezavisno promenljiva i $f(x)$ zavisno promenljiva. Sada funkcija cilja (5.1) glasi

$$F = \sum_{i=1}^n [f(x_i)_{\text{exp}} - g(\mathbf{a}, x_i)]^2 \omega_i \rightarrow \min \quad (5.3)$$

Da bi funkcija cilja imala minimalnu vrednost moraju biti zadovoljeni sledeći uslovi

$$\partial F / \partial a_j = 0 \quad , \quad j = 0, 1, \dots, m \quad (5.4)$$

Postoji mnogo jednačina koje daju vezu između koeficijenata aktivnosti i molskih udela. Eksperimentalni podaci sistema tečno-tečno mogu se korelisati nekim od sledećih modela: Margules, Wilson, NRTL, UNIQUAC itd.

Za korelisanje eksperimentalnih podataka sistema tečno-tečno, potrebno je poznavanje temperatura i sastava svake komponente u svakoj fazi rastvora.

5.1.1 Izračunavanje parametara modela i udela komponenti smeše korišćenjem NRTL modela

NRTL model [42, 57] daje proceduru modelovanja G^E pomoću γ_i . Ovaj model povezuje koeficijente aktivnosti γ_i i molske udele x_i komponenata u tečnoj fazi. Koncept NRTL modela koristi se u hemijskom inženjerstvu za proračunavanje fazne ravnoteže, a autori (Prausnitz i Renon) su razvili model baziran na Wilson-ovoj hipotezi da se lokalne koncentracije oko molekula razlikuju od sveukupne koncentracije, jer postoji razlika između interakcione energije centralnog molekula sa molekulima svoje vrste U_{ii} i druge vrste U_{ij} .

NRTL model primenljiv je na delimično mešljive, kao i na potpuno mešljive sisteme. Dopunska Gibbs-ova energija definisana je na sledeći način za binarne sisteme

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_{k=1}^2 x_k \ln \gamma_k \quad (5.5)$$

a koeficijenti aktivnosti γ u NRTL modelu za binarne sisteme pomoću sledećih relacija

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + G_{12} x_1)^2} + \tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + G_{21} x_2} \right)^2 \right] \quad (5.6)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[\frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + G_{21} x_2)^2} + \tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_2 + G_{12} x_1} \right)^2 \right] \quad (5.7)$$

odnosno kada se zamene u (5.5)

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 x_2 \left(\frac{\tau_{12} G_{12}}{x_2 + G_{12} x_1} + \frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + G_{21} x_2} \right) \quad (5.8)$$

gde su binarni interakcioni parametri definisani pomoću relacija (5.9)-(5.14)

$$G_{12} = \exp(-\alpha_{12} \tau_{12}) \quad (5.9)$$

$$G_{21} = \exp(-\alpha_{21} \tau_{21}) \quad (5.10)$$

$$\tau_{12} = \frac{\Delta g_{12}}{RT} \quad (5.11)$$

$$\tau_{21} = \frac{\Delta g_{21}}{RT} \quad (5.12)$$

$$G_{12} \neq G_{21}, \quad (5.13)$$

$$\alpha_{12} = \alpha_{21} \quad (5.14)$$

gde su: $\alpha_{12} = \alpha_{21}$ parametri NRTL modela, T temperatura i R univerzalna gasna konstanta. Δg_{12} and Δg_{21} su promene energetske parametara binarne smeše NRTL modela koji

karakterišu interakciju između molekula smeše. Prema tome, NRTL model ima tri parametra (α , Δg_{12} i Δg_{21}). Regresijom eksperimentalnih podataka za veliki broj binarnih sistema pokazalo se da se vrednost parametra α kreće od 0.2 do 0.47. Kada je broj eksperimentalnih podataka oskudan, vrednost parametra α može se podesiti proizvoljno.

Za umereno neidealne sisteme, NRTL model nema prednosti u odnosu na jednostavniji van Laar-ov ili troparametarski Margules-ov model. Ipak za jako neidealne smeše, a specijalno za delimično nemešljive sisteme, NRTL model često dobro koreliše eksperimentalne podatke.

S obzirom na to, da temperatura ima veliki uticaj na dopunske osobine, uvedeno je nekoliko različitih oblika (formi) temperaturno nezavisnih i zavisnih parametara Δg_{12} i Δg_{21} .

Forma I

$$\Delta g_{12} = A_{12} \quad (5.15)$$

$$\Delta g_{21} = A_{21} \quad (5.16)$$

Forma II

$$\Delta g_{12} = A_{12} + B_{12}T \quad (5.17)$$

$$\Delta g_{21} = A_{21} + B_{21}T \quad (5.18)$$

Forma III

$$\Delta g_{12} = A_{12} + B_{12}T + C_{12}T^2 \quad (5.19)$$

$$\Delta g_{21} = A_{21} + B_{21}T + C_{21}T^2 \quad (5.20)$$

Forma IV

$$\Delta g_{12} = A_{12} + B_{12}T + C_{12}/T^2 \quad (5.21)$$

$$\Delta g_{21} = A_{21} + B_{21}T + C_{21}/T^2 \quad (5.22)$$

i

Forma V

$$\Delta g_{12} = A_{12} + B_{12}T + C_{12} \ln T^2 \quad (5.23)$$

$$\Delta g_{21} = A_{21} + B_{21}T + C_{21} \ln T^2 \quad (5.24)$$

Kriterijum za termodinamičku ravnotežu tečno-tečno [58] je

$$\gamma_i^I x_i^I = \gamma_i^{II} x_i^{II} \quad , \quad i = 1, 2, \dots, m \quad (5.25)$$

gde je γ_i^I koeficijent aktivnost komponente i u fazi I, γ_i^{II} koeficijent aktivnosti komponente i u fazi II, x_i^I je molski udeo komponente i u fazi I, x_i^{II} je molski udeo komponente i u fazi II, i i m je broj komponentata smeše.

Odgovarajući setovi binarnih interakcionih parametara (A_{ij} , B_{ij} i C_{ij} (5.15)-(5.24)) određeni su minimizacijom funkcije cilja (5.26) korišćenjem Monte Karlo metode sa linearnim kongruentnim generatorom pseudo-slučajnih brojeva [59].

Funkcija cilja definisana je na sledeći način

$$F = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m (\gamma_{j,i}^I x_{j,i}^I - \gamma_{j,i}^{II} x_{j,i}^{II})^2 \rightarrow \min \quad (5.26)$$

gde je n broj eksperimentalnih podataka i m broj komponenti.

Sa dobijenim optimizovanim parametrima, korišćenjem jednačine (5.25), molski udeli $x_{1,cal}^I$ i $x_{1,cal}^{II}$ izračunavani su kombinacijom metoda sekvencijalnog pretraživanja i polovljenja [60]. Izračunavanje vrednosti molskih udela $x_{1,cal}^I$ ostvarivano je sekvencijalnim pretraživanjem od vrednosti 0 ka 1 zadavanjem malih vrednosti podintervala, unutar kojih je traženo rešenje nelinearne jednačine metodom polovljenja. Izračunavanje vrednosti molskih udela $x_{1,cal}^{II}$ ostvarivano je sekvencijalnim pretraživanjem od vrednosti 1 ka 0 zadavanjem malih vrednosti podintervala, unutar kojih je traženo rešenje nelinearne jednačine metodom polovljenja.

Kriterijumi za ocenu uspešnosti korelacije definisani su na sledeći način

$$\Delta(x) = \left(\frac{100}{2n} \right) \sum \left[\left| x_{1,i,exp}^I - x_{1,i,cal}^I \right| + \left| x_{1,i,exp}^{II} - x_{1,i,cal}^{II} \right| \right] \quad (5.27)$$

$$PD(x), \% = \left(\frac{100}{2n} \right) \sum_{i=1}^n \left\{ \left| \left(x_{1,i,exp}^I - x_{1,i,cal}^I \right) / x_{1,i,exp}^I \right| + \left| \left(x_{1,i,exp}^{II} - x_{1,i,cal}^{II} \right) / x_{1,i,exp}^{II} \right| \right\} \quad (5.28)$$

gde je $\Delta(x)$ srednja apsolutna, a $PD(x)$ srednja procentualna greška korelacije.

5.1.2 Izračunavanje parametara modela i udela komponenti smeše korišćenjem UNIQUAC modela

UNIQUAC model [49, 61] je dvoparametarski model, koji se sastoji iz dva dela, kombinatorijalnog, koji opisuje dominantni doprinos entropije i rezidualnog, koji opisuje međumolekulske sile, koje utiču na entalpiju mešanja. Kombinatorijani deo je određen

sastavom, veličinom i oblikom molekula i zahteva samo podatke za čistu komponentu. Rezidualni deo zavisi od međumolekulskih sila, a dva binarna parametra koji se mogu optimizovati se pojavljuju samo u njemu. U ovom modelu dopunska Gibbs-ova energija definisana je na sledeći način

$$\frac{g^E}{RT} = \left(\frac{g^E}{RT} \right)_{\text{kombinatorijalni}} + \left(\frac{g^E}{RT} \right)_{\text{rezidualni}} \quad (5.29)$$

Za binarne smeše je

$$\left(\frac{g^E}{RT} \right)_{\text{kombinatorijalni}} = x_1 \ln \frac{\phi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\phi_2}{x_2} + \frac{z}{2} \left(x_1 q_1 \ln \frac{\theta_1}{\phi_1} + x_2 q_2 \ln \frac{\theta_2}{\phi_2} \right) \quad (5.30)$$

$$\left(\frac{g^E}{RT} \right)_{\text{rezidualni}} = -x_1 q_1 \ln(\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}) - x_2 q_2 \ln(\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}) \quad (5.31)$$

gde je z kordinacioni broj, čija je uobičajena vrednost 10 [62]. Segmentni udeli ϕ i površinski udeli θ definisani su na sledeći način u binarnim sistemima

$$\phi_1 = \frac{x_1 r_1}{x_1 r_1 + x_2 r_2} \quad (5.32)$$

$$\phi_2 = \frac{x_2 r_2}{x_1 r_1 + x_2 r_2} \quad (5.33)$$

$$\theta_1 = \frac{x_1 q_1}{x_1 q_1 + x_2 q_2} \quad (5.34)$$

$$\theta_2 = \frac{x_2 q_2}{x_1 q_1 + x_2 q_2} \quad (5.35)$$

Parametri r i q su parametri zapremine čistih komponenata, odnosno parametri površine čistih komponenata, koji su definisani na sledeći način

$$r_i = \sum_{k=1}^n \nu_k R_k \quad (5.36)$$

$$q_i = \sum_{k=1}^n \nu_k Q_k \quad (5.37)$$

Za svaku binarnu smešu, postoje dva binarna parametra koji se mogu optimizovati, τ_{12} i τ_{21} . Definisani su preko karakterističnih energija Δu_{12} i Δu_{21} sledećim relacijama

$$\tau_{12} = \exp\left(-\frac{\Delta u_{12}}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{a_{12}}{T}\right) \quad (5.38)$$

$$\tau_{21} = \exp\left(-\frac{\Delta u_{21}}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{a_{21}}{T}\right) \quad (5.39)$$

Koeficijenti aktivnosti γ_1 i γ_2 definisani su pomoću sledećih relacija

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 = & \ln \frac{\phi_1}{x_1} + \frac{z}{2} q_1 \ln \frac{\theta_1}{\phi_1} + \phi_2 \left(l_1 - \frac{r_1}{r_2} l_2 \right) - \\ & - q_1 \ln(\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}) + \theta_2 q_1 \left(\frac{\tau_{21}}{\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}} - \frac{\tau_{12}}{\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}} \right) \end{aligned} \quad (5.40)$$

$$\ln \gamma_2 = \ln \frac{\phi_2}{x_2} + \frac{z}{2} q_2 \ln \frac{\theta_2}{\phi_2} + \phi_1 \left(l_2 - \frac{r_2}{r_1} l_1 \right) - q_2 \ln(\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}) + \theta_1 q_2 \left(\frac{\tau_{12}}{\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}} - \frac{\tau_{21}}{\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}} \right) \quad (5.41)$$

gde su

$$l_1 = \frac{z}{2} (r_1 - q_1) - (r_1 - 1) \quad (5.42)$$

$$l_2 = \frac{z}{2} (r_2 - q_2) - (r_2 - 1) \quad (5.43)$$

UNIQUAC model je primenljiv na širok spektar tečnih smeša neelektrolita, koje sadrže nepolarne ili polarne tečnosti, kao što su ugljovodonici, alkoholi, ketoni, aldehidi, organske kiseline, vodu, uključujući i delimično mešljive smeše. Model ima samo dva podesiva parametra i ne može uvek da da visoko kvalitetan opis podataka sa velikom tačnošću, ali za mnoge tipične smeše UNIQUAC daje zadovoljavajuće rezultate [63].

5.2 Predviđanje

Često eksperimentalni podaci nisu poznati za ceo mogući opseg promenljivih. Zbog toga je neophodna „interpolacija“ vrednosti između poznatih podataka. Ona se ne može ostvariti pomoću modela, kod kojih su vrednosti parametara određene iz eksperimentalnih podataka. U tom slučaju koriste se modeli, koji se zasnivaju na nekim široko dostupnim podacima. Takvi modeli nazivaju se modelima za predviđanje, za razliku od korelacionih modela. Međutim, bez obzira na to da li se radi o „interpolaciji“ ili „ekstrapolaciji“ izračunavanje vrednosti neke hemijsko-inženjerske veličine bez dodatne optimizacije parametara pomoću modela naziva se predviđanje.

U principu, po svojoj suštini, model može biti teorijski, semiempirijski, ili empirijski. Kada je reč o teorijskom modelu, to znači da je razvijen na osnovu teorijskih postavki za tu hemijsko-inženjersku veličinu. Semiempirijski model zasniva se, kako na teorijskim, tako i na empirijskim postavkama. Empirijski model zasniva se isključivo na empirijskim relacijama.

Pomoću UNIFAC modela omogućeno je predviđanje parametara modela τ_{12} , odnosno τ_{21} , a na bazi tih predskazanih vrednosti mogu da se izračunaju udeli u fazama pomoću neke od numeričkih metoda za izračunavanje vrednosti korena nelinearne jednačine.

5.2.1 Izračunavanje parametara modela i udela komponenti smeše korišćenjem UNIFAC modela

UNIFAC [64, 65] je poluempirijski model, koji omogućuje predviđanje aktivnosti neelektrolita u neidealnim smešama. U ovom modelu su koeficijenti aktivnosti definisani pomoću funkcionalnih grupa, koje su prisutne u molekulima tečne smeše.

Koeficijenti aktivnosti definisani su pomoću kombinatorijalnog γ^C i rezidualnog γ^R dela.

Za i -ti molekul koeficijenti aktivnosti su definisani na sledeći način

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (5.44)$$

Za izračunavanje vrednosti koeficijenata aktivnosti potrebno je poznavanje vrednosti doprinosa površine R , doprinosa zapremine D i binarnog interakcionog parametra τ_{ij} , koji je povezan sa interakcionom energijom U_i molekulskog para. Njihove vrednosti dobijaju se eksperimentalno, korelisanjem ili molekulskom simulacijom.

Za binarnu smešu kombinatorijalni deo ima sledeći oblik

$$\ln \gamma^{C_1} = \ln \frac{\phi_1}{x_1} + \frac{z}{2} q_1 \ln \frac{\theta_1}{\phi_1} + l_1 - \frac{\phi_1}{x_1} (x_1 l_1 + x_2 l_2) \quad (5.45)$$

$$\ln \gamma^{C_2} = \ln \frac{\phi_2}{x_2} + \frac{z}{2} q_2 \ln \frac{\theta_2}{\phi_2} + l_2 - \frac{\phi_2}{x_2} (x_1 l_1 + x_2 l_2) \quad (5.46)$$

Segmentni udeli ϕ i površinski udeli θ definisani su na sledeći način

$$\theta_1 = \frac{x_1 q_1}{x_1 q_1 + x_2 q_2} \quad (5.47)$$

$$\theta_2 = \frac{x_2 q_2}{x_1 q_1 + x_2 q_2} \quad (5.48)$$

$$\phi_1 = \frac{x_1 r_1}{x_1 r_1 + x_2 r_2} \quad (5.49)$$

$$\phi_2 = \frac{x_2 r_2}{x_1 r_1 + x_2 r_2} \quad (5.50)$$

$$l_1 = \frac{z}{2} (r_1 - q_1) - (r_1 - 1) \quad (5.51)$$

$$l_2 = \frac{z}{2} (r_2 - q_2) - (r_2 - 1) \quad (5.52)$$

Vrednosti za r i q izračunavaju se pomoću doprinosa površina R i doprinosa zapremina Q kao i broja zastupljenosti funkcionalne grupe u svakom molekulu ν_k

$$r_i = \sum_{k=1}^n \nu_k R_k \quad (5.53)$$

$$q_i = \sum_{k=1}^n \nu_k Q_k \quad (5.54)$$

Rezidualni deo:

Rezidualna komponenta koeficijenta aktivnosti γ^R opisuje interakciju između grupa prisutnih u sistemu, a za i -ti molekul, koji sadrži n pojedinačnih funkcionalnih grupa je

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k^n \nu_k^{(i)} [\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}] \quad (5.55)$$

$\Gamma_k^{(i)}$ je aktivnost izolovane grupe u rastvoru, koji sadrži samo molekule i . Za pojedinačan molekul u čistoj komponenti, aktivnost je jednaka 1, tako da će $\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}$ biti 0.

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \sum_m \Theta_m \Psi_{mk} - \sum_m \frac{\Theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \Theta_n \Psi_{nm}} \right] \quad (5.56)$$

Ψ_{mn} je interakcioni parametar grupe i mera je interakcione energije između grupa. X_n je molski udeo grupe, tj. broj grupa n u rastvoru podeljen sa ukupnim brojem grupa.

$$\Theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (5.57)$$

$$\Psi_{mn} = \exp\left[-\frac{U_{mn} - U_{nm}}{RT}\right] \quad (5.58)$$

$$X_m = \frac{\sum_j \nu_m^j x_j}{\sum_j \sum_n \nu_n^j x_j} \quad (5.59)$$

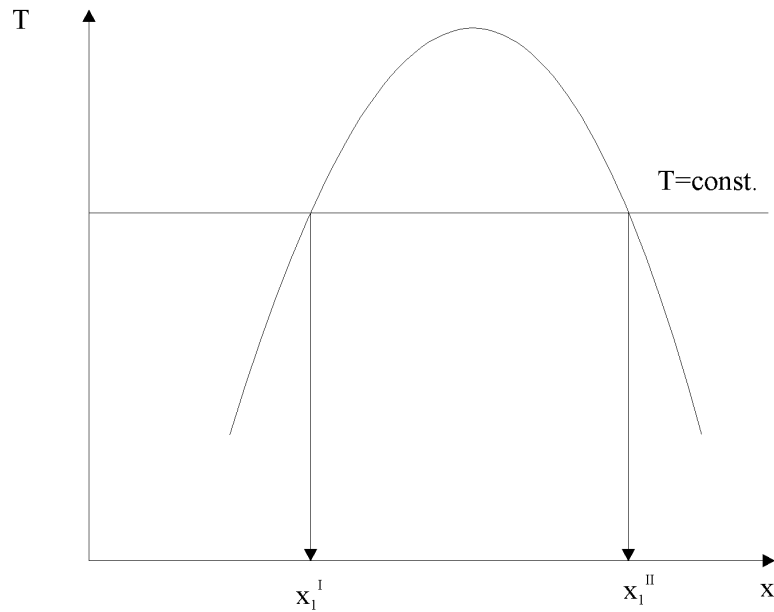
U_{mn} je energija interakcije između grupa m i n , R je idealna gasna konstanta. Relacija za interakcioni parametar grupe može se napisati i kao

$$\Psi_{mn} = \exp\frac{-a_{mn}}{T} \quad (5.60)$$

gde a_{mn} predstavljaju neto energiju interakcija između grupa m i n , čije se vrednosti određuju eksperimentalno i obično su date tabelarno.

5.3 Izračunavanje vrednosti molskih udela

Vrednosti molskih udela određuju se iz ravnotežnog dijagrama $x_1' - T$, tako što se iz njega za konstantne vrednosti temperature očitavaju vrednosti molskih udela x_1' i x_1'' , kao što je to prikazano na slici 5.1.



Slika 5.1 Primer ravnotežnog dijagrama temperatura-sastav za određivanje molskih udela komponenti u fazama.

Očitavanje ravnotežnih vrednosti molskih udela u obe faze sa ravnotežnog dijagrama može se zameniti provlačenjem kvadratne parabole

$$T = a(x_1^I)^2 + bx_1^I + c \quad (5.61)$$

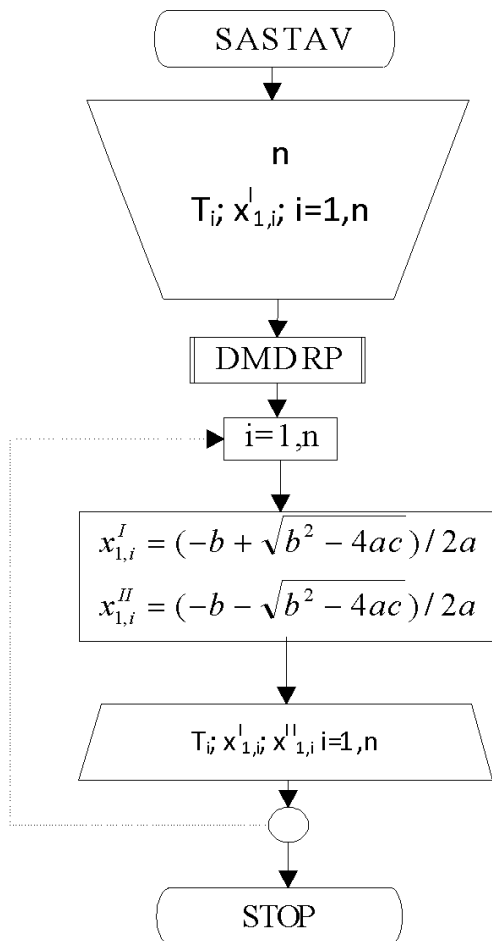
kroz eksperimentalne tačke i izračunavanjem ravnotežnih molskih udela pomoću Vietovog pravila [66]

$$z_{1,2} = \left[-b \pm \sqrt{b^2 - 4a(c - T)} \right] / 2a \quad (5.62)$$

za kvadratnu parabolu

$$a(x_1^I)^2 + bx_1^I + c - T = 0 \quad (5.63)$$

Za izračunavanje vrednosti ravnotežnih molskih udela prve komponente u obe faze napisan je program na osnovu algoritma, koji je prikazan na slici 5.2.

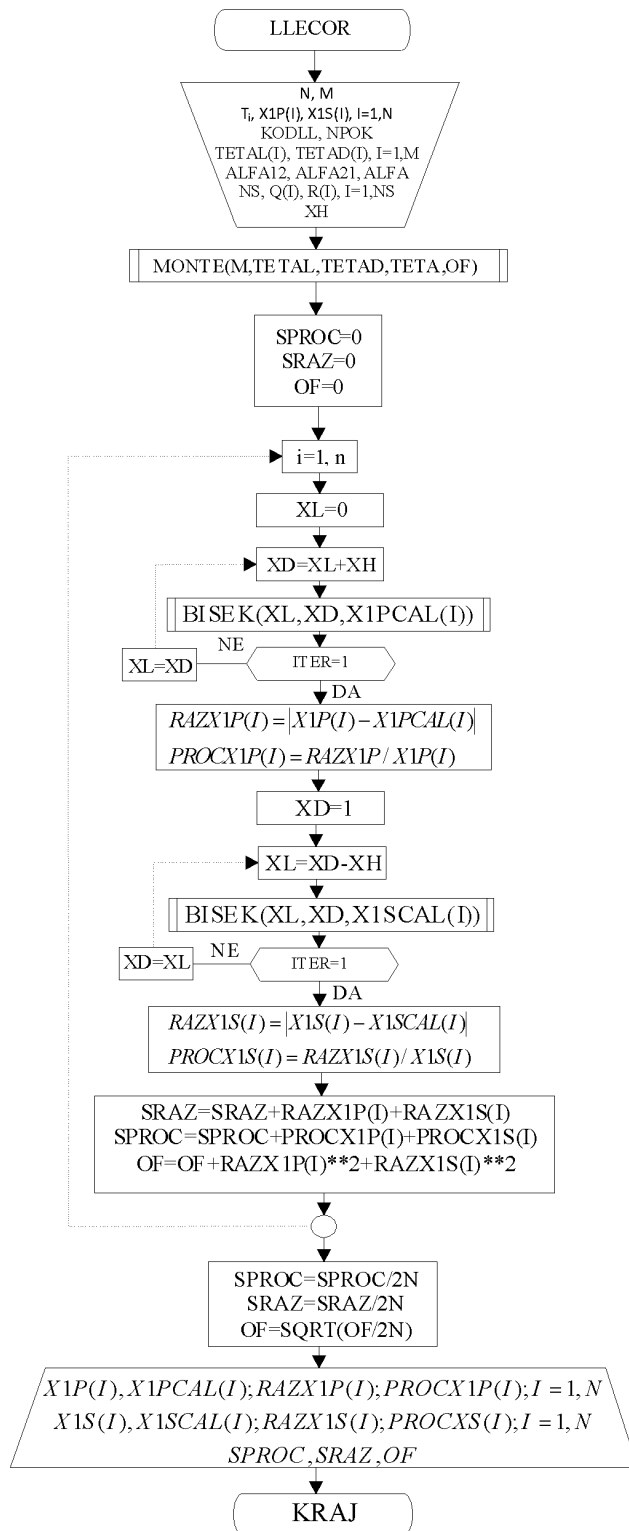


Slika 5.2 Algoritam programa za određivanje sastava komponenti.

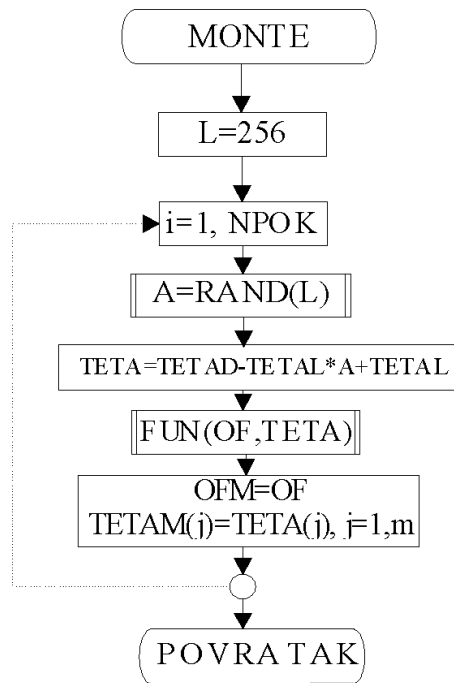
Potprogram DMDRP je standardni potprogram za aproksimaciju eksperimentalnih podataka pomoću polinoma višeg stepena sa jednom nezavisno promenljivom.

5.4 Algoritam za korelisanje i predviđanje eksperimentalnih podataka ravnoteže tečno-tečno

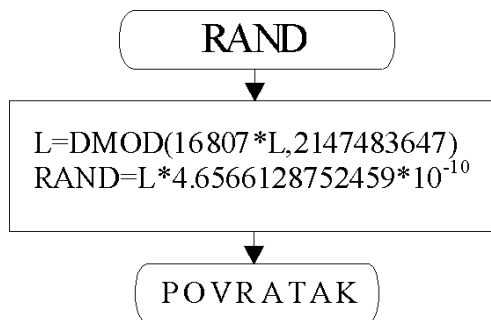
Algoritam za korelisanje i predviđanje eksperimentalnih podataka ravnoteže tečno-tečno prikazan je na slici 5.3. Potprogram MONTE omogućava definisanje vrednosti parametara korelacionih modela na osnovu vrednosti pseudoslučajnih brojeva odabranih u zadatim granicama vrednosti za svaki parametar modela pojedinačno. Dijagram toka potprograma MONTE prikazan je na slici 5.4. Generisanje vrednosti pseudoslučajnih brojeva ostvaruje se pomoću linearnog kongruetalnog algoritma [59] u potprogramu RAND. Dijagram toka potprograma RAND prikazan je na slici 5.5. Funkcija cilja definiše se u potprogramu FUN za svaki od prikazanih modela pojedinačno. Dijagram toka potprograma FUN prikazan je na slici 5.6. Modeli se odabiraju na osnovu vrednosti koda KODLL. Na osnovu izračunatih optimalnih vrednosti parametara modela izračunavaju se vrednosti molskih udela prve komponente u obe faze kombinacijom uniformnog pretraživanja i metode polovljenja. Metoda polovljenja definisana je u potprogramu BISEK. Dijagram toka potprograma BISEK prikazan je na slici 5.7. Nelinearne funkcije, odnosno modeli, iz kojih se izračunavaju vrednosti molskih udela definisane su u potprogramima FUNXP i FUNXS. U potprogramu FUNXP definisane su funkcije za izračunavanje molskog udela prve komponente u prvoj fazi, a u potprogramu FUNXS prve komponente u drugoj fazi. Dijagram toka potprograma FUNXP prikazan je na slici 5.8, a potprograma FUNXS na slici 5.9. Izbor modela ostvaruje se pomoću vrednosti koda KODLL u oba potprograma.



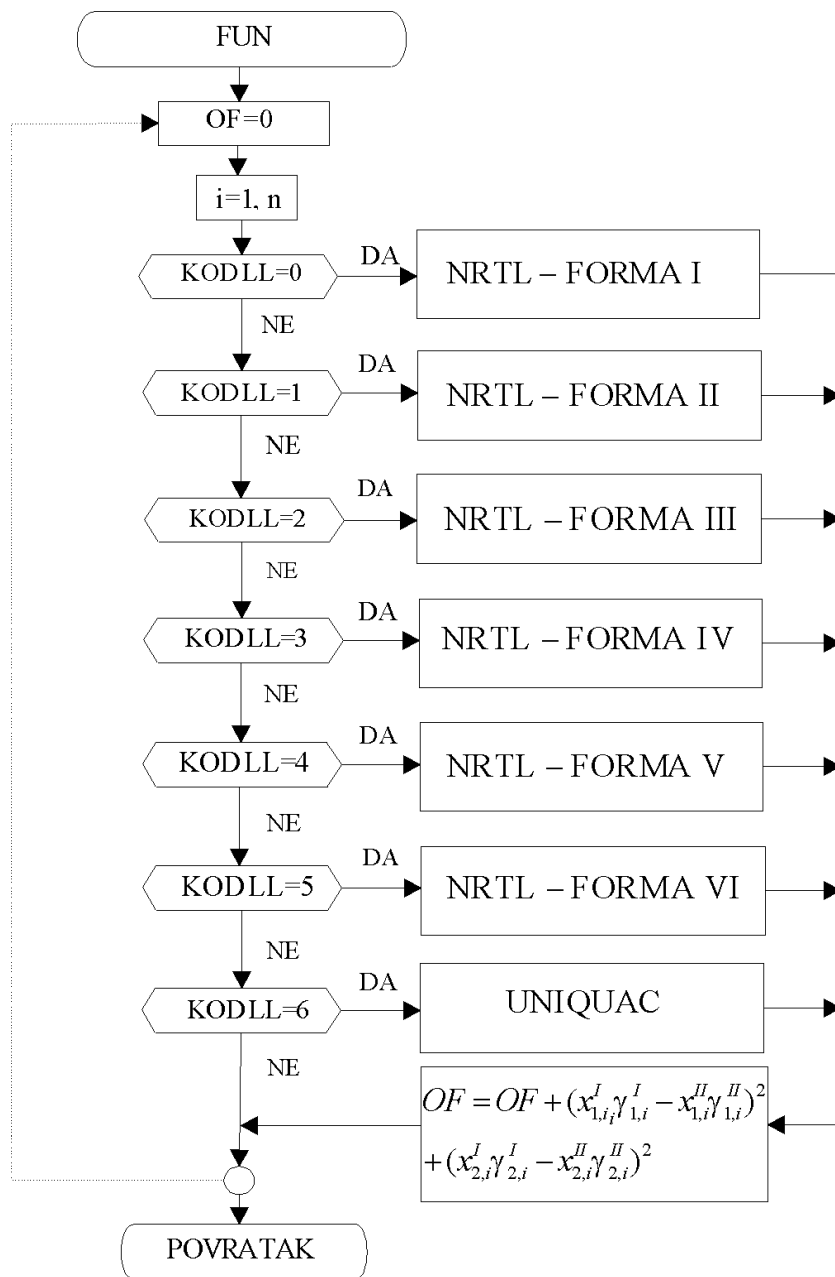
Slika 5.3 Algoritam programa za korelisanje pomoću NRTL modela.



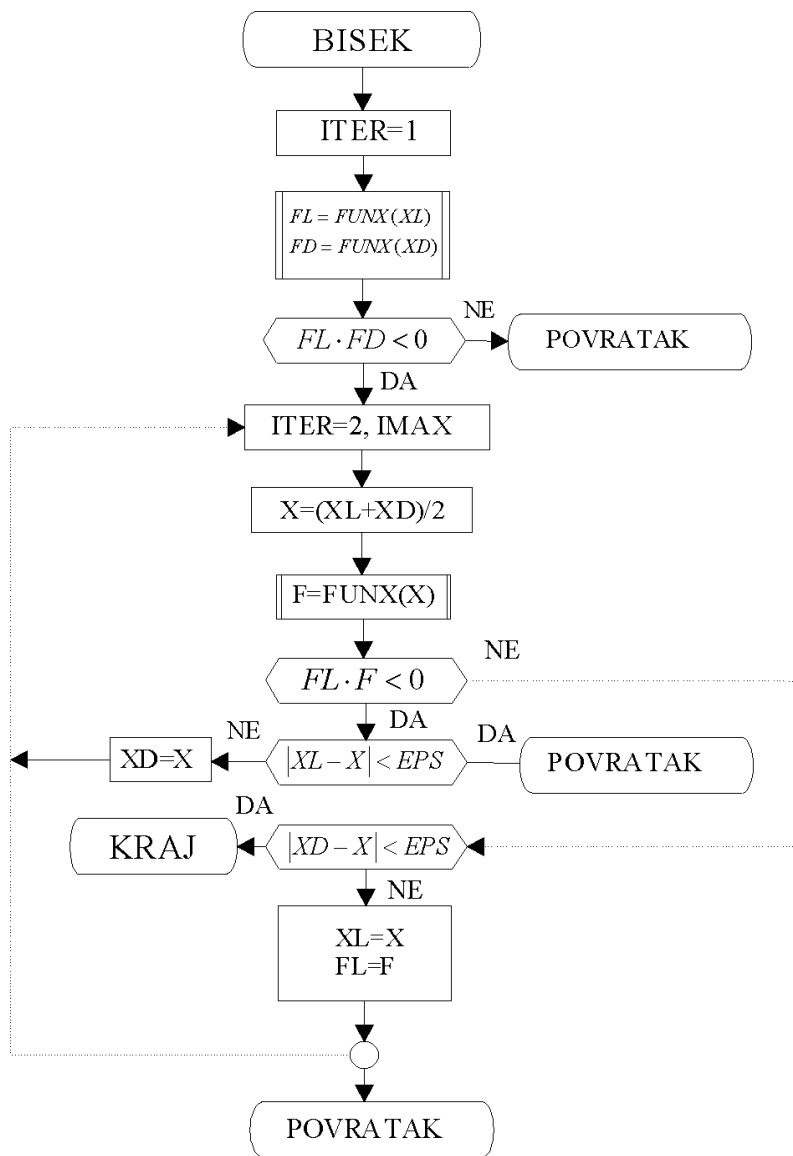
Slika 5.4 Algoritam potprograma Monte.



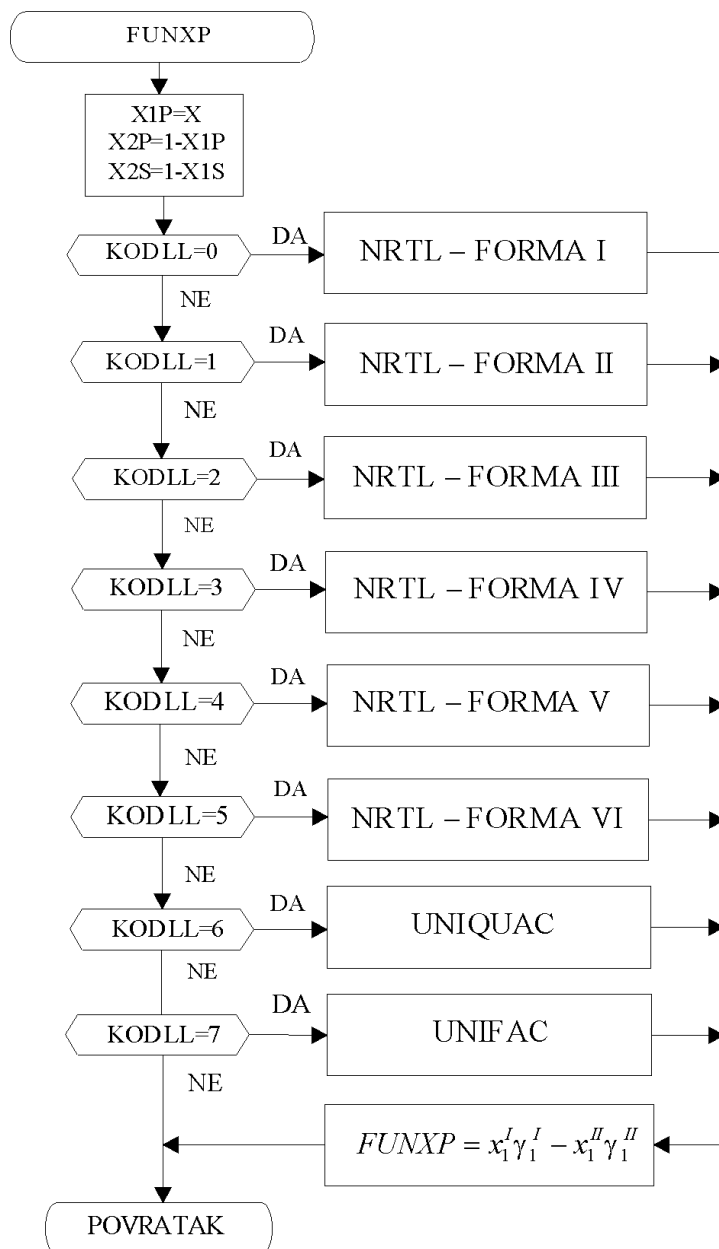
Slika 5.5 Algoritam potprograma Rand.



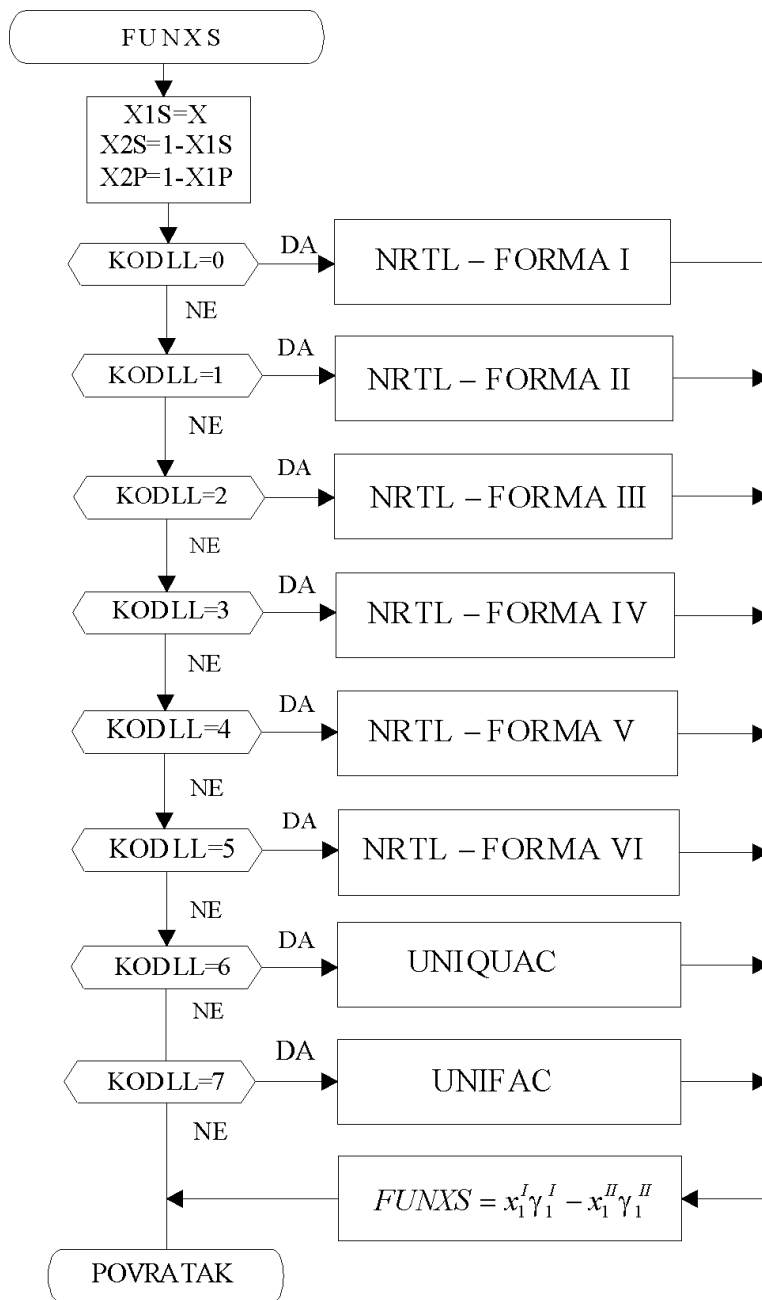
Slika 5.6 Algoritam potprograma Fun.



Slika 5.7 Algoritam potprograma Bisek.



Slika 5.8 Algoritam potprograma Funxp.



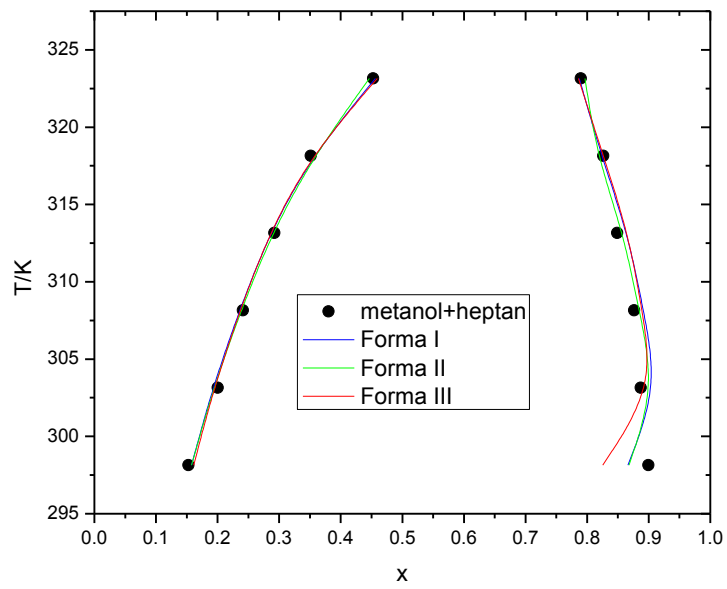
Slika 5.9 Algoritam potprograma Funxs.

5.5 Testiranje NRTL programa na literaturnim podacima

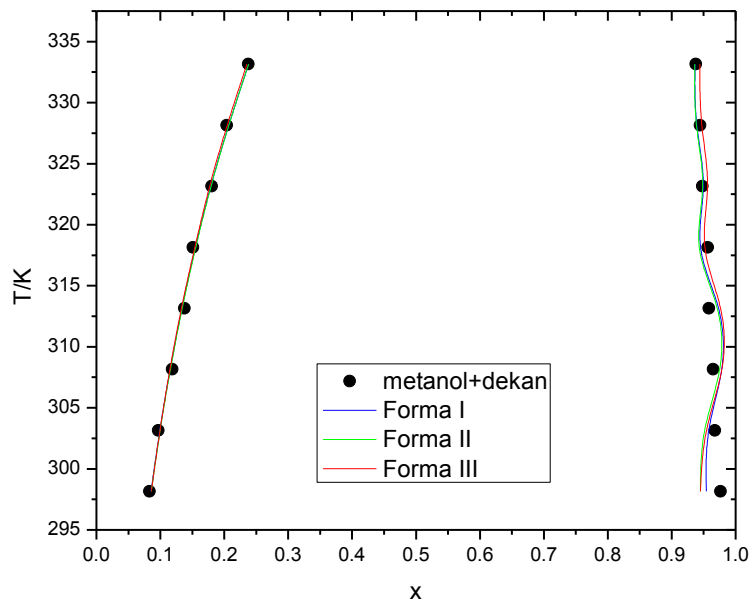
NRTL model sa tri temperaturno zavisne forme testiran je na većem broju literaturnih podataka [67-71]. Prvo su za testiranje odabrani sistemi iz grupe alkoholi-alkani. Vrednosti izračunatih parametara, kao i srednje apsolutne greške korelacije i srednje procentualne greške korelacije prikazane su u tabelama 5.1 i 5.2, a grafički prikazi dati su na slikama 5.10-5.17.

Tabela 5.1 Rezultati modelovanja binarnih sistema alkoholi-alkani [67].

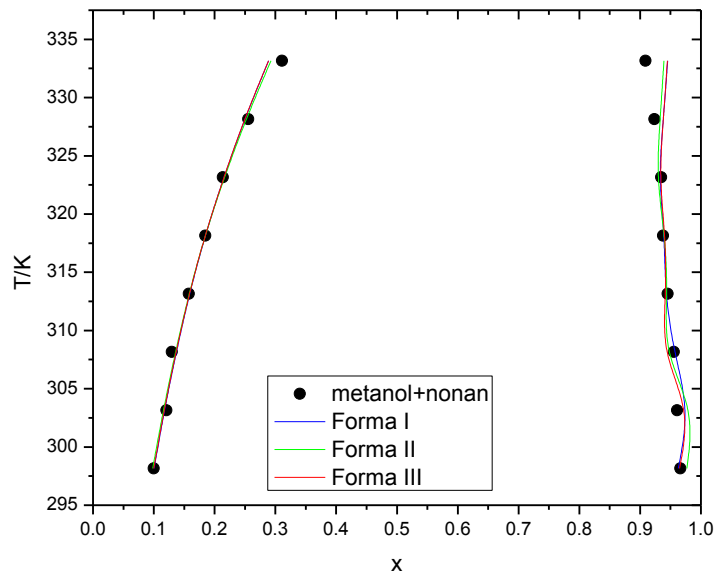
Forma	A_{12}	B_{12}/K	C_{12}/K^2	A_{21}	B_{21}/K	C_{21}/K^2	$\Delta(x)/-$	$PD(x)/\%$
metanol(1)+heptan(2)								
I	5087.2	-0.45647		19068	-51.827		1.1	2.1
II	5373.2	-11.851	$3.44 \cdot 10^{-2}$	17946	-37.814	$-3.41 \cdot 10^{-2}$	1.0	1.9
III	6582.4	-5.3477	$8.63 \cdot 10^{-5}$	17504	-46.748	$-5.84 \cdot 10^{-2}$	1.4	2.5
metanol(1)+dekan(2)								
I	9741.815	-8.6315		17998	-45.655		0.9	1.7
II	10398	-12.240	$4.71 \cdot 10^{-3}$	17612	-43.873	$-1.80 \cdot 10^{-3}$	1.0	1.9
III	10654	-11.545	$3.06 \cdot 10^{-4}$	17419	-43.775	$-9.46 \cdot 10^{-2}$	1.0	1.9
metanol(1)+nonan(2)								
I	9819.7	-10.327		17514	-45.014		0.8	1.8
II	10649	-15.728	$8.61 \cdot 10^{-3}$	17675	-44.154	$-4.23 \cdot 10^{-3}$	1.1	2.1
III	9869.4	-10.537	$4.10 \cdot 10^{-2}$	17493	-44.919	$-7.95 \cdot 10^{-2}$	1.2	2.3
metanol(1)+oktan(2)								
I	6089.4	-1.3585		19274	-51.372		0.4	0.7
II	7095.3	-6.9923	$7.21 \cdot 10^{-3}$	16934	-38.089	$-1.80 \cdot 10^{-2}$	0.9	1.7
III	6647.0	-3.2515	$2.42 \cdot 10^{-4}$	17733	-46.338	$7.07 \cdot 10^{-5}$	1.2	2.3



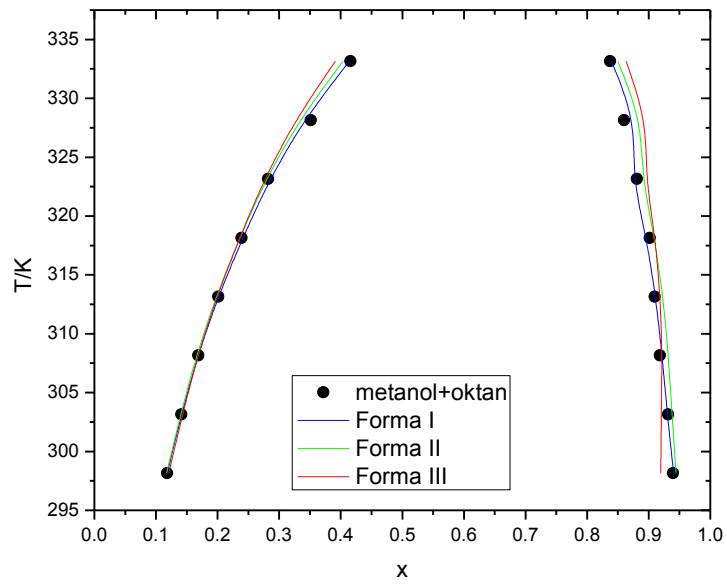
Slika 5.10 metanol+heptan



Slika 5.11 metanol+dekan



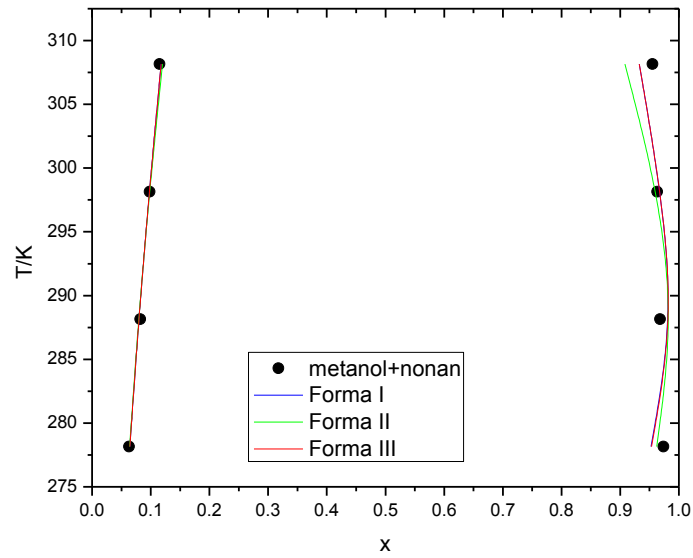
Slika 5.12 metanol+nonan



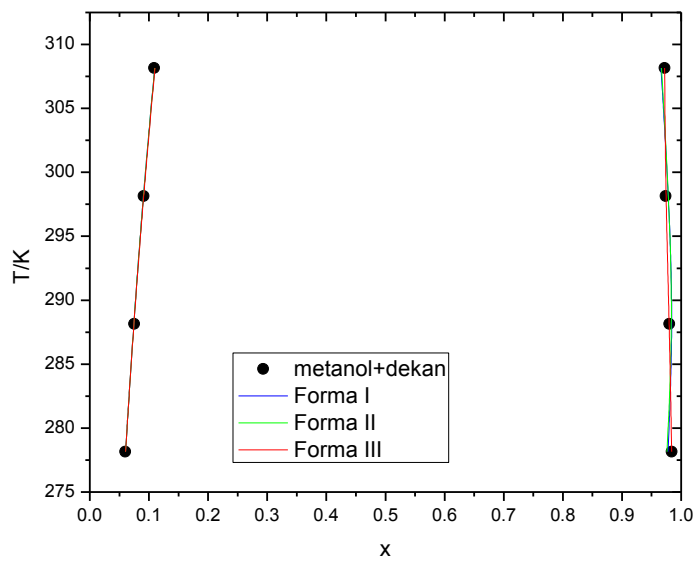
Slika 5.13 metanol+oktan

Tabela 5.2 Rezultati modelovanja binarnih sistema alkoholi-alkani [68].

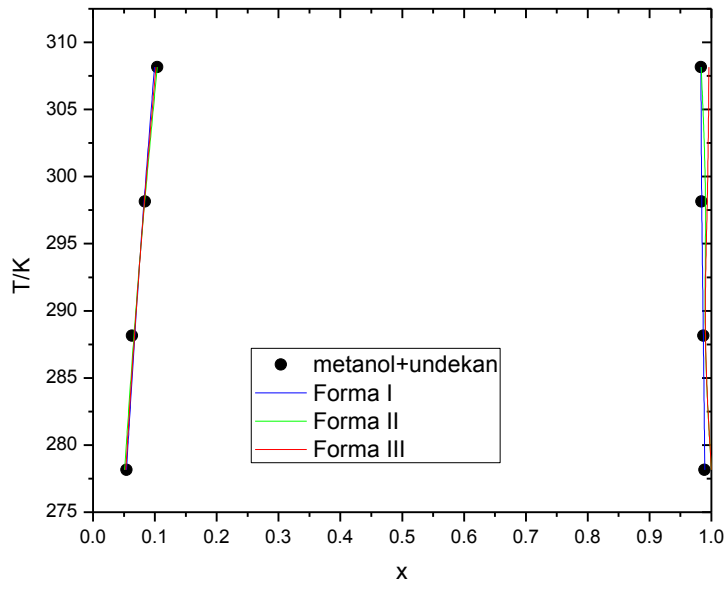
Forma	A_{12}	B_{12}/K	C_{12}/K^2	A_{21}	B_{21}/K	C_{21}/K^2	$\Delta(x)/-$	$PD(x)/\%$
metanol(1)+nonan(2)								
I	7404.3	-2.8725		10656	-21.712		1.4	2.06
II	7090.4	-1.3978	$-1.43 \cdot 10^{-3}$	9950.1	-15.165	$-1.42 \cdot 10^{-2}$	3.1	2.20
III	7386.2	-2.7878	$-3.13 \cdot 10^{-1}$	10675	-21.779	$8.39 \cdot 10^{-1}$	1.3	2.05
metanol(1)+dekan(2)								
I	9069.3	-5.5788		11124	-23.113		0.1	0.79
II	9173.9	-6.4979	$1.94 \cdot 10^{-3}$	11077	-22.939	$-5.64 \cdot 10^{-5}$	0.2	0.79
III	9032.5	-5.4623	$4.62 \cdot 10^{-3}$	11164	-23.251	$-2.87 \cdot 10^{-4}$	0.3	0.79
metanol(1)+undekan(2)								
I	6510.9	6.1891		12148	-25.993		1.4	1.94
II	65593	5.4382	$2.15 \cdot 10^{-3}$	11298	-13.814	$-3.15 \cdot 10^{-2}$	1.9	1.57
III	6486.1	6.2749	1.6975	12986	-28.858	5.2771	3.3	1.86
metanol(1)+dodekan(2)								
I	9078.1	$9.20 \cdot 10^{-1}$		12316	-26.246		0.4	1.98
II	6931.3	8.7584	$-4.59 \cdot 10^{-3}$	11564	-17.812	$-1.99 \cdot 10^{-2}$	6.9	3.10
III	7588.8	5.2245	$-7.61 \cdot 10^{-1}$	12890	-28.247	1.9316	3.5	2.68



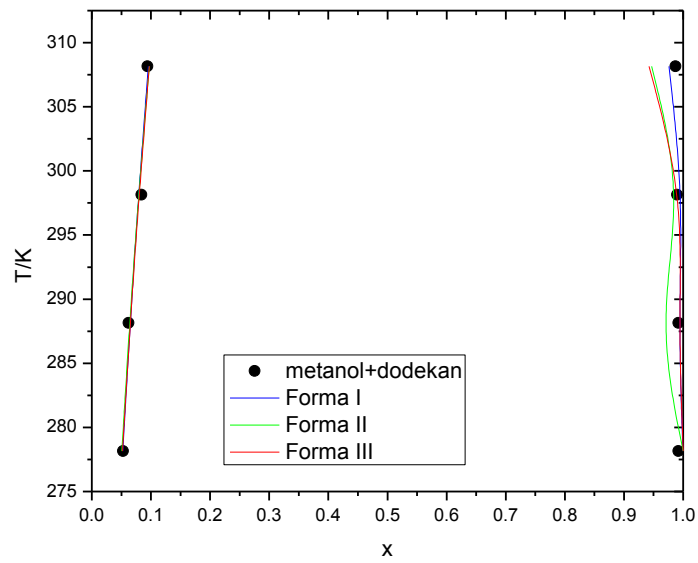
Slika 5.14 metanol+nonan



Slika 5.15 metanol+dekan



Slika 5.16 metanol+undekan

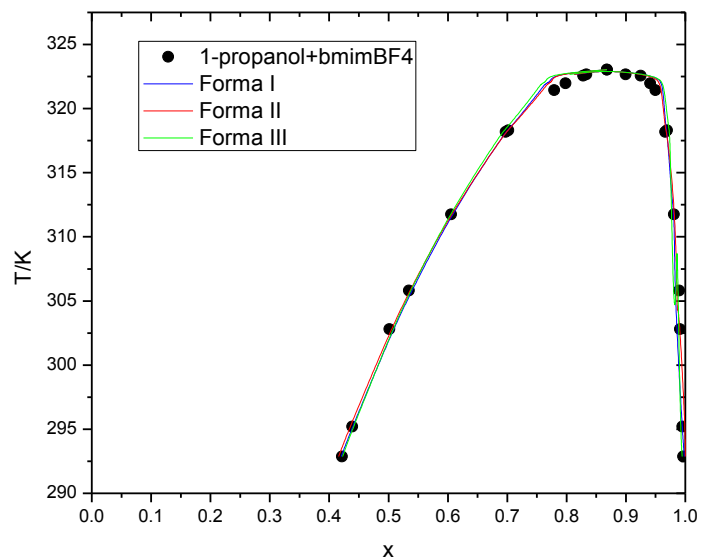


Slika 5.17 metanol+dodekan

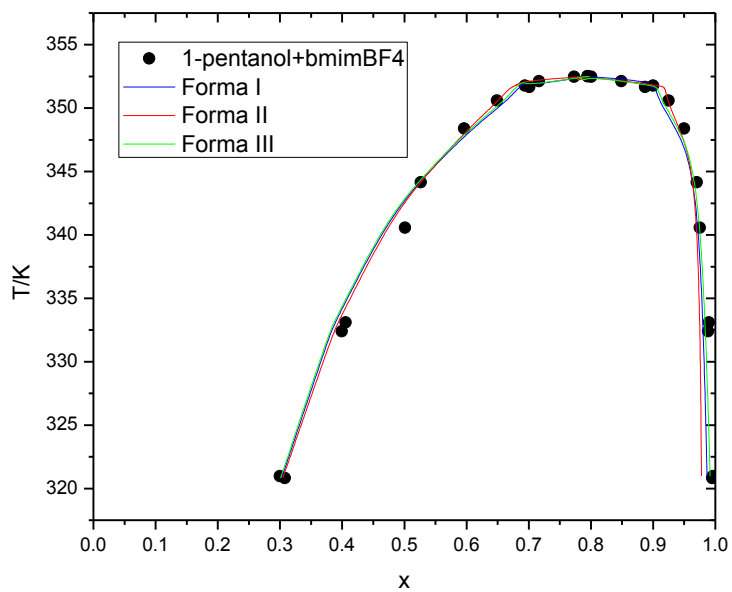
Posle sistema alkoholi-alkani testirani su sistemi iz grupe alkoholi-jonske tečnosti, Vrednosti izračunatih parametara, kao i srednje apsolutne greške korelacije i srednje procentualne greške korelacije prikazane su u tabelama 5.3 i 5.4 a grafički prikazi dati su na slikama 5.18-5.19.

Tabela 5.3 Rezultati modelovanja sistema alkoholi-jonska tečnost [bmmim][BF₄] [69].

Forma	A_{12}	B_{12}/K	C_{12}/K^2	A_{21}	B_{21}/K	C_{21}/K^2	$\Delta(x)/-$	$PD(x)/\%$
1-propanol(1)+bmmimBF ₄ (2)								
I	30158	-59.879		27303	-92.202		1.5	1.8
II	32523	-74.078	$2.04 \cdot 10^{-2}$	27863	-95.279	$4.48 \cdot 10^{-3}$	1.4	1.7
III	31043	-62.870	$4.77 \cdot 10^{-1}$	26276	-88.777	$5.25 \cdot 10^{-2}$	1.7	2.1
2-propanol(1)+bmmimBF ₄ (2)								
I	32576	-62.920		32173	-109.81		1.5	1.8
II	34798	-73.843	$1.17 \cdot 10^{-2}$	31146	-106.54	$4.03 \cdot 10^{-4}$	1.7	1.9
III	33150	-64.754	$-7.39 \cdot 10^{-2}$	318267	-108.72	$3.63 \cdot 10^{-1}$	1.6	1.8
1-butanol(1)+bmmimBF ₄ (2)								
I	34239	-69.876		37660	-117.78		1.8	2.3
II	35269	-73.246	$7.59 \cdot 10^{-4}$	36518	-114.42	$1.45 \cdot 10^{-4}$	1.6	2.0
III	35935	-75.052	$3.81 \cdot 10^{-4}$	35840	-112.29	$-7.64 \cdot 10^{-2}$	1.7	2.1
1-pentanol(1)+bmmimBF ₄ (2)								
I	53558	-126.00		26890	-78.812		1.5	2.2
II	51991	-121.27	$6.38 \cdot 10^{-4}$	37356	-140.26	$8.97 \cdot 10^{-2}$	1.6	2.2
III	53455	-125.72	$5.62 \cdot 10^{-5}$	26914	-78.828	$3.22 \cdot 10^{-4}$	1.6	2.3
1-heksanol(1)+bmmimBF ₄ (2)								
I	49937	-107.32		28338	-78.088		7.0	9.1
II	51859	-112.60	$7.46 \cdot 10^{-5}$	29127	-80.502	$1.37 \cdot 10^{-4}$	7.7	9.8
III	51096	-110.72	$1.16 \cdot 10^{-2}$	29527	-81.416	$8.71 \cdot 10^{-2}$	7.8	10.0



Slika 5.18 1-propanol+bmimBF4



Slika 5.19 1-pentanol+bmimBF4

Tabela 5.4 Rezultati modelovanja sistema alkoholi-jonska tečnost [beim][BF4] [70].

Forma	A_{12}	B_{12}/K	C_{12}/K^2	A_{21}	B_{21}/K	C_{21}/K^2	$\Delta(x)/-$	$PD(x)/\%$
1-propanol(1)+[beim][BF4](2)								
I	59011	-159.97		131588	-45.587		9.3	12.7
II	44997	-115.07	$9.47 \cdot 10^{-5}$	76523	24.144	$1.92 \cdot 10^{-4}$	9.8	13.2
III	55921	-149.98	$8.98 \cdot 10^{-4}$	60180	61.619	$2.86 \cdot 10^{-4}$	9.6	13.0
1-butanol(1)+[beim][BF4](2)								
I	48474	-119.77		69305	-32.850		6.8	9.3
II	48229	-119.20	$8.00 \cdot 10^{-4}$	69886	-31.368	$3.02 \cdot 10^{-4}$	6.9	9.5
III	49631	-123.45	$5.36 \cdot 10^{-4}$	69836	-43.501	$8.09 \cdot 10^{-4}$	6.4	8.9
1-pentanol(1)+[beim][BF4](2)								
I	63975	-159.65		99312	-39.392		4.5	6.4
II	77238	-199.62	$1.20 \cdot 10^{-3}$	116576	-32.103	$6.07 \cdot 10^{-3}$	5.5	7.8
III	77454	-199.99	$3.77 \cdot 10^{-3}$	12815	-31.300	$7.97 \cdot 10^{-3}$	5.6	7.9
1-heksanol(1)+[beim][BF4](2)								
I	45820	-101.84		28302	-80.916		2.1	2.8
II	44934	-103.54	$1.20 \cdot 10^{-2}$	34552	-108.65	$2.78 \cdot 10^{-2}$	1.4	1.9
III	41762	-89.935	$6.12 \cdot 10^{-2}$	31164	-89.365	$2.70 \cdot 10^{-2}$	1.5	2.1

U poslednju grupu za testiranje spadaju sistemi dimetilformamid-alkani. Vrednosti izračunatih parametara, kao i srednje apsolutne greške korelacije i srednje procentualne greške korelacije prikazane su u tabeli 5.5.

Tabela 5.5 Rezultati modelovanja sistema dimetilformamid-alkani.

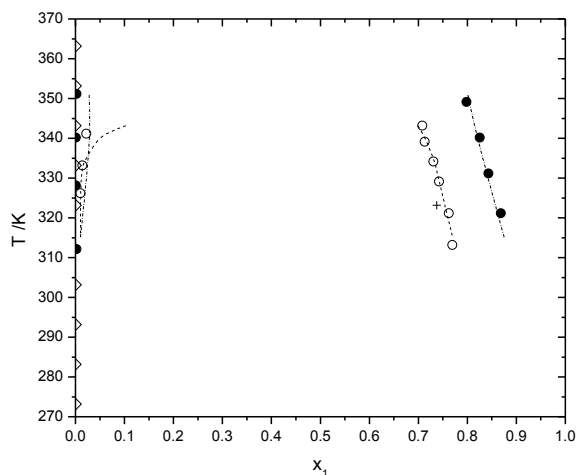
Forma	A_{12}	B_{12}/K	C_{12}/K^2	A_{21}	B_{21}/K	C_{21}/K^2	$\Delta(x)/-$	$PD(x)/\%$
dimetilformamid(1)+heksan(2)								
I	23990	-61.086		28085	-71.752		0.8	1.7
II	33855	-87.231	$-4.8 \cdot 10^{-4}$	29037	-72.497	$1.14 \cdot 10^{-3}$	1.7	3.7
III	27710	-69.578	-382.75	30251	-75.125	-101.91	4.3	9.8
dimetilformamid(1)+oktan(2)								
I	28594	-69.352		29730	-77.090		1.6	2.9
II	39669	-99.793	$1.43 \cdot 10^{-5}$	32925	-82.489	$-5.46 \cdot 10^{-5}$	1.2	2.1
III	34546	-86.48	-391.92	29318	-75.962	-131.41	0.4	0.76
dimetilformamid(1)+nonan(2)								
I	29898	-69.760		21974	-55.712		3.3	4.9
II	44815	-111.96	$-4.21 \cdot 10^{-5}$	34219	-85.740	$6.90 \cdot 10^{-5}$	0.9	1.6
III	35898	-87.231	-375.25	26948	-69.548	-102.97	4.8	7.5

5.6 Obrada eksperimentalnih podataka pomoću NRTL modela

Eksperimentalni podaci ravnoteže tečno-tečno za sisteme anilin + H₂O i N,N-dimetilanilin + H₂O, koji su prikazani u tabelama P8 i P9, obrađeni su pomoću programa LLEKMCS korišćenjem NRTL modela (forma II – (5.17) i (5.18)) [54].

Tabela 5.6 Rezultati modelovanja binarnih sistema anilin + H₂O i N,N-dimetilanilin + H₂O korišćenjem temperaturno zavisne forme NRTL modela.

A_{12}	B_{12}/K	A_{21}	B_{21}/K	$\Delta(x)$	$PD(x)$
anilin + H ₂ O					
51746	-126.40	3976.7	-5.8997	0.0113	1.80
N,N-dimetilanilin + H ₂ O					
14801	-18.161	8171.6	-14.532	0.0095	1.86



Slika 5.20. Fazni dijagram temperatura-sastav za dve binarne smeše, (○) anilin + H₂O i (●) N,N-dimetilanilin + H₂O; (+) literaturni podaci za sistem anilin + H₂O [48]; (◇) literaturni podaci za sistem N,N-dimetilanilin + H₂O [49]; linije predstavljaju modelovanje korišćenjem NRTL modela: (---)anilin + H₂O i (····) N,N-dimetilanilin + H₂O.

Rezultati obrade, vrednosti izračunatih parametara, kao i srednje apsolutne greške korelacije i srednje procentualne greške korelacije prikazane su u tabeli 5.6, a grafički prikaz dat je na slici 5.20.

Za oba sistema dobijeni su zadovoljavajući rezultati, za sistem anilin + H₂O srednja procentualna greška korelacije iznosi 1.80%, dok za sistem N,N-dimetilanilin + H₂O iznosi 1.86%.

6. Zaključci

Na osnovu svega iznetog u ovoj tezi, mogu se izvesti sledeći zaključci:

1. Termodinamička ravnoteža tečno-tečno binarnih i pseudo-binarnih smeša, koje sadrže industrijski važne komponente (nikotin, anilin i N,N-dimetilanilin), kao i ekološki značajne komponente (poli (etilen glikoli), jonske tečnosti, glicerol, etil-laktat i različite neorganske soli), ispitivana je pri atmosferskom pritisku i u širokom opsegu temperatura.

Pri tome je:

- određivana rastvorljivost odabranih binarnih i pseudo-binarnih smeša, odnosno termodinamička ravnoteža tečno-tečno,
- određivan uticaj dodavanja različitih ko-rastvarača na pomeranje fazne ravnoteže, odnosno povećanje ili smanjenje rastvorljivosti odabranih smeša,
- razvijen je program za modelovanje na bazi NRTL, UNIFAC i UNIQUAC modela sa više oblika (formi) temperaturno nezavisnih i zavisnih parametara Δg_{12} i Δg_{21} , kao i program za izračunavanje vrednosti ravnotežnih molskih udela jedne komponente u obe faze,
- izvršeno je testiranje programa na velikom broju različitih literaturnih podataka,
- izvršeno je modelovanje eksperimentalnih podataka za dva binarna sistema merena u ovoj doktorskoj disertaciji.

2. Izvršena je analiza izbora komponenti koje ulaze u sastav binarnih i pseudo-binarnih smeša koje su odabrane za merenja termodinamičke ravnoteže tečno-tečno kao i ispitivanje uticaja ko-rastvarača na tu ravnotežu.
3. Prikazane su metode za određivanje termodinamičke ravnoteže tečno-tečno.
4. Prikazane su osnovne karakteristike aparature za merenje termodinamičke ravnoteže tečno-tečno.
5. Eksperimentalno su određene rastvorljivosti za devet pseudo-binarnih sistema, (ECOENG212 + PEG 200)(1) + nikotin(2), (ECOENG212 + etil-laktat)(1) + nikotin(2), (NaCl + H₂O)(1) + nikotin(2), (Na₃PO₄ + H₂O)(1) + nikotin(2), (ECOENG 212 + H₂O)(1) + nikotin(2), anilin(1) + (PEG200 + H₂O)(2), anilin(1) + (PEG400 + H₂O)(2), N,N-dimetilnilin(1) + (PEG200 + H₂O)(2) i N,N-dimetilnilin(1) + (PEG400+H₂O)(2), kao i za dva binarna sistema: anilin(1) + H₂O(2) i N,N-dimetilanilin(1) + H₂O(2). Rezultati eksperimentalnih merenja prikazani su grafički u obliku faznih dijagrama temperatura-sastav.
6. Eksperimentalno su određena sniženja temperatura faznog razdvajanja, pri kritičnoj koncentraciji nikotina od 40 masenih %. Odabrano je osam pseudo-binarnih sistema: (PEG 200 + H₂O)(1) + nikotin(2), (glicerol + H₂O)(1) + nikotin(2), (etil-laktat + H₂O)(1) + nikotin(2), (NaCl + H₂O)(1) + nikotin(2), (Na₃PO₄ + H₂O)(1) + nikotin(2), (KNO₃ + H₂O)(1) + nikotin(2), (CaCl₂*4H₂O + H₂O)(1) + nikotin(2) i (ECOENG 212 + H₂O)(1) + nikotin(2). Rezultati eksperimentalnih merenja prikazani su grafički u obliku faznih dijagrama temperatura-sastav.
7. U ovoj doktorskoj disertaciji razvijen je program na bazi NRTL, UNIFAC i UNIQUAC modela sa pet različitih oblika (formi) temperaturno nezavisnih i zavisnih parametara Δg_{12} i Δg_{21} , kao i program za izračunavanje vrednosti ravnotežnih udela prve komponente u obe faze.
8. Program na bazi NRTL modela sa više oblika (formi) temperaturno nezavisnih i zavisnih parametara testiran je na velikom broju literaturnih podataka i to za sledeće sisteme: metanol(1) + heptan(2), metanol(1) + dekan(2), metanol(1) + nonan(2), metanol(1) + oktan(2), metanol(1) + undekan(2), metanol(1) + dodekan(2), 1-

propanol(1) + bmmimBF₄(2), 2-propanol(1) + bmmimBF₄(2), 1-butanol(1) + bmmimBF₄(2), 1-pentanol(1) + bmmimBF₄(2), 1-heksanol(1) + bmmimBF₄(2), 1-propanol(1) + [beim][BF₄](2), 1-butanol(1) + [beim][BF₄](2), 1-pentanol(1) + [beim][BF₄](2), 1-heksanol(1) + [beim][BF₄](2), dimetilformamid(1) + heksan(2), dimetilformamid(1) + oktan(2) i dimetilformamid(1) + nonan(2). Dobijeni rezultati, odnosno vrednosti izračunatih parametara, kao i srednje apsolutne greške korelacije i srednje procentualne greške korelacije pokazali su da se NRTL model može uspešno primeniti za korelisanje velikog broja binarnih smeša u čiji sastav ulaze različite komponente.

9. Nakon testiranja programa izvršeno je korelisanje NRTL modelom, sa temperaturno nezavisnom formom, podataka za eksperimentalno određena dva binarna sistema anilin(1) + H₂O(2) i N,N-dimetilanilin(1) + H₂O(2). Za oba sistema dobijeni su zadovoljavajući rezultati od 1.80% za sistem anilin(1) + H₂O(2), odnosno 1.86% za sistem N,N-dimetilanilin(1) + H₂O(2).
10. Merenja termodinamičke ravnoteže tečno-tečno koja su izvršena u ovoj doktorskoj disertaciji za različite binarne i pseudo-binarne smeše, koje sadrže industrijski značajne komponente, pomoći će prilikom projektovanja ekstrakcionih procesa i opreme sa aspekta životne sredine, upotrebom nekih novih, ekološki značajnih rastvarača. Sa druge strane, razvijeni programi omogućiću efikasno modelovanje velikog broja binarnih smeša koje sadrže različite komponente.

7. Literatura

- [1] C. S. Hudson, *Z. Phys. Chem.*, 47 (1904) 113–115.
- [2] R. E. Gosselin, R. P. Smith, H. C. Hodge, *Clinical Toxicology of Commercial Products*, vol. 31, 6th ed., Williams & Wilkins, Baltimore, MD, 1988.
- [3] T. E. Novotny, F. Zhao, *Tobacco Control* 8 (1999) 75–80.
- [4] J. Timmermans, *Physico-chemical Constants of Binary Systems*, New York, London, 1960.
- [5] A.N. Campbell, E.M. Kartzmark, W.E. Falconer, *Can. J. Chem.* 36 (1958) 1475–1486.
- [6] M. Quik, *Trends Neurosci.*, 27 (2004) 561–568.
- [7] P. A. Newhouse, A. Potter, A. Singh, *Curr. Opin. Pharmacol.*, 4 (2004) 36–46.
- [8] E. D. Levin, F. J. McClernon, A. H. Rezvani, *Psychopharmacology*, 184 (2006) 523–539.
- [9] J. Reilly, D. F. Kelly, M. O’Connor, *J. Chem. Soc.*, 27 (1941) 5–278.
- [10] C. O. Badgett, *Ind. Eng. Chem.*, 42 (1950) 2530–2531.
- [11] M. Maduro, M. Aznar, *Fluid Phase Equilibr.*, 259 (2007) 83–88.
- [12] M. A. Garcia, A. de Lucas, J. L. Valverde, J. F. Rodriguez, *J. Chem. Eng. Data*, 45 (2000) 540–543.
- [13] A. de Lucas, P. Canizares, M. A. Garcia, J. Gomez, J. F. Rodriguez, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37 (1998) 4783–4791.
- [14] D. L. C. Millen, R. W. Murphy, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33 (1994) 3238–3240.
- [15] D. L. C. Millen, R. W. Murphy, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32 (1993) 3056–3060.
- [16] D. L. C. Millen, *The Recovery of Nicotine from Tobacco*, Ph. D. Thesis, The Queen’s University of Belfast, 1988.
- [17] I. Kim, M. Jang, Y. Ryu, E. Cho, Y. Lee, J. Park, *Anal. Sci.*, 18 (2002) 1357–1360.
- [18] O. Philippova, S. Kuchanov, I. Topchieva, V. Kabanov, *Macromolecules*, 18 (1985) 1628–1633.

- [19] R. Sengwa, K. Kaur, R. Chaudhary, *Polym. Ind.*, 49 (2000) 599–608.
- [20] D. Rudan-Tasic, C. Klofutar, *Monatsh. Chem.*, 136 (2005) 1171–1182.
- [21] D. Heldebrant, H. Witt, S. Walsh, T. Ellis, J. Rauscher, P. Jessop, *Green Chem.*, 8 (2006) 807–815.
- [22] J. Huddleston, H. Willauer, S. Griffin, R. Rogers, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38 (1999) 2523–2539.
- [23] I. Pan, H. Chiu, C. Lu, L. Lee, Y. Li, *J. Chromatogr. A*, (2002) 239–246.
- [24] H. Willauer, J. Huddleston, R. Rogers, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41 (2002) 2591–2601.
- [25] B. Y. Zaslavsky, *Aqueous Two-Phase Partitioning: Physical Chemistry and Bio-analytical Application*, Marcel Dekker, New York, 1995.
- [26] G. Ivanis, J. Vuksanovic, M. Calado, M. Kijevcenin, S. Serbanovic, Z. Visak, *Fluid Phase Equilib.*, 316 (2012) 74–84.
- [27] S. Aparicio, R. Alcalde, *Green Chem.*, 11 (2009) 65–78.
- [28] E. S. Freeman, *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1957) 838–842.
- [29] J. B. Segur, H. E. Oberstar, *Industrial & Engineering Chemistry*, 43 (1951) 2117.
- [30] R. Christoph, B. Schmidt, U. Steinberner, W. Dilla, R. Karinen, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2006.
- [31] P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 39 (2000) 3772.
- [32] T. Welton, *Chem. Rev.*, 99 (1999) 2071.
- [33] R. Sheldon, *Chem. Commun.* (2001) 2399.
- [34] J. Dupont, R. F. de Souza, P. A. Z. Suarez, *Chem. Rev.*, 102 (2002) 3667.
- [35] L. Rebelo, J. Lopes, J. Esperanca, H. Guedes, J. Lachwa, V. Najdanovic-Visak, Z. Visak, *Accounts of Chemical Research*, 40 (2007) 1114–1121.
- [36] J. Huddleston, A. Visser, W Reichert, H. Willauer, G. Broker, R. Rogers, *Green Chem.*, 3 (2001) 156–164.
- [37] S. Zhang, N. Sun, X. He, X. Lu, X. Zhang, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 35 (2006) 1475–1517.
- [38] K. R. Seddon, A. Stark, M. Torres, *Pure and Applied Chemistry*, 72 (2000) 2275–2287.
- [39] R. P. Swatloski, S. K. Spear, J. D. Holbrey, R. D. Rogers, *Journal of Am. Chem. Soc.*, 124 (2002) 4974–4975.

- [40] N. Winterton, *J. Mater. Chem.*, 16 (2006) 4281-4293.
- [41] N. D. Grozdanić, V. Najdanović-Višak, M. Lj. Kijevčanin, S. P. Šerbanović, M. N. da Ponte, Z. P. Višak, *Fluid Phase Equilibria*, 310 (2011) 198-206.
- [42] R. C. Reid, J. Prausnitz, M. Poling, *The Properties of Gases and Liquids*, 4th ed., McGraw Hill, New York, 1987.
- [43] H. Guo, W. Wang, Y. Sun, H. Li, F. Ai, L. Xie, X. Wang, *J. Hazard. Mater.*, 174 (2010) 59–63.
- [44] R. Chelli, P. Procacci, G. Cardini, R. G. Della Valle, S. Califano, *Phys. Chem.*, 1 (1999) 871–877.
- [45] R. Chelli, P. Procacci, G. Cardini, S. Califano, *Phys. Chem.*, 1 (1999) 879–885.
- [46] C. Chen, W. Z. Li, Y. C. Song, J. Yang, *J. Mol. Liq.*, 146 (2009) 23–28.
- [47] N. Grozdanic, D. Soldatovic, S. Serbanovic, I. Radovic, M. Kijevcanin, *J. Chem. Eng. Data*, 60 (2015) 493–498.
- [48] M. Klauck, R. Silbermann, R. Metasch, T. Jasinowski, G. Kalies, J. Schmelzer, *Fluid Phase Equilib.*, 369 (2014) 95–108.
- [49] R. M. Stephenson, *J. Chem. Eng. Data*, 38 (1993) 634–637.
- [50] Z. P. Visak, J. N. Canongia Lopes, L. P. N. Rebelo, *Monatsh. Chem.*, 138 (2007) 1153–1157.
- [51] A. N. Campbell, E. M. Kartzmark, W. E. Falconer, *Can. J. Chem.*, 36 (1958) 1475–1486.
- [52] C. Mihesan, M. Ziskind, C. Focsa, M. Seydou, F. Lecomte, J. P. Schermann, *Int. J. Mass Spectrom.*, 277 (2008) 284–290.
- [53] N. S. A. Davies, R. D. Gillard, *Transit. Met. Chem.*, 25 (2000) 628–629.
- [54] Y. Marcus, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 87 (1991) 2995–2999.
- [55] Y. Marcus, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 83 (1987) 2985–2992.
- [56] J. R. Trindade, Z. P. Visak, M. Blesic, J. A. P. Coutinho, I. M. Marrucho, J. N. Canongia Lopes, L. P. N. Rebelo, *J. Phys. Chem. B*, 111 (2007) 4737–4741.
- [57] H. Renon, J. M. Prausnitz, *Ind. Eng. Chem. Process Design Develop.*, 8 (1969) 413.
- [58] J. Prausnitz, R. Lichtenthaler, E. Gomes de Azevedo, *Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria*, Prentice Hall, NJ, 1986.

- [59] S. Kuo, Computer Applications of Numerical Methods, Addison-Wesley, Reading, MA, 1972.
- [60] S. C. Chapra, R. P. Canale, Numerical Methods for Engineers, McGraw-Hill, New York, 1987.
- [61] D. S. Abrams, J. M. Prausnitz, AIChE J., 21 (1975) 116.
- [62] M. Kijevčanin, B. Đorđević, S. Šerbanović, Hemijsko-inženjerska termodinamika – Zbirka zadataka sa teorijskim osnovama, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd 2007.
- [63] Y. Pai, L. Chen, Fluid Phase Equilibria, 155 (1999) 95-105.
- [64] A. Fredenslund, R. L. Jones, J. M. Prausnitz: AIChE J., 21 (1975) 1086.
- [65] J. Gmehling, P. Rasmussen, Vapor-Liquid Equilibria Using UNIFAC, Elsevier, Amsterdam, 1977.
- [66] M. Abramowitz, I. A. Stegun (eds.), Handbook of mathematical functions with formulas, graphs, and, mathematical tables, Dover publications, New York 1972.
- [67] H. Higashiuchi, Y. Sakuragi, Fluid Phase Equilib., 36 (1987) 35.
- [68] L. Casas, A. Tourino, B. Orge, G. Marino, M. Iglesias, J. Tojo, J. Chem. Eng. Data, 47 (2002) 887.
- [69] X. Li, K. Tamura, J. Chem. Thermodyn., 42 (2010) 1478.
- [70] C. Chokradjaroen, X. Li, K. Tamura, J. Chem. Thermodyn., 46 (2012) 72.
- [71] J. Lobos, I. Mozo, M. F. Regulez, J. A. Gonzalez, I. G. de la Fuente, J. C. Cobos, J. Chem. Eng. Data., 51 (2006) 623-627.
- [72] N. Grozdanic, M. Kijevcanin, Z. Visak, D. Grozdanic, S. Serbanovic, J. Serb. Chem. Soc., 78 (2013) 865–872.

Prilog sa tabelama

Tabela P1. Ravnoteža tečnost-tečnost, na atmosferskom pritisku, za pseudo-binarnu smešu [(ECOENG212 + PEG200) + nikotin]. T_{CP} predstavlja temperaturu faznog razdvajanja (cloud point); x_E predstavlja molski udeo ECOENG-a 212 u rastvoru (ECOENG 212 + PEG200); $(x_E)_T$, $(x_{NC})_T$ i $(x_{PEG})_T$ se odnose na molske udele ECOENG-a 212, nikotina i PEG-a 200 u pseudo-binarnoj smeši, respektivno.

$(x_E)_T$	$(x_{NC})_T$	$(x_{PEG})_T$	T_{CP}/K
$x_E=0.08605$			
0.00017	0.99800	0.00183	298.15
0.00022	0.99750	0.00228	313.15
0.00026	0.99700	0.00274	333.15
0.00031	0.99645	0.00324	353.15
0.01260	0.85354	0.13386	358.15
0.01346	0.84356	0.14298	338.15
0.01383	0.83924	0.14693	318.15
0.01407	0.83647	0.14946	298.15

Tabela P2. Ravnoteža tečnost-tečnost, na atmosferskom pritisku, za pseudo-binarnu smešu [(ECOENG212 + PEG200) + nikotin]. T_{CP} predstavlja temperaturu faznog razdvajanja (cloud point); x_E predstavlja molski udeo ECOENG-a 212 u rastvoru (ECOENG 212 + PEG200); $(x_E)_T$, $(x_{NC})_T$ i $(x_{PEG})_T$ se odnose na molske udele ECOENG-a 212, nikotina i PEG-a 200 u pseudo-binarnoj smeši, respektivno.

$(x_E)_T$	$(x_{NC})_T$	$(x_{PEG})_T$	T_{CP}/K
$x_E=0.26643$			
0.00102	0.99619	0.00279	298.15
0.00485	0.98178	0.01337	313.15
0.00536	0.97989	0.01475	333.15
0.00586	0.97800	0.01614	353.15
0.07712	0.71053	0.21235	358.15
0.07817	0.70661	0.21522	338.15
0.07868	0.70469	0.21663	318.15
0.08650	0.67533	0.23817	298.15

Tabela P3. Ravnoteža tečnost-tečnost, na atmosferskom pritisku, za pseudo-binarnu smešu [(ECOENG212 + PEG200) + nikotin]. T_{CP} predstavlja temperaturu faznog razdvajanja (cloud point); x_E predstavlja molski udeo ECOENG-a 212 u rastvoru (ECOENG 212 + PEG200); $(x_E)_T$, $(x_{NC})_T$ i $(x_{PEG})_T$ se odnose na molske udele ECOENG-a 212, nikotina i PEG-a 200 u pseudo-binarnoj smeši, respektivno.

$(x_E)_T$	$(x_{NC})_T$	$(x_{PEG})_T$	T_{CP}/K
$x_E=0.45871$			
0.00161	0.99650	0.00189	298.15
0.00189	0.99588	0.00223	313.15
0.00255	0.99445	0.00300	333.15
0.01523	0.96679	0.01798	353.15
0.24744	0.46058	0.29198	338.15
0.24998	0.45504	0.29498	358.15
0.25094	0.45294	0.29612	318.15
0.25364	0.44706	0.29930	298.15

Tabela P4. Ravnoteža tečnost-tečnost, na atmosferskom pritisku, za pseudo-binarnu smešu [(ECOENG212 +etil laktat)+nikotin]. T_{CP} predstavlja temperaturu faznog razdvajanja (cloud point); x_E predstavlja molski udeo ECOENG-a 212 u rastvoru (ECOENG 212 + etil laktat); $(x_E)_T$, $(x_{NC})_T$ i $(x_{EL})_T$ se odnose na molske udele ECOENG-a 21, nikotina i etil laktat-a u pseudo-binarnoj smeši, respektivno.

$(x_E)_T$	$(x_{NC})_T$	$(x_{EL})_T$	T_{CP}/K
$x_E=0.08340$			
0.00027	0.99673	0.00300	298.15
0.00031	0.99634	0.00335	313.15
0.00034	0.99592	0.00374	333.15
0.00039	0.99534	0.00427	353.15
0.02338	0.71971	0.25691	348.15
0.02351	0.71808	0.25841	338.15
0.02373	0.71552	0.26075	328.15
0.02483	0.70231	0.27286	318.15
0.02533	0.69632	0.27835	308.15
0.02579	0.69079	0.28342	298.15

Tabela P5. Temperature fazne separacije (cloud-points, T_{cp}) pseudo-binarne smeše (ko-rastvarač + voda + nikotin) kao funkcija sastava ko-rastvarača. $(x_{CS})_T$, $(x_{NC})_T$ i $(x_W)_T$ predstavljaju molske udele ko-rastvarača, nikotina i vode u ternarnoj smeši, respektivno. Ko-rastvarač je dodan u početni rastvor (voda+nikotin) pri kritičnoj koncentraciji nikotina ($(x_{CS})_T=0$; $(x_{NC})_T=0.07079$).

$(x_{CS})_T$	$(x_{NC})_T$	$(x_W)_T$	T_{CP}/K
Ko-rastvarač: PEG 200			
0.00000	0.07079	0.92921	335.05
0.00208	0.07064	0.92728	337.45
0.00438	0.07048	0.92514	340.55
0.00674	0.07031	0.92295	343.75
0.01177	0.06996	0.91828	350.05
0.01437	0.06977	0.91586	352.85

Tabela P6. Temperature fazne separacije (cloud-points, T_{cp}) pseudo-binarne smeše (ko-rastvarač + voda + nikotin) kao funkcija sastava ko-rastvarača. $(x_{CS})_T$, $(x_{NC})_T$ i $(x_W)_T$ predstavljaju molske udele ko-rastvarača, nikotina i vode u ternarnoj smeši, respektivno. Ko-rastvarač je dodan u početni rastvor (voda+nikotin) pri kritičnoj koncentraciji nikotina ($(x_{CS})_T=0$; $(x_{NC})_T=0.07079$).

$(x_{CS})_T$	$(x_{NC})_T$	$(x_W)_T$	T_{CP}/K
Ko-rastvarač: etil-laktat			
0.00000	0.07079	0.92921	335.05
0.00972	0.06987	0.91714	337.65
0.01872	0.06907	0.90662	340.45
0.02325	0.06860	0.90048	341.95
0.02828	0.06813	0.89431	343.45

Tabela P7. Temperature fazne separacije (cloud-points, T_{cp}) pseudo-binarne smeše (ko-rastvarač + voda + nikotin) kao funkcija sastava ko-rastvarača. $(x_{CS})_T$, $(x_{NC})_T$ i $(x_W)_T$ predstavljaju molske udele ko-rastvarača, nikotina i vode u ternarnoj smeši, respektivno. Ko-rastvarač je dodat u početni rastvor (voda+nikotin) pri kritičnoj koncentraciji nikotina ($(x_{CS})_T=0$; $(x_{NC})_T=0.07079$).

$(x_{CS})_T$	$(x_{NC})_T$	$(x_W)_T$	T_{CP}/K
Ko-rastvarač: glicerol			
0.00000	0.07079	0.92921	335.05
0.01022	0.07007	0.91971	338.05
0.01598	0.06966	0.91436	340.25
0.02624	0.06893	0.90483	343.25
0.03611	0.06823	0.89566	346.85

Tabela P8. Temperature fazne separacije (cloud-points, T_{cp}), na pritisku 0.1 MPa, za binarnu smešu anilin(1) + H₂O(2); T_{CP} predstavljaju temperature faznog razdvajanja (cloud point); $(x_{H_2O})_T$ i $(x_{Aniline})_T$ predstavljaju molske udele vode i anilina u binarnoj smeši, respektivno.

$(x_{H_2O})_T$	$(x_{Aniline})_T$	T_{CP}/K
0.2304	0.7696	313.15
0.2376	0.7624	321.15
0.2577	0.7423	329.15
0.2693	0.7307	334.15
0.2868	0.7132	339.15
0.2919	0.7081	343.15
0.9780	0.0220	341.15
0.9860	0.0140	333.15
0.9900	0.0100	326.15
0.9980	0.0020	312.15

Tabela P9. Temperature fazne separacije (cloud-points. T_{cp}), na pritisku 0.1 MPa, za binarnu smešu N.N-dimetilanilin(1) + H₂O(2); T_{CP} predstavljaju temperature faznog razdvajanja (cloud point); $(x_{H_2O})_T$ i $(x_{DMA})_T$ predstavljaju molske udele vode i N.N-dimetilanilina u binarnoj smeši, respektivno.

$(x_{H_2O})_T$	$(x_{DMA})_T$	T_{CP}/K
0.1313	0.8687	321.15
0.1568	0.8432	331.15
0.1747	0.8253	340.15
0.2015	0.7985	349.15
0.9980	0.0020	351.15
0.9991	0.0009	340.15
0.9993	0.0007	328.15
0.9995	0.0005	312.15

Tabela P10. Temperature fazne separacije (cloud-points. T_{CP}), na pritisku 0.1 MPa, za pseudo-binarnu smešu anilin(1) + (PEG200+H₂O)(2); T_{CP} predstavljaju temperature faznog razdvajanja (cloud point); $(x_{H_2O})_T$, $(x_{Aniline})_T$ i $(x_{PEG})_T$ predstavljaju molske udele vode, anilina i PEG200 u ternarnoj smeši, respektivno.

$(x_{H_2O})_T$	$(x_{Aniline})_T$	$(x_{PEG})_T$	T_{CP}/K
0.7064	0.2299	0.0637	304.15
0.6814	0.2572	0.0614	324.15
0.6354	0.3073	0.0573	335.15
0.6013	0.3445	0.0542	339.15
0.5525	0.3977	0.0498	344.15
0.5217	0.4313	0.0470	345.15
0.4696	0.4881	0.0423	341.15
0.4445	0.5154	0.0401	335.15
0.4378	0.5227	0.0395	329.15
0.3774	0.5886	0.0340	312.15
0.3350	0.6348	0.0302	290.15

Tabela P11. Temperature fazne separacije (cloud-points. T_{cp}), na pritisku 0.1 MPa, za pseudo-binarnu smešu anilin(1) + (PEG400+H₂O)(2); T_{CP} predstavljaju temperature faznog razdvajanja (cloud point); $(x_{H_2O})_T$, $(x_{Aniline})_T$ i $(x_{PEG})_T$ predstavljaju molske udele vode, anilina i PEG400 u ternarnoj smeši, respektivno.

$(x_{H_2O})_T$	$(x_{Aniline})_T$	$(x_{PEG})_T$	T_{CP}/K
0.0168	0.4217	0.5615	338.15
0.0198	0.3200	0.6602	337.15
0.0151	0.4808	0.5041	324.15
0.0182	0.3736	0.6082	339.15
0.0208	0.2866	0.6926	332.15
0.0159	0.4522	0.5319	333.15
0.0213	0.2683	0.7104	326.15
0.0190	0.3465	0.6345	339.15
0.0145	0.5033	0.4822	317.15
0.0156	0.4636	0.5208	330.15
0.0138	0.5259	0.4603	313.15
0.0219	0.2475	0.7306	318.15
0.0221	0.2407	0.7372	314.14

Tabela P12. Temperature fazne separacije (cloud-points. T_{cp}), na pritisku 0.1 MPa, za pseudo-binarnu smešu N.N-dimetilanilin(1) + (PEG200+H₂O)(2); T_{CP} predstavljaju temperature faznog razdvajanja (cloud point); $(x_{H_2O})_T$, $(x_{DMA})_T$ i $(x_{PEG})_T$ predstavljaju molske udele vode, N.N-dimetilanilina i PEG200 u ternarnoj smeši, respektivno.

$(x_{H_2O})_T$	$(x_{DMA})_T$	$(x_{PEG})_T$	T_{CP}/K
0.1940	0.4729	0.3331	305.15
0.1762	0.5211	0.3027	312.15
0.1679	0.5437	0.2884	315.15
0.1415	0.6156	0.2429	322.15
0.1037	0.7182	0.1781	331.15
0.0701	0.8095	0.1204	336.15
0.0344	0.9066	0.0590	332.15
0.0260	0.9293	0.0447	324.15
0.0162	0.9560	0.0278	314.15
0.0093	0.9748	0.0159	301.15

Tabela P13. Temperature fazne separacije (cloud-points. T_{cp}), na pritisku 0.1 MPa, za pseudo-binarnu smešu N.N-dimetilanilin(1) + (PEG400+H₂O)(2); T_{CP} predstavljaju temperature faznog razdvajanja (cloud point); $(x_{H_2O})_T$, $(x_{DMA})_T$ i $(x_{PEG})_T$ predstavljaju molske udele vode, N.N-dimetilanilina i PEG400 u ternarnoj smeši, respektivno.

$(x_{H_2O})_T$	$(x_{DMA})_T$	$(x_{PEG})_T$	$T_{CP} (K)$
0.3302	0.4863	0.1835	307.15
0.2614	0.5933	0.1453	328.15
0.1843	0.7133	0.1024	349.15
0.1295	0.7985	0.0720	351.15
0.1041	0.8380	0.0579	345.15
0.0703	0.8906	0.0391	324.15
0.0377	0.9414	0.0209	310.15

Tabela P14. Temperature fazne separacije (cloud-points, T_{cp}) pseudo-binarnе smeše (so + voda + nikotin) kao funkcija sastava soli. $(x_S)_T$, $(x_{NC})_T$ i $(x_W)_T$ predstavljaju molske udele soli, nikotina i vode u ternarnoj smeši, respektivno. So je dodata u početni rastvor (voda+nikotin) pri kritičnoj koncentraciji nikotina ($(x_S)_T=0$; $(x_{NC})_T=0.07079$).

$(x_S)_T$	$(x_{NC})_T$	$(x_W)_T$	T_{CP}/K
So: NaCl			
0.00000	0.07079	0.92921	335.05
0.00298	0.07058	0.92644	329.35
0.00437	0.07048	0.92515	326.35
0.00646	0.07033	0.92321	323.25
0.00881	0.07017	0.92103	318.55
0.01500	0.06973	0.91528	309.55
0.01670	0.06961	0.91369	306.35
0.01949	0.06941	0.91110	301.15

Tabela P15. Temperature fazne separacije (cloud-points, T_{cp}) pseudo-binarnе smeše (so + voda + nikotin) kao funkcija sastava soli. $(x_S)_T$, $(x_{NC})_T$ i $(x_W)_T$ predstavljaju molske udele soli, nikotina i vode u ternarnoj smeši, respektivno. So je dodata u početni rastvor (voda+nikotin) pri kritičnoj koncentraciji nikotina ($(x_S)_T=0$; $(x_{NC})_T=0.07079$).

$(x_S)_T$	$(x_{NC})_T$	$(x_W)_T$	T_{CP}/K
So: Na ₃ PO ₄			
0.00000	0.07079	0.92921	335.05
0.00022	0.07077	0.92900	330.45
0.00047	0.07076	0.92877	327.45
0.00066	0.07074	0.92860	323.75
0.00088	0.07073	0.92839	320.12
0.00093	0.07072	0.92835	319.43

Tabela P16. Temperature fazne separacije (cloud-points, T_{cp}) pseudo-binarnе smeše (so + voda + nikotin) kao funkcija sastava soli. $(x_S)_T$, $(x_{NC})_T$ i $(x_W)_T$ predstavljaju molske udele soli, nikotina i vode u ternarnoj smeši, respektivno. So je dodata u početni rastvor (voda+nikotin) pri kritičnoj koncentraciji nikotina ($(x_S)_T=0$; $(x_{NC})_T=0.07079$).

$(x_S)_T$	$(x_{NC})_T$	$(x_W)_T$	T_{CP}/K
So: CaCl ₂			
0.00000	0.07079	0.92921	335.05
0.00503	0.07077	0.92420	325.15
0.01034	0.07073	0.91893	319.05
0.01602	0.07084	0.91314	315.65
0.02190	0.07081	0.90729	313.25
0.03499	0.07075	0.89426	310.95
0.05026	0.07089	0.87885	310.15
0.06592	0.07085	0.86323	310.05

Tabela P17. Temperature fazne separacije (cloud-points, T_{cp}) pseudo-binarnе smeše (ko-rastvarač + voda + nikotin) kao funkcija sastava ko-rastvarača. $(x_{CS})_T$, $(x_{NC})_T$ i $(x_W)_T$ predstavljaju molske udele ko-rastvarača, nikotina i vode u ternarnoj smeši, respektivno. Ko-rastvarač je dodat u početni rastvor (voda+nikotin) pri kritičnoj koncentraciji nikotina ($(x_{CS})_T=0$; $(x_{NC})_T=0.07079$).

$(x_{CS})_T$	$(x_{NC})_T$	$(x_W)_T$	T_{CP}/K
Ko-rastvarač: KNO ₃			
0.00000	0.07079	0.92921	335.05
0.00934	0.07071	0.91995	331.35
0.01944	0.07068	0.90988	324.35
0.03072	0.07083	0.89845	312.35
0.03519	0.07081	0.89400	303.55

Tabela P18. Temperature fazne separacije (cloud-points, T_{cp}) pseudo-binarnе smeše (so + voda + nikotin) kao funkcija sastava soli. $(x_S)_T$, $(x_{NC})_T$ i $(x_W)_T$ predstavljaju molske udele soli, nikotina i vode u ternarnoj smeši, respektivno. So je dodata u početni rastvor (voda+nikotin) pri kritičnoj koncentraciji nikotina ($(x_S)_T=0$; $(x_{NC})_T=0.07079$).

$(x_S)_T$	$(x_{NC})_T$	$(x_W)_T$	T_{CP}/K
So: ECOENG 212			
0.00000	0.07079	0.92921	335.05
0.00816	0.07021	0.92163	339.85
0.03071	0.06862	0.90067	343.35
0.04021	0.06794	0.89185	340.35
0.05481	0.06691	0.87828	334.65
0.06623	0.06610	0.86767	329.75
0.07971	0.06515	0.85514	321.65
0.08607	0.06470	0.84923	318.25
0.10388	0.06344	0.83268	305.85
0.11897	0.06237	0.81866	296.25

Tabela P19. Ravnoteža tečnost-tečnost, na atmosferskom pritisku, za pseudo-binarnu smešu (NaCl + voda + nikotin). T_{CP} predstavlja temperaturu faznog razdvajanja (cloud point); x_S predstavlja molski udeo NaCl u rastvoru (NaCl + voda); $(x_S)_T$, $(x_{NC})_T$ i $(x_W)_T$ se odnose na molske udele NaCl, nikotina i vode u ternarnoj smeši, respektivno.

$(x_S)_T$	$(x_{NC})_T$	$(x_W)_T$	T_{CP}/K
So: NaCl			
$x_S=0.00943$			
0.00322	0.65889	0.33789	373.15
0.00326	0.65461	0.34213	333.15
0.00407	0.56876	0.42717	315.65
0.00439	0.53450	0.46111	312.05
0.00467	0.50512	0.49021	307.75
0.00501	0.46920	0.52579	303.95
0.00534	0.43361	0.56105	300.05
0.00573	0.39209	0.60218	297.75
0.00629	0.33277	0.66094	299.55
0.00704	0.25375	0.73921	305.25
0.00704	0.25315	0.73981	305.15
0.00746	0.20923	0.78331	309.05
0.00806	0.14478	0.84716	313.16
0.00847	0.10231	0.88922	315.85
0.00877	0.07027	0.92096	318.55
0.00899	0.04628	0.94473	320.55
0.00917	0.02786	0.96297	323.15
0.00928	0.01598	0.97474	328.15
0.00931	0.01288	0.97781	333.15
0.00934	0.00961	0.98105	338.15
0.00936	0.00699	0.98365	353.15

Tabela P20. Ravnoteža tečnost-tečnost, na atmosferskom pritisku, za pseudo-binarnu smešu (Na_3PO_4 + voda + nikotin). T_{CP} predstavlja temperaturu faznog razdvajanja (cloud point); x_{S} predstavlja molski udeo Na_3PO_4 u rastvoru (Na_3PO_4 + voda); $(x_{\text{S}})_{\text{T}}$, $(x_{\text{NC}})_{\text{T}}$ i $(x_{\text{W}})_{\text{T}}$ se odnose na molske udele soli, nikotina i vode u ternarnoj smeši, respektivno.

$(x_{\text{S}})_{\text{T}}$	$(x_{\text{NC}})_{\text{T}}$	$(x_{\text{W}})_{\text{T}}$	T_{CP}/K
So: Na_3PO_4			
$x_{\text{S}}=0.00011$			
0.00004	0.59970	0.40026	373.15
0.00005	0.58866	0.41129	343.15
0.00005	0.56756	0.43239	328.15
0.00005	0.55483	0.44512	318.15
0.00005	0.53318	0.46677	308.15
0.00006	0.48280	0.51714	298.15
0.00006	0.47450	0.52544	283.15
0.00009	0.18315	0.81676	283.15
0.00009	0.17803	0.82188	298.15
0.00009	0.17732	0.82259	308.15
0.00009	0.17647	0.82344	318.15
0.00009	0.17139	0.82852	330.85
0.00010	0.12775	0.87215	332.45
0.00010	0.07010	0.92980	333.05
0.00011	0.03671	0.96318	333.95
0.00011	0.01989	0.98000	345.15
0.00011	0.00611	0.99378	363.15
0.00011	0.00250	0.99739	383.15

Tabela P21. Ravnoteža tečnost-tečnost, na atmosferskom pritisku, za pseudo-binarnu smešu (Na_3PO_4 + voda + nikotin). T_{CP} predstavlja temperaturu faznog razdvajanja (cloud point); x_{S} predstavlja molski udeo Na_3PO_4 u rastvoru (Na_3PO_4 + voda); $(x_{\text{S}})_{\text{T}}$, $(x_{\text{NC}})_{\text{T}}$ i $(x_{\text{W}})_{\text{T}}$ se odnose na molske udele soli, nikotina i vode u ternarnoj smeši, respektivno.

$(x_{\text{S}})_{\text{T}}$	$(x_{\text{NC}})_{\text{T}}$	$(x_{\text{W}})_{\text{T}}$	T_{CP}/K
So: Na_3PO_4			
$x_{\text{S}}=0.00024$			
0.00008	0.68559	0.31433	383.15
0.00008	0.67772	0.32220	313.15
0.00008	0.67498	0.32494	323.15
0.00008	0.67408	0.32584	358.15
0.00008	0.67226	0.32766	333.15
0.00008	0.67226	0.32766	293.15
0.00008	0.67181	0.32811	303.15
0.00021	0.12998	0.86981	293.15
0.00021	0.12887	0.87092	308.15
0.00021	0.12606	0.87373	318.15
0.00021	0.11922	0.88057	323.15
0.00022	0.10053	0.89925	328.15
0.00022	0.07080	0.92898	330.45
0.00023	0.04572	0.95405	332.65
0.00023	0.02695	0.97282	336.45
0.00024	0.01294	0.98682	348.15
0.00024	0.00649	0.99327	363.15
0.00024	0.00384	0.99592	378.15
0.00024	0.00251	0.99725	398.15

Tabela P22. Ravnoteža tečnost-tečnost, na atmosferskom pritisku, za pseudo-binarnu smešu (ECOENG 212 + voda + nikotin). T_{CP} predstavlja temperaturu faznog razdvajanja (cloud point); x_S predstavlja molski udeo ECOENG-a u rastvoru (ECOENG 212 + voda); $(x_S)_T$, $(x_{NC})_T$ i $(x_W)_T$ se odnose na molske udele soli, nikotina i vode u ternarnoj smeši, respektivno.

$(x_S)_T$	$(x_{NC})_T$	$(x_W)_T$	T_{CP}/K
So: ECOENG 212			
$x_S=0.02610$			
0.01125	0.56888	0.41987	393.15
0.01175	0.54979	0.43846	373.15
0.01268	0.51416	0.47316	363.15
0.01426	0.45348	0.53226	358.35
0.01609	0.38358	0.60033	354.95
0.01819	0.30302	0.67879	349.95
0.01944	0.25522	0.72534	349.35
0.02058	0.21162	0.76780	347.65
0.02180	0.16459	0.81361	346.25
0.02253	0.13674	0.84073	345.85
0.02356	0.09745	0.87899	343.35
0.02456	0.05907	0.91637	346.15
0.02524	0.03296	0.94180	363.15
0.02550	0.02280	0.95170	393.15

Tabela P23. Ravnoteža tečnost-tečnost, na atmosferskom pritisku, za pseudo-binarnu smešu (ECOENG 212 + voda + nikotin). T_{CP} predstavlja temperaturu faznog razdvajanja (cloud point); x_S predstavlja molski udeo ECOENG-a u rastvoru (ECOENG 212 + voda); $(x_S)_T$, $(x_{NC})_T$ i $(x_W)_T$ se odnose na molske udele soli, nikotina i vode u ternarnoj smeši, respektivno.

$(x_S)_T$	$(x_{NC})_T$	$(x_W)_T$	T_{CP}/K
So: ECOENG 212			
$x_S=0.07675$			
0.00653	0.91507	0.07841	298.15
0.00652	0.91507	0.07841	353.15
0.00623	0.91878	0.07499	393.15
0.04452	0.41989	0.53559	283.15
0.04658	0.39310	0.56032	299.15
0.04952	0.35477	0.59571	308.65
0.05791	0.24541	0.69668	321.15
0.06487	0.15482	0.78031	330.35
0.06902	0.10077	0.83021	326.65
0.07172	0.06552	0.86276	327.45
0.07377	0.03887	0.88736	338.15
0.07476	0.02589	0.89935	353.15
0.07531	0.01879	0.90590	373.15
0.07564	0.01449	0.90987	393.15

Tabela P24. Ravnoteža tečnost-tečnost, na atmosferskom pritisku, za pseudo-binarnu smešu (ECOENG 212 + voda + nikotin). T_{CP} predstavlja temperaturu faznog razdvajanja (cloud point); x_S predstavlja molski udeo ECOENG-a u rastvoru (ECOENG 212 + voda); $(x_S)_T$, $(x_{NC})_T$ i $(x_W)_T$ se odnose na molske udele soli, nikotina i vode u ternarnoj smeši, respektivno.

$(x_S)_T$	$(x_{NC})_T$	$(x_W)_T$	T_{CP}/K
So: ECOENG 212			
$x_S=0.08527$			
0.00484	0.94319	0.05197	273.15
0.00484	0.94319	0.05197	373.15
0.06431	0.24586	0.68983	273.15
0.06743	0.20917	0.72340	288.55
0.07193	0.15647	0.77160	302.25
0.07545	0.11514	0.80941	308.65
0.07776	0.08811	0.83413	314.05
0.07971	0.06515	0.85514	321.65
0.08209	0.03725	0.88066	330.65
0.08340	0.02188	0.89472	343.15
0.08426	0.01187	0.90387	353.15
0.08487	0.00466	0.91047	373.15
0.08504	0.00268	0.91228	393.15

Prilog 1.

Izjava o autorstvu

Potpisani Grozdanić Nikola

broj indeksa 3111/2009

Izjavljujem

da je doktorska disertacija pod naslovom

Eksperimentalno određivanje i modelovanje ravnoteže tečnost - tečnost višekomponentnih sistema zelenih rastvarača

- rezultat sopstvenog istraživačkog rada,
- da predložena disertacija u celini ni u delovima nije bila predložena za dobijanje bilo koje diplome prema studijskim programima drugih visokoškolskih ustanova,
- da su rezultati korektno navedeni i
- da nisam kršio autorska prava i koristio intelektualnu svojinu drugih lica.

Potpis doktoranta

U Beogradu, 23.10.2015



Prilog 2.

Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada

Ime i prezime autora Nikola Grozdanić

Broj indeksa 3111/2009

Studijski program Hemijsko-inženjerstvo

Naslov rada Eksperimentalno određivanje i modelovanje ravnoteže tečnost -tečnost višekomponentnih sistema zelenih rastvarača

Mentor Dr Slobodan Šerbanović



Potpisani _____

Izjavljujem da je štampana verzija mog doktorskog rada istovetna elektronskoj verziji koju sam predao za objavljivanje na portalu **Digitalnog repozitorijuma Univerziteta u Beogradu**.

Dozvoljavam da se objave moji lični podaci vezani za dobijanje akademskog zvanja doktora nauka, kao što su ime i prezime, godina i mesto rođenja i datum odbrane rada.

Ovi lični podaci mogu se objaviti na mrežnim stranicama digitalne biblioteke, u elektronskom katalogu i u publikacijama Univerziteta u Beogradu.

Potpis doktoranta

U Beogradu, 23.10.2015



Prilog 3.

Izjava o korišćenju

Ovlašćujem Univerzitetsku biblioteku „Svetozar Marković“ da u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu unese moju doktorsku disertaciju Pod naslovom:

Ekperimentalno određivanje i modelovanje ravnoteže tečnost -tečnost višekomponentnih sistema zelenih rastvarača

koja je moje autorsko delo.

Disertaciju sa svim prilogima predao sam u elektronskom formatu pogodnom za trajno arhiviranje.

Moju doktorsku disertaciju pohranjenu u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu mogu da koriste svi koji poštuju odredbe sadržane u odabranom tipu licence Kreativne zajednice (Creative Commons) za koju sam se odlučio.

1. Autorstvo
2. Autorstvo - nekomercijalno
3. Autorstvo – nekomercijalno – bez prerade
4. Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima
5. Autorstvo – bez prerade
6. Autorstvo – deliti pod istim uslovima

(Molimo da zaokružite samo jednu od šest ponuđenih licenci, kratak opis licenci dat je na poledini lista).

Potpis doktoranta

U Beogradu, 23.10.2015

Gordana Vuola

1. Autorstvo - Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence, čak i u komercijalne svrhe. Ovo je najslobodnija od svih licenci.
2. Autorstvo – nekomercijalno. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.
3. Autorstvo – nekomercijalno – bez prerade. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela. U odnosu na sve ostale licence, ovom licencom se ograničava najveći obim prava korišćenja dela.
4. Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada.
5. Autorstvo – bez prerade. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.
6. Autorstvo - deliti pod istim uslovima. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada. Slična je softverskim licencama, odnosno licencama otvorenog koda.