

Modeliranje ekstrakcijskog razdvajanja alifatskih i aromatskih ugljikovodika pomoću smjese tetraetilenglikol - voda

Mirić, Dario

Master's thesis / Diplomski rad

2022

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:798779>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-30**



FKITMCMXIX

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Dario Mirić

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, travanj 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
POVJERENSTVO ZA DIPLOMSKE ISPITE

Kandidat **Dario Mirić**

Predao je izrađen diplomski rad dana: 25. travnja 2022.

Povjerenstvo u sastavu:

Prof. dr. sc. Marko Rogošić, Fakultet kemijskog inženjerstva
i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Prof. dr. sc. Aleksandra Sander, Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Prof. dr. sc. Jasna Prlić Kardum, pred., Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Izv. prof. dr. sc. Šime Ukić, Fakultet kemijskog inženjerstva i
tehnologije, Sveučilište u Zagrebu (zamjena)

povoljno je ocijenilo diplomski rad i odobrilo obranu diplomskog
rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Diplomski ispit održat će se dana: 28. travnja 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Dario Mirić

Modeliranje ekstrakcijskog razdvajanja alifatskih i aromatskih
ugljikovodika pomoću smjese tetraetilenglikol – voda

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Marko Rogošić

Zagreb, travanj 2022.

ZAHVALA

Velika hvala mentoru prof. dr. sc. Marku Rogošiću bez kojega ovaj rad ne bi mogao biti napravljen. Svakako bih zahvalio i svojoj obitelji i prijateljima koji su mi bili podrška tijekom studija.

SAŽETAK

Cilj ovog rada je modelirati ekstrakcijsko razdvajanje aromata i alifata s polarnim otapalom, smjesom tetraetilenglikola i vode. Iz literature su uzeti potrebni eksperimentalni podatci o ravnoteži kapljevina-kapljevina za osam različitih sustava u temperaturnom području od 60 °C do 140 °C. Pri modeliranju modelima koeficijenta aktivnosti NRTL i UNIQUAC primijenio se pseudo-trokomponentni pristup. Parametri modela određeni su regresijskom analizom, a dobiveni skupovi parametara provjereni su testom termodinamičke konzistentnosti. Rezultati pokazuju da se pseudo-trokomponentni pristup može uspješno primijeniti na modeliranje takvih sustava te je iz dobivenih parametara modela moguće proračunavati ravnotežne sastave faza i predviđati fazno ponašanje tih sustava. Ravnotežni sastavi faza izračunati su i prediktivnim modelom UNIFAC radi usporedbe s korelativnim modelima. Dobiveni rezultati slični su onima kao kod modela UNIQUAC i NRTL iako je postignuto nešto lošije slaganje eksperimenta i modela.

Ključne riječi: ekstrakcija, aromati, alifati, polarno otapalo, ravnoteža kapljevina-kapljevina, pseudo-komponenta, NRTL, UNIQUAC, UNIFAC, regresijska analiza, termodinamička konzistentnost

ABSTRACT

Modeling of extraction separation of aliphatic and aromatic hydrocarbons using tetraethylene glycol – water mixtures

In this thesis, extraction separation of aromatic and aliphatic compounds with a polar solvent, a mixture of tetraethylene glycol and water, is modeled. Liquid-liquid equilibrium (LLE) experimental data were taken from literature for eight different systems in the temperature range from 60 °C to 140 °C. The pseudo-three-component approach was used along with NRTL and UNIQUAC activity coefficient models. The model parameters were determined with regression analysis and thus obtained parameter sets were checked for thermodynamic consistency. The results show that the pseudo-three-component approach can be successfully used for LLE calculations in such systems using regressed NRTL and UNIQUAC parameters. UNIFAC calculations of tie lines were also done to compare the results with those of the correlative models. UNIFAC results were similar to those obtained by NRTL and UNIQUAC although with somewhat worse fit between experiment and model.

Key words: extraction, aromatics, aliphatics, polar solvent, liquid-liquid equilibrium, pseudo-component, NRTL, UNIQUAC, UNIFAC, regression analysis, thermodynamic consistency

SADRŽAJ

1. Uvod	1
2. Teorijski dio	2
2.1 Fizikalno-kemijske osnove i jednadžba ravnoteže kapljevina-kapljevina	2
2.2 Aromatski ugljikovodici – Petrokemija i proizvodi	6
2.3 Model koeficijenta aktivnosti NRTL	8
2.4 Model koeficijenta aktivnosti UNIQUAC	9
2.5 Model koeficijenta aktivnosti UNIFAC	11
2.6 Proračun jednokratne ekstrakcije	13
2.7 Određivanje parametara modela koeficijenta aktivnosti – Metoda Sørensen i Arlta	15
2.8 Provjera termodinamičke konzistentnosti parametara modela koeficijenta aktivnosti	16
3. Literaturni podatci	19
4. Rezultati i rasprava	24
4.1 Optimiranje parametara modela NRTL i UNIQUAC	24
4.2 Provjera termodinamičke konzistentnosti parametara modela koeficijenta aktivnosti	32
4.3 Proračun veznih linija modelima NRTL i UNIQUAC	37
4.4 Proračun veznih linija modelom UNIFAC	55
5. Zaključak	74
6. Popis simbola	75
7. Popis literature	75
8. Prilozi	77
8.1 Proračun veznih linija modelom UNIFAC	78
9. Životopis	90

1. Uvod

U ovom se radu u prvom redu obrađuje ravnoteža kapljevina-kapljevina karakteristična za ekstrakciju. Ekstrakcija je separacijski proces razdvajanja kapljevina koji se temelji na različitoj mješljivosti komponenata sa selektivnim otapalom. Otapalo se odabire tako da je mješljivost jedne od komponenata s njim što veća, a druge što manja kako bi djelotvornost razdvajanja bila što veća. U kemijskom inženjerstvu ekstrakcija je važan postupak koji se često susreće u različitim industrijskim sektorima. U današnjem vremenu ekstrakcija sve više zamjenjuje destilaciju kao separacijski postupak u prvom redu zbog manjeg utroška energije. Naime, ekstrakcija se najčešće provodi na temperaturama i tlakovima koji malo odstupaju od okolišnog čime se štedi toplina potrebna za isparavanje i energija potrebna za pogon kompresora ili vakuumskih pumpi koji su potrebni za stvaranje visokog ili niskog tlaka. Druga prednost ekstrakcije svakako su manje dimenzije ekstrakcijske kolone jer je kapljevina kondenzirana faza za razliku od pare. Iz istog je razloga kapljevina lakše održati u procesnom prostoru čime se smanjuje opasnost od ekoloških incidenata i zagađenja okoliša.

U ovom će se radu modelirati razdvajanje aromatskih od alifatskih ugljikovodika ekstrakcijom polarnim otapalom, smjesom tetraetilenglikola (TEEG) i vode. U praksi se taj postupak pojavljuje u petrokemijskoj industriji. Osnovni aromatski ugljikovodici koji se mogu dobiti razdvajanjem petrokemijskih sirovina su benzen, toluen i ksilen, zajedničkim imenom zvani BTX (od engl. *benzene-toluene-xylene*). BTX su temeljni aromati iz kojih se dobiva velik broj komercijalno važnih proizvoda kao što su polimeri, bojila, odjeća, pesticidi, dodatci gumama i plastičnim materijalima, lijekovi, smole i detergents. BTX-aromati petrokemijski se dobivaju iz pirolitičkog ili refomiranog benzina ekstrakcijom s pogodnim polarnim otapalima kao što su dietilenglikol, tetraetilenglikol, sulfolan, dimetilsulfoksid (DMSO), N-metil-pirolidon (NMP) i dr.

Modeliranje podrazumijeva računski opis razdvajanja aromata od alifata pri različitim omjerima aromata, alifata i otapala za različite sustave koji se razlikuju po sastavu, kvalitativno i kvantitativno, te po temperaturi. Iako svi promatrani sustavi imaju broj komponenata veći od tri, komponente se mogu svrstati u tri kategorije: alifati, aromati i otapalo pa se sve sustave može modelirati kao smjesu triju pseudo-komponentata. Modeliranje se provodi na temelju literaturnih podataka u kojima su eksperimentalno određeni sastavi ekstrakta i rafinata pri raznim omjerima aromata, alifata i otapala. Iz podataka određuju se parametri modela koeficijenata aktivnosti. Modeli koeficijenata aktivnosti omogućuju proračun sastava aromata i rafinata za bilo koji sastav smjese čime će se ispitati može li pseudo-trokomponentni pristup dobro opisati literaturne podatke. Također će se provesti proračuni na temelju posve prediktivnog modela UNIFAC, u kojem se ne koristi pseudo-trokomponentni pristup, i rezultati tog proračuna usporedit će se s ostalim rezultatima. Izračunati sastavi faza prikazat će se zajedno s literaturnim podacima u trokutnom dijagramu kako bi se dobio grafički uvid u rezultate.

2. Teorijski dio

2.1 Fizikalno-kemijske osnove i jednadžba ravnoteže kapljevine-kapljevine

Fazna ravnoteža kapljevine-kapljevine najčešće se promatra u zatvorenim sustavima pri uvjetima konstantnog tlaka i temperature. U takvim sustavima, termodinamika predviđa da se za spontani proces Gibbsova energija sustava smanjuje dok se ne postigne stanje termodinamičke ravnoteže. U kontekstu ravnoteže kapljevine-kapljevine to se postiže spontanom prelaskom komponenata iz faza u kojima im je kemijski potencijal veći u faze u kojima im je kemijski potencijal manji sve do njegova izjednačavanja kada je postignuto stanje fazne ravnoteže:

$$\mu_i^1 = \mu_i^2 = \dots = \mu_i^N, \quad (1)$$

gdje je i komponenta sustava, a N broj faza u sustavu. Jednadžba tvrdi da se uvjet jednakosti kemijskog potencijala u svim fazama mora zadovoljiti za svaku komponentu u stanju fazne ravnoteže s obzirom na to da je jednadžba sasvim općenita u smislu komponenata.

Kemijski potencijal općenito se definira kao parcijalna molarna Gibbsova energija, odnosno pokazuje koliko se Gibbsova energija sustava mijenja promjenom broja molova komponente i uza sve druge varijable konstantne:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}}. \quad (2)$$

Za proračune ravnoteže kapljevine-kapljevine jednadžbu (1) potrebno je napisati u prikladnijem obliku uzevši u obzir ovisnost kemijskog potencijala komponente o aktivnosti:

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln(a_i). \quad (3)$$

Kapljevine može postojati kao čista pri promatranim uvjetima tlaka i temperature, pa se u skladu s tim odabire simetrična definicija standardnog stanja, tj. standardni kemijski potencijal kapljevine isti je u svim fazama:

$$\mu_i^{\ominus 1} = \mu_i^{\ominus 2} = \dots = \mu_i^{\ominus N}, \quad (4)$$

što dovodi do:

$$a_i^1 = a_i^2 = \dots = a_i^N. \quad (5)$$

Uvođenjem koeficijenta aktivnosti dobiva se:

$$a_i = x_i \gamma_i. \quad (6)$$

Iz uvjeta ravnoteže kapljevine-kapljevine često se definira koeficijent raspodjele kao omjer molarnih udjela komponente u dvije faze sustava. U dvofaznom sustavu moguće je definirati jedan koeficijent raspodjele za svaku komponentu:

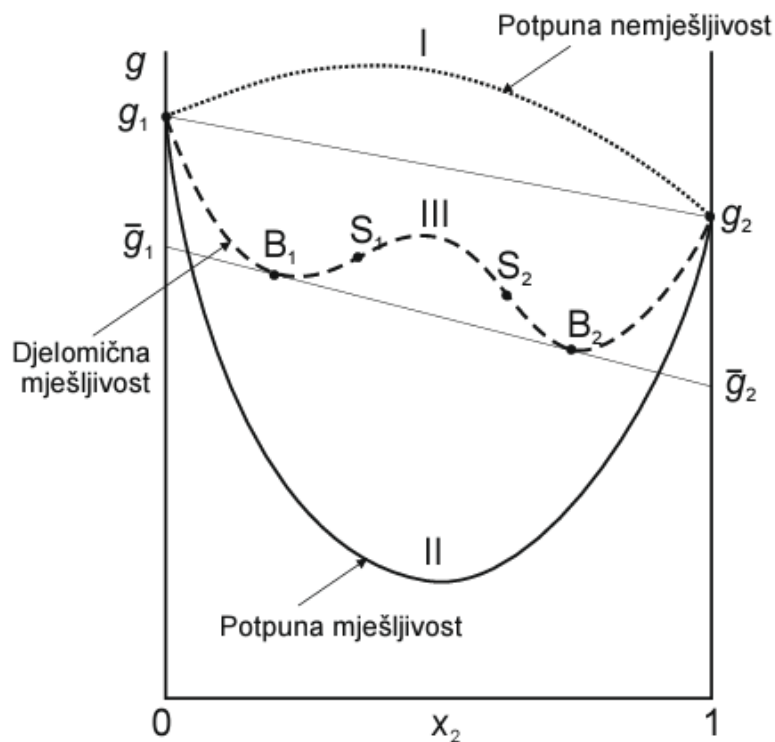
$$K_i = \frac{x_i^I}{x_i^{II}} = \frac{\gamma_i^{II}}{\gamma_i^I}. \quad (7)$$

U dvokomponentnim sustavima moguće je o međusobnoj mješljivosti komponenata zaključivati na temelju ovisnosti molarne Gibbsove energije sustava o sastavu. Pritom treba uzeti u obzir metodu određivanja kemijskog potencijala komponenata metodom odsječka. Ako je poznata ovisnost molarne Gibbsove energije o sastavu, tada se kemijski potencijal komponenata, za određeni sastav, određuje kao odsječak pravca na osima čistih komponenata pri čemu pravac tangira krivulju molarne Gibbsove energije u točki promatranog sastava. Matematički, metoda odsječka prikazuje se sljedećim jednažbama za dvokomponentni sustav¹:

$$\mu_1 = g + (1 - x_1) \frac{\partial g}{\partial x_1}, \quad (8)$$

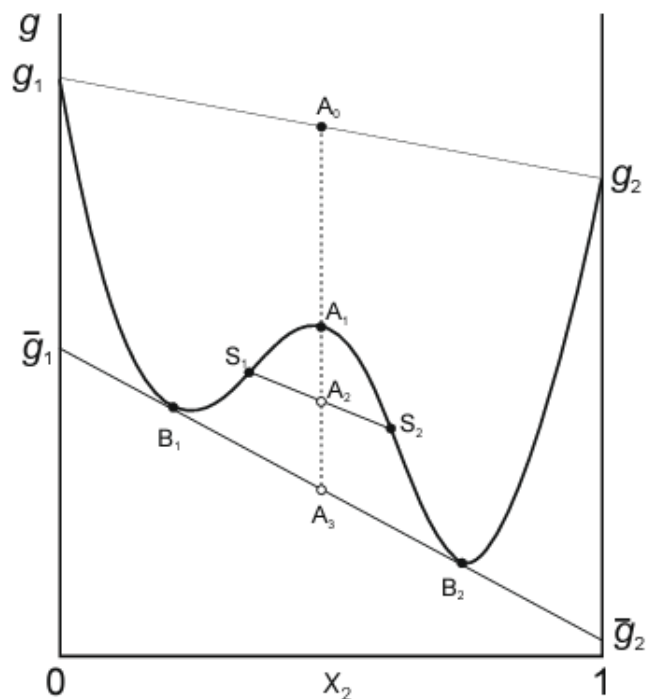
$$\mu_2 = g + (1 - x_2) \frac{\partial g}{\partial x_2}. \quad (9)$$

Ovisno o mješljivosti komponenata, postoje tri osnovna oblika grafa funkcije molarne Gibbsove energije o sastavu, prikazana na slici 1¹:



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

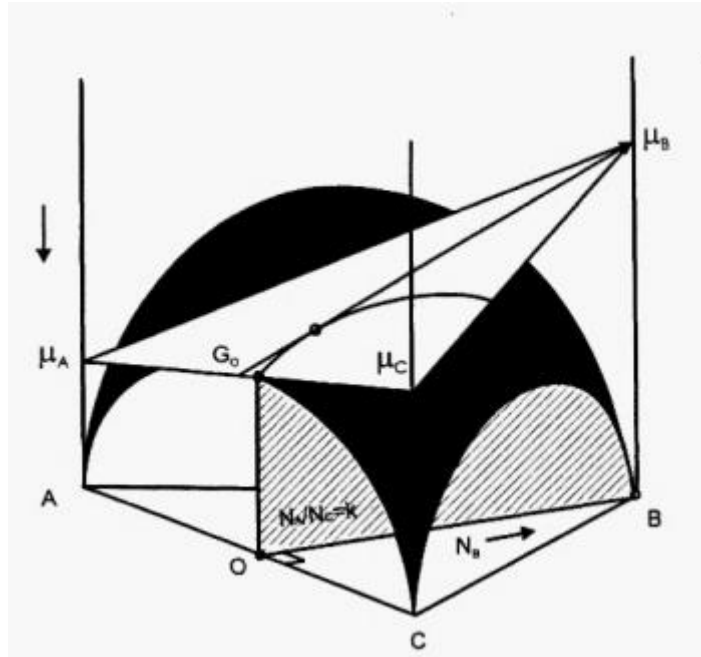
S obzirom na to da se u ovaj rad bavi ravnotežom kapljevina-kapljevina, posebno je zanimljiva krivulja djelomične mješljivosti koja će se posebno promotriti na slici 2.:



Slika 2. Ovisnost molarne Gibbsove energije djelomično mješljivog dvokomponentnog sustava o sastavu

Na grafu su vidljiva dva lokalna minimuma, karakteristična za ravnotežu kapljevina-kapljevina u dvokomponentnim sustavima. Naime, sustav je iz nestabilnog stanja A_0 prešao u najstabilnije moguće stanje razdvajanjem u dvije faze B_1 i B_2 . Karakteristična dvostruka tangenta određuje ravnotežne kemijske potencijale komponenata u obje faze, tj. metodom odsječka pokazuje se da komponente imaju isti kemijski potencijal u obje faze što je već ranije spomenuti uvjet fazne ravnoteže.

Iako je metoda odsječka ovdje prikazana za dvokomponentni sustav, slična metodologija postoji i za trokomponentni sustav što je važno reći jer se ovaj rad bavi takvim sustavima. Razlika je u tome da u trokomponentnom sustavu postoje dva stupnja slobode po pitanju sastava pa će molarna Gibbsova energija na određenom tlaku i temperaturi biti u potpunosti određena kada se specificiraju udjeli dviju različitih komponenata. Drugim riječima, pri konstantnom tlaku i temperaturi, molarna Gibbsova energija funkcija je udjela dviju komponenata u trokomponentnom sustavu. U trokomponentnim se sustavima, često ovisnost termodinamičkih veličina o sastavu prikazuje u trokutnom dijagramu. To se može napraviti i za molarnu Gibbsovu energiju, pa se metoda odsječka opisuje upravo u takvom dijagramu, prikazanom na slici 3².



Slika 3. Metoda odsječka za trokomponentni sustav ilustrirana u trokutnom dijagramu. Iz oblika plohe Gibbsove energije i u kontekstu LLE moguće je zaključiti da je ovdje opisan nemješljivi trokomponentni sustav².

Iz slike je vidljivo da se metoda zasniva na povlačenju tangentne ravnine u određenoj točki sastava, a kemijski potencijali komponenata definirani su sjecištem tangentne ravnine s osima čistih komponenata.

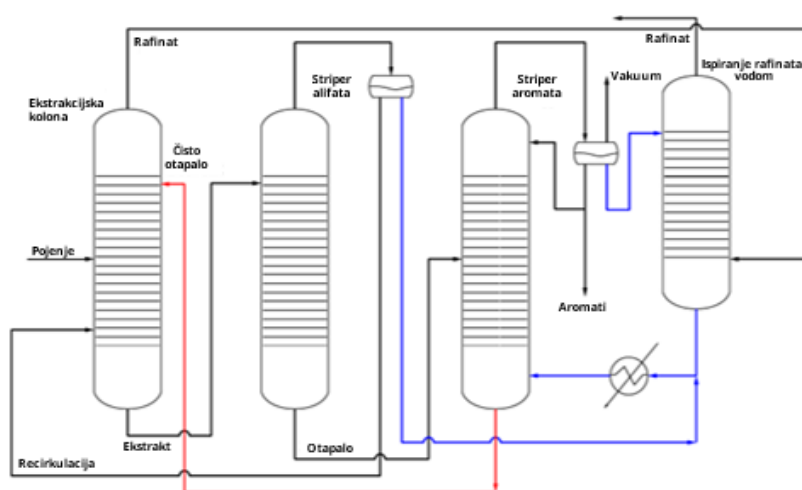
Metoda je primjenjiva za bilo koji broj komponenata i uvijek se može matematički opisati iako za četiri ili više komponenata ovisnost Gibbsove energije o sastavu postaje hiperploha što nije moguće grafički ilustrirati.

2.2 Aromatski ugljikovodici – Petrokemija i proizvodi

Aromatski ugljikovodici važni su za proizvodnju velikog broja komercijalnih proizvoda kemijske industrije. Od svih aromata, najvažnija skupina su BTX-ugljikovodici. Oni se dobivaju iz raznih naftnih derivata i frakcija, pri čemu treba posebno izdvojiti reformirani i pirolitički benzin. Benzin je naftna frakcija ili proizvod, a kemijski gledano to je smjesa ugljikovodika u kojima je broj atoma ugljika po molekuli otprilike između 5 i 11. Pirolitički i reformirani benzin zbog procesa dobivanja imaju visoki udio aromata, posebice BTX. Reformirani benzin dobiva se iz primarnog benzina procesom reformiranja. Taj se proces osim za dobivanje aromata iz naftnih frakcija primjenjuje za povećanje oktanskog broja benzina kada se on upotrebljava kao gorivo u Ottovu motoru. Reformiranje je proces u kojem se odvija velik broj reakcija, a u osnovi se može reći da je riječ o heterogeno-katalitičkom procesu u kojem se alkani i cikloalkani prevode u izoalkane, alkeni i aromate procesima dehidrogeniranja, ciklizacije i izomerizacije³.

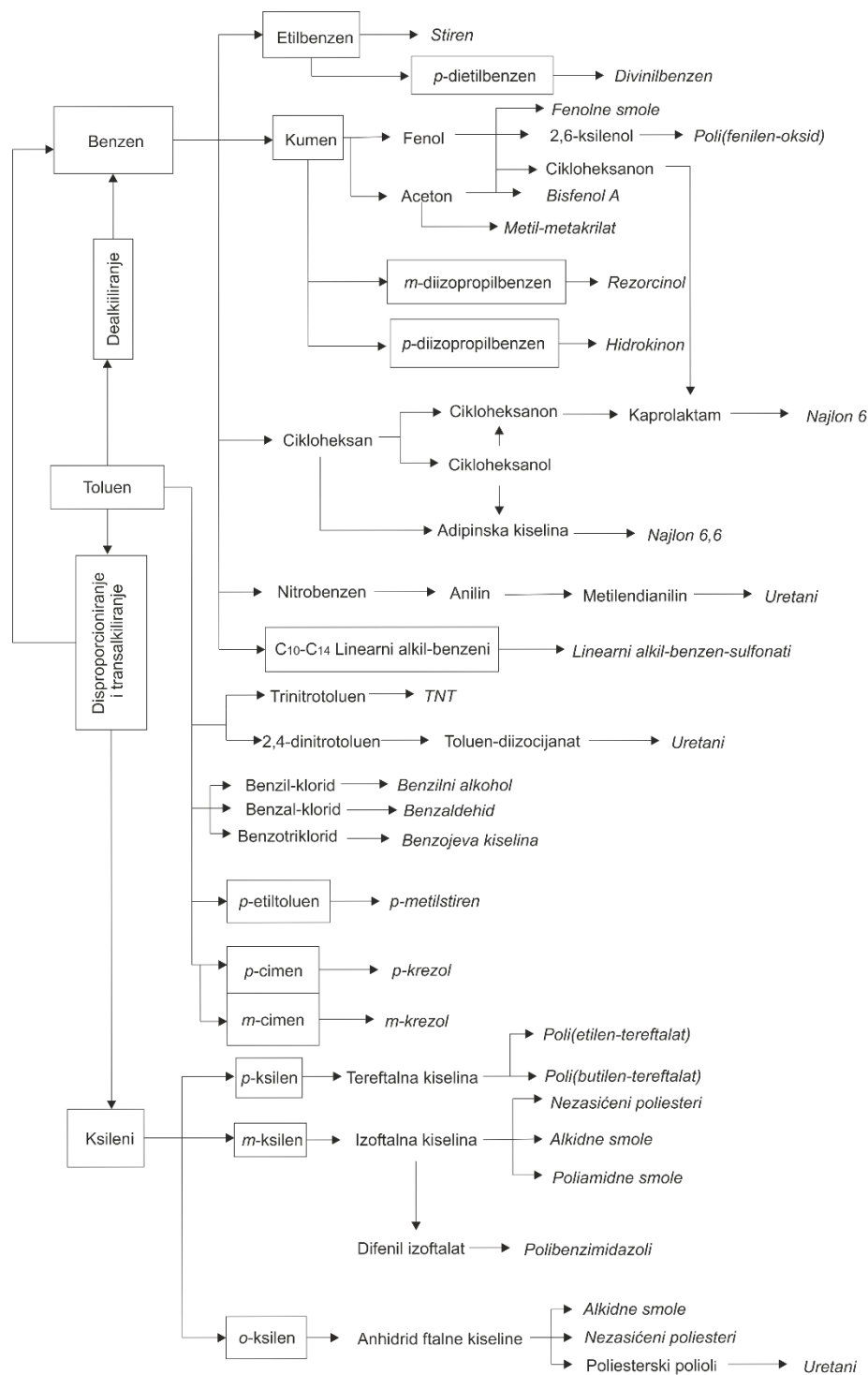
Pirolitički benzin dobiva se kao najteža frakcija ili proizvod pirolizom alkana u pirolitičkoj peći gdje se zagrijavanjem alkana na visoku temperaturu potiču razne endotermne reakcije alkana pri čemu je najznačajnija dobivanje alkena kreiranjem te ciklizacija i dehidrogeniranje alkana u aromate. Piroliza je najznačajniji petrokemijski proces u kojem se dobivaju sirovine za dobivanje gotovo svih proizvoda te industrije što uključuje α -olefine i aromate. Kao sirovina koristi se prirodni plin, UNP, plinski kondenzat, primarni benzin i plinsko ulje³.

Kada se aromati dobiju navedenim kemijskim procesima, potrebno ih je odvojiti od alifata. U petrokemijskoj industriji primjenjuje se ekstrakcija aromata polarnim otapalima. Naime, zbog delokalizirane π -veze u aromatima, elektronski oblak aromata ima visoku gustoću u cijeloj molekuli zbog čega pozitivno nabijeni dio polarne molekule otapala ima veći afinitet prema molekulama aromata u usporedbi s alifatima. Otapalo se odabire tako da osim visokog afiniteta prema aromatima ima i visoko vrelište da se omogući jednostavno i jeftino odvajanje od aromata destilacijom nakon ekstrakcije. Petrokemijski proces ekstrakcije aromata može se prikazati sljedećom shemom na slici 4⁴.



Slika 4. Petrokemijski proces ekstrakcije aromata

Odvajanjem aromata od alifata dobiva se smjesa aromata koja se daljnjim postupcima razdvaja na čiste komponente. Posebna pažnja posvećuje se međusobnom odvajanju benzena, toluena i izomera ksilena s obzirom na to da se iz svakog od tih spojeva dobivaju drugačiji petrokemijski proizvodi. Benzen je najvažniji aromat čija je godišnja potrošnja najveća u usporedbi sa drugim aromata. Svjetska proizvodnja aromata 2010. godine iznosila je 70 milijuna tona pri čemu se 42 milijuna tona odnosilo na benzen³. Najvažniji proizvodi BTX-aromata mogu se prikazati shemom na slici 5⁵:



Slika 5. Proizvodi BTX-aromata

Iz sheme je vidljivo da se iz BTX-aromata dobiva velik broj komercijalno važnih proizvoda što uključuje: polietilen-tereftalat, poliesterske smole, polistiren (stiropor), poliamidne smole, najlon 6, poliuretane, najlon 6,6 i dr.

2.3 Model koeficijenta aktivnosti NRTL

Model NRTL je stanični model kapljevite smjese prema kojem se lokalna koncentracija neke komponente razlikuje od one u masi kapljevine, tj. od ukupnoga sastava smjese. Stanični model temelji se na središnjoj čestici neke komponente oko koje se raspodjeljuju čestice drugih komponenata. Ovisno o tome koja je komponenta zastupljena kao središnja čestica, postoje dvije vrste stanica. Lokalna koncentracija ovisit će, osim o ukupnom sastavu smjese, još i o Gibbsovoj energiji međudjelovanja čestica komponenata. Osim Gibbsove energije međudjelovanja, model NRTL definira entropijski parametar neslučajnosti α kojim se uzima u obzir neidealnost entropije miješanja.

Ne ulazeći u izvod daju se konačne jednadžbe modela NRTL¹:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^{nk} x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_{l=1}^{nk} x_l G_{li}} + \sum_{j=1}^{nk} \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{l=1}^{nk} x_l G_{lj}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{m=1}^{nk} x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_{l=1}^{nk} x_l G_{lj}} \right), \quad (10)$$

$$\frac{g^{ex}}{RT} = \sum_{i=1}^{nk} x_i \left(\frac{\sum_{j=1}^{nk} x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_{k=1}^{nk} x_k G_{ki}} \right) \quad (11)$$

uz definiciju parametara modela i pomoćnih varijabli:

$$\tau_{ij} = \frac{g_{ij} - g_{jj}}{RT}, \quad (12)$$

$$\tau_{ji} = \frac{g_{ij} - g_{ii}}{RT}, \quad (13)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}), \quad (14)$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ji}). \quad (15)$$

Model NRTL ima tri parametara po paru komponenata: τ_{ij} , τ_{ji} , α_{ij} . Prva dva su interakcijski parametri koji se opisuju razlikom Gibbsovih energija heterogenog (g_{ij}) i homogenog (g_{ii} ili g_{jj}) međudjelovanja, a treći je spomenuti parametar neslučajnosti kojim se opisuje neidealnost entropije miješanja. U trokomponentnom sustavu to daje ukupno devet parametara. Parametri modela pronalaze se regresijskom analizom eksperimentalnih podataka. Često se parametri neslučajnosti ne optimiraju regresijskom analizom što smanjuje broj parametara na šest u trokomponentnim sustavima. Prednost je modela NRTL da može točno opisati velik broj različitih sustava iako model nije idealan za pronalazak parametara regresijskom analizom s obzirom na to da se često dobiva veliki broj kombinacija vrijednosti parametara koji slično opisuju ekscesnu Gibbsovu energiju sustava zbog čega pronalazak stvarnih parametara može biti kompliciran.

2.4 Model koeficijenta aktivnosti UNIQUAC

Osnova modela UNIQUAC je načelo rastavljanja doprinosa gdje se ekscena Gibbsova energija i njezine izvedenice definiraju kao zbroj dvaju doprinosa, kombinatornog i rezidualnog¹:

$$g^{\text{ex}} = g^{\text{C}} + g^{\text{R}}, \quad (16)$$

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{\text{C}} + \ln \gamma_i^{\text{R}}. \quad (17)$$

Kombinatorni doprinos entropijske prirode, a računa se kao¹:

$$\frac{g^{\text{ex,C}}}{RT} = \sum_{i=1}^{nk} x_i \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_{i=1}^{nk} q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i}. \quad (18)$$

Izraz se sastoji od dva dijela. Prvi zbroj je Flory-Hugginsov doprinos koji opisuje miješanje čestica različitih veličina gdje su Φ_i i x_i volumni i molarni udio komponente. Drugi zbroj opisuje utjecaj razlike oblika čestica na entropiju miješanja pri čemu se informacija o obliku čestice komponente dobiva na temelju omjera površinskog, θ_i , i volumnog, Φ_i , udjela komponente, gdje je z koordinacijski broj koji podrazumijeva rešetkasti ili Flory-Hugginsov model kapljevine. Površinski i volumni udio komponente računaju se iz površinskih i volumnih parametara komponenata na temelju jednadžbi:

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_{i=1}^{nk} x_i q_i}, \quad (19)$$

$$\Phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_{i=1}^{nk} x_i r_i}. \quad (20)$$

Površinski i volumni parametri komponenata računaju se iz odgovarajućih parametara strukturnih grupa modela UNIQUAC/UNIFAC. Vrijednosti parametara strukturnih grupa izračunate su na temelju van der Waalsovih radijusa i duljina kovalentnih veza i dostupne su u literaturi:¹

$$q_i = \sum_{k=1}^n v_k Q_k, \quad (21)$$

$$r_i = \sum_{k=1}^n v_k R_k, \quad (22)$$

gdje je v_k brojnost strukturne grupe k u jednoj čestici/molekuli komponente, a Q_k i R_k odgovarajući parametri strukturnih grupa koje sačinjavaju česticu.

S obzirom na to da se u ovom radu razmatraju pseudo-komponente, površinski i volumni parametri pseudo-komponenta računaju kao molarni prosjek volumnih i površinskih parametara odgovarajućih komponenata.

Definicija kombinatornog doprinosa koeficijentu aktivnosti dana je jednadžbom:¹

$$\ln \gamma_i^{\text{C}} = \frac{1}{RT} \frac{\partial g^{\text{ex,C}}}{\partial x_i} = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_{j=1}^{nk} x_j l_j, \quad (23)$$

gdje je l_i pomoćna varijabla:¹

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1). \quad (24)$$

Rezidualni doprinos interakcijske tj. pretežito entalpijske prirode, izvodi iz već spomenutog staničnog modela kapljevine. Razlika u odnosu na model NRTL je u tome UNIQUAC u obzir uzima površinski udio komponente umjesto množinskoga kao mjeru ukupne interakcijske energije. Rezidualni doprinos ekscesnoj Gibbsovoj energiji dan je jednadžbom:¹

$$\frac{g^{\text{ex,R}}}{RT} = - \sum_{i=1}^{nk} q_i x_i \ln \left(\sum_{j=1}^{nk} \theta_j \tau_{ji} \right). \quad (25)$$

Rezidualni doprinos koeficijentu aktivnosti jest:¹

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left(1 - \ln \sum_{j=1}^{nk} \theta_j \tau_{ji} - \sum_{j=1}^{nk} \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^{nk} \theta_k \tau_{kj}} \right). \quad (26)$$

Model UNIQUAC ima dva parametra po paru komponenti, τ_{ij} i τ_{ji} , koji imaju sličnu definiciju i fizikalni smisao kao kod modela NRTL:¹

$$\tau_{ij} = \exp \left(- \frac{g_{ij} - g_{jj}}{RT} \right), \quad (27)$$

$$\tau_{ji} = \exp \left(- \frac{g_{ij} - g_{ii}}{RT} \right). \quad (28)$$

Riječ je o interakcijskim parametrima koji predstavljaju razliku heterogenih (g_{ij}) i homogenih (g_{ii} ili g_{jj}) međudjelovanja komponenata. U trokomponentnom sustavu UNIQUAC ima šest parametara. Parametri se određuju regresijskom analizom eksperimentalnih podataka. UNIQUAC ima prednosti nad modelom NRTL. Prije svega detaljnije opisuje entropijski doprinos neidealnosti miješanja zbog čega može bolje opisati sustave u kojima postoje veće razlike u veličini i obliku čestica. Druga mu je prednost da je obično pogodniji za pronalazak parametara regresijskom analizom jer dobivena funkcija cilja ima manji broj lokalnih minimuma zbog čega je lakše pronaći stvarne vrijednosti parametara.

2.5 Model koeficijenta aktivnosti UNIFAC

Za model UNIFAC karakteristično je načelo rastavljanja doprinosa pri opisu neidealnosti kapljevite smjese, isto kao i kod modela UNIQUAC.

$$g^{\text{ex}} = g^{\text{C}} + g^{\text{R}}, \quad (23)$$

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{\text{C}} + \ln \gamma_i^{\text{R}}. \quad (24)$$

Kombinatorni doprinos opisuje se na sasvim jednak način kao i kod modela UNIQUAC dok se interakcijski (rezidualni) doprinos opisuje drukčije. UNIFAC, u interakcijskom pogledu, kapljevitu smjesu promatra kao smjesu karakterističnih strukturnih grupa koje čine svaku komponentu sustava. Koeficijent aktivnosti komponente računa se na temelju koeficijenata aktivnosti UNIFAC-ovih grupa koje sačinjavaju komponentu:¹

$$\ln \gamma_i^{\text{R}} = \sum_{k=1}^{ng} \nu_{ki} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}). \quad (25)$$

gdje ν_{ki} broj strukturnih grupa po molekuli komponente i , Γ_k je koeficijent aktivnosti strukturne grupe k i $\Gamma_k^{(i)}$ je koeficijent aktivnosti strukturne grupe u standardnom stanju. Kod kapljevina se kao standardno stanje odabire stanje čiste kapljevine pri temperaturi i tlaku sustava. U skladu s time treba od svih interakcija koje se pojavljuju u sustavu oduzeti one koje se pojavljuju u standardnom stanju jer one ne pridonose neidealnosti kapljevite smjese.¹

Koeficijenti aktivnosti strukturnih grupa u sustavu računaju se prema:¹

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left(1 - \ln \sum_{m=1}^{ng} \theta_m \Psi_{mk} - \sum_{l=1}^{ng} \frac{\theta_l \Psi_{kl}}{\sum_{m=1}^{ng} \theta_m \Psi_{ml}} \right), \quad (26)$$

gdje je Q_k površinski parametar grupe k , θ_m je površinski udio grupe m , a Ψ_{mk} je temperaturno ovisni interakcijski parametar.

Koeficijenti aktivnosti strukturnih grupa u standardnom stanju računaju se prema:¹

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left(1 - \ln \sum_{m=1}^{ng} \theta_m^{(i)} \Psi_{mk} - \sum_{l=1}^{ng} \frac{\theta_l^{(i)} \Psi_{kl}}{\sum_{m=1}^{ng} \theta_m^{(i)} \Psi_{ml}} \right), \quad (27)$$

gdje je $\theta_m^{(i)}$ površinski udio grupe m u standardnom stanju.

Površinski udjeli strukturnih grupa u sustavu i standardnom stanju računaju se iz:¹

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_{l=1}^{ng} \theta_l X_l}, \quad (28)$$

$$\theta_m^{(i)} = \frac{Q_m X_m^{(i)}}{\sum_{l=1}^{ng} \theta_l X_l^{(i)}}, \quad (29)$$

gdje su X_m i $X_m^{(i)}$ molarni udjeli strukturne grupe m u sustavu odnosno standardnom stanju.

Molarni udjeli strukturnih grupa u sustavu i standardnom stanju računaju se kao:¹

$$X_m = \frac{\sum_{i=1}^{nk} x_i v_{mi}}{\sum_{i=1}^{nk} (x_i \sum_{j=1}^{ng} v_{ji})}, \quad (30)$$

$$X_l^{(i)} = \frac{v_{li}}{\sum_{i=1}^{ng} v_{mi}}, \quad (31)$$

gdje je x_i molarni udio komponente i u sustavu, a v_{mi} je brojnost strukturne grupe m po molekuli komponente i .

Interakcijski parametri Ψ_{mk} uzimaju u obzir temperaturnu ovisnost interakcijske energije strukturnih grupa:¹

$$\Psi_{mk} = \exp\left(-\frac{a_{mk}}{T}\right), \quad (32)$$

gdje je a_{mk} interakcijski parametar karakterističan za par strukturnih grupa dok je T temperatura. Općenito, parametri a_{mk} i a_{km} nisu jednaki jer homogene interakcijske energije strukturnih grupa najčešće nisu jednake dok su parametri a_{kk} koji opisuju homogena međudjelovanja jednaki nuli.

Temperaturno neovisni interakcijski parametri mogu se naći u literaturi te je danas veliki broj parametara određen iz eksperimentalnih podataka o ravnoteži para-kapljevina ili kapljevina-kapljevina. Prednost UNIFAC-a nad modelima NRTL i UNIQUAC je u tome što je broj UNIFAC-ovih strukturnih grupa od kojih se grade različite komponente znatno manji od broja postojećih komponenata. Zbog toga se model UNIFAC načiniti prediktivnim. Drugim riječima, nije potrebno za svaki par postojećih komponenata određivati parametre iz eksperimenta već se na temelju poznatih parametara strukturnih grupa grade različite komponente i opisuju njihovi sustavi. Ako su parametri svih komponenata poznati u promatranom sustavu, moguće je načelno bez eksperimenta provoditi različite proračune u kemijskom inženjerstvu u kojima je potrebno koristiti modele koeficijenta aktivnosti¹.

Na trokutnom dijagramu vidljivo je da je miješanjem triju komponenata sustav došao u točku F koja se nalazi u području djelomične mješljivosti zbog čega dolazi do stvaranja dviju faza I i II čiji su sastavi određeni sjecištem vezne linije i binodalne krivulje.

Predmet ovoga rada su pseudo-trokomponentni dvofazni sustavi zbog čega problem jednokratne ekstrakcije ima sedam nepoznanica ($x_1^I, x_1^{II}, x_2^I, x_2^{II}, x_3^I, x_3^{II}, \Psi$) što znači da je potrebno postaviti sedam međusobno neovisnih jednadžbi za rješenje problema. Postavljaju se tri jednadžbe fazne ravnoteže, po jedna za svaku komponentu:

$$K_i = \frac{x_i^I}{x_i^{II}} = \frac{\gamma_i^{II}(p, T, x_i^{II})}{\gamma_i^I(p, T, x_i^I)}, \quad (33)$$

gdje je x_i^I molarni udio komponente u fazi I, x_i^{II} molarni udio komponente u fazi II, γ_i^I koeficijent aktivnosti komponente u fazi I, γ_i^{II} koeficijent aktivnosti komponente u fazi II i K_i koeficijent raspodjele komponente.

Tri bilančne jednadžbe za komponente, po jedna za svaku komponentu, su:

$$z_i = x_i^I \Psi + x_i^{II} (1 - \Psi), \quad (34)$$

gdje je z_i molarni udio komponente u cjelini, a Ψ molarni udio faze I u sustavu.

Još preostaje zadati jednu jednadžbu za potpuno definniranje problema. To može biti bilančni uvjet za jednu od faza α :

$$\sum_{i=1}^{nk} x_i^\alpha = 1, \quad (35)$$

ili kombinirani bilančni uvjet Rachforda i Ricea:

$$\sum_{i=1}^{nk} x_i^I - \sum_{i=1}^{nk} x_i^{II} = 0. \quad (36)$$

Kombiniranjem prethodnih jednadžbi dobiva se:¹

$$f(\Psi) = -1 + \sum_{i=1}^{nk} \frac{z_i}{1 + \Psi(K_i - 1)} = 0. \quad (37)$$

Proračun jednokratne ekstrakcije provodi se numerički. U prvom koraku pretpostavi se udio komponente u fazi I ili II i početna vrijednost Ψ iz čega se onda izračuna udio iste komponente u drugoj fazi prema jednadžbi (38) koja je dobivena kombiniranjem osnovnih jednadžbi:¹

$$x_i^{II} = \frac{z_i - \Psi x_i^I}{1 - \Psi}. \quad (38)$$

Često je slučaj da su eksperimentalni podatci o ravnoteži kapljevine-kapljevine poznati, a proračun jednokratne ekstrakcije provodi se da bi se eksperimentalni podatci usporedili s rezultatima dobivenim na temelju odabranog modela koeficijenta aktivnosti. U tom slučaju se kao početne pretpostavke odabiru eksperimentalni podatci.

Kada su sastavi faza određeni, računaju se koeficijenti aktivnosti iz odabranog modela, a iz njih koeficijenti raspodjele komponenata. Sada se rješava jednačba (37), tj. traži se ψ koji zadovoljava tu jednačbu. Jednačba se rješava numerički uz prikladnu metodu i početnu pretpostavku ψ . Ta se jednačba može riješiti Newtonovom metodom tangente ili metodom direktne iteracije ako je jednačba (37) malo preuredi u oblik koji omogućava korištenje te metode.

Nakon izračunavanja ψ , dobiveno rješenje uvrštava se u jednačbu (38) pri čemu se dobije nova vrijednost udjela komponente u nekoj fazi, a iz koeficijenta raspodjele izračuna se udio iste komponente u drugoj fazi. Po dobivanju novih sastava faza proračun se vraća na izračun koeficijenata aktivnosti i ponavlja dok se ne zadovolji postavljeni kriterij konvergencije. Kao kriterij konvergencije najčešće se testira bilanca tvari za neku od faza (35) ili kombinirani bilančni uvjet Rachforda i Ricea (36). Drugim riječima, sastavi faza računaju se sve dok se ne zadovolje jednačbe (35) i (36).

2.7 Određivanje parametara modela koeficijenta aktivnosti – metoda Sørensen i Arlta

Za kvalitetan proračun ravnoteže kapljevine-kapljevine (LLE) ključno je izabrati adekvatan model koeficijenta aktivnosti i točno odrediti njegove parametre. U ovom radu određuju se parametri dvaju modela koeficijenta aktivnosti: NRTL i UNIQUAC. U tim se modelima parametri određuju regresijskom analizom na temelju eksperimentalnih podataka. U LLE-problemima, parametri modela često se određuju metodom Sørensen i Arlta. U toj metodi, optimiranje parametara provodi se u dva stupnja. U prvom stupnju funkcija cilja se temelji na odstupanju aktivnosti komponenata u svim eksperimentalnim točkama. Nadalje, razlika aktivnosti komponente dijeli se sa zbrojem aktivnosti kao normalizacijskim faktorom jer se vrijednosti aktivnosti komponenata u pojedinim eksperimentalnim točkama mogu jako razlikovati što je posebno naglašeno u polimernim otopinama i općenito u sustavima gdje se komponente jako razlikuju po veličini i kemijskoj prirodi. U skladu s time funkcija cilja definira se kao:¹

$$OF2 = \sum_{j=1}^{nd} \sum_{i=1}^{nk} \left(\frac{x_i^I \gamma_i^I - x_i^{II} \gamma_i^{II}}{x_i^I \gamma_i^I + x_i^{II} \gamma_i^{II}} \right)_j \quad (39)$$

Minimum funkcije cilja $OF2$ pronalazi se numerički, najčešće nekom gradijentnom metodom kao što su Newtonova metoda optimizacije, gradijentni silazak ili njihova kombinacija, Levenberg-Marquardtova metoda. Ako je moguće, bolje je koristiti gradijentne metode optimiranja jer vrijednost i smjer gradijenta funkcije daje direktan uvid koliko je algoritam blizu lokalnog minimuma i u kojem smjeru algoritam treba napredovati zbog čega se dobivaju bolji rezultati. Pronalazak minimuma funkcije cilja $OF2$ daje vrijednosti parametara koji najbolje opisuju faznu ravnotežu. U praksi je kemijskom inženjeru važnije postići što bolji opis udjela komponenata odnosno sastava faza u svim eksperimentalnim točkama zbog čega se u drugom stupnju definira nova funkcija cilja:¹

$$OF3 = \sum_{j=1}^{nd} \sum_{i=1}^{nk} \sum_{F=1}^2 [(x_i^\alpha)_{\text{exp}} - (x_i^\alpha)_{\text{calc}}]_j \quad (40)$$

Minimum funkcije cilja $OF3$ pronalazi se također numerički, ali je za razliku od optimizacije u prvom stupnju, za tu svrhu potrebno primjenjivati negradijentne metode optimiranja kao što su Nelder-Meadova metoda ili genetički algoritam jer funkcija cilja nije derivabilna po parametrima modela. To je stoga se udjeli komponenata računaju numerički, metodom opisanom u poglavlju proračun jednokratne ekstrakcije, pa zbog toga nije moguće udjele komponenata izraziti kao funkciju parametara modela u zatvorenom obliku. Algoritam za svaku novu iteraciju ili kombinaciju vrijednosti parametara proračunava sastave obiju faza u svim eksperimentalnim točkama dokle god se vrijednost $OF3$ smanjuje, tj. dok se ne postigne kriterij konvergencije u primjenjenom algoritmu.

Postavlja se pitanje: Zašto se odmah ne radi optimizacija poput one poput one u drugom stupnju? To je stoga što drugi stupanj optimizacije nije termodinamički utemeljen, ali je inženjerski važan, tako da se tolerira ukoliko se vrijednosti parametara ne promjene značajno u usporedbi sa prvim stupnjem.

2.8 Provjera termodinamičke konzistentnosti parametara modela koeficijenata aktivnosti

Regresijskom analizom obično se dobije više od jedne kombinacije vrijednosti parametara modela koeficijenta aktivnosti koje imaju bliske vrijednosti funkcije cilja. Funkcija cilja često ima velik broj lokalnih minimuma, pa će ovisno o početnim pretpostavkama parametara algoritam konvergirati u različite minimume tijekom optimizacije. Ako se model koeficijenta aktivnosti temelji na fizičkoj slici kapljevite smjese, njegovi parametri imaju fizikalnu interpretaciju zbog čega bi oni trebali imati samo jednu vrijednost za određeni sustav i uvjete eksperimenta. U skladu s time, potrebno je eliminirati krive, tj. termodinamički nekonzistentne kombinacije parametara. Metodom Sørensen i Arlt u prvom se stupnju optimizacija provodi na temelju funkcije cilja definirane jednadžbom (39), tj. na temelju odstupanja aktivnosti komponenata u obje faze. Važno je reći da je jednakost aktivnosti komponenata nužan, ali ne i dovoljan uvjet ravnoteže kapljevina-kapljevina jer se taj uvjet izvodi iz činjenice da je diferencijal molarne Gibbsove energije po sastavu jednak nuli⁶. Dobivena aktivnost jamči da Gibbsova energija sustava ima vrijednost koja može biti minimalna, maksimalna ili u točki infleksije po pitanju sastava.

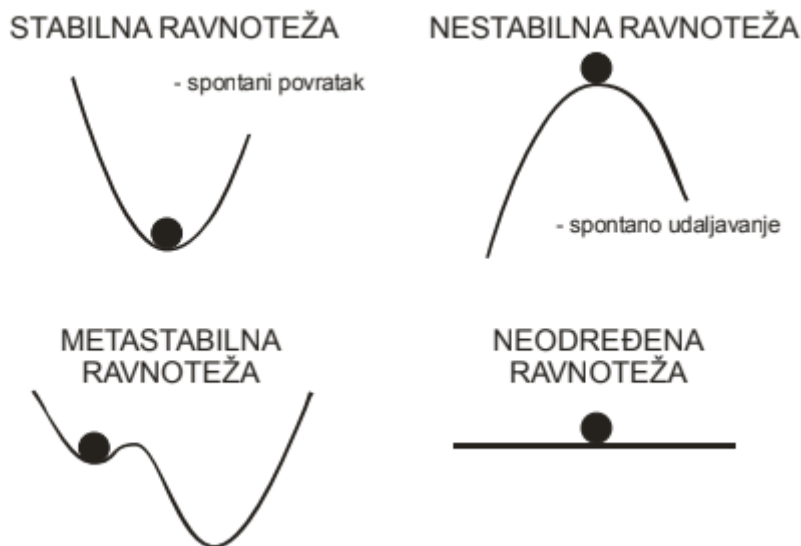
Matematički gledano i općenito za zatvorene sustave pri konstantom tlaku i temperaturi, dovoljan uvjet lokalnog minimuma Gibbsove energije je da je druga derivacija Gibbsove energije pozitivna u promatranoj točki:

$$d^2G_{p,T} > 0. \quad (41)$$

Treba reći da jednadžba (41) definira minimum, ali ne određuje radi li se o lokalnom ili globalnom minimumu Gibbsove energije.

U termodinamičkom kontekstu, matematički pojmovi poput globalnog minimuma, lokalnog minimuma i maksimuma ekvivalentni su različitim vrstama termodinamičke ravnoteže. Globalni

minimum odnosi se na stabilnu ravnotežu, lokalni minimum može uključivati i metastabilnu ravnotežu. Maksimum odgovara nestabilnoj ravnoteži. Ravnoteža kapljevine-kapljevine karakterizirana je stabilnom termodinamičkom ravnotežom. Na slici 8 vidljiva je i neodređena ravnoteža iako ona nije posebno zanimljiva u kontekstu LLE.



Slika 8. Vrste termodinamičke ravnoteže¹

Na slici 2 vidi se da se nužan uvjet za LLE u dvokomponentnim sustavima može prikazati na krivulji ovisnosti molarne Gibbsove energije ili Gibbsove energije miješanja o sastavu metodom odsječka. Uvjet jednakosti aktivnosti komponenata u dvofaznom sustavu ekvivalentan je dvostrukoj tangenti na krivulji Gibbsove energije. Kako je već rečeno, uvjet stabilne termodinamičke ravnoteže je globalni minimum molarne Gibbsove energije sustava. Međutim, jednakost aktivnosti ne osigurava nužno taj uvjet, jer se ona izvodi izjednačavanjem diferencijala Gibbsove energije s nulom, što nije dovoljan uvjet globalnog minimuma. Upravo je to razlog zašto nije moguće izabrati parametre samo na temelju vrijednosti funkcije cilja jer njezin minimum ne osigurava nužno da parametri opisuju stabilnu termodinamičku ravnotežu.

Postupak provjere vrijednosti parametara provodi se na temelju proračuna i grafičkog prikaza Gibbsove energije miješanja sustava u ovisnosti o sastavu za svaku dobivenu kombinaciju vrijednosti parametara i to u dva koraka. U prvom se razmatraju Gibbsove energije miješanja za binarne podsustave. U trokomponentnom sustavu postoje tri takva binarna podsustava. Dobiveni oblici ovisnosti Gibbsove energije miješanja moraju odgovarati stvarnom vladanju binarnih podsustava. U drugom se koraku ploha Gibbsove energije miješanja sustava za trokomponentni sustav siječe, radi jednostavnosti, ravninom koja je vertikalna (okomita na ravninu ulaznih varijabli – udjela komponenata) i uključuje cijelu veznu linija čime se dobiva presjek u obliku 2D-krivulja. Za svaku veznu liniju povlače se odgovarajuće dvostruke tangente kroz točke ravnotežnih sastava na krivulji i promatra zadovoljava li ta tangenta uvjet stabilne ravnoteže odnosno može li se na krivulji povući neka druga dvostruka tangenta koja bi opisivala još stabilnije stanje sustava. Ako nema takve tangente, parametri opisuju stabilnu ravnotežu.

Kako je već spomenuto, u prvom je koraku razmatranjem Gibbsove energije miješanja binarnih podsustava moguće zaključiti koji su skupovi parametara sigurno pogrešni ako je poznato ponašanje ili eksperimentalni podatci o binarnim podsustavima. Ako parametri modela nisu konzistentni, onda neće dobro predviđati ponašanje binarnih podsustava. Na taj se način nerijetko otkrivaju pogrešne vrijednosti parametara modela koeficijenata aktivnosti objavljene u literaturi. Primjerice, model bi mogao predvidjeti djelomičnu mješljivost binarnog podsustava dok je sustav u stvarnosti potpuno mješljiv i obrnuto. Dobije li se takav rezultat, sigurno je da dotični skup parametara treba odbaciti. Također, moguće je da određeni skup parametara daje oblik krivulje Gibbsove energije miješanja koji nema termodinamičkog smisla. U tom slučaju, dobiveni skup parametara posljedica je regresijske analize tako da dobro opisuje trokomponentni sustav (mala vrijednost funkcije cilja), ali s obzirom na to da parametri nemaju termodinamičkog smisla, loše opisuje Gibbsovu energiju miješanja binarnih podsustava. Treba reći da je eliminacija skupova parametara na temelju ponašanja binarnih podsustava jednostavnija od eliminacije na temelju ponašanja trokomponentnog sustava zbog čega se ta metoda koristi kao primarna tijekom provjere.

3. Literaturni podatci

U ovom poglavlju, u tablicama 1 – 10 navedeni su svi korišteni literaturni podatci. Svi u literaturi opisani eksperimenti provedeni su pri atmosferskom tlaku. U tablicama 1 – 8 navedeni su ravnotežni sastavi obiju faza za svaki sustav, u tablici 9 površinski i volumni parametri UNIFAC-ovih grupa i u tablici 10 interakcijski parametri UNIFAC-ovih grupa.

Tablica 1. Molarni udjeli heptana, *p*-ksilena, TTEG-a i vode u rafinatu i ekstraktu na 60 °C prema Wangu, Gou i Zhuu⁷

Rafinat					Ekstrakt				
	Heptan	<i>p</i> -Ksilen	TTEG	Voda		Heptan	<i>p</i> -Ksilen	TTEG	Voda
1	0,7325	0,2614	0,0037	0,0024	1	0,0119	0,0347	0,5817	0,3716
2	0,4565	0,5268	0,0102	0,0065	2	0,0072	0,0531	0,5734	0,3663
3	0,4593	0,5284	0,0075	0,0048	3	0,0103	0,0741	0,5587	0,3569
4	0,6248	0,3692	0,0037	0,0024	4	0,0071	0,0473	0,577	0,3686
5	0,5492	0,4204	0,0185	0,0118	5	0,0102	0,0595	0,5677	0,3626
6	0,1617	0,8177	0,0125	0,0080	6	0,0077	0,1255	0,5289	0,3379
7	0,4299	0,5504	0,0160	0,0037	7	0,0172	0,1215	0,7014	0,1599
8	0,6176	0,3729	0,0077	0,0018	8	0,0227	0,0852	0,7265	0,1657
9	0,3121	0,6780	0,0081	0,0018	9	0,0291	0,1795	0,6444	0,1470
10	0,5442	0,4120	0,0357	0,0081	10	0,0167	0,0877	0,7293	0,1663
11	0,5408	0,4259	0,0271	0,0062	11	0,0205	0,0939	0,7212	0,1645
12	0,4743	0,4911	0,0282	0,0064	12	0,0199	0,1071	0,7108	0,1621
13	0,4627	0,4955	0,034	0,0077	13	0,0199	0,0958	0,7201	0,1642

Tablica 2. Molarni udjeli heptana, *p*-ksilena, TTEG-a i vode u rafinatu i ekstraktu na 140 °C prema Wangu, Gou i Zhuu⁷

Rafinat					Ekstrakt				
	Heptan	<i>p</i> -Ksilen	TTEG	Voda		Heptan	<i>p</i> -Ksilen	TTEG	Voda
1	0,9839	0,0146	0,0010	0,0006	1	0,0516	0,0034	0,5831	0,3619
2	0,7734	0,2223	0,0026	0,0016	2	0,0528	0,0655	0,5440	0,3377
3	0,5811	0,4130	0,0037	0,0023	3	0,0685	0,1355	0,4912	0,3049
4	0,4917	0,4978	0,0064	0,0040	4	0,0898	0,1879	0,4457	0,2766
5	0,3262	0,6472	0,0164	0,0102	5	0,0730	0,2291	0,4306	0,2673

Tablica 3. Molarni udjeli heptana, benzena, toluena, ksilena, TTEG-a i vode u rafinatu i ekstraktu na 60 °C prema Wangu, Gou i Zhuu⁷

Rafinat						
	Heptan	Benzen	Toluen	<i>p</i> -Ksilen	TTEG	Voda
1	0,6890	0,0554	0,1272	0,0925	0,0293	0,0067
2	0,6289	0,0526	0,1312	0,1018	0,0697	0,0159
3	0,4850	0,0926	0,2094	0,1399	0,0596	0,0136
4	0,4727	0,0795	0,1325	0,1380	0,1443	0,0329
5	0,4332	0,0777	0,1885	0,1394	0,1313	0,0299
6	0,6831	0,0576	0,1445	0,1108	0,0032	0,0007
7	0,6967	0,0489	0,1218	0,1009	0,0258	0,0039
8	0,6553	0,0489	0,1231	0,0989	0,0600	0,0137
9	0,4507	0,0902	0,2098	0,1435	0,0861	0,0196
10	0,6139	0,0464	0,1134	0,0932	0,1084	0,0247
Ekstrakt						
	Heptan	Benzen	Toluen	<i>p</i> -Ksilen	TTEG	Voda
1	0,0140	0,0208	0,0338	0,0183	0,7435	0,1696
2	0,0175	0,0188	0,0322	0,0187	0,7434	0,1695
3	0,0163	0,0334	0,0503	0,0224	0,7147	0,1630
4	0,0188	0,0309	0,0491	0,0241	0,7142	0,1629
5	0,0181	0,0313	0,0530	0,0264	0,7094	0,1618
6	0,0227	0,0264	0,0433	0,0234	0,7200	0,1642
7	0,0228	0,0200	0,0339	0,0193	0,7361	0,1679
8	0,0214	0,0199	0,0342	0,0199	0,7367	0,1680
9	0,0191	0,0339	0,0540	0,0252	0,7067	0,1612
10	0,0208	0,0178	0,0316	0,0195	0,7412	0,1690

Tablica 4. Molarni udjeli cikloheksana, benzena, toluena, ksilena, TTEG-a i vode u rafinatu i ekstraktu pri 60 °C prema Wangu, Gou i Zhuu⁷

Rafinat						
	Cikloheksan	Benzen	Toluen	<i>p</i> -Ksilen	TTEG	Voda
1	0,3996	0,1303	0,2278	0,1980	0,0361	0,0082
2	0,4195	0,1029	0,1953	0,1656	0,0950	0,0217
3	0,4547	0,0818	0,1887	0,1732	0,0827	0,0189
4	0,3649	0,1381	0,2357	0,1831	0,0636	0,0145
5	0,3840	0,1512	0,2433	0,1790	0,0346	0,0079
6	0,3684	0,1539	0,2297	0,1892	0,0480	0,0109
7	0,2883	0,1442	0,2512	0,2014	0,0936	0,0213
Ekstrakt						
	Cikloheksan	Benzen	Toluen	<i>p</i> -Ksilen	TTEG	Voda
1	0,0545	0,0563	0,0721	0,0431	0,6303	0,1437
2	0,0605	0,0490	0,0659	0,0407	0,6383	0,1456
3	0,0626	0,0409	0,0563	0,0370	0,6541	0,1492
4	0,0530	0,0610	0,0734	0,0402	0,6290	0,1434
5	0,0562	0,0715	0,0830	0,0428	0,6079	0,1386
6	0,0531	0,0667	0,0799	0,0416	0,6178	0,1409
7	0,0500	0,0598	0,0741	0,0407	0,6315	0,1440

Tablica 5. Maseni udjeli heptana, benzena i otapala (TTEG s 5 mas. % vode) u ekstraktu i rafinatu pri 120 °C prema Rawatu i Prasadu⁸

Ekstrakt			Rafinat				
	Heptan	Benzen	Otapalo		Heptan	Benzen	Otapalo
1	0,019	0,025	0,956	1	0,897	0,070	0,033
2	0,023	0,072	0,905	2	0,716	0,243	0,041
3	0,023	0,127	0,850	3	0,543	0,410	0,047
4	0,031	0,207	0,762	4	0,349	0,555	0,096
5	0,036	0,266	0,698	5	0,244	0,603	0,153
6	0,048	0,352	0,600	6	0,142	0,559	0,299

Tablica 6. Maseni udjeli heptana, toluena i otapala (TTEG s 3 mas. % vode) u ekstraktu i rafinatu pri 60 °C prema Wangu i suradnicima⁹

	Ekstrakt				Rafinat		
	Heptan	Toluen	Otapalo		Heptan	Toluen	Otapalo
1	0,000	0,349	0,651	1	0,000	0,927	0,073
2	0,005	0,200	0,795	2	0,079	0,868	0,053
3	0,006	0,168	0,826	3	0,108	0,846	0,046
4	0,008	0,151	0,841	4	0,203	0,767	0,030
5	0,009	0,121	0,870	5	0,309	0,665	0,026
6	0,010	0,092	0,898	6	0,428	0,552	0,020
7	0,011	0,086	0,903	7	0,484	0,501	0,015
8	0,012	0,066	0,922	8	0,631	0,358	0,011
9	0,013	0,000	0,987	9	0,997	0,000	0,003

Tablica 7. Maseni udjeli heptana, toluena i otapala (TTEG s 3 mas. % vode) u ekstraktu i rafinatu pri 100 °C prema Wangu i suradnicima⁹

	Ekstrakt				Rafinat		
	Heptan	Toluen	Otapalo		Heptan	Toluen	Otapalo
1	0,020	0,232	0,748	1	0,133	0,756	0,111
2	0,021	0,226	0,753	2	0,172	0,733	0,095
3	0,022	0,138	0,840	3	0,303	0,632	0,065
4	0,023	0,110	0,867	4	0,396	0,559	0,045
5	0,023	0,097	0,880	5	0,484	0,483	0,033
6	0,022	0,057	0,921	6	0,651	0,335	0,014
7	0,021	0,024	0,955	7	0,815	0,173	0,012
8	0,024	0,000	0,976	8	0,990	0,000	0,010

Tablica 8. Maseni udjeli heptana, toluena i otapala (TTEG s 5 mas. % vode) u ekstraktu i rafinatu pri 100 °C prema Wangu i suradnicima⁹

	Ekstrakt				Rafinat		
	Heptan	Toluen	Otapalo		Heptan	Toluen	Otapalo
1	0,020	0,232	0,748	1	0,133	0,756	0,111
2	0,021	0,226	0,753	2	0,172	0,733	0,095
3	0,022	0,138	0,840	3	0,303	0,632	0,065
4	0,023	0,110	0,867	4	0,396	0,559	0,045
5	0,023	0,097	0,880	5	0,484	0,483	0,033
6	0,022	0,057	0,921	6	0,651	0,335	0,014
7	0,021	0,024	0,955	7	0,815	0,173	0,012
8	0,024	0,000	0,976	8	0,990	0,000	0,010

Tablica 9. Volumni i površinski parametri strukturnih grupa modela UNIQUAC i UNIFAC¹⁰

UNIFAC-ova grupa	R_k	Q_k
CH ₃	0,9011	0,8480
CH ₂	0,6744	0,5400
ACH	0,5313	0,4000
ACCH ₃	1,2663	0,9680
OH	1,0000	1,2000
CH ₂ O	1,1450	1,0880
H ₂ O	0,9200	1,4000

Tablica 10. Interakcijski parametri strukturnih grupa modela UNIFAC¹⁰

	CH ₃	CH ₂	ACCH ₃	ACH	OH	CH ₂ O	H ₂ O
CH ₃	0,00	0,00	76,50	61,13	986,50	251,50	1318,00
CH ₂	0,00	0,00	76,5	61,13	986,50	251,50	1318,00
ACCH ₃	-69,70	-69,70	0,00	-146,80	803,20	213,10	5695,00
ACH	-11,12	-11,12	167,00	0,00	636,10	32,14	903,80
OH	156,40	156,40	25,82	89,60	0,00	28,06	353,50
CH ₂ O	83,36	83,36	65,69	52,13	237,70	0,00	-314,70
H ₂ O	300,00	300,00	377,60	362,30	-229,10	540,50	0,00

4. Rezultati i rasprava

4.1 Optimiranje parametara modela NRTL i UNIQUAC

U ovom radu treba proračunom pokazati može li se ekstrakcijsko razdvajanje aromata od alifata smjesom TTEG-a i vode modelirati pseudo-trokomponentnim pristupom gdje se svaka od prisutnih komponenata svrstava u jednu od triju kategorija: alifati, aromati ili otapalo. Pseudo-komponenta je u suštini smjesa komponenata određene molarne mase koja se tijekom modeliranja i primjene modela koeficijentata aktivnosti tretira kao stvarna komponenata zbog jednostavnosti proračuna.

Kako bi se sustav mogao modelirati, potrebno je optimirati parametre modela koeficijenta aktivnosti. U ovom radu to su modeli NRTL i UNIQUAC. Optimizacija parametara provedena je regresijskom analizom literaturnih podataka. Literaturni podatci uzeti su za osam različitih sustava navedenih u Poglavlju 3. Pritom je jedan sustav podijeljen na dva podsustava jer u ta dva podsustava otapalo ima različitu molarnu masu što znači da postoje dvije različite pseudo-komponente koje treba promatrati odvojeno.

Optimizacija je provedena metodom Sørensen i Arla, kodom izvedenim u programskom jeziku Wolfram Mathematica. U prvom stupnju za optimizaciju primijenjena je ugrađena funkcija FindMinimum koja numerički pronalazi minimum funkcije cilja nekom gradijentnom metodom, najčešće Levenberg-Marquardtovom metodom. S obzirom na to da je potrebno optimirati šest parametara, kao početne pretpostavke uzete su sve 64 (2^6) kombinacije vrijednosti -1 i 1 u skupu šest vrijednosti NRTL-parametara. Parametri neslučajnosti fiksirani su na vrijednost 0.3 . Kod modela UNIQUAC kao početne pretpostavke uzete su sve 64 kombinacije razlika heterogenih i homogenih međudjelovanja ($g_{ij} - g_{jj}$) ili ($g_{ij} - g_{ii}$) s vrijednošću -1000 J mol^{-1} i 1000 J mol^{-1} u skupu šest brojeva, pa su onda na temelju tih vrijednosti izračunati interakcijski parametri UNIQUAC-a u skladu s njihovom definicijom.

Funkcija cilja za prvi stupanj optimizacije definirana je kao:

$$OF2 = \sum_{j=1}^{nd} \sum_{i=1}^{nk} \left(\frac{x_i^I \gamma_i^I - x_i^{II} \gamma_i^{II}}{x_i^I \gamma_i^I + x_i^{II} \gamma_i^{II}} \right)_j + Q \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \tau_{ij}^2. \quad (42)$$

Vidljivo je da je funkcija cilja malo drukčija u odnosu na onu navedenu u teorijskom dijelu. Ovdje se pojavljuje drugi član koji se naziva kaznena funkcija. Naime, primijećeno je da numerički algoritmi često konvergiraju u razne lokalne minimume gdje su vrijednosti parametara modela prevelike i zato nemaju fizički smisao. Uvođenjem kaznene funkcije smanjuje se broj takvih rezultata jer je vrijednost kaznene funkcije proporcionalna zbroju kvadrata vrijednosti parametara zbog čega se vrijednost funkcije cilja jako povećava ako su parametri preveliki. Q je empirijski parametar čija se vrijednost treba adekvatno odabrati da bi kaznena funkcija ispunila svoju zadaću. U prvom stupnju optimizacije, njegova vrijednost iznosila je 10^{-6} , sukladno literaturnoj preporuci¹¹.

U drugom stupnju optimizacije, funkcija cilja definirana je kao:

$$OF3 = \sum_{j=1}^{nd} \sum_{i=1}^{nk} \sum_{F=1}^2 [(x_i^\alpha)_{\text{exp}} - (x_i^\alpha)_{\text{calc}}]_j + Q \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \tau_{ij}^2. \quad (43)$$

Ponovno se pojavljuje kaznena funkcija koja ima istu ulogu kao i kod prethodne funkcije cilja.

Parametar Q sada je iznosio 10^{-10} , ponovo prema literaturnoj preporuci¹¹. U drugom stupnju optimizacije parametri su pronađeni također numeričkom metodom traženja minimuma funkcije cilja, međutim u ovom slučaju primijenjena je negradijentna, Nelder-Meadova metoda gdje su kao početne pretpostavke korišteni rezultati iz prvog stupnja optimizacije. Rezultati optimiranja nakon prvog i drugog stupnja optimizacije nakon eliminacije višestrukih i loših rezultata te rezultata s prevelikim parametrima (parametri koji su apsolutnoj vrijednosti veći od 20) dani su u tablicama 11 – 28 za svaki sustav pri čemu su rezultati poredani prema vrijednosti funkcije cilja od najmanje prema najvećoj. U svakoj tablici s parametrima modela NRTL i UNIQUAC, indeks 1 odnosi se na alifate, 2 na aroamate i 3 na otapalo.

Tablica 11. NRTL-parametri nakon prvog i drugog stupnja optimizacije za sustav heptan, ksilen, TTEG i voda pri 60 °C s masenim udjelom vode od 5 % u otapalu prema Wangu, Gou i Zhuu⁷ (sustav 1)

OF	τ_{12}	τ_{13}	τ_{21}	τ_{23}	τ_{31}	τ_{32}
1. stupanj						
0,08636	-0,15932	13,2539	0,57509	3,25385	5,24636	1,31854
0,09901	15,04840	13,8616	0,28245	3,05562	5,63960	1,30400
0,11518	-1,28113	10,0605	1,77337	3,27143	13,96780	1,33602
0,15535	1,52963	5,58582	-0,86450	2,94879	4,60606	1,26322
0,20105	0,44780	3,64224	0,61859	17,9028	3,99826	3,18870
0,40798	3,47501	3,61695	3,06392	15,2216	4,22942	7,66705
2. stupanj						
0,00140	1,45319	4,26819	-0,74912	3,04572	4,19111	1,27325
0,00146	-0,33800	13,15217	0,57313	3,09144	5,30499	1,25867
0,00157	15,10680	13,83459	0,24886	2,91756	5,76205	1,31447
0,00318	-1,30930	9,90928	2,10304	3,17312	13,76801	1,18717

Tablica 12. UNIQUAC-parametri nakon prvog i drugog stupnja optimizacije za sustav heptan, ksilen, TTEG i voda pri 60 °C s masenim udjelom vode od 5 % u otapalu prema Wangu, Gou i Zhuu⁷ (sustav 1)

OF	τ_{12}	τ_{13}	τ_{21}	τ_{23}	τ_{31}	τ_{32}
1. stupanj						
0,25786	1,47163	0,61018	0,43085	0,86089	0,60141	0,70998
0,26390	0,52583	0,57120	1,32941	0,82691	0,60969	0,75770
2. stupanj						
0,00066	0,62368	0,66023	1,46783	0,63299	0,57962	1,00138
0,00070	1,66472	0,76062	0,50261	0,69488	0,54227	0,93484

Tablica 13. NRTL-parametri nakon prvog i drugog stupnja optimizacije za sustav heptan, ksilen, TTEG i voda pri 60 °C s masenim udjelom vode od 2 % u otapalu prema Wangu, Gou i Zhuu⁷ (sustav 2)

<i>OF</i>	τ_{12}	τ_{13}	τ_{21}	τ_{23}	τ_{31}	τ_{32}
1. stupanj						
0,06614	5,94539	16,4136	2,83664	4,22510	11,42540	8,75239
0,07212	-1,55710	16,4571	1,65469	3,78924	10,81150	0,67818
0,11604	6,39493	3,64058	1,99434	17,0621	13,26270	4,85293
0,13048	12,6053	16,9345	3,08464	3,44425	12,40360	1,72398
0,15145	2,93499	3,44531	-1,06827	17,7444	6,21145	2,80280
0,18789	1,59215	3,67420	2,75771	4,57405	12,9715	8,52244
0,21771	-0,72185	3,73970	1,90960	3,64123	14,3448	1,12725
0,21871	1,99288	3,12613	-1,41340	4,53160	4,84394	0,78767
0,22224	6,23941	4,10121	-0,76891	3,72358	5,56360	0,74573
2. stupanj						
0,00386	1,84009	2,75616	-0,99609	4,27348	4,72613	0,85582
0,00397	6,32901	3,91718	-0,39444	3,24819	5,99166	0,84369
0,00444	1,48236	4,23828	-0,91017	2,75365	4,10238	0,83929
0,00781	-0,84057	3,65542	1,97603	3,60373	13,99870	0,83649
0,01109	-1,21586	16,52724	2,04880	4,03976	10,31815	0,66782
0,08295	6,08849	2,88397	0,73477	12,46738	7,54967	3,00990

Tablica 14. UNIQUAC-parametri nakon prvog i drugog stupnja optimizacije za sustav heptan, ksilen, TTEG i voda pri 60 °C s masenim udjelom vode od 2 % u otapalu prema Wangu, Gou i Zhuu⁷ (sustav 2)

<i>OF</i>	τ_{12}	τ_{13}	τ_{21}	τ_{23}	τ_{31}	τ_{32}
1. stupanj						
0,29328	0,65020	0,88476	1,14665	0,19342	0,50038	1,58965
2. stupanj						
0,00159	0,72136	0,88831	1,41904	0,20698	0,52294	1,72161

Tablica 15. NRTL-parametri nakon prvog i drugog stupnja optimizacije za sustav heptan, ksilen, TTEG i voda pri 140 °C prema Wangu, Gou i Zhuu⁷ (sustav 3)

<i>OF</i>	τ_{12}	τ_{13}	τ_{21}	τ_{23}	τ_{31}	τ_{32}
1. stupanj						
0,05323	1,22080	5,49813	-1,07676	3,39179	2,45711	0,37886
0,06565	7,67076	6,32137	1,17603	3,53435	10,43080	9,41384
0,08068	-0,03016	5,55061	3,23251	2,85295	2,06956	1,46371
0,10552	-0,69127	6,49829	2,65649	3,14320	10,85720	1,25878
0,27848	6,43163	5,46568	3,40934	2,95746	2,21914	7,60256
2. stupanj						
0,00181	1,56785	5,38788	-1,34589	3,21752	2,53026	0,42055
0,00656	3,20027	5,14791	-0,98025	3,13836	4,58384	0,67619
0,00720	-0,26687	5,62072	3,71759	2,18652	2,05643	1,25867
0,02326	-0,02232	5,92284	1,27307	2,97219	10,30191	0,58562

Tablica 16. UNIQUAC-parametri nakon prvog i drugog stupnja optimizacije za sustav heptan, ksilen, TTEG i voda pri 140 °C prema Wangu, Gou i Zhuu⁷ (sustav 3)

<i>OF</i>	τ_{12}	τ_{13}	τ_{21}	τ_{23}	τ_{31}	τ_{32}
1. stupanj						
0,07839	1,82821	0,29644	0,11125	0,37388	1,19653	1,19801
2. stupanj						
0,00219	1,963277	0,10261	0,25224	0,49663	1,48789	1,30114

Tablica 17. NRTL-parametri nakon prvog i drugog stupnja optimizacije za sustav heptan, benzen, toluen, ksilen, TTEG i voda pri 60 °C prema Wangu, Gou i Zhuu⁷ (sustav 4)

<i>OF</i>	τ_{12}	τ_{13}	τ_{21}	τ_{23}	τ_{31}	τ_{32}
1. stupanj						
0,13506	4,37288	15,64630	2,95363	3,91295	4,79958	8,83733
0,13698	-0,12504	16,36400	1,60885	3,87711	4,79223	1,26740
0,2125	-0,39705	10,38610	1,92508	3,33267	11,90930	1,37611
0,28804	0,08877	4,30658	2,57637	13,45780	13,74310	3,72260
0,28423	7,01477	4,21785	2,49331	17,88040	14,04430	4,95100
2. stupanj						
0,03646	1,09474	3,10136	0,12761	0,99485	3,54524	1,52979
0,03995	0,63431	4,50127	-0,00242	0,78902	3,54233	1,47820
0,35250	6,73321	4,78786	-2,71134	8,92079	2,65434	10,11510
0,40296	0,51141	18,28632	6,61778	5,18522	5,13867	2,68280

Tablica 18. UNIQUAC-parametri nakon prvog i drugog stupnja optimizacije za sustav heptan, benzen, toluen, ksilen, TTEG i voda pri 60 °C prema Wangu, Gou i Zhuu⁷ (sustav 4)

<i>OF</i>	τ_{12}	τ_{13}	τ_{21}	τ_{23}	τ_{31}	τ_{32}
1. stupanj						
0,29328	0,6502	0,884765	1,146649	0,193417	0,500376	1,589645
2. stupanj						
0,00159	0,721363	0,888309	1,419039	0,20698	0,522935	1,721613

Tablica 19. NRTL-parametri nakon prvog i drugog stupnja optimizacije za sustav cikloheksan, benzen, toluen, ksilen, TTEG i voda pri 60 °C prema Wangu, Gou i Zhuu⁷ (sustav 5)

<i>OF</i>	τ_{12}	τ_{13}	τ_{21}	τ_{23}	τ_{31}	τ_{32}
1. stupanj						
0,00310	4,02566	11,77860	1,60948	2,88057	6,99171	8,12384
0,00326	4,53164	2,18510	1,40545	10,68910	10,48220	4,31367
0,01422	0,05910	1,97930	1,67568	11,82590	2,61975	3,20871
0,01425	0,52011	9,35718	2,38279	2,37285	10,22080	1,63316
0,01603	10,15290	13,46090	1,59291	2,28136	4,32489	1,09398
0,01603	10,10590	13,41010	1,59200	2,28034	4,32730	1,09447
0,01603	10,15150	13,46620	1,59722	2,28208	4,32447	1,09438
0,01604	10,11620	13,55630	1,62672	2,28562	4,32063	1,09922
0,01604	10,15590	13,65640	1,63190	2,28789	4,32633	1,10078
0,01604	10,17880	13,26830	1,54274	2,27513	4,32599	1,08412
0,01604	9,87476	13,28200	1,60436	2,28299	4,35871	1,10075
0,01605	10,09990	13,69760	1,64749	2,29175	4,33512	1,10521
0,01613	10,70010	14,14770	1,66423	2,29061	4,25543	1,09848
0,01625	10,92760	15,35910	1,86683	2,29484	4,17668	1,13013
0,01663	0,80526	1,89945	1,35568	9,51015	3,47349	6,15110
0,01683	12,29350	17,07850	1,45975	2,40866	4,42286	1,05462
0,01715	8,14422	9,43686	2,03659	2,21546	9,01690	1,47035
0,01980	0,12124	1,47868	5,30294	8,81782	2,29199	3,30564
0,02168	0,95548	1,38558	6,75695	8,86841	2,20866	3,53574
2. stupanj						
0,01059	0,50845	1,43885	-0,08130	3,79549	2,52345	0,69054
0,01070	-1,32178	1,05425	3,32114	4,44105	2,15579	0,83005
0,01118	10,60227	12,61810	1,32253	2,02452	4,49347	1,10508
0,01121	10,74735	13,56500	1,64277	2,01401	4,25171	1,16811
0,01125	11,68760	14,03707	1,53629	1,99634	4,17377	1,15715
0,01131	10,59337	13,74376	1,74529	2,02280	4,22134	1,18586
0,01131	10,58369	13,65727	1,78610	1,99792	4,17316	1,19940
0,01148	10,53180	13,92590	1,95032	1,99556	4,07928	1,22560
0,01153	9,71919	12,80595	1,73616	2,01238	4,27173	1,19760
0,01169	9,76695	13,26518	1,88749	2,02251	4,20019	1,22350

Tablica 19. (nastavak) NRTL-parametri nakon prvog i drugog stupnja optimizacije za sustav cikloheksan, benzen, toluen, ksilen, TTEG i voda pri 60 °C prema Wangu, Gou i Zhuu⁷ (sustav 5).

2. stupanj						
0,01247	10,38762	13,57114	1,48927	2,15859	4,53302	1,12675
0,01253	9,85492	13,30946	1,64771	2,14699	4,45578	1,15340
0,01607	12,71562	16,41624	1,24350	2,36915	4,79615	1,04010
0,04107	-0,88064	0,91679	5,91218	8,63608	3,13505	2,09451
0,05676	9,99763	9,67573	2,21168	2,27707	8,79970	1,10437
0,07718	-3,07809	6,08607	1,02571	2,55499	11,26505	-1,09695

Tablica 20. UNIQUAC-parametri nakon prvog i drugog stupnja optimizacije za sustav cikloheksan, benzen, toluen, ksilen, TTEG i voda pri 60 °C prema Wangu, Gou i Zhuu⁷ (sustav 5)

<i>OF</i>	τ_{12}	τ_{13}	τ_{21}	τ_{23}	τ_{31}	τ_{32}
1. stupanj						
0,05148	1,96367	1,71821	0,14865	0,93701	0,24518	0,68018
2. stupanj						
0,00375	2,09341	1,91436	0,14606	0,97285	0,19904	0,66158

Tablica 21. NRTL-parametri nakon prvog i drugog stupnja optimizacije za sustav heptan, benzen, TTEG i voda pri 120 °C prema Rawatu i Prasadu⁸ (sustav 6)

<i>OF</i>	τ_{12}	τ_{13}	τ_{21}	τ_{23}	τ_{31}	τ_{32}
1. stupanj						
0,01821	-0,33564	2,93680	0,92535	2,55592	2,94675	0,134515
0,01871	5,90517	4,244020	2,41723	2,91665	13,60820	8,60679
0,02463	-0,64094	14,19460	1,82875	2,73813	4,37991	0,14872
0,02752	-1,12168	11,94280	2,61796	3,01752	11,79310	0,11486
0,10780	7,12367	2,51816	-0,36977	7,91340	3,40882	11,68020
0,12986	1,60458	12,44610	11,97720	9,58999	11,68890	2,09438
0,75734	1,89372	4,89329	-0,46296	3,64787	7,04196	11,96270
2. stupanj						
0,00655	-1,06760	3,14847	1,70241	1,75695	2,60403	0,33071
0,01612	-1,01580	12,20258	2,52881	1,90961	4,07228	0,42851
0,05436	0,91033	4,03125	0,31188	2,59926	4,51341	11,39881
0,11172	8,08591	2,30903	-0,07804	6,60731	3,96824	11,63681

Tablica 22. UNIQUAC-parametri nakon prvog i drugog stupnja optimizacije za sustav heptan, benzen, TTEG i voda pri 120 °C prema Rawatu i Prasadu⁸ (sustav 6)

<i>OF</i>	τ_{12}	τ_{13}	τ_{21}	τ_{23}	τ_{31}	τ_{32}
1. stupanj						
0,0298	0,74089	0,88493	1,01598	1,32619	0,53118	0,49803
2. stupanj						
0,0011	0,56029	0,29759	1,43993	1,83367	0,95173	0,29975

Tablica 23. NRTL-parametri nakon prvog i drugog stupnja optimizacije za sustav heptan, toluen, TTEG i voda pri 60 °C prema Wangu i suradnicima⁹ (sustav 7)

<i>OF</i>	τ_{12}	τ_{13}	τ_{21}	τ_{23}	τ_{31}	τ_{32}
1. stupanj						
0,33946	8,75472	4,97096	3,75622	3,32213	3,41296	8,74114
0,40079	-0,54985	6,23747	2,18955	3,25284	13,51530	0,78161
0,53981	0,36152	5,10080	1,93670	3,11130	3,54677	0,76388
1,30520	4,92382	2,88801	5,18552	11,74020	3,35017	5,57090
1,67701	-0,06715	3,93219	2,36150	13,79600	13,73500	2,47120
2. stupanj						
0,02041	-1,52455	4,65561	1,66449	2,93165	4,34776	0,37330
0,07744	-2,90827	5,02083	0,19099	4,31998	12,54004	-0,07946

Tablica 24. UNIQUAC-parametri nakon prvog i drugog stupnja optimizacije za sustav heptan, toluen, TTEG i voda pri 60 °C prema Wangu i suradnicima⁹ (sustav 7)

<i>OF</i>	τ_{12}	τ_{13}	τ_{21}	τ_{23}	τ_{31}	τ_{32}
1. stupanj						
0,528907	0,69025	0,62898	0,93056	0,90735	0,60649	0,76318
2. stupanj						
0,01082	0,78084	0,64492	1,47014	0,84991	0,52133	0,90206

Tablica 25. NRTL-parametri nakon prvog i drugog stupnja optimizacije za sustav heptan, toluen, TTEG i voda pri 100 °C prema Wangu i suradnicima⁹ (sustav 8)

<i>OF</i>	τ_{12}	τ_{13}	τ_{21}	τ_{23}	τ_{31}	τ_{32}
1. stupanj						
0,12453	19,70410	4,12738	-0,65819	3,17762	2,55837	17,89970
0,14561	2,68884	4,17784	8,31893	2,10256	2,48587	2,30072
0,18662	-1,32700	5,20868	0,61950	2,85846	11,8027	0,35872
0,19619	9,90540	5,10827	1,16856	3,40101	11,8649	11,18970
0,22882	14,17140	16,8541	1,01956	3,6451	4,41983	13,1498
0,32252	0,79485	4,17604	0,39831	2,79569	2,75608	0,69708
0,37717	3,78484	3,35648	1,76672	13,50120	2,86210	4,67365
0,59149	-1,48299	16,07100	0,86117	3,92762	9,89587	-0,09762
0,59788	3,88746	4,14975	1,94825	11,90740	12,17630	5,75268
2. stupanj						
0,00165	-0,71840	5,25688	0,32225	2,38363	2,68407	0,42305
0,01221	-1,04900	4,97270	1,36115	2,55646	11,36220	0,43379
0,01985	0,12400	3,14807	9,42541	7,20175	2,23186	1,74724
0,02955	20,98060	3,63356	-1,90181	3,96244	2,43541	26,89050
0,03121	-2,25434	15,75346	0,98180	3,75558	8,51231	-0,14726
0,08708	12,57776	4,20271	1,24608	3,85205	10,76585	9,69008

Tablica 26. UNIQUAC parametri nakon prvog i drugog stupnja optimizacije za sustav heptan, toluen, TTEG i voda pri 100 °C prema Wangu i suradnicima⁹ (sustav 8)

1. stupanj						
<i>OF</i>	τ_{12}	τ_{13}	τ_{21}	τ_{23}	τ_{31}	τ_{32}
0,31280	0,241375	0,63985	1,89999	1,40517	0,69724	0,43381
2. stupanj						
0,00148	0,89606	0,13253	1,25610	1,30873	1,26515	0,56943

Tablica 27. NRTL-parametri nakon prvog i drugog stupnja optimizacije za drugi sustav heptan, toluen, TTEG i voda pri 100 °C prema Wangu i suradnicima⁹ (sustav 9)

1. stupanj						
<i>OF</i>	τ_{12}	τ_{13}	τ_{21}	τ_{23}	τ_{31}	τ_{32}
0,02262	8,24796	16,89090	4,15659	2,73075	4,26121	6,97145
0,04356	7,81633	3,89924	3,89245	2,78514	2,89291	7,79941
0,08104	0,30176	3,90994	3,55550	2,77499	2,87520	0,40466
0,10001	1,30601	5,07032	3,27915	2,13150	12,68040	1,86371
0,16928	3,40283	16,85480	4,41531	9,86517	4,81436	4,10686
0,35032	1,31372	4,98059	2,95247	11,8530	12,6695	2,88507
0,35423	1,10378	3,60945	3,44524	11,8291	2,91003	2,03988
0,36566	3,42770	3,57345	3,86094	11,3866	2,93499	4,27331
0,45490	2,32418	4,88054	3,00548	10,4912	12,51900	3,69905
0,58314	16,67610	3,74260	-3,54178	14,0933	2,73067	2,13807
0,63879	-0,89012	4,98785	2,43738	8,97329	12,64720	19,54450
2. stupanj						
0,00335	-1,77020	3,30090	3,05516	2,63120	3,03578	0,21806
0,00616	-1,56600	5,52975	2,81480	2,60352	11,98342	0,23344
0,01231	7,82963	2,40491	1,44858	2,91962	3,31422	8,91413
0,05229	14,77664	3,99768	-2,5415	9,78981	2,71097	1,31013
0,06295	-2,22728	6,86541	2,60985	3,41890	6,40649	19,5641

Tablica 28. UNIQUAC-parametri nakon prvog i drugog stupnja optimizacije za drugi sustav heptan, toluen, TTEG i voda pri 100 °C prema Wangu i suradnicima⁹ (sustav 9)

1. stupanj						
<i>OF</i>	τ_{12}	τ_{13}	τ_{21}	τ_{23}	τ_{31}	τ_{32}
0,11838	1,33093	0,67654	0,35463	0,41486	0,64524	1,51825
2. stupanj						
0,00149	1,68522	0,78743	0,51489	0,63064	0,64416	1,21166

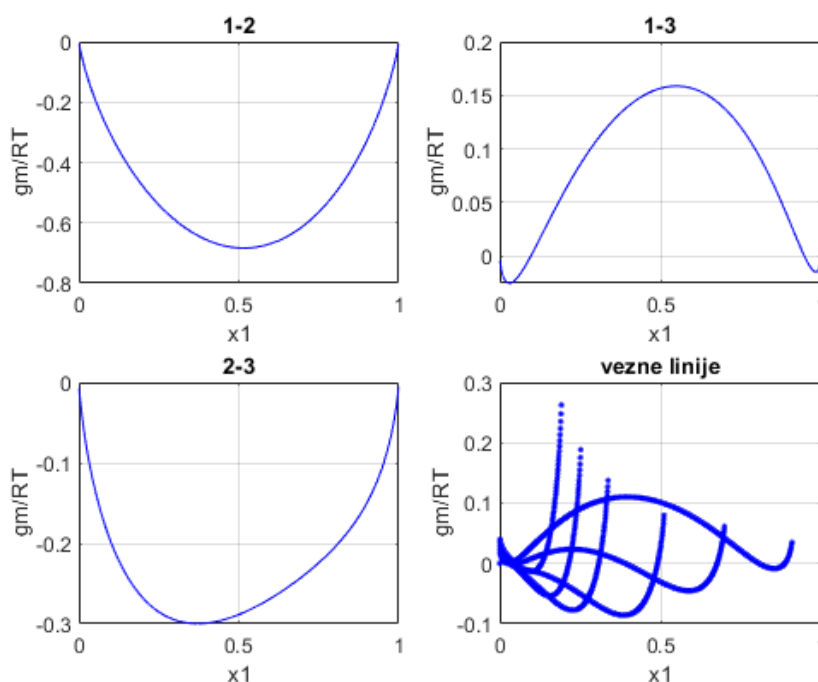
4.2 Provjera termodinamičke konzistentnosti parametara modela NRTL i UNIQUAC

Nakon drugog stupnja optimizacije u većini je slučajeva dobiveno više od jednog skupa parametara. S obzirom na to da parametri modela NRTL i UNIQUAC imaju fizikalnu interpretaciju, treba od svih skupova parametara pronaći termodinamički konzistentne ako su takvi pronađeni regresijskom analizom. Provjera parametara provedena je programom izrađenim u programskom jeziku MATLAB prema metodologiji opisanoj u teorijskom dijelu rada¹². S obzirom na velik broj dobivenih rezultata, prikazat će se samo po jedan primjer za konzistentne i nekonzistentne parametre za dva različita tipa sustava koji se pojavljuju u ovom radu. Sustavi se razlikuju prema faznom ponašanju binarnih podsustava. U prvom tipu sustava, postoji jedan par djelomično mješljivih komponenata (alifati-

otapalo) dok su u drugom tipu dva para komponenata djelomično mješljiva (alifati-otapalo i aromati-otapalo). Analizirani skupovi parametara nalaze se u tablicama 29 – 33, a rezultati grafičke analize prikazani su na slikama 9 – 12.

Tablica 29. Primjer termodinamički konzistentnog skupa parametara modela NRTL za sustav heptan, benzen, TTEG i voda pri 120 °C prema Rawatu i Prasadu⁸. U ovom sustavu postoji samo jedan binarni podsustav (alifati-otapalo) koji je djelomično mješljiv.

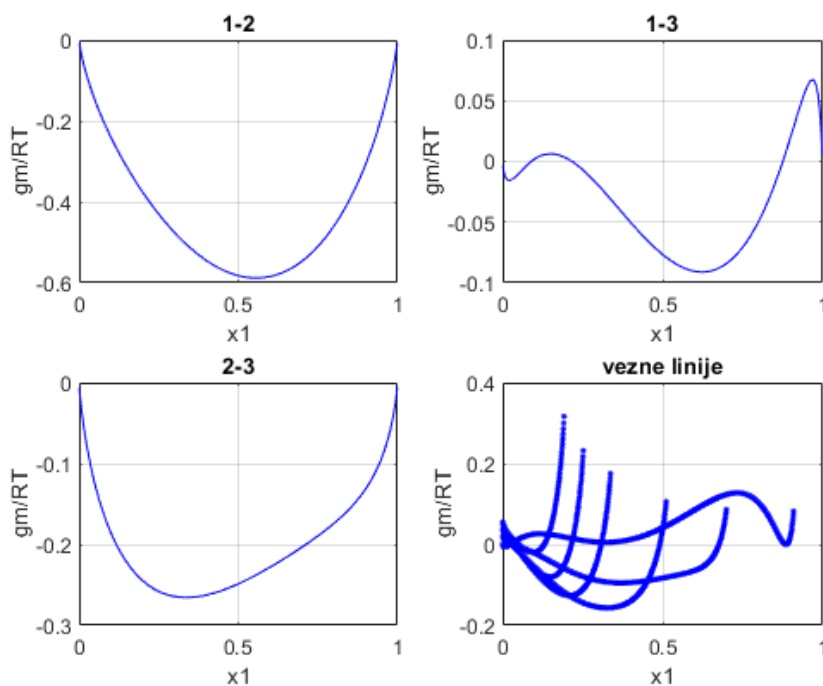
OF	τ_{12}	τ_{13}	τ_{21}	τ_{23}	τ_{31}	τ_{32}
0,0066	-1,0676	3,1485	1,7024	1,7570	2,6040	0,3307



Slika 9. Ovisnost Gibbsove energije miješanja binarnih podsustava i trokomponentnog sustava o sastavu za termodinamički konzistentan skup parametara modela NRTL pri 120 °C prema Rawatu i Prasadu⁸. Svaka vezna linija prikazana je jednom krivuljom na grafu ovisnosti Gibbsove energije miješanja trokomponentnog sustava o sastavu. Iz grafova ovisnosti Gibbsove energije miješanja binarnih podsustava o sastavu vidljivo je da je samo podsustav alifati-otapalo djelomično mješljiv, a s obzirom na oblik krivulje odnosno ravnotežne sastave faza može se zaključiti da je sustav blizu potpune nemješljivosti.

Tablica 30. Primjer termodinamički nekonzistentnog skupa parametra modela NRTL za sustav heptan, benzen, TTEG i voda pri 120 °C prema Rawatu i Prasadu⁸

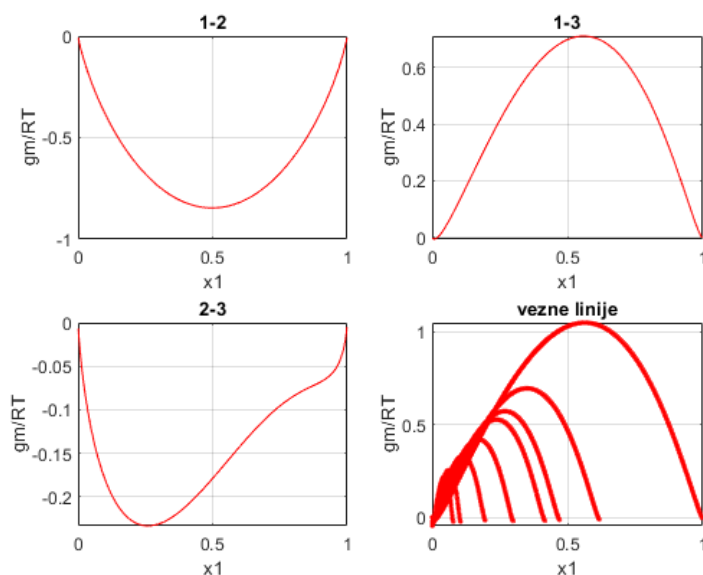
OF	τ_{12}	τ_{13}	τ_{21}	τ_{23}	τ_{31}	τ_{32}
0,0161	-1,0158	12,2026	2,5288	1,9096	4,0723	0,4285



Slika 10. Ovisnost Gibbsove energije miješanja binarnih podsustava i trokomponentnog sustava o sastavu za termodinamički nekonzistentan skup parametara modela NRTL pri 120 °C prema Rawatu i Prasadu⁸. Svaka vezna linija prikazana je jednom krivuljom na grafu ovisnosti Gibbsove energije miješanja trokomponentnog sustava o sastavu. Krivulja Gibbsove energije za binarni podsustav alifati-otapalo predviđa dva područja djelomične mješljivosti dok prema eksperimentalnim podacima postoji samo jedno zbog čega se uočava nekonzistentnost dobivenih parametara.

Tablica 31. Primjer termodinamički konzistentnog skupa parametra modela UNIQUAC za sustav heptan, toluen, TTEG i voda pri 60 °C prema Wangu i suradnicima⁹. U ovom sustavu postoje dva djelomično mješljiva binarna podsustava (alifati-otapalo i aromati-otapalo).

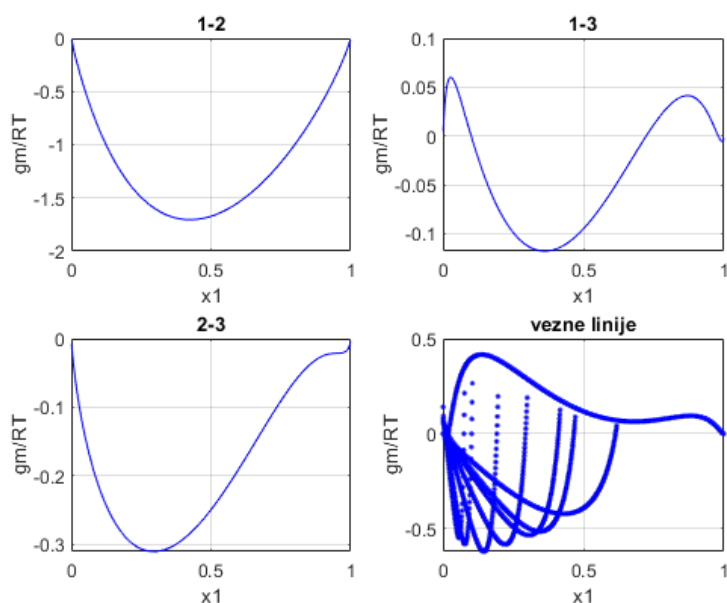
OF	τ_{12}	τ_{13}	τ_{21}	τ_{23}	τ_{31}	τ_{32}
0,01082	0,78084	0,64492	1,47014	0,84991	0,52132	0,9021



Slika 11. Ovisnost Gibbsove energije miješanja binarnih podsustava i trokomponentnog sustava o sastavu za termodinamički konzistentan skup parametara modela UNIQUAC pri 60 °C prema Wangu i suradnicima⁹. Svaka vezna linija prikazana je jednom krivuljom na grafu ovisnosti Gibbsove energije miješanja trokomponentnog sustava o sastavu. Iz grafova ovisnosti Gibbsove energije miješanja binarnih podsustava o sastavu vidljiva je djelomična mješljivost za dva podsustava (alifati-otapalo i aromati-otapalo) pri čemu je primjetno šire područje mješljivosti za sustav aromati-otapalo.

Tablica 32. Primjer termodinamički nekonzistentnog skupa parametra modela NRTL za sustav heptan, toluen, TTEG i voda pri 60 °C prema Wangu i suradnicima⁹. U ovom sustavu postoje dva djelomično mješljiva binarna podsustava (alifati-otapalo i aromati-otapalo).

OF	τ_{12}	τ_{13}	τ_{21}	τ_{23}	τ_{31}	τ_{32}
0,07744	-2,90827	5,02083	0,19099	4,31998	12,54004	-0,07946



Slika 12. Ovisnost Gibbsove energije miješanja binarnih podsustava i trokomponentnog sustava o sastavu za termodinamički konzistentan skup parametara modela UNIQUAC pri 60 °C prema Wangu i suradnicima⁹. Svaka vezna linija prikazana je jednom krivuljom na grafu ovisnosti Gibbsove energije miješanja trokomponentnog sustava o sastavu. Krivulja Gibbsove energije za binarni podsustav alifati-otapalo predviđa dva područja djelomične mješljivosti dok prema eksperimentalnim podacima postoji samo jedno zbog čega se uočava nekonzistentnost dobivenih parametara.

Nakon uvida u rezultate za svaki sustav i primjenom analize opisane u teorijskom dijelu i ilustrirane prethodnim primjerima, u svakom su sustavu pronađeni parametri koji opisuju stabilnu termodinamičku ravnotežu. U nekim sustavima nađena su čak i dva skupa valjanih parametara, pa se izbor proveo na temelju (manjeg) iznosa funkcije cilja. Odabrane vrijednosti NRTL i UNIQUAC-parametara dane su u tablici 33.

Tablica 33. Odabrani parametri NRTL i UNIQUAC-modela za sve sustave

NRTL							
Sustav	τ_{12}	τ_{13}	τ_{21}	τ_{23}	τ_{31}	τ_{32}	OF
1	1,4532	4,2682	0,7491	3,0457	4,1911	1,2732	0,0014
2	1,4824	4,2383	0,9102	2,7537	4,1024	0,8393	0,0044
3	3,2003	5,1479	0,9802	3,1836	4,5838	0,6762	0,0066
4	0,6343	4,5013	0,0024	0,789	3,5423	1,4782	0,0399
5	0,5084	1,4389	0,0813	3,7954	2,5235	0,6905	0,0106
6	-1,0676	3,1485	1,7024	1,7569	2,604	0,3307	0,0066
7	-1,5245	4,6556	1,6645	2,9316	4,3478	0,3733	0,0204
8	0,7184	5,2567	0,3222	2,3836	2,6841	0,4231	0,0016
9	-1,7702	3,3009	3,0552	2,6313	3,0358	0,2181	0,0340
UNIQUAC							
Sustav	τ_{12}	τ_{13}	τ_{21}	τ_{23}	τ_{31}	τ_{32}	OF
1	0,6237	0,6602	1,4678	0,633	0,5796	1,0014	0,0007
2	0,7214	0,8831	1,419	0,207	0,5229	1,7216	0,0016
3	1,9633	0,1026	0,2522	0,4966	1,4879	1,3011	0,0022
4	0,2049	1,2839	2,0897	1,5704	0,2892	0,3887	0,0150
5	2,0934	1,9144	0,1461	0,9728	0,199	0,6616	0,0038
6	0,5603	0,2976	1,4399	1,8337	0,9517	0,2998	0,0011
7	0,7808	0,6449	1,4701	0,8499	0,5213	0,9021	0,0108
8	0,8961	0,1325	1,2561	1,3087	1,2651	0,5694	0,0015
9	1,6852	0,7874	0,5149	0,6306	0,6441	1,2117	0,0015

Po uvidu u konačne rezultate moguće je zaključiti da je u svakom sustavu bolje slaganje eksperimenta i modela postignuto modelom UNIQUAC jer je vrijednost funkcije cilja manja u svakom pojedinom sustavu. Iz toga se zaključuje da je model UNIQUAC pogodniji za pseudo-trokomponentni opis svih sustava izučavanih u ovom radu. Rezultat je očekivan s obzirom na to da model UNIQUAC bolje opisuje neidealnost miješanja uslijed razlike u veličini i obliku čestica komponenata (kombinatorni doprinos neidealnosti) od modela NRTL. Također je broj lokalnih minimuma pronađenih algoritmom bio u svakom sustavu manji kod modela UNIQUAC zbog čega je pronalazak vrijednosti parametara bio jednostavniji nego kod NRTL-a. Općenito, na temelju vrijednosti funkcije cilja dobivenih za oba modela u svakom sustavu, moguće je zaključiti da je pseudo-trokomponentni pristup modeliranju ovih sustava opravdan.

4.3 Proračun veznih linija modelima NRTL i UNIQUAC

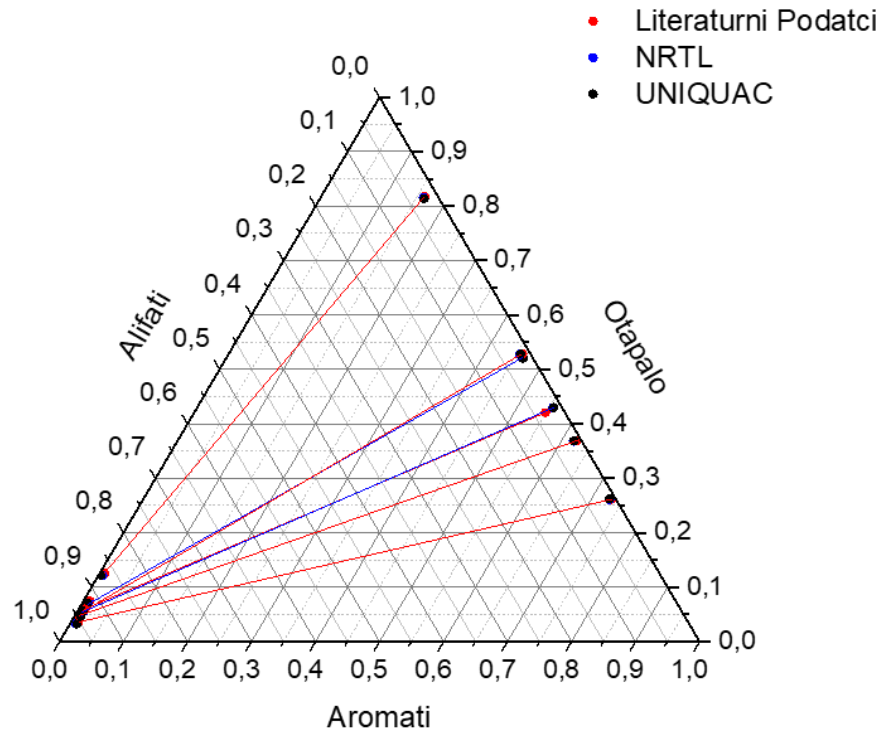
Nakon pronalaska optimalnih i termodinamički konzistentnih parametara modela moguće je napraviti proračun veznih linija pomoću modela NRTL i UNIQUAC. Riječ je o spomenutom proračunu jednokratne ekstrakcije. Treba reći da ukupni udio komponenata u sustavu nije bio poznat jer ga autori radova iz kojeg su uzeti eksperimentalni podatci nisu objavili. Stoga je on izračunat iz bilance tvari za komponente, primjenom jednadžbe (34), na temelju poznatih udjela komponenata u dvjema ravnotežnim fazama te uz pretpostavku da je molarni udio ravnotežnih faza u sustavu 0,5. Kod za proračun veznih linija izrađen je u programskom jeziku Wolfram Mathematica. Rezultati su prikazani tablično (tablice 34 – 42) zajedno s literaturnim podacima i također u trokutnom dijagramu (slike 13

– 21) za svaki sustav posebno da bi se dobio grafički uvid u odstupanje modela i eksperimenta. Za svaki sustav izračunato je srednje kvadratno odstupanje (*RMSD*) kao kvantitativna mjera odstupanja eksperimenta i modela, prema izrazu:

$$RMSD = \sum_{j=1}^{nd} \sum_{i=1}^{nk} \sum_{\alpha=1}^2 [(x_i^{\alpha})_{\text{exp}} - (x_i^{\alpha})_{\text{calc}}]_j \quad (44)$$

Tablica 34. Vezne linije za sustav heptan, ksilen, TTEG i voda sa masenim udjelom vode od 5 % u otapalu pri 60 °C prema Wangu, Gou i Zhuu⁷. Srednje kvadratno odstupanje (*RMSD*) za model NRTL je 0,0062 dok je za model UNIQUAC 0,0043.

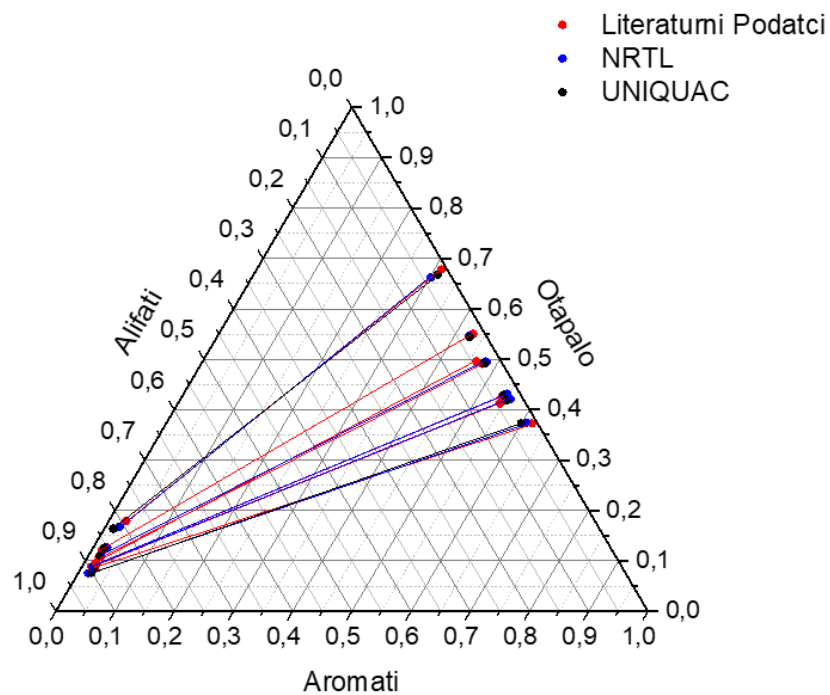
Eksperiment							
Ekstrakt			Rafinat				
	Alifati(1)	Aromati(2)	Otapalo(3)		Alifati(1)	Aromati(2)	Otapalo(3)
1	0,0119	0,0347	0,9534	1	0,7325	0,2614	0,0061
2	0,0072	0,0531	0,9397	2	0,4565	0,5268	0,0167
3	0,0103	0,0741	0,9156	3	0,4593	0,5284	0,0123
4	0,0071	0,0473	0,9456	4	0,6248	0,3692	0,0060
5	0,0102	0,0595	0,9303	5	0,5492	0,4204	0,0304
6	0,0077	0,1255	0,8668	6	0,1617	0,8177	0,0206
NRTL							
Ekstrakt			Rafinat				
	Alifati(1)	Aromati(2)	Otapalo(3)		Alifati(1)	Aromati(2)	Otapalo(3)
1	0,0084	0,0333	0,9582	1	0,7292	0,2606	0,0102
2	0,0103	0,0687	0,9210	2	0,4629	0,5207	0,0164
3	0,0103	0,0699	0,9198	3	0,4551	0,5283	0,0166
4	0,0094	0,0468	0,9438	4	0,6193	0,3680	0,0127
5	0,0099	0,0552	0,9350	5	0,5564	0,4294	0,0142
6	0,0069	0,1213	0,8718	6	0,1611	0,8155	0,0234
UNIQUAC							
Ekstrakt			Rafinat				
	Alifati(1)	Aromati(2)	Otapalo(3)		Alifati(1)	Aromati(2)	Otapalo(3)
1	0,0110	0,0324	0,9566	1	0,7284	0,2621	0,0095
2	0,0088	0,0688	0,9224	2	0,4642	0,5203	0,0155
3	0,0087	0,0700	0,9213	3	0,4564	0,5279	0,0157
4	0,0102	0,0466	0,9431	4	0,6195	0,3687	0,0118
5	0,0097	0,0553	0,9350	5	0,5570	0,4297	0,0133
6	0,0042	0,1217	0,8742	6	0,1634	0,8135	0,0232



Slika 13. Literaturne i modelne vezne linije prikazane u trokutnom dijagramu za sustav heptan, ksilen, TTEG i voda s masenim udjelom vode od 5 % u otapalo pri 60 °C prema Wangu, Gou i Zhuu⁷

Tablica 35. Vezne linije za sustav heptan, ksilen, TTEG i voda s masenim udjelom vode od 2 % u otapalu pri 60 °C prema Wangu, Gou i Zhuu⁷. Srednje kvadratno odstupanje (*RMSD*) za model NRTL je 0,0103 dok je za model UNIQUAC 0,0062.

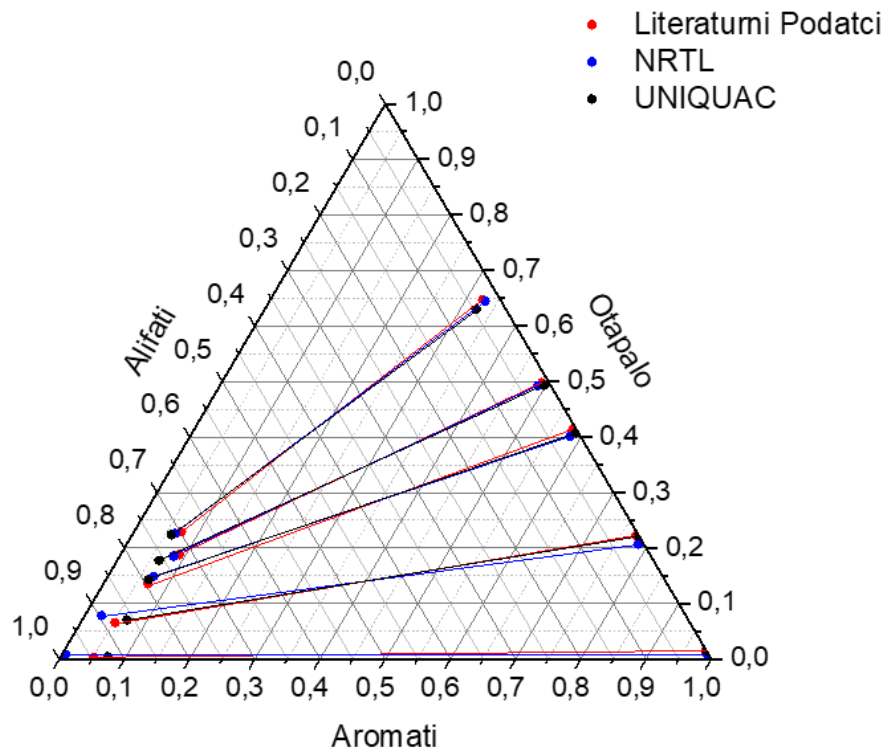
Eksperiment								
Ekstrakt				Rafinat				
	Alifati(1)	Aromati(2)	Otapalo(3)		Alifati(1)	Aromati(2)	Otapalo(3)	
1	0,0172	0,1215	0,8613	1	0,4299	0,5504	0,0197	
2	0,0227	0,0852	0,8921	2	0,6176	0,3729	0,0095	
3	0,0291	0,1795	0,7914	3	0,3121	0,6780	0,0099	
4	0,0167	0,0877	0,8956	4	0,5442	0,4120	0,0438	
5	0,0205	0,0939	0,8856	5	0,5408	0,4259	0,0333	
6	0,0199	0,1071	0,8730	6	0,4743	0,4911	0,0346	
7	0,0199	0,0958	0,8843	7	0,4627	0,4955	0,0418	
NRTL								
Ekstrakt				Rafinat				
	Alifati(1)	Aromati(2)	Otapalo(3)		Alifati(1)	Aromati(2)	Otapalo(3)	
1	0,0230	0,1267	0,8502	1	0,4252	0,5463	0,0285	
2	0,0168	0,0756	0,9076	2	0,6069	0,3741	0,0191	
3	0,0239	0,1676	0,8085	3	0,3020	0,6627	0,0352	
4	0,0186	0,0881	0,8933	4	0,5575	0,4210	0,0215	
5	0,0190	0,0911	0,8899	5	0,5465	0,4315	0,0220	
6	0,0214	0,1099	0,8687	6	0,4801	0,4944	0,0255	
7	0,0214	0,1103	0,8683	7	0,4787	0,4958	0,0256	
UNIQUAC								
Ekstrakt				Rafinat				
	Alifati(1)	Aromati(2)	Otapalo(3)		Alifati(1)	Aromati(2)	Otapalo(3)	
1	0,0186	0,1257	0,8557	1	0,4267	0,5443	0,0290	
2	0,0222	0,0762	0,9017	2	0,5997	0,3725	0,0278	
3	0,0151	0,1640	0,8209	3	0,3109	0,6677	0,0214	
4	0,0214	0,0886	0,8900	4	0,5519	0,4188	0,0293	
5	0,0212	0,0915	0,8873	5	0,5414	0,4291	0,0295	
6	0,0199	0,1097	0,8704	6	0,4782	0,4918	0,0300	
7	0,0198	0,1101	0,8701	7	0,4769	0,4931	0,0300	



Slika 14. Literaturne i modelne vezne linije prikazane u trokutnom dijagramu za sustav heptan, ksilen, TTEG i voda s masenim udjelom vode od 2 % u otapalu pri 60 °C prema Wangu, Gou i Zhuu⁷

Tablica 36. Vezne linije za sustav heptan, ksilen, TTEG i voda pri 140 °C prema Wangu, Gou i Zhou⁷. Srednje kvadratno odstupanje (*RMSD*) za model NRTL je 0,0148 dok je za model UNIQUAC 0,0085.

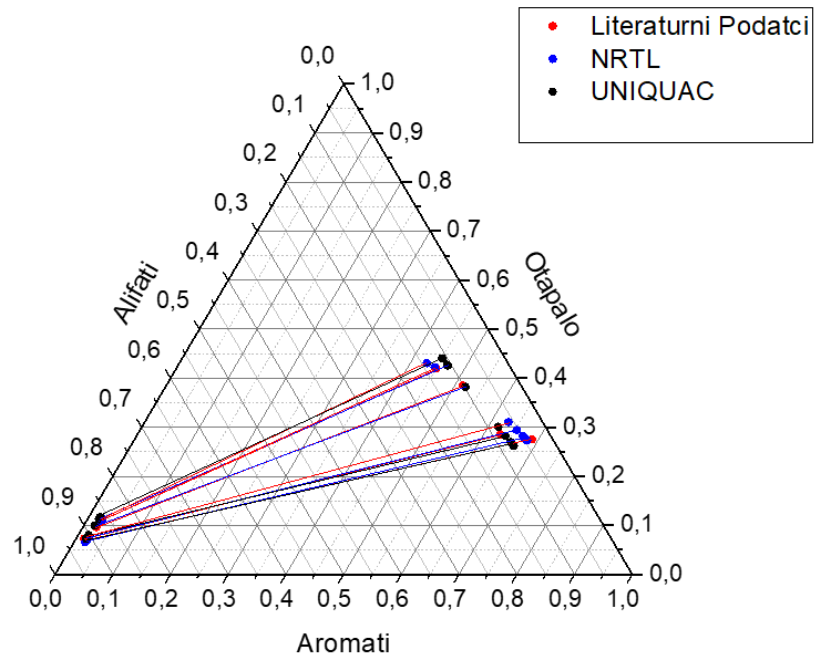
Eksperiment								
Ekstrakt				Rafinat				
	Alifati(1)	Aromati(2)	Otapalo(3)		Alifati(1)	Aromati(2)	Otapalo(3)	
1	0,0516	0,0034	0,9450	1	0,9839	0,0146	0,0015	
2	0,0528	0,0655	0,8817	2	0,7734	0,2223	0,0043	
3	0,0685	0,1355	0,7960	3	0,5811	0,4130	0,0059	
4	0,0898	0,1879	0,7223	4	0,4917	0,4978	0,0105	
5	0,0730	0,2291	0,6979	5	0,3262	0,6472	0,0266	
NRTL								
Ekstrakt				Rafinat				
	Alifati(1)	Aromati(2)	Otapalo(3)		Alifati(1)	Aromati(2)	Otapalo(3)	
1	0,0051	0,0090	0,9858	1	0,9888	0,0090	0,0022	
2	0,0261	0,0781	0,8958	2	0,7845	0,2070	0,0084	
3	0,0703	0,1493	0,7804	3	0,5829	0,4009	0,0162	
4	0,0827	0,1852	0,7320	4	0,4881	0,4924	0,0195	
5	0,0648	0,2265	0,7088	5	0,3311	0,6446	0,0244	
4	0,0827	0,1852	0,7320	4	0,4881	0,4924	0,0195	
5	0,0648	0,2265	0,7088	5	0,3311	0,6446	0,0244	
UNIQUAC								
Ekstrakt				Rafinat				
	Alifati(1)	Aromati(2)	Otapalo(3)		Alifati(1)	Aromati(2)	Otapalo(3)	
1	0,0722	0,0040	0,9238	1	0,9857	0,0142	0,0000	
2	0,0687	0,0703	0,8609	2	0,7777	0,2218	0,0005	
3	0,0656	0,1430	0,7914	3	0,5884	0,4078	0,0038	
4	0,0640	0,1780	0,7580	4	0,4974	0,4931	0,0095	
5	0,0599	0,2237	0,7164	5	0,3246	0,6299	0,0455	



Slika 15. Literaturne i modelne vezne linije prikazane u trokutnom dijagramu za sustav heptan, ksilen, TTEG i voda pri 140 °C prema Wangu, Gou i Zhu⁷

Tablica 37. Vezne linije za sustav heptan, benzen, toluen, ksilen, TTEG i voda pri 60 °C prema Wangu, Gou i Zhuu⁷. Srednje kvadratno odstupanje (*RMSD*) za model NRTL je 0,0258 dok je za model UNIQUAC 0,0158.

Eksperiment							
Ekstrakt			Rafinat				
	Alifati(1)	Aromati(2)	Otapalo(3)		Alifati(1)	Aromati(2)	Otapalo(3)
1	0,0140	0,0729	0,9131	1	0,6890	0,2750	0,0360
2	0,0175	0,0696	0,9129	2	0,6289	0,2855	0,0856
3	0,0163	0,1060	0,8777	3	0,4850	0,4418	0,0732
4	0,0188	0,1041	0,8771	4	0,4727	0,3501	0,1772
5	0,0181	0,1107	0,8712	5	0,4332	0,4056	0,1612
6	0,0227	0,0931	0,8842	6	0,6831	0,3130	0,0039
7	0,0228	0,0732	0,9040	7	0,6967	0,2716	0,0317
8	0,0214	0,0739	0,9047	8	0,6553	0,2710	0,0737
9	0,0191	0,1130	0,8679	9	0,4507	0,4436	0,1057
10	0,0208	0,069	0,9102	10	0,6139	0,2530	0,1331
NRTL							
Ekstrakt			Rafinat				
	Alifati(1)	Aromati(2)	Otapalo(3)		Alifati(1)	Aromati(2)	Otapalo(3)
1	0,0195	0,0666	0,9139	1	0,6743	0,2783	0,0474
2	0,0200	0,0705	0,9095	2	0,6530	0,2940	0,0530
3	0,0247	0,1090	0,8663	3	0,4508	0,4200	0,1293
4	0,0232	0,0961	0,8807	4	0,5143	0,3852	0,1005
5	0,0248	0,1098	0,8654	5	0,4472	0,4218	0,1310
6	0,0205	0,0746	0,9049	6	0,6303	0,3102	0,0594
7	0,0193	0,0654	0,9152	7	0,6810	0,2733	0,0457
8	0,0196	0,0675	0,913	8	0,6698	0,2816	0,0485
9	0,0253	0,1137	0,8610	9	0,4291	0,4307	0,1402
10	0,0194	0,0660	0,9146	10	0,6776	0,2758	0,0465
UNIQUAC							
Ekstrakt			Rafinat				
	Alifati(1)	Aromati(2)	Otapalo(3)		Alifati(1)	Aromati(2)	Otapalo(3)
1	0,0177	0,0731	0,9092	1	0,6583	0,2667	0,0750
2	0,0179	0,0762	0,9059	2	0,6393	0,2825	0,0782
3	0,0200	0,1123	0,8678	3	0,4676	0,4259	0,1065
4	0,0194	0,0994	0,8812	4	0,5202	0,3819	0,0979
5	0,0200	0,1128	0,8672	5	0,4655	0,4276	0,1069
6	0,0182	0,0799	0,9019	6	0,6178	0,3005	0,0817
7	0,0176	0,0721	0,9103	7	0,6643	0,2617	0,0740
8	0,0177	0,0737	0,9086	8	0,6545	0,2698	0,0756
9	0,0201	0,1169	0,863	9	0,4504	0,4403	0,1094
10	0,0176	0,0724	0,9100	10	0,6626	0,2631	0,0743



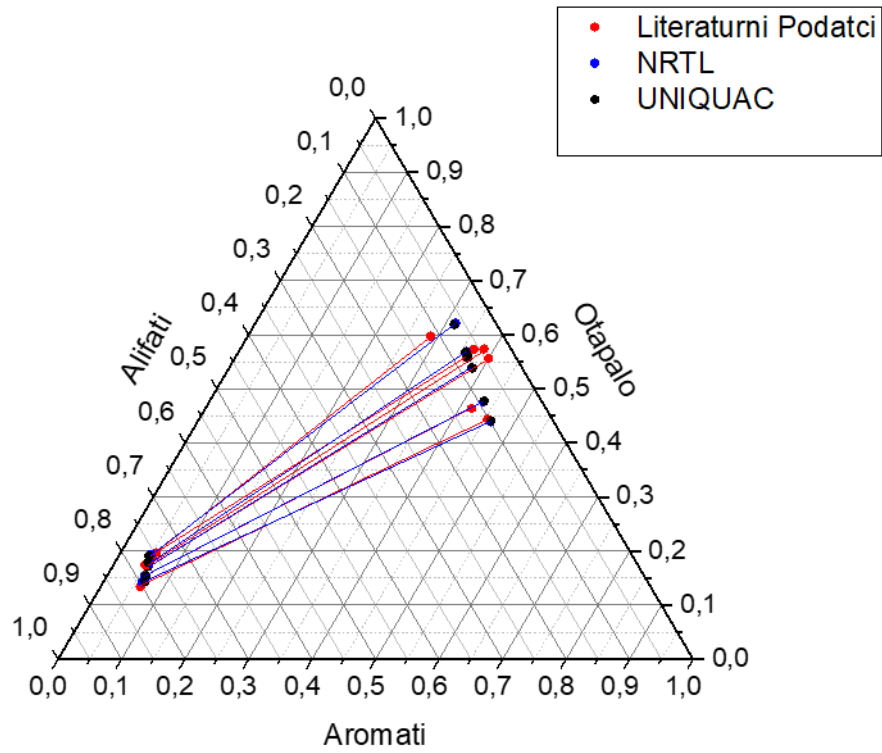
Slika 16. Literaturne i modelne vezne linije prikazane u trokutnom dijagramu za sustav heptan, benzen, toluen, ksilen, TTEG i voda pri 60 °C prema Wangu, Gou i Zhuu⁷

Tablica 38. Vezne linije za sustav cikloheksan, benzen, toluen, ksilen, TTEG i voda pri 60 °C prema Wangu, Gou i Zhuu⁷. Srednje kvadratno odstupanje (*RMSD*) za model NRTL je 0,0159 dok je za model UNIQUAC 0,0094.

Eksperiment							
Ekstrakt			Rafinat				
	Alifati(1)	Aromati(2)	Otapalo(3)		Alifati(1)	Aromati(2)	Otapalo(3)
1	0,0545	0,1715	0,774	1	0,3996	0,5561	0,0443
2	0,0605	0,1556	0,7839	2	0,4195	0,4638	0,1167
3	0,0626	0,1341	0,8033	3	0,4547	0,4437	0,1016
4	0,053	0,1746	0,7724	4	0,3649	0,5570	0,0781
5	0,0562	0,1973	0,7465	5	0,3840	0,5735	0,0425
6	0,0531	0,1882	0,7587	6	0,3684	0,5727	0,0589
7	0,0500	0,1745	0,7755	7	0,2883	0,5968	0,1149

NRTL							
Rafinat			Ekstrakt				
	Alifati(1)	Aromati(2)	Otapalo(3)		Alifati(1)	Aromati(2)	Otapalo(3)
1	0,3822	0,5384	0,0794	1	0,0564	0,1717	0,7719
2	0,4320	0,4759	0,0921	2	0,0598	0,1537	0,7865
3	0,4615	0,4392	0,0994	3	0,0612	0,1426	0,7962
4	0,3662	0,5585	0,0754	4	0,0550	0,1772	0,7678
5	0,3623	0,5633	0,0744	5	0,0547	0,1785	0,7669
6	0,3578	0,5689	0,0733	6	0,0542	0,1800	0,7658
7	0,3156	0,6214	0,0631	7	0,0499	0,1936	0,7565

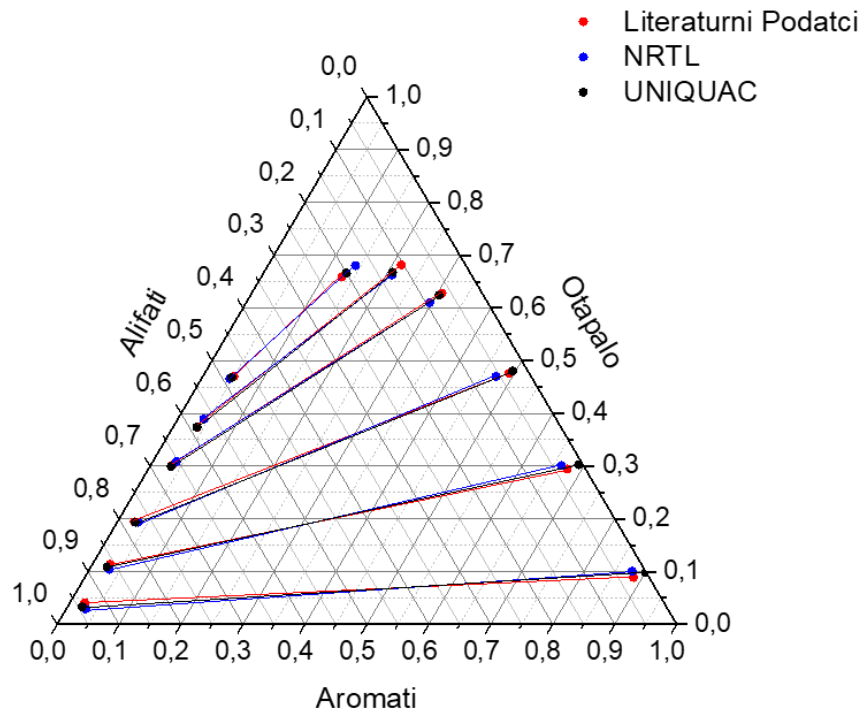
UNIQUAC							
Rafinat			Ekstrakt				
	Alifati(1)	Aromati(2)	Otapalo(3)		Alifati(1)	Aromati(2)	Otapalo(3)
1	0,3828	0,5383	0,0789	1	0,0553	0,1714	0,7733
2	0,4325	0,4773	0,0902	2	0,0616	0,1544	0,7839
3	0,4610	0,4409	0,0981	3	0,0655	0,1439	0,7906
4	0,3666	0,5577	0,0758	4	0,0534	0,1765	0,7701
5	0,3626	0,5624	0,0750	5	0,0530	0,1777	0,7693
6	0,3581	0,5678	0,0742	6	0,0524	0,1791	0,7685
7	0,3146	0,6185	0,0669	7	0,0477	0,1912	0,7610



Slika 17. Literaturne i modelne vezne linije prikazane u trokutnom dijagramu za sustav cikloheksan, benzen, toluen, ksilen, TTEG i voda pri 60 °C prema Wangu, Gou i Zhuu⁷

Tablica 39. Vezne linije za sustav heptan, benzen, TTEG i voda pri 120 °C prema Rawatu i Prasadu⁸. Srednje kvadratno odstupanje (*RMSD*) za model NRTL je 0,0135 dok je za model UNIQUAC 0,0055.

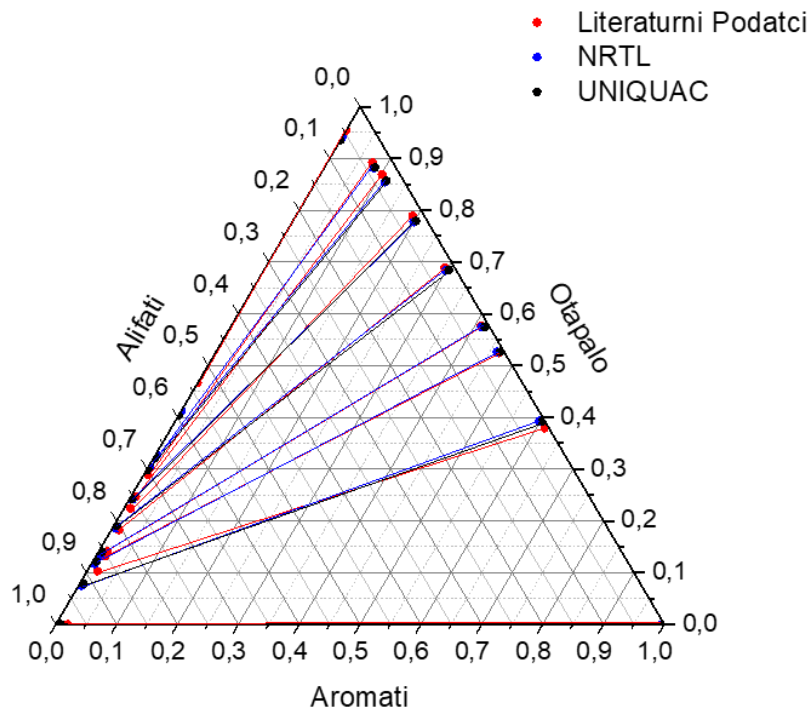
Eksperiment							
	Ekstrakt				Rafinat		
	Alifati(1)	Aromati(2)	Otapalo(3)		Alifati(1)	Aromati(2)	Otapalo(3)
1	0,0240	0,0410	0,9350	1	0,8860	0,0890	0,0250
2	0,0280	0,1140	0,8580	2	0,6760	0,2940	0,0300
3	0,0270	0,1940	0,7780	3	0,4910	0,4760	0,0330
4	0,0350	0,3010	0,6640	4	0,3080	0,6270	0,0650
5	0,0390	0,3740	0,5870	5	0,2150	0,6820	0,1040
6	0,0500	0,4700	0,4800	6	0,1300	0,6590	0,2110
NRTL							
	Ekstrakt				Rafinat		
	Alifati(1)	Aromati(2)	Otapalo(3)		Alifati(1)	Aromati(2)	Otapalo(3)
1	0,0310	0,0292	0,9399	1	0,8777	0,1007	0,0216
2	0,0325	0,1042	0,8633	2	0,6633	0,3012	0,0355
3	0,0346	0,1936	0,7718	3	0,4729	0,4698	0,0563
4	0,0383	0,3088	0,6530	4	0,2966	0,6098	0,0936
5	0,0420	0,3891	0,5689	5	0,2096	0,6631	0,1283
6	0,0459	0,4658	0,4883	6	0,1416	0,6800	0,1784
UNIQUAC							
	Ekstrakt				Rafinat		
	Alifati(1)	Aromati(2)	Otapalo(3)		Alifati(1)	Aromati(2)	Otapalo(3)
1	0,0238	0,0327	0,9435	1	0,9006	0,0984	0,0010
2	0,0262	0,1093	0,8645	2	0,6908	0,3025	0,0066
3	0,0294	0,1935	0,7762	3	0,4952	0,4806	0,0243
4	0,0343	0,2994	0,6663	4	0,3046	0,6237	0,0717
5	0,0387	0,3743	0,5880	5	0,2072	0,6675	0,1253
6	0,0482	0,4677	0,4841	6	0,1339	0,6661	0,2000



Slika 18. Literaturne i modelne vezne linije prikazane u trokutnom dijagramu za sustav heptan, benzen, TTEG i voda pri 120 °C prema Rawatu i Prasadu⁸

Tablica 40. Vezne linije za sustav heptan, toluen, TTEG i voda pri 60 °C prema Wangu i suradnicima⁹. Srednje kvadratno odstupanje (*RMSD*) za model NRTL je 0,0194 dok je za model UNIQUAC 0,0142.

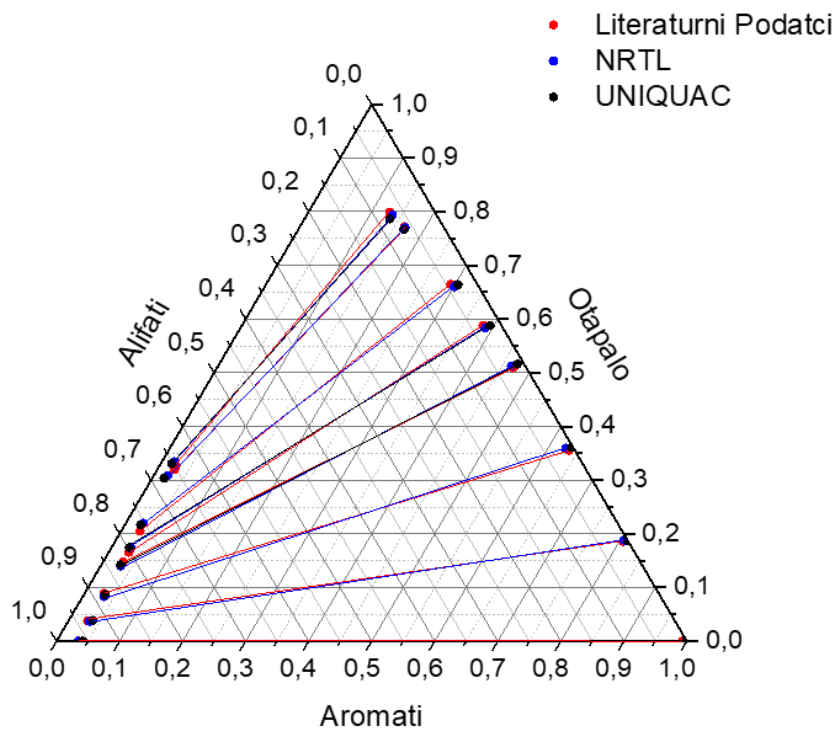
Eksperiment							
	Ekstrakt				Rafinat		
	Alifati(1)	Aromati(2)	Otapalo(3)		Alifati(1)	Aromati(2)	Otapalo(3)
1	0,000	0,466	0,534	1	0,000	0,954	0,046
2	0,007	0,289	0,704	2	0,075	0,892	0,033
3	0,008	0,247	0,745	3	0,102	0,869	0,029
4	0,011	0,224	0,765	4	0,192	0,789	0,019
5	0,012	0,182	0,805	5	0,294	0,689	0,017
6	0,014	0,141	0,845	6	0,411	0,576	0,013
7	0,016	0,132	0,852	7	0,466	0,524	0,010
8	0,017	0,103	0,880	8	0,614	0,379	0,007
9	0,019	0,000	0,981	9	0,998	0,000	0,002
NRTL							
	Ekstrakt				Rafinat		
	Alifati(1)	Aromati(2)	Otapalo(3)		Alifati(1)	Aromati(2)	Otapalo(3)
1	0,000	0,413	0,587	1	0,000	0,941	0,059
2	0,003	0,327	0,669	2	0,083	0,881	0,037
3	0,004	0,302	0,695	3	0,114	0,854	0,032
4	0,005	0,241	0,754	4	0,200	0,777	0,023
5	0,006	0,185	0,809	5	0,299	0,683	0,017
6	0,006	0,135	0,859	6	0,413	0,574	0,013
7	0,006	0,117	0,878	7	0,462	0,526	0,012
8	0,005	0,075	0,920	8	0,598	0,393	0,009
9	0,005	0,000	0,995	9	0,997	0,000	0,003
UNIQUAC							
	Ekstrakt				Rafinat		
	Alifati(1)	Aromati(2)	Otapalo(3)		Alifati(1)	Aromati(2)	Otapalo(3)
1	0,000	0,404	0,597	1	0,000	0,935	0,065
2	0,002	0,322	0,676	2	0,083	0,883	0,034
3	0,003	0,298	0,699	3	0,115	0,857	0,029
4	0,004	0,243	0,754	4	0,202	0,779	0,018
5	0,005	0,190	0,804	5	0,304	0,685	0,012
6	0,005	0,140	0,854	6	0,418	0,575	0,007
7	0,006	0,122	0,873	7	0,467	0,526	0,006
8	0,006	0,078	0,916	8	0,603	0,393	0,004
9	0,008	0,000	0,992	9	0,999	0,000	0,001



Slika 19. Literaturne i modelne vezne linije prikazane u trokutnom dijagramu za sustav heptan, toluen, TTEG i voda pri 60°C prema Wangu i suradnicima⁹

Tablica 41. Vezne linije za sustav heptan, toluen, TTEG i voda pri 100 °C prema Wangu i suradnicima⁹. Srednje kvadratno odstupanje (*RMSD*) za model NRTL je 0,0194 dok je za model UNIQUAC 0,0056.

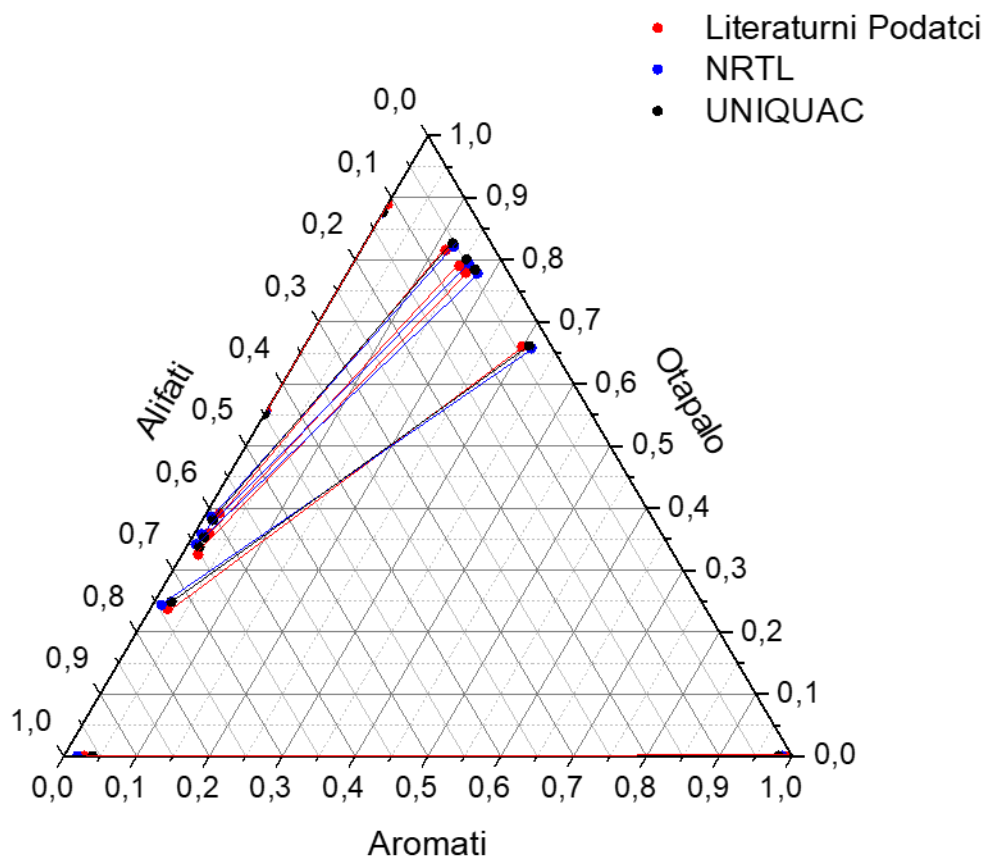
Eksperiment							
	Ekstrakt				Rafinat		
	Alifati(1)	Aromati(2)	Otapalo(3)		Alifati(1)	Aromati(2)	Otapalo(3)
1	0,026	0,327	0,647	1	0,129	0,799	0,072
2	0,027	0,320	0,653	2	0,167	0,772	0,061
3	0,030	0,205	0,765	3	0,293	0,665	0,042
4	0,032	0,166	0,802	4	0,383	0,588	0,029
5	0,032	0,147	0,820	5	0,469	0,509	0,021
6	0,031	0,089	0,880	6	0,635	0,356	0,009
7	0,031	0,038	0,931	7	0,806	0,186	0,008
8	0,036	0,000	0,964	8	0,993	0,000	0,007
NRTL							
	Ekstrakt				Rafinat		
	Alifati(1)	Aromati(2)	Otapalo(3)		Alifati(1)	Aromati(2)	Otapalo(3)
1	0,020	0,334	0,646	1	0,136	0,794	0,070
2	0,022	0,308	0,670	2	0,168	0,770	0,062
3	0,028	0,220	0,752	3	0,301	0,661	0,039
4	0,031	0,175	0,794	4	0,388	0,584	0,029
5	0,032	0,140	0,828	5	0,464	0,512	0,022
6	0,034	0,083	0,883	6	0,628	0,360	0,012
7	0,034	0,037	0,929	7	0,807	0,188	0,005
8	0,034	0,000	0,966	8	0,998	0,000	0,002
UNIQUAC							
	Ekstrakt				Rafinat		
	Alifati(1)	Aromati(2)	Otapalo(3)		Alifati(1)	Aromati(2)	Otapalo(3)
1	0,017	0,330	0,652	1	0,135	0,787	0,078
2	0,019	0,304	0,677	2	0,168	0,767	0,065
3	0,025	0,217	0,758	3	0,305	0,664	0,031
4	0,028	0,175	0,797	4	0,394	0,588	0,018
5	0,030	0,142	0,825	5	0,473	0,516	0,011
6	0,034	0,086	0,880	6	0,636	0,361	0,003
7	0,038	0,039	0,923	7	0,812	0,188	0,000
8	0,042	0,000	0,958	8	1,000	0,000	0,000



Slika 20. Literaturne i modelne vezne linije prikazane u trokutnom dijagramu za sustav heptan, toluen, TTEG i voda pri 100 °C prema Wangu i suradnicima⁹

Tablica 42. Vezne linije za drugi sustav heptan, toluen, TTEG i voda pri 100 °C prema Wangu i suradnicima⁹. Srednje kvadratno odstupanje (*RMSD*) za model NRTL je 0,0096 dok je za model UNIQUAC 0,0064.

Eksperiment							
Ekstrakt			Rafinat				
	Alifati(1)	Aromati(2)	Otapalo(3)		Alifati(1)	Aromati(2)	Otapalo(3)
1	0,000	0,557	0,443	1	0,000	0,889	0,111
2	0,018	0,392	0,590	2	0,117	0,815	0,068
3	0,020	0,359	0,621	3	0,148	0,790	0,062
4	0,022	0,325	0,653	4	0,162	0,779	0,059
5	0,024	0,237	0,739	5	0,299	0,660	0,041
6	0,028	0,000	0,972	6	0,993	0,000	0,007
NRTL							
Ekstrakt			Rafinat				
	Alifati(1)	Aromati(2)	Otapalo(3)		Alifati(1)	Aromati(2)	Otapalo(3)
1	0,000	0,553	0,447	1	0,000	0,876	0,124
2	0,010	0,386	0,604	2	0,125	0,821	0,054
3	0,010	0,358	0,632	3	0,159	0,795	0,047
4	0,011	0,341	0,648	4	0,179	0,778	0,043
5	0,012	0,244	0,744	5	0,313	0,657	0,029
6	0,019	0,000	0,982	6	0,986	0,000	0,014
UNIQUAC							
Ekstrakt			Rafinat				
	Alifati(1)	Aromati(2)	Otapalo(3)		Alifati(1)	Aromati(2)	Otapalo(3)
1	0,000	0,552	0,449	1	0,000	0,877	0,124
2	0,014	0,381	0,605	2	0,121	0,827	0,053
3	0,016	0,353	0,631	3	0,153	0,801	0,046
4	0,018	0,337	0,645	4	0,173	0,784	0,043
5	0,024	0,249	0,728	5	0,308	0,661	0,031
6	0,040	0,000	0,960	6	0,981	0,000	0,019



Slika 21. Literaturne i modelne vezne linije prikazane u trokutnom dijagramu za drugi sustav heptan, toluen, TTEG i voda pri 100 °C prema Wangu i suradnicima⁹

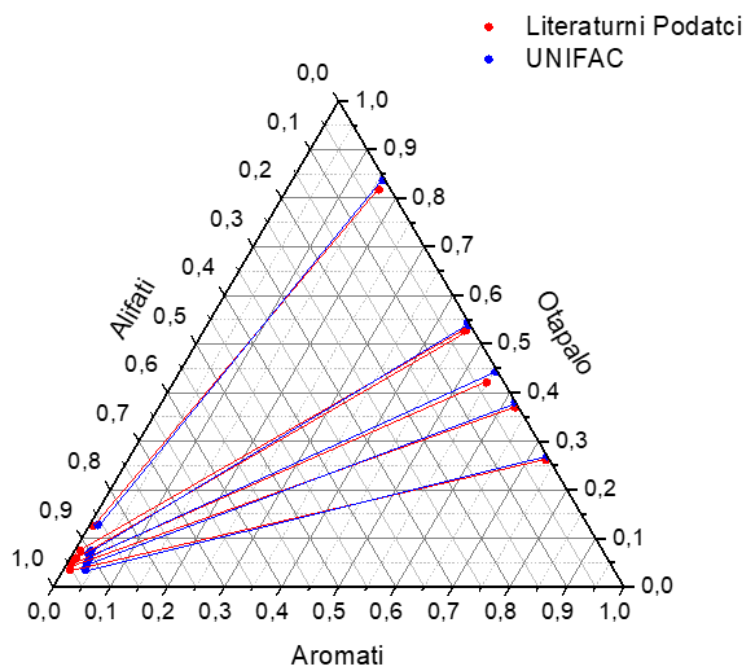
4.4 Proračun veznih linija modelom UNIFAC

Dobro je rezultate korelativnih modela poput NRTL-a i UNIQUAC-a usporediti sa rezultatima nekog kvalitetnog prediktivnog modela koeficijenta aktivnosti kao što je UNIFAC. Korelativni modeli su oni čiji se parametri određuju regresijskom analizom, tj. prilagođavaju se eksperimentalnim podacima. Za kvalitetno određivanje parametara korelativnih modela potrebni su kvalitetni eksperimentalni podaci. Prediktivni modeli su oni koji predviđaju stanje ravnoteže bez potrebe za eksperimentalnim podacima. Kod za proračun veznih linija modelom UNIFAC izrađen je u programskom jeziku Matlab; primjer koda prikazan je u prilogu I. Proračuni modelom UNIFAC nisu napravljeni s pseudo-trokomponentnim pristupom jer se kod UNIFAC-a parametri ne određuju regresijskom analizom, pa se zato udjeli stvarnih komponenata lako izračunavaju. Dobiveni rezultati prikazani su tablično (tablice 43 – 51) i u trokutnom dijagramu (slike 22A – 30A) za svaki sustav posebno te je izračunato srednje kvadratno odstupanje (*RMSD*) u svakom sustavu. Da bi se rezultati mogli prikazati u trokutnom dijagramu, trebalo je izračunati udjele odgovarajućih pseudo-komponentata iz ravnotežnih sastava faza izračunatih UNIFAC-om. Odstupanje eksperimenta i UNIFAC-a također je prikazano i u karakterističnom dijagramu s dijagonalom (slike 22B – 30B) gdje su eksperimentalni sastavi uneseni na apscisu, a modelni na ordinatu tako da odstupanje točaka od dijagonale daje uvid u odstupanje modela i eksperimenta.

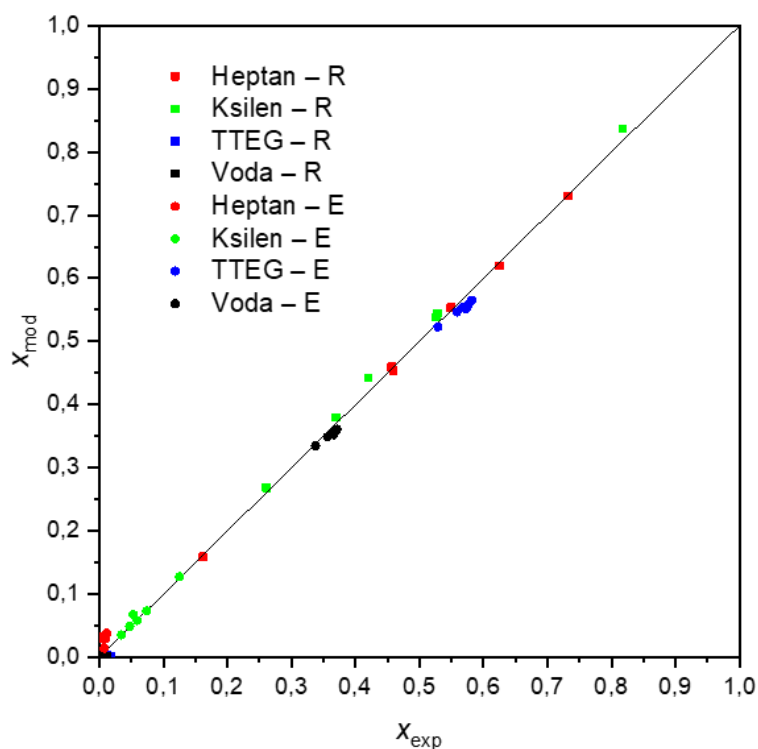
Osim UNIFAC-om, postojala je namjera da se ravnotežni sastavi faza izračunaju prediktivnim modelom COSMO-RS. Međutim, taj je model uspio predvidjeti djelomičnu mješljivost tek za tri vezne linije od njih ukupno 64 u svim sustavima, zbog čega je zaključeno da taj model nije prikladan za LLE-proračune u istraženim sustavima pri uvjetima eksperimenta.

Tablica 43. Vezne linije dobivene modelom UNIFAC za sustav heptan, ksilen, TTEG i voda s masenim udjelom vode od 5 % u otapalu pri 60 °C prema Wangu, Gou i Zhuu⁷. Srednje kvadratno odstupanje (*RMSD*) iznosi 0,0124 dok se literaturni podatci nalaze u tablici 1.

UNIFAC									
Rafinat					Ekstrakt				
	Heptan	<i>p</i> -Ksilen	TTEG	Voda		Heptan	<i>p</i> -Ksilen	TTEG	Voda
1	0,7304	0,2688	0,0004	0,0004	1	0,0384	0,0355	0,5651	0,361
2	0,4596	0,5382	0,0015	0,0007	2	0,0281	0,0678	0,5516	0,3525
3	0,4538	0,5444	0,0012	0,0006	3	0,0299	0,0737	0,5469	0,3495
4	0,6194	0,3796	0,0006	0,0004	4	0,0344	0,0492	0,5592	0,3572
5	0,554	0,4425	0,0021	0,0014	5	0,0341	0,0586	0,5537	0,3537
6	0,1594	0,8368	0,0029	0,0009	6	0,0144	0,1278	0,5228	0,335



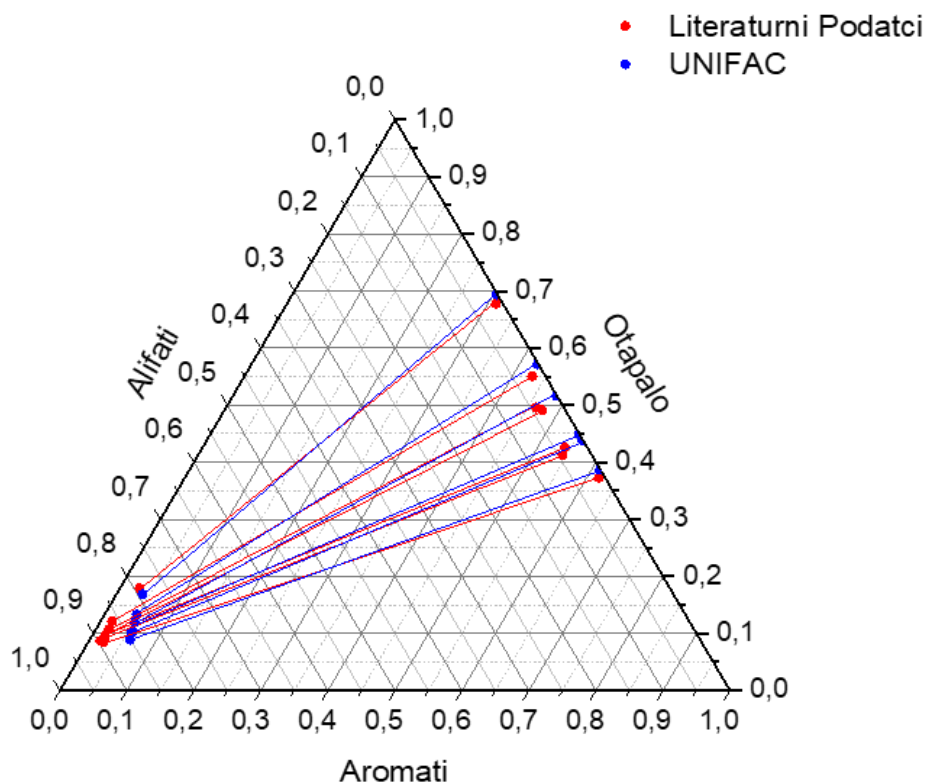
Slika 22.A. Literaturne i modelne vezne linije prikazane u trokutnom dijagramu za sustav heptan, ksilen, TTEG i voda s masenim udjelom vode od 5 % u otapalu pri 60 °C prema Wangu, Gou i Zhuu⁷



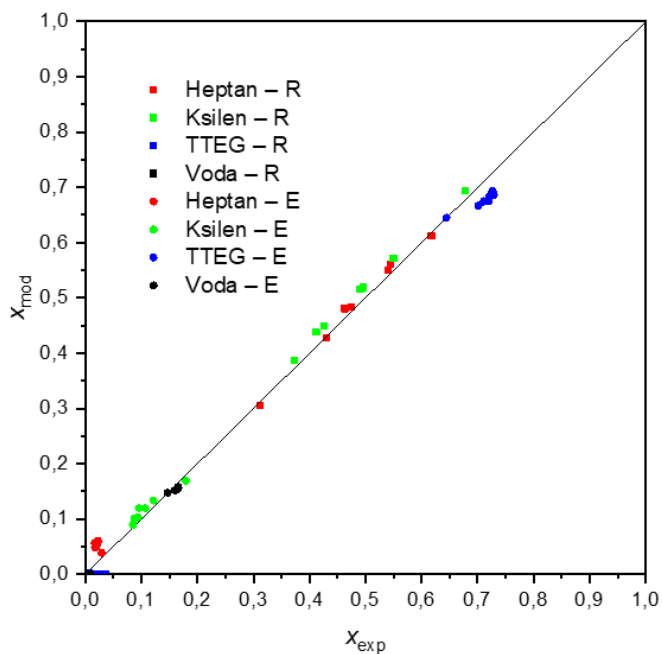
Slika 22.B. Grafički prikaz odstupanja literaturnih i modelnih sastava faza u svim eksperimentalnim točkama za sustav heptan, ksilen, TTEG i voda s masenim udjelom vode od 5 % u otapalu pri 60 °C prema Wangu, Gou i Zhuu⁷. Dijagonala pokazuje rasipanje točaka, tj. odstupanje eksperimenta i modela.

Tablica 44. Vezne linije dobivene modelom UNIFAC za sustav heptan, ksilen, TTEG i voda s masenim udjelom vode od 2 % u otapalu pri 60 °C prema Wangu, Gou i Zhuu⁷. Srednje kvadratno odstupanje (*RMSD*) iznosi 0,0217 dok se literaturni podatci nalaze u tablici 1.

UNIFAC											
	Rafinat				Ekstrakt						
	Heptan	<i>p</i> -Ksilen	TTEG	Voda	1	2	3	4	5	6	7
1	0,4274	0,5714	0,0010	0,0001	0,0480	0,1332	0,6667	0,1521			
2	0,6126	0,3866	0,0006	0,0001	0,0601	0,0890	0,6929	0,1580			
3	0,3049	0,6936	0,0013	0,0001	0,0387	0,1692	0,6448	0,1473			
4	0,5613	0,4378	0,0007	0,0001	0,0570	0,1006	0,6863	0,1562			
5	0,5505	0,4486	0,0007	0,0001	0,0563	0,1032	0,6843	0,1562			
6	0,4829	0,5161	0,0009	0,0001	0,0520	0,1194	0,6746	0,1542			
7	0,4806	0,5184	0,0009	0,0001	0,0517	0,1197	0,6750	0,1535			



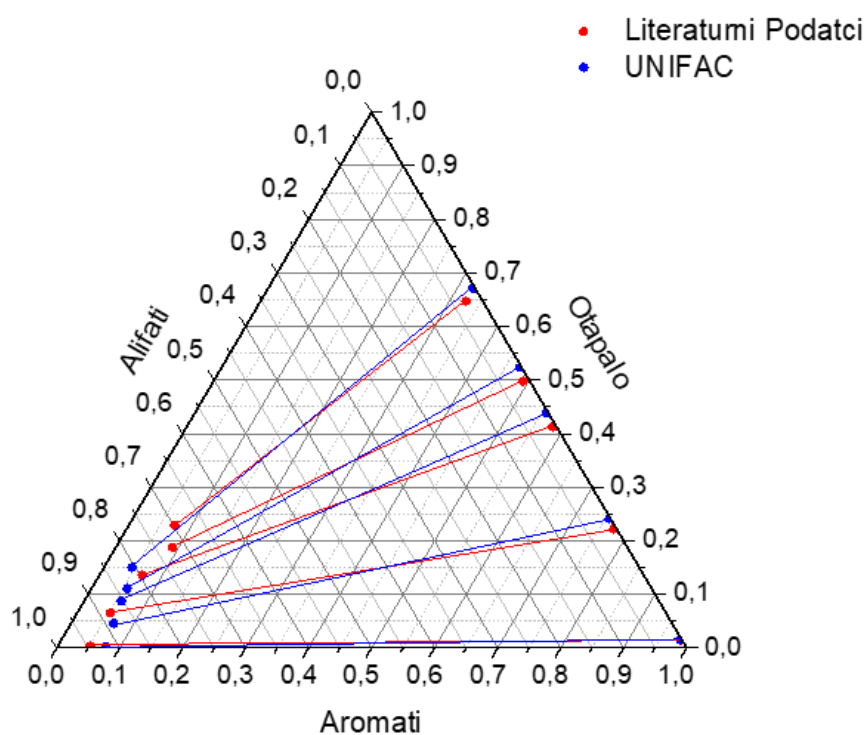
Slika 23.A Literaturne i modelne vezne linije prikazane u trokutnom dijagramu za sustav heptan, ksilen, TTEG i voda s masenim udjelom vode od 2 % u otapalu pri 60 °C prema Wangu, Gou i Zhuu⁷



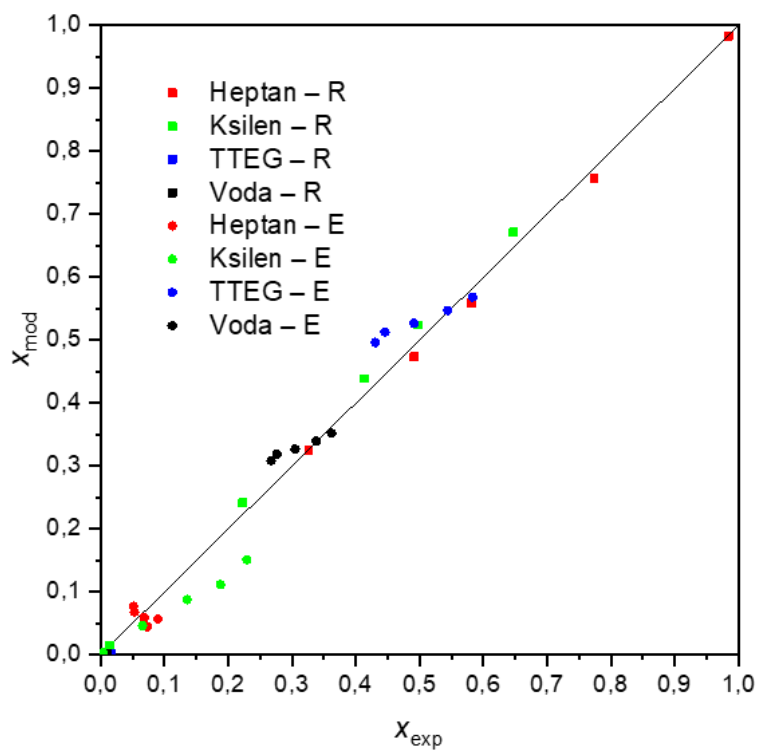
Slika 23.B. Grafički prikaz odstupanja literaturnih i modelnih sastava faza u svim eksperimentalnim točkama za sustav heptan, ksilen, TTEG i voda s masenim udjelom vode od 2 % u otapalu pri 60 °C prema Wangu, Gou i Zhuu⁷. Dijagonala pokazuje rasipanje točaka, tj. odstupanje eksperimenta i modela.

Tablica 45. Vezne linije dobivene modelom UNIFAC za sustav heptan, ksilen, TTEG i voda otapalu pri 140 °C prema Wangu, Gou i Zhuu⁷. Srednje kvadratno odstupanje (*RMSD*) iznosi 0,0298 dok se literaturni podatci nalaze u tablici 2.

UNIFAC									
Rafinat					Ekstrakt				
	Heptan	<i>p</i> -Ksilen	TTEG	Voda		Heptan	<i>p</i> -Ksilen	TTEG	Voda
1	0,9829	0,0154	0,0007	0,0010	1	0,0770	0,0030	0,5681	0,3519
2	0,7566	0,2413	0,0011	0,0010	2	0,0677	0,0460	0,5470	0,3393
3	0,5587	0,4387	0,0017	0,001	3	0,0591	0,0875	0,5267	0,3267
4	0,4735	0,5235	0,0019	0,0011	4	0,0567	0,1114	0,5131	0,3187
5	0,3252	0,6711	0,0025	0,0011	5	0,0446	0,1508	0,4960	0,3085



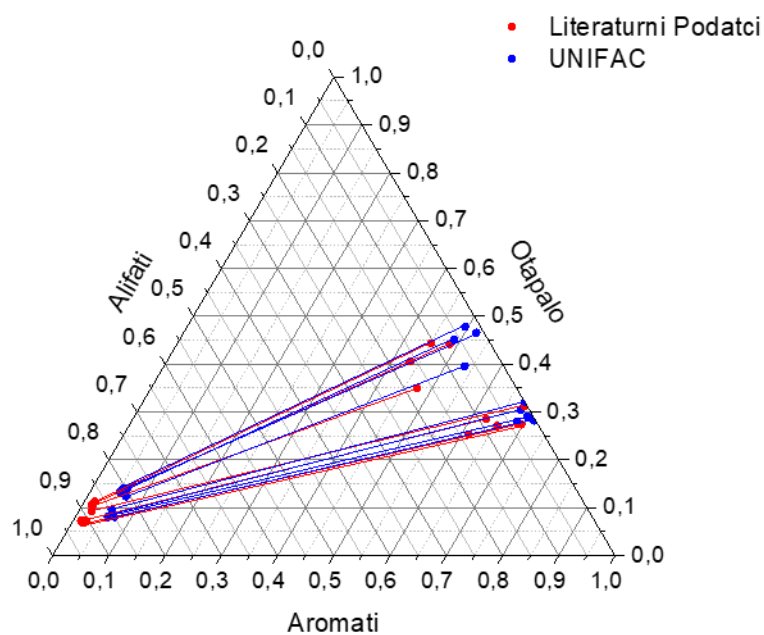
Slika 24.A. Literaturne i modelne vezne linije prikazane u trokutnom dijagramu za sustav heptan, ksilen, TTEG i voda pri 140 °C prema Wangu, Gou i Zhuu⁷



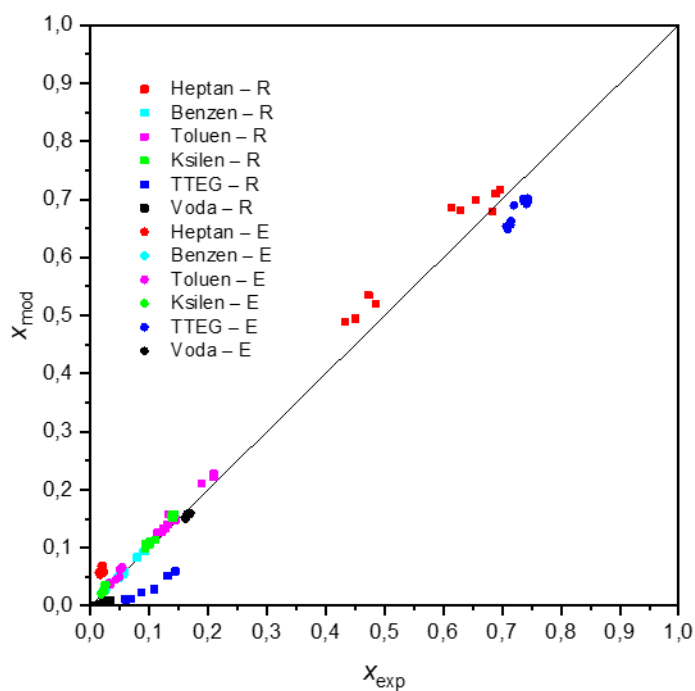
Slika 24.B. Grafički prikaz odstupanja literaturnih i modelnih sastava faza u svim eksperimentalnim točkama za sustav heptan, ksilen, TTEG i voda pri 140 °C prema Wangu, Gou i Zhuu⁷. Dijagonala pokazuje rasipanje točaka, tj. odstupanje eksperimenta i modela.

Tablica 46. UNIFAC vezne linije za sustav heptan, benzen, toluen, ksilen, TTEG i voda pri 60 °C prema Wangu, Gou i Zhuu⁷. Srednje kvadratno odstupanje (*RMSD*) iznosi 0,0292 dok se literaturni podatci nalaze u tablici 4.

UNIFAC						
Rafinat						
	Heptan	Benzen	Toluen	<i>p</i> -Ksilen	TTEG	Voda
1	0,7098	0,0548	0,1327	0,0990	0,0029	0,0008
2	0,6804	0,0531	0,1395	0,1119	0,0122	0,0028
3	0,5204	0,0938	0,2215	0,1503	0,0119	0,0021
4	0,5347	0,0836	0,1580	0,1543	0,0595	0,0098
5	0,4884	0,0827	0,2106	0,1581	0,0520	0,0082
6	0,6790	0,0579	0,1479	0,1143	0,0007	0,0001
7	0,7157	0,0490	0,1266	0,1058	0,0022	0,0006
8	0,6983	0,0504	0,1319	0,1082	0,0089	0,0023
9	0,4946	0,0931	0,2269	0,1579	0,0234	0,0039
10	0,6852	0,0483	0,1254	0,1064	0,0286	0,0060
Ekstrakt						
	Heptan	Benzen	Toluen	<i>p</i> -Ksilen	TTEG	Voda
1	0,0574	0,0244	0,0376	0,0196	0,7013	0,1598
2	0,0616	0,0229	0,0394	0,0224	0,6953	0,1583
3	0,0528	0,0404	0,0626	0,0304	0,6625	0,1513
4	0,0687	0,0378	0,0496	0,0362	0,6558	0,1519
5	0,0629	0,0370	0,0651	0,0363	0,6486	0,1502
6	0,0569	0,0275	0,0449	0,0242	0,6893	0,1573
7	0,0591	0,0221	0,0367	0,0215	0,7009	0,1598
8	0,0624	0,0221	0,0378	0,0220	0,6969	0,1588
9	0,0560	0,0407	0,0665	0,0337	0,6533	0,1499
10	0,0695	0,0212	0,0369	0,0226	0,6918	0,1581



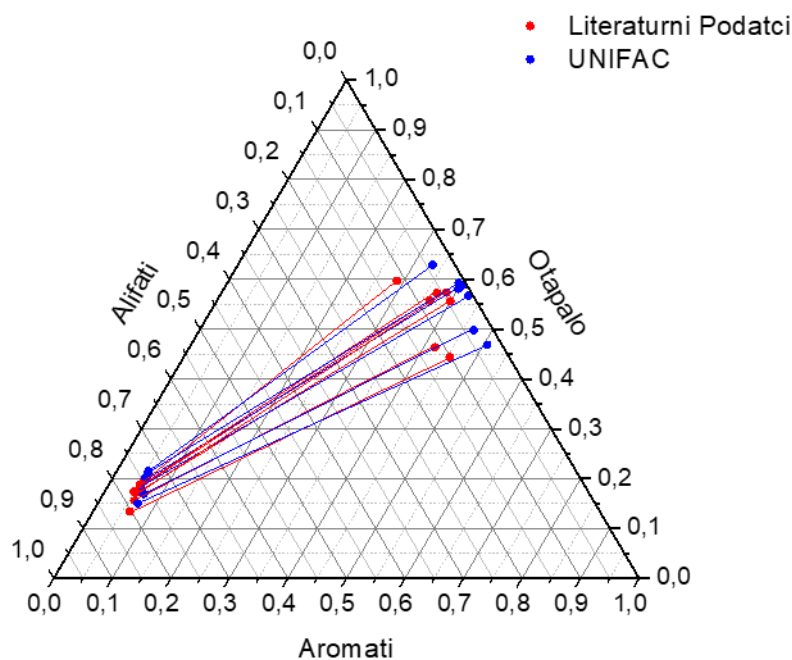
Slika 25.A. Literaturne i modelne vezne linije prikazane u trokutnom dijagramu za sustav heptan, benzen, toluen, ksilen, TTEG i voda pri 60 °C prema Wangu, Gou i Zhuu⁷



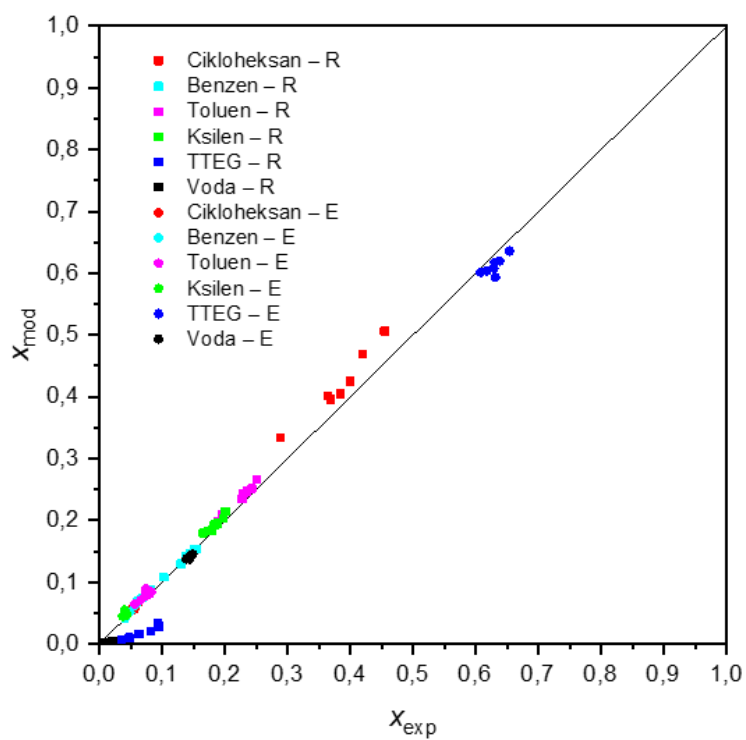
Slika 25.B. Grafički prikaz odstupanja literaturnih i modelnih sastava faza u svim eksperimentalnim točkama za sustav heptan, benzen, toluen, ksilen, TTEG i voda pri 60 °C prema Wangu, Gou i Zhuu⁷. Dijagonala pokazuje rasipanje točaka, tj. odstupanje eksperimenta i modela.

Tablica 47. Vezne linije dobivene modelom UNIFAC za sustav cikloheksan, benzen, toluen, ksilen, TTEG i voda pri 60 °C prema Wangu, Gou i Zhuu⁷. Srednje kvadratno odstupanje (*RMSD*) iznosi 0,0203 dok se literaturni podatci nalaze u tablici 5.

UNIFAC						
Rafinat						
	Cikloheksan	Benzen	Toluen	<i>p</i> -Ksilen	TTEG	Voda
1	0,4247	0,1295	0,2349	0,2032	0,0065	0,0011
2	0,4685	0,1079	0,2101	0,1796	0,0286	0,0052
3	0,5061	0,0875	0,1978	0,1834	0,0211	0,0040
4	0,4009	0,1408	0,2473	0,1928	0,0157	0,0026
5	0,4045	0,1525	0,2516	0,1838	0,0064	0,0011
6	0,3957	0,1536	0,2434	0,1954	0,0102	0,0017
7	0,3332	0,1473	0,2666	0,2149	0,0331	0,0047
Ekstrakt						
	Cikloheksan	Benzen	Toluen	<i>p</i> -Ksilen	TTEG	Voda
1	0,0554	0,0618	0,0761	0,0487	0,6170	0,1410
2	0,0690	0,0520	0,0711	0,0460	0,6196	0,1424
3	0,0680	0,0412	0,0645	0,0448	0,6359	0,1456
4	0,0571	0,0670	0,0812	0,0475	0,6079	0,1394
5	0,0561	0,0748	0,0844	0,0460	0,6013	0,1374
6	0,0556	0,0740	0,0805	0,0483	0,6037	0,1381
7	0,0540	0,0702	0,0896	0,0552	0,5938	0,1373



Slika 26.A. Literaturne i modelne vezne linije prikazane u trokutnom dijagramu za sustav cikloheksan, benzen, toluen, ksilen, TTEG i voda pri 60 °C prema Wangu, Gou i Zhuu⁷

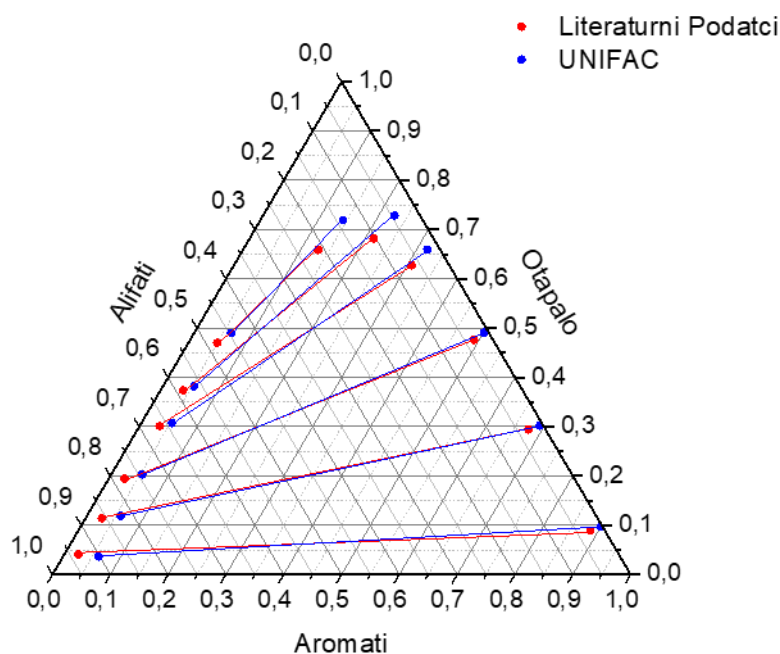


Slika 26.B. Grafički prikaz odstupanja literaturnih i modelnih sastava faza u svim eksperimentalnim točkama za sustav cikloheksan, benzen, toluen, ksilen, TTEG i voda pri 60 °C prema Wangu, Gou i Zhuu⁷. Dijagonala pokazuje rasipanje točaka, tj. odstupanje eksperimenta i modela.

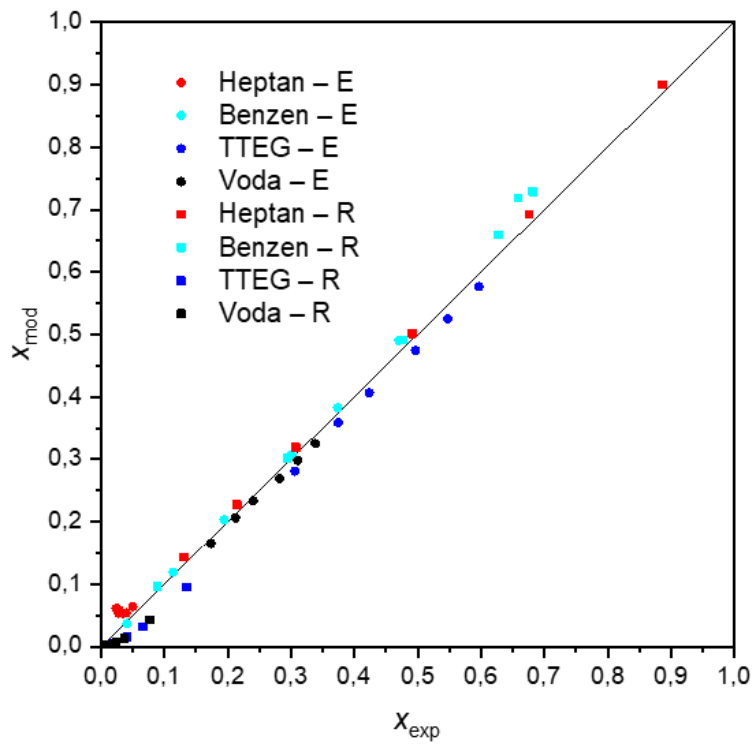
Tablica 48. Literaturne vezne linije te vezne linije izračunate modelom UNIFAC za sustav heptan, benzen, TTEG i voda pri 120 °C prema Rawatu i Prasadu⁸. Srednje kvadratno odstupanje (*RMSD*) za model UNIFAC iznosi 0,0203.

Eksperiment									
Ekstrakt					Rafinat				
	Heptan	Benzen	TTEG	Voda		Heptan	Benzen	TTEG	Voda
1	0,0242	0,0408	0,5966	0,3384	1	0,8862	0,0887	0,0160	0,0091
2	0,0284	0,1140	0,5472	0,3104	2	0,6760	0,2943	0,0190	0,0108
3	0,0274	0,1942	0,4966	0,2817	3	0,4914	0,4760	0,0208	0,0118
4	0,0352	0,3011	0,4235	0,2402	4	0,3076	0,6275	0,0415	0,0235
5	0,0394	0,3736	0,3745	0,2125	5	0,2150	0,6815	0,0661	0,0375
6	0,0500	0,4702	0,3062	0,1737	6	0,1304	0,6586	0,1346	0,0764

UNIFAC									
Ekstrakt					Rafinat				
	Heptan	Benzen	TTEG	Voda		Heptan	Benzen	TTEG	Voda
1	0,0613	0,0368	0,5764	0,3255	1	0,8996	0,0968	0,0018	0,0019
2	0,0582	0,1190	0,5247	0,2980	2	0,6920	0,3023	0,0033	0,0024
3	0,0536	0,2030	0,4742	0,2692	3	0,5012	0,4907	0,0052	0,0029
4	0,0531	0,3072	0,4062	0,2335	4	0,3191	0,6594	0,0149	0,0066
5	0,0539	0,3819	0,3584	0,2059	5	0,2273	0,7284	0,0314	0,0129
6	0,0642	0,4901	0,2808	0,1649	6	0,1435	0,7187	0,0955	0,0423



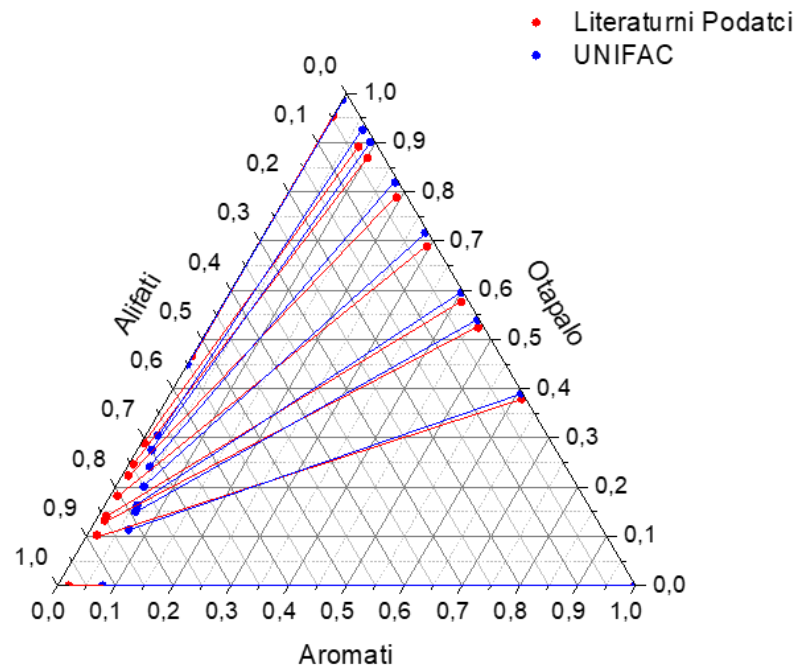
Slika 27.A. Literaturne i modelne vezne linije prikazane u trokutnom dijagramu za sustav heptan, benzen, TTEG i voda pri 120 °C prema Rawatu i Prasadu⁸



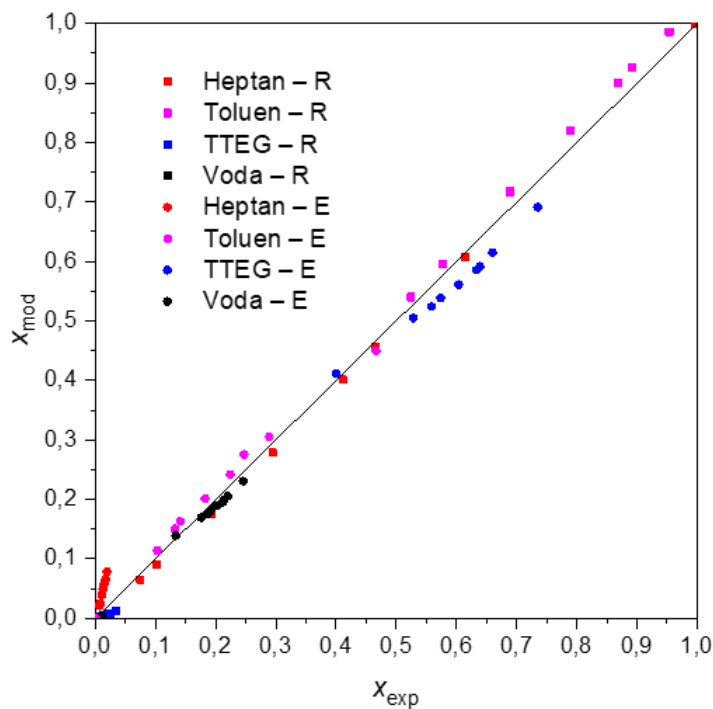
Slika 27.B. Grafički prikaz odstupanja literaturnih i modelnih sastava faza u svim eksperimentalnim točkama za sustav heptan, benzen, TTEG i voda pri 120°C prema Rawatu i Prasadu⁸. Dijagonala pokazuje rasipanje točaka, tj. odstupanje eksperimenta i modela.

Tablica 49. Literaturne vezne linije i vezne linije izračunate modelom UNIFAC za sustav heptan, toluen, TTEG i voda pri 60 °C prema Wangu i suradnicima⁹. Srednje kvadratno odstupanje (*RMSD*) za model UNIFAC iznosi 0,0230.

Eksperiment									
Rafinat					Ekstrakt				
	Heptan	Toluen	TTEG	Voda		Heptan	Toluen	TTEG	Voda
1	0,0000	0,9539	0,0346	0,0115	1	0,0000	0,4663	0,4003	0,1334
2	0,0746	0,8919	0,0251	0,0084	2	0,0066	0,2889	0,5284	0,1761
3	0,1020	0,8690	0,0217	0,0072	3	0,0081	0,2469	0,5587	0,1862
4	0,1920	0,7890	0,0142	0,0047	4	0,0109	0,2239	0,5739	0,1913
5	0,2944	0,6891	0,0124	0,0041	5	0,0125	0,1825	0,6038	0,2013
6	0,4109	0,5763	0,0096	0,0032	6	0,0141	0,1411	0,6336	0,2112
7	0,4659	0,5245	0,0072	0,0024	7	0,0156	0,1323	0,6391	0,2131
8	0,6140	0,3789	0,0054	0,0018	8	0,0172	0,1027	0,6601	0,2200
9	0,9980	0,0000	0,0015	0,0005	9	0,0194	0,0000	0,7355	0,2452
UNIFAC									
Rafinat					Ekstrakt				
	Heptan	Toluen	TTEG	Voda		Heptan	Toluen	TTEG	Voda
1	0,0000	0,9862	0,0116	0,0021	1	0,0000	0,4494	0,4118	0,1389
2	0,0650	0,9257	0,0081	0,0011	2	0,0206	0,3050	0,5051	0,1694
3	0,0910	0,9007	0,0072	0,0009	3	0,0253	0,2753	0,5241	0,1753
4	0,1749	0,8193	0,0051	0,0006	4	0,0393	0,2415	0,5388	0,1805
5	0,2779	0,7173	0,0041	0,0006	5	0,0490	0,2010	0,5609	0,1892
6	0,4011	0,5951	0,0032	0,0005	6	0,0566	0,1629	0,5856	0,1950
7	0,4572	0,5400	0,0024	0,0004	7	0,0598	0,1503	0,5917	0,1982
8	0,6076	0,3903	0,0016	0,0004	8	0,0662	0,1136	0,6149	0,2054
9	0,9993	0,0000	0,0004	0,0002	9	0,0782	0,0000	0,6912	0,2306



Slika 28.A. Literaturne i modelne vezne linije prikazane u trokutnom dijagramu za sustav heptan, toluen, TTEG i voda pri 60 °C prema Wangu i suradnicima⁹

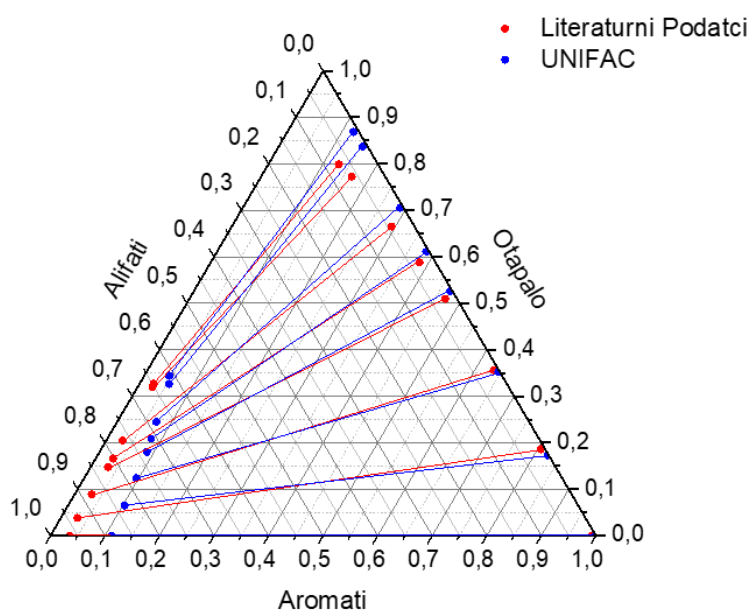


Slika 28.B. Grafički prikaz odstupanja literaturnih i modelnih sastava faza u svim eksperimentalnim točkama za sustav heptan, toluen, TTEG i voda pri 60 °C prema Wangu i suradnicima⁹. Dijagonala pokazuje rasipanje točaka, tj. odstupanje eksperimenta i modela.

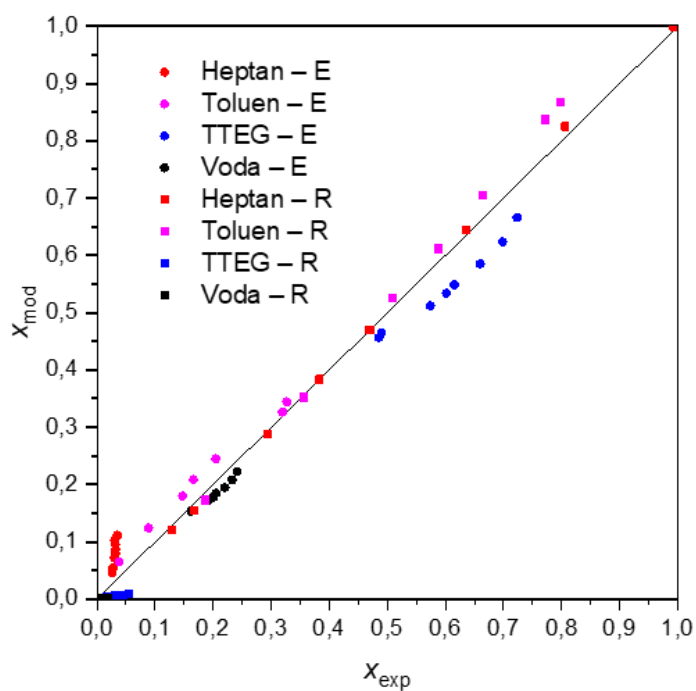
Tablica 50. Literaturne vezne linije i vezne linije izračunate modelom UNIFAC za sustav heptan, toluen, TTEG i voda pri 100 °C prema Wangu i suradnicima⁹. Srednje kvadratno odstupanje (*RMSD*) za model UNIFAC iznosi 0,0353.

Eksperiment									
Ekstrakt					Rafinat				
	Heptan	Toluen	TTEG	Voda		Heptan	Toluen	TTEG	Voda
1	0,0259	0,3271	0,4852	0,1618	1	0,1292	0,7988	0,0540	0,0180
2	0,0273	0,3195	0,4899	0,1633	2	0,1666	0,7720	0,0460	0,0153
3	0,0300	0,2049	0,5738	0,1913	3	0,2931	0,6649	0,0315	0,0105
4	0,0319	0,1659	0,6017	0,2006	4	0,3830	0,5880	0,0218	0,0073
5	0,0321	0,1474	0,6153	0,2051	5	0,4693	0,5093	0,0160	0,0053
6	0,0315	0,0887	0,6598	0,2200	6	0,6353	0,3556	0,0068	0,0023
7	0,0307	0,0381	0,6984	0,2328	7	0,8060	0,1861	0,0059	0,0020
8	0,0355	0,0000	0,7233	0,2411	8	0,9933	0,0000	0,0050	0,0017

UNIFAC									
Ekstrakt					Rafinat				
	Heptan	Toluen	TTEG	Voda		Heptan	Toluen	TTEG	Voda
1	0,0459	0,3442	0,4566	0,1534	1	0,1215	0,8681	0,0087	0,0016
2	0,0541	0,3264	0,4645	0,1551	2	0,1539	0,8372	0,0075	0,0013
3	0,0719	0,2446	0,5120	0,1716	3	0,2885	0,7050	0,0055	0,0009
4	0,0806	0,2084	0,5336	0,1775	4	0,3837	0,6111	0,0043	0,0008
5	0,0868	0,1801	0,5486	0,1847	5	0,4697	0,5261	0,0035	0,0007
6	0,0957	0,1241	0,5852	0,1949	6	0,6452	0,3519	0,0022	0,0006
7	0,1037	0,0648	0,6235	0,2081	7	0,8250	0,1730	0,0014	0,0005
8	0,1119	0,0000	0,6660	0,2222	8	0,9986	0,0000	0,0009	0,0005



Slika 29.A. Literaturne i modelne vezne linije prikazane u trokutnom dijagramu za sustav heptan, toluen, TTEG i voda pri 100 °C prema Wangu i suradnicima⁹

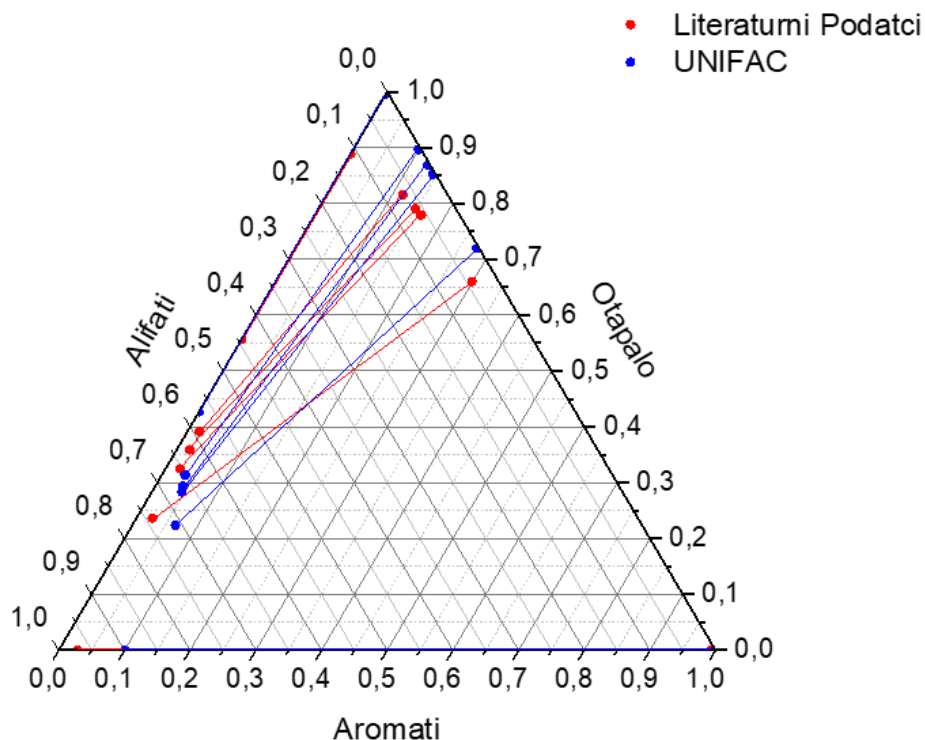


Slika 29.B. Grafički prikaz odstupanja literaturnih i modelnih sastava faza u svim eksperimentalnim točkama za sustav heptan, toluen, TTEG i voda pri 100 °C prema Wangu i suradnicima⁹. Dijagonala pokazuje rasipanje točaka, tj. odstupanje eksperimenta i modela.

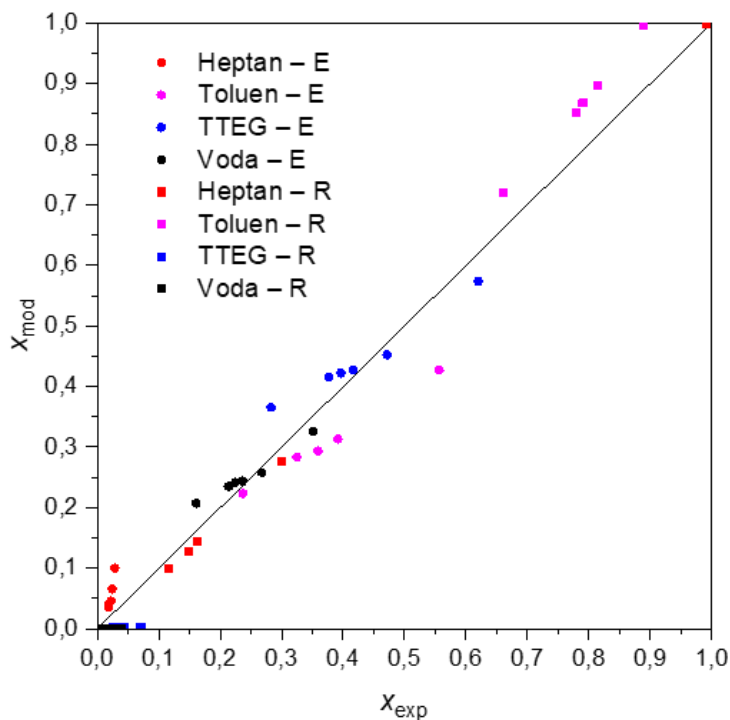
Tablica 51. Literaturne vezne linije i vezne linije izračunate modelom UNIFAC za drugi sustav heptan, toluen, TTEG i voda pri 100 °C prema Wangu i suradnicima⁹. Srednje kvadratno odstupanje (*RMSD*) za model UNIFAC iznosi 0,0456.

Eksperiment									
Ekstrakt					Rafinat				
	Heptan	Toluen	TTEG	Voda		Heptan	Toluen	TTEG	Voda
1	0,0000	0,5566	0,2829	0,1605	1	0,0000	0,8892	0,0707	0,0401
2	0,0183	0,3915	0,3765	0,2136	2	0,1165	0,8153	0,0435	0,0247
3	0,0197	0,3591	0,3964	0,2248	3	0,1480	0,7904	0,0393	0,0223
4	0,0222	0,3247	0,4167	0,2364	4	0,1623	0,7790	0,0374	0,0212
5	0,0241	0,2370	0,4715	0,2675	5	0,2992	0,6603	0,0259	0,0147
6	0,0284	0,0000	0,6199	0,3517	6	0,9931	0,0000	0,0044	0,0025

UNIFAC									
Ekstrakt					Rafinat				
	Heptan	Toluen	TTEG	Voda		Heptan	Toluen	TTEG	Voda
1	0,0000	0,4270	0,3656	0,2073	1	0,0000	0,9959	0,0031	0,0011
2	0,0358	0,3135	0,4159	0,2349	2	0,0995	0,8962	0,0032	0,0010
3	0,0423	0,2936	0,4225	0,2417	3	0,1276	0,8682	0,0032	0,0010
4	0,0457	0,2834	0,4274	0,2436	4	0,1438	0,8520	0,0032	0,0010
5	0,0659	0,2237	0,4523	0,2581	5	0,2767	0,7193	0,0029	0,0010
6	0,1003	0,0000	0,5737	0,3261	6	0,9985	0,0000	0,0007	0,0008



Slika 30.A. Literaturne i modelne vezne linije prikazane u trokutnom dijagramu za drugi sustav heptan, toluen, TTEG i voda pri 100 °C prema Wangu i suradnicima⁹



Slika 30.B. Grafički prikaz odstupanja literaturnih i modelnih sastava faza u svim eksperimentalnim točkama za drugi sustav heptan, toluen, TTEG i voda pri 100 °C prema Wangu i suradnicima⁹. Dijagonala pokazuje rasipanje točaka, tj. odstupanje eksperimenta i modela.

Usporedbom veznih linija izračunatih UNIFAC-om s onima dobivenima modelima UNIQUAC i NRTL, moguće je zaključiti da se bolje slaganje eksperimenta i modela postiže s potonjima što nije posebno iznenađujuće s obzirom na to da se radi o korelativnim fleksibilnim modelima, za razliku od UNIFAC-a koji nema ugodnih parametara. Najbolje slaganje eksperimenta i modela postignuto je u prvom sustavu, podatci prema Wangu, Gou i Zuu⁷, dok je najgore postignuto kod zadnja dva sustava, podatci prema Wangu i suradnicima iz 1993.⁹, vjerojatno zbog (ne)kvalitete samih eksperimentalnih podataka.

Promatranjem dijagonalnih dijagrama za različite sustave, primijećeno je razmjerno veliko odstupanje izračunatih udjela heptana (alifata) i TTEG-a u ekstraktu od eksperimentalnih vrijednosti, i to u svim sustavima. U sustavu u kojem cikloheksan mijenja heptan kao alifatsku komponentu opaženo je razmjerno veliko odstupanje izračunatog udjela cikloheksana u rafinatu od eksperimentalnih vrijednosti. Izračunati udio alifata u ekstraktu dobro se slaže s eksperimentalnim, za razliku od sustava s heptanom, ali se ponovno opaža odstupanje udjela TTEG-a u istoj fazi. Razlozi za opažena odstupanja nisu jasni. Moguće je da model UNIFAC ne modelira na zadovoljavajući način veliku i kompleksnu molekulu TTEG-a, tj. da se rastavljanjem te molekule na UNIFAC-ove strukturne grupe ne postiže adekvatan opis stvarnih interakcija u sustavu. Pitanje je može li se očekivati da UNIFAC u jednoj fazi dobro opisuje interakcije TTEG, a u drugoj ne, jer su udjeli TTEG-a u rafinatu dobro procijenjeni. Treba reći da ukoliko dođe do većeg odstupanja udjela jedne od komponenata u usporedbi sa eksperimentom, to se zbog bilance tvari mora odraziti i na druge komponente u istoj fazi. U ovom slučaju to se najviše odrazilo na udjelu heptana i cikloheksana, tj. alifatskih komponenti. Također, treba primijetiti da su Wang, Ghou i Zhu⁷ za vlastite potrebe, odnosno da bi postigli dobar

opis vlastitih eksperimentalnih podataka, definirali novu UNIFAC-ovu grupu koju su nazvali „TETRA“ čije su interakcijske parametre odredili regresijskom analizom.

5. Zaključak

Cilj ovog rada bio je modelirati ekstrakcijsko razdvajanje aromata i alifata s polarnim otapalom, smjesom tetraetilenglikola i vode. Iz literature uzeti su potrebni eksperimentalni podatci o ravnoteži kapljevina-kapljevina u četvero- i šesterokomponentnim sustavima u temperaturnom području od 60 °C do 140 °C. U modeliranju se primijenio pseudo-trokomponentni pristup s modelima koeficijenta aktivnosti NRTL i UNIQUAC čiji su parametri određeni regresijskom analizom i provjereni testom termodinamičke konzistentnosti. Rezultati pokazuju da se pseudo-trokomponentni pristup može uspješno primijeniti na modeliranje takvih sustava i da je moguće iz dobivenih parametara modela izračunavati ravnotežne sastave faza i predviđati fazno ponašanje tih sustava. Ravnotežni sastavi faza također su izračunati pomoću prediktivnog modela UNIFAC radi usporedbe s korelativnim modelima. Dobiveni rezultati slični su onim kao kod modela UNIQUAC i NRTL, iako je postignuto nešto lošije slaganje eksperimenta i modela.

6. Popis Simbola

a_{mk}	interakcijski parametar para komponenata u modelu UNIFAC, K
g_{ii}	Gibbsova energija homogenog međudjelovanja komponente i , J mol ⁻¹
g_{ij}	Gibbsova energija heterogenog međudjelovanja para komponenata, J mol ⁻¹
g_{jj}	Gibbsova energija homogenog međudjelovanja komponente j , J mol ⁻¹
g^C	kombinatorni doprinos ekscesnoj Gibbsovoj energiji, J mol ⁻¹
g^{ex}	ekscesna Gibbsova energija, J mol ⁻¹
$g^{ex,C}$	kombinatorni doprinos ekscesnoj Gibbsovoj energiji, J mol ⁻¹
$g^{ex,R}$	rezidualni doprinos ekscesnoj Gibbsovoj energiji, J mol ⁻¹
g^R	rezidualni doprinos ekscesnoj Gibbsovoj energiji, J mol ⁻¹
G	Gibbsova energija sustava, J
G_{ij}	pomoćna varijabla modela NRTL
G_{ji}	pomoćna varijabla modela NRTL
K_i	koeficijent raspodjele komponente i
$OF2$	funkcija cilja prvog stupnja optimizacije prema Sørensensu i Arltu
$OF3$	funkcija cilja drugog stupnja optimizacije prema Sørensensu i Arltu
p	tlak, Pa
q_i	površinski parametar strukturne grupe i
Q_k	površinski parametar komponente k
r_i	volumni parametar strukturne grupe i
R	opća plinska konstanta, J K ⁻¹ mol ⁻¹
R_k	volumni parametar komponente k
T	temperatura, K
x_i	molarni udio komponente i
x_i^I	molarni udio komponente i u fazi I
x_i^{II}	molarni udio komponente i u fazi II
x_i^α	molarni udio komponente i u fazi α

x_i^F _{calc}	izračunati molarni udio komponente i u fazi F
x_i^F _{exp}	eksperimentalni molarni udio komponente i u fazi F
$X_l^{(i)}$	molarni udio strukturne grupe i u čistoj komponenti l (standardno stanje)
X_m	molarni udio strukturne grupe m u sustavu
z	koordinacijski broj u modelima UNIQUAC i UNIFAC
α_{ij}	parametar neslučajnosti para komponentata modela NRTL
γ_i^C	kombinatorni doprinos koeficijentu aktivnosti komponente i
γ_i^R	rezidualni doprinos koeficijentu aktivnosti komponente i
γ_i^I	koeficijent aktivnosti komponente i u fazi I
γ_i^{II}	koeficijent aktivnosti komponente i u fazi II
Γ_k	koeficijent aktivnosti strukturne grupe k u sustavu
$\Gamma_k^{(i)}$	koeficijent aktivnosti strukturne grupe k u čistoj komponenti i (standardno stanje)
θ_i	površinski udio komponente i u sustavu
$\theta_m^{(i)}$	površinski udio strukturne grupe m u čistoj komponenti i (standardno stanje)
v_{ki}	broj strukturnih grupa k po čestici komponente i
τ_{ij}	interakcijski parametar modela NRTL i UNIQUAC
τ_{ji}	interakcijski parametar modela NRTL i UNIQUAC
Φ_i	volumni udio komponente i u sustavu
Ψ	molarni udio faze I u sustavu
Ψ_{mk}	temperaturno ovisni interakcijski parametar para komponentata u modelu UNIFAC

7. Popis Literature

- [1] Rogošić, M. (2021). *Kemijsko-Inženjerska termodinamika: Nastavni tekstovi*. Zagreb: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu.
- [2] Varamban, S. V., & Jacob, K. T. (1997). Relation between integral and partial properties of ternary solutions along different composition trajectories. *High Temperature Materials and Processes*, 16(4), 227–242. <https://doi.org/10.1515/htmp.1997.16.4.227>
- [3] Janović, Z. (2011). *Naftni i petrokemijski procesi i proizvodi* (2. izdanje). Zagreb: Hrvatsko društvo za goriva i maziva.
- [4] Addouni, M., Benyounes, H., Jin, S., Haddou, B., & Shen, W. (2020). Extraction process design for the separation of aromatic and aliphatic hydrocarbons using organic solvent, ionic liquid or their mixture: A comparative study. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 37(1), 307–322. <https://doi.org/10.1007/s43153-019-00006-9>
- [5] Perego, C., & Pollesel, P. (2010). Advances in aromatics processing using zeolite catalysts. *Advances in Nanoporous Materials*, 97–149. [https://doi.org/10.1016/s1878-7959\(09\)00102-9](https://doi.org/10.1016/s1878-7959(09)00102-9)
- [6] Marcilla, A., Reyes-Labarta, J. A., & Olaya, M. M. (2017). Should we trust all the published LLE correlation parameters in phase equilibria? Necessity of their assessment prior to publication. *Fluid Phase Equilibria*, 433, 243–252. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2016.11.009>
- [7] Wang, W., Gou, Z., & Zhu, S. (1998). Liquid–liquid equilibria for aromatics extraction systems with tetraethylene glycol. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 43(1), 81–83. <https://doi.org/10.1021/je970152i>
- [8] Rawat, B.S., & Prasad, G. (1980). Liquid-liquid equilibria for benzene-*n*-heptane systems with triethylene glycol, tetraethylene glycol, and sulfolane containing water at elevated temperatures. *Journal of Chemical & Engineering data* 1980, 25(3), 227–230. <https://doi.org/10.1021/je60086a034>
- [9] Wang, Z. W., Fan, J. H., & Li, Z. G. (1993). Liquid-liquid equilibria of *n*-heptane-toluene-tetraethylene glycol-water system. *Acta Petrolei Sinica., Petroleum Processing Section*, 9, 92–99.
- [10] Gmehling, J., Rasmussen, P., & Fredenslund, A. (1982). Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. Revision and extension. 2. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 21(1), 118–127. <https://doi.org/10.1021/i200016a021>
- [11] Casal, M. F. (2010). *Desulfurization of Fuel Oils by Solvent Extraction with Ionic Liquids* [Doktorski rad, Sveučilište u Santiagu de Composteli]. https://minerva.usc.es/xmlui/bitstream/handle/10347/10019/rep_621.pdf?sequence=1 (21.4. 2022.).
- [12] Sejdić, M. (2020). *Ocjena pouzdanosti publiciranih vrijednosti parametara modela koeficijenta aktivnosti kod opisa ravnoteže kapljevine-kapljevine* [Završni rad]. Zagreb: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu.

8. Prilozi

8.1 Proračun veznih linija modelom UNIFAC

Primjer proračuna dan je za sustav cikloheksan, benzen, toluen, ksilen, TTEG i voda pri 60 °C prema Wangu, Ghou i Zhuu⁷

```
clc
clear all

%eksperimentalni podatci - sastavi faza
%rafinat
xr = [0.3996    0.4195    0.4547    0.3649    0.384    0.3684    0.2883;
      0.1303    0.1029    0.0818    0.1381    0.1512    0.1539    0.1442;
      0.2278    0.1953    0.1887    0.2357    0.2433    0.2297    0.2512;
      0.198    0.1656    0.1732    0.1831    0.179    0.1892    0.2014;
      0.0361    0.095    0.0827    0.0636    0.0346    0.048    0.0936;
      0.0082    0.0217    0.0189    0.0145    0.0079    0.0109    0.0213];

%ekstrakt
xe = [0.0545    0.0605    0.0626    0.053    0.0562    0.0531    0.0500;
      0.0563    0.049    0.0409    0.061    0.0715    0.0667    0.0598;
      0.0721    0.0659    0.0563    0.0734    0.083    0.0799    0.0741;
      0.0431    0.0407    0.037    0.0402    0.0428    0.0416    0.0407;
      0.6303    0.6383    0.6541    0.629    0.6079    0.6178    0.6315;
      0.1437    0.1456    0.1492    0.1434    0.1386    0.1409    0.1440];

%broj komponenata
nk = 6;

%broj veznih linija
nvl = 7;

%udjeli komponenata u cjelini - uz psi = 0.5
for i = 1:(nk - 1)
    z(i,:) = (xr(i,:) + xe(i,:))./2;
end

z(nk,:) = 1 - (z(1,:) + z(2,:) + z(3,:) + z(4,:) + z(5,:));

%proracun veznih linija - ekstrakcijski flash
%koeficijenti aktivnosti - UNIFAC

%kombinatorni doprinos
%povrsinski i volumni parametri komponenata
qc = [4.396 2.4 2.968 3.536 8.3640 1.400];
rc = [5.1742 3.1878 3.9228 4.5678 8.1269 0.9200];

%povrsinski i volumni udjeli komponenata
%pomocne varijable
for i = 1:nvl
    sumA_qr(i) = xr(1,i)*qc(1) + xr(2,i)*qc(2) + xr(3,i)*qc(3) +
xr(4,i)*qc(4) + xr(5,i)*qc(5) + xr(6,i)*qc(6);
    sumA_rr(i) = xr(1,i)*rc(1) + xr(2,i)*rc(2) + xr(3,i)*rc(3) +
xr(4,i)*rc(4) + xr(5,i)*rc(5) + xr(6,i)*rc(6);
    sumA_qe(i) = xe(1,i)*qc(1) + xe(2,i)*qc(2) + xe(3,i)*qc(3) +
xe(4,i)*qc(4) + xe(5,i)*qc(5) + xe(6,i)*qc(6);
```

```

sumA_re(i) = xe(1,i)*rc(1) + xe(2,i)*rc(2) + xe(3,i)*rc(3) +
xe(4,i)*rc(4) + xe(5,i)*rc(5) + xe(6,i)*rc(6);
end

%povrsinski i volumni udjeli komponenata
for i = 1:nvl
    for j = 1:nk
        theta_r(j,i) = xr(j,i).*qc(j)./sumA_qr(i);
        Phi_r(j,i) = xr(j,i).*rc(j)./sumA_rr(i);
        theta_e(j,i) = xe(j,i).*qc(j)./sumA_qe(i);
        Phi_e(j,i) = xe(j,i).*rc(j)./sumA_re(i);
    end
end

%koordinacijski broj
zc = 10;

%pomocna varijabla l
l = zc/2*(rc - qc) - (rc - 1);

%pomocne varijable
for i = 1:nvl
    sum_rL(i) = xr(1,i)*l(1) + xr(2,i)*l(2) + xr(3,i)*l(3) + xr(4,i)*l(4) +
xr(5,i)*l(5) + xr(6,i)*l(6);
    sum_eL(i) = xe(1,i)*l(1) + xe(2,i)*l(2) + xe(3,i)*l(3) + xe(4,i)*l(4) +
xe(5,i)*l(5) + xe(6,i)*l(6);
end

%kombinatorni doprinos koeficijentu aktivnosti
for i = 1:nvl
    for j = 1:nk
        lngammarC(j,i) = log(theta_r(j,i)/xr(j,i)) +
zc/2*qc(j)*log(theta_r(j,i)/Phi_r(j,i)) + l(j) -
sum_rL(i)*Phi_r(j,i)/xr(j,i);
        lngammaeC(j,i) = log(theta_e(j,i)/xe(j,i)) +
zc/2*qc(j)*log(theta_e(j,i)/Phi_e(j,i)) + l(j) -
sum_eL(i)*Phi_e(j,i)/xe(j,i);
    end
end

%interakcijski doprinos
%povrsinski i volumni parametri strukturnih grupa
%CH3,CH2,ACCH3,ACH,OH,CH2O,H2O
q = [0.848 0.540 0.968 0.4 1.2 0.780 1.4];
r = [0.9011 0.6744 1.2663 0.5313 1 0.9183 0.92];

%broj razlicitih strukturnih grupa u sustavu
ng = length(q);

%broj svake strukturne grupe u molekuli svake komponente
%CH3,CH2,ACCH3,ACH,OH,CH2O,H2O (nk x ng)
v2 = [2 5 0 0 0 0 0;
0 0 0 6 0 0 0;
0 0 1 5 0 0 0;
0 0 2 4 0 0 0;
0 5 0 0 2 3 0;
0 0 0 0 0 0 1];

%molni udjeli strukturnih grupa

```

```

%CH3,CH2,ACCH3,ACH,OH,CH2O,H2O
%pomocne varijable
for j = 1:nk
    for i = 1:nvl
        psum_mr(j,i) = xr(j,i)*(v2(j,1) + v2(j,2) + v2(j,3) + v2(j,4) + v2(j,5)
+ v2(j,6) + v2(j,7));

        psum_me(j,i) = xe(j,i)*(v2(j,1) + v2(j,2) + v2(j,3) + v2(j,4) + v2(j,5)
+ v2(j,6) + v2(j,7));
    end
end

for i = 1:nvl
sum_mr(i) = sum(psum_mr(:,i), 'all');
sum_me(i) = sum(psum_me(:,i), 'all');
end

%molni udjeli strukturnih grupa
for k = 1:ng-1
    for i = 1:nvl
        xmr(k,i) = (v2(1,k).*xr(1,i) + v2(2,k).*xr(2,i) + v2(3,k).*xr(3,i) +
v2(4,k).*xr(4,i) + + v2(5,k).*xr(5,i) + v2(6,k).*xr(6,i))./sum_mr(i);

        xme(k,i) = (v2(1,k).*xe(1,i) + v2(2,k).*xe(2,i) + v2(3,k).*xe(3,i) +
v2(4,k).*xe(4,i) + + v2(5,k).*xe(5,i) + v2(6,k).*xe(6,i))./sum_me(i);
    end
end

xmr(ng,:) = 1 - (xmr(1,:) + xmr(2,:) + xmr(3,:) + xmr(4,:) + xmr(5,:) +
xmr(6,:));

xme(ng,:) = 1 - (xme(1,:) + xme(2,:) + xme(3,:) + xme(4,:) + xme(5,:) +
xme(6,:));

%molni udjeli strukturnih grupa u standardnom stanju
for j = 1:nk
    for k = 1:ng
        sumv2(j) = v2(j,1) + v2(j,2) + v2(j,3) + v2(j,4) + v2(j,5) + v2(j,6) +
v2(j,7);
        xm_ss(j,k) = v2(j,k)./sumv2(j);
    end
end

%povrsinski udjeli strukturnih grupa
%pomocne varijable
for i = 1:nvl
    sum_thetamr(i) = q(1)*xmr(1,i) + q(2)*xmr(2,i) + q(3)*xmr(3,i) +
q(4)*xmr(4,i) + q(5)*xmr(5,i)+ q(6)*xmr(6,i) + q(7)*xmr(7,i);

    sum_thetame(i) = q(1)*xme(1,i) + q(2)*xme(2,i) + q(3)*xme(3,i) +
q(4)*xme(4,i) + q(5)*xme(5,i)+ q(6)*xme(6,i) + q(7)*xme(7,i);
end

%povrsinski udjeli
for k = 1:ng
    for i = 1:nvl
        thetam_r(k,i) = q(k)*xmr(k,i)/sum_thetamr(i);
        thetam_e(k,i) = q(k)*xme(k,i)/sum_thetame(i);
    end
end

```

```

end

%povrsinski udjeli strukturnih grupa u standardnom stanju
%pomocna varijabla
for j = 1:nk
    sumthetam_ss(j) = xm_ss(j,1)*q(1) + xm_ss(j,2)*q(2) + xm_ss(j,3)*q(3) +
xm_ss(j,4)*q(4) + xm_ss(j,5)*q(5) + xm_ss(j,6)*q(6) + xm_ss(j,7)*q(7);
end

%povrsinski udjeli
for j = 1:nk
    for k = 1:ng
        thetam_ss(j,k) = q(k)*xm_ss(j,k)/sumthetam_ss(j);
    end
end

%interakcijski parametri strukturnih grupa
%CH3,CH2,ACCH3,ACH,OH,CH2O,H2O
a_mk = [0    0    76.5    61.13    986.5    251.5    1318;
        0    0    76.5    61.13    986.5    251.5    1318;
        -69.7 -69.7  0    -146.8    803.2    213.1    5695;
        -11.12 -11.12 167 0    636.1    32.14    903.8;
        156.4    156.4    25.82    89.6    0    28.06    353.5;
        83.36    83.36    65.69    52.13    237.7    0    -314.7;
        300    300    377.6    362.3    -229.1    540.5    0];

%temperatura
T = 60 + 273.15; %K

%temperaturno ovisni parametri
psi_mk = exp(-a_mk./T);

%koeficijenti aktivnosti strukturnih grupa
%pomocne varijable

for k = 1:ng
    for i = 1:nvl
        sum_r(k,i) = thetam_r(1,i)*psi_mk(1,k) + thetam_r(2,i)*psi_mk(2,k) +
thetam_r(3,i)*psi_mk(3,k) + thetam_r(4,i)*psi_mk(4,k) +
thetam_r(5,i)*psi_mk(5,k) + thetam_r(6,i)*psi_mk(6,k) +
thetam_r(7,i)*psi_mk(7,k);

        sum_e(k,i) = thetam_e(1,i)*psi_mk(1,k) + thetam_e(2,i)*psi_mk(2,k) +
thetam_e(3,i)*psi_mk(3,k) + thetam_e(4,i)*psi_mk(4,k) +
thetam_e(5,i)*psi_mk(5,k) + thetam_e(6,i)*psi_mk(6,k) +
thetam_e(7,i)*psi_mk(7,k);
    end
end

for k = 1:ng
    for i = 1:nvl
        sum_mkr(k,i) = thetam_r(1,i)*psi_mk(1,k) + thetam_r(2,i)*psi_mk(2,k) +
thetam_r(3,i)*psi_mk(3,k) + thetam_r(4,i)*psi_mk(4,k) +
thetam_r(5,i)*psi_mk(5,k) + thetam_r(6,i)*psi_mk(6,k) +
thetam_r(7,i)*psi_mk(7,k);

        sum_mke(k,i) = thetam_e(1,i)*psi_mk(1,k) + thetam_e(2,i)*psi_mk(2,k) +
thetam_e(3,i)*psi_mk(3,k) + thetam_e(4,i)*psi_mk(4,k) +

```



```

thetam_e(5,i)*psi_mk(5,k) + thetam_e(6,i)*psi_mk(6,k) +
thetam_e(7,i)*psi_mk(7,k);
    end
end

for k = 1:ng

koeficijenti aktivnosti strukturnih grupa
    for i = 1:nvl
        lngamma_mr(k,i) = q(k)*(1 - log(sum_mkr(k,i)) -
(thetam_r(1,i)*psi_mk(k,1)/sum_r(1,i)) -
(thetam_r(2,i)*psi_mk(k,2)/sum_r(2,i)) -
(thetam_r(3,i)*psi_mk(k,3)/sum_r(3,i)) -
(thetam_r(4,i)*psi_mk(k,4)/sum_r(4,i)) -
(thetam_r(5,i)*psi_mk(k,5)/sum_r(5,i)) -
(thetam_r(6,i)*psi_mk(k,6)/sum_r(6,i)) -
(thetam_r(7,i)*psi_mk(k,7)/sum_r(7,i)));

        lngamma_me(k,i) = q(k)*(1 - log(sum_mke(k,i)) -
(thetam_e(1,i)*psi_mk(k,1)/sum_e(1,i)) -
(thetam_e(2,i)*psi_mk(k,2)/sum_e(2,i)) -
(thetam_e(3,i)*psi_mk(k,3)/sum_e(3,i)) -
(thetam_e(4,i)*psi_mk(k,4)/sum_e(4,i)) -
(thetam_e(5,i)*psi_mk(k,5)/sum_e(5,i)) -
(thetam_e(6,i)*psi_mk(k,6)/sum_e(6,i)) -
(thetam_e(7,i)*psi_mk(k,7)/sum_e(7,i)));
    end
end

%koeficijenti aktivnosti strukturnih grupa u standardnom stanju
%pomocna varijabla
for j = 1:nk
    for k = 1:ng
        sum_ss(j,k) = thetam_ss(j,1)*psi_mk(1,k) + thetam_ss(j,2)*psi_mk(2,k) +
thetam_ss(j,3)*psi_mk(3,k) + thetam_ss(j,4)*psi_mk(4,k) +
thetam_ss(j,5)*psi_mk(5,k) + thetam_ss(j,6)*psi_mk(6,k) +
thetam_ss(j,7)*psi_mk(7,k);
    end
end

%koeficijenti aktivnosti strukturnih grupa u standardnom stanju
for j = 1:nk
    for k = 1:ng
        lngamma_mss(j,k) = q(k)*(1 - log(sum_ss(j,k)) -
thetam_ss(j,1)*psi_mk(k,1)/sum_ss(j,1) -
thetam_ss(j,2)*psi_mk(k,2)/sum_ss(j,2) -
thetam_ss(j,3)*psi_mk(k,3)/sum_ss(j,3) -
thetam_ss(j,4)*psi_mk(k,4)/sum_ss(j,4) -
thetam_ss(j,5)*psi_mk(k,5)/sum_ss(j,5) -
thetam_ss(j,6)*psi_mk(k,6)/sum_ss(j,6) -
thetam_ss(j,7)*psi_mk(k,7)/sum_ss(j,7));
    end
end

```

```

%interakcijski (rezidualni) doprinos koeficijentu aktivnosti komponenata
for j = 1:nk
    for i = 1:nvl
        lngammarR(j,i) = v2(j,1).*(lngamma_mr(1,i) - lngamma_mss(j,1)) +
v2(j,2).*(lngamma_mr(2,i) - lngamma_mss(j,2)) + v2(j,3).*(lngamma_mr(3,i) -
lngamma_mss(j,3)) + v2(j,4).*(lngamma_mr(4,i) - lngamma_mss(j,4)) +
v2(j,5).*(lngamma_mr(5,i) - lngamma_mss(j,5)) + v2(j,6).*(lngamma_mr(6,i) -
lngamma_mss(j,6)) + v2(j,7).*(lngamma_mr(7,i) - lngamma_mss(j,7));

        lngammaeR(j,i) = v2(j,1).*(lngamma_me(1,i) - lngamma_mss(j,1)) +
v2(j,2).*(lngamma_me(2,i) - lngamma_mss(j,2)) + v2(j,3).*(lngamma_me(3,i) -
lngamma_mss(j,3)) + v2(j,4).*(lngamma_me(4,i) - lngamma_mss(j,4)) +
v2(j,5).*(lngamma_me(5,i) - lngamma_mss(j,5)) + v2(j,6).*(lngamma_me(6,i) -
lngamma_mss(j,6)) + v2(j,7).*(lngamma_me(7,i) - lngamma_mss(j,7));
    end
end

%koeficijenti aktivnosti komponenata
lngammar = lngammarC + lngammarR;
lngammae = lngammaeC + lngammaeR;

gammar = exp(lngammar);
gammae = exp(lngammae);

%koeficijent raspodjele
%faza I = ekstrakt, faza II = rafinat
K = gammar./gammae;

%proracun tocnog udjela faza - psi - metoda direktne iteracije
for i = 1:nvl
    razpsi(i) = 1;
    psi0(i) = 0.5;
    uvjet1 = 1e-4;

    while abs(razpsi(i)) > uvjet1
        psi(i) = psi0(i).*z(1,i).*K(1,i)./(1 + psi0(i).*(K(1,i) - 1)) +
psi0(i).*z(2,i).*K(2,i)./(1 + psi0(i).*(K(2,i) - 1)) +
psi0(i).*z(3,i).*K(3,i)./(1 + psi0(i).*(K(3,i) - 1)) +
psi0(i).*z(4,i).*K(4,i)./(1 + psi0(i).*(K(4,i) - 1)) +
psi0(i).*z(5,i).*K(5,i)./(1 + psi0(i).*(K(5,i) - 1)) +
psi0(i).*z(6,i).*K(6,i)./(1 + psi0(i).*(K(6,i) - 1));
        razpsi(i) = psi(i) - psi0(i);
        psi0(i) = psi(i);
    end
end

%novi sastavi faza na temelju točne vrijednosti psi
xrn = z./(1 + psi.*(K - 1));
xen = xrn.*K;
%%
%uvjet konvergencije - uvjet Rachforda i Ricea
uvjet2 = 1e-4;

for n = 1:nvl
    razxr(n) = 1 - (xrn(1,n) + xrn(2,n) + xrn(3,n) + xrn(4,n) + xrn(5,n) +
xrn(6,n));
    razxe(n) = 1 - (xen(1,n) + xen(2,n) + xen(3,n) + xen(4,n) + xen(5,n) +
xen(6,n));
end

```

```

while (abs(razxr(n)) > uvjet2 && abs(razxe(n)) > uvjet2)

%koeficijenti aktivnosti - UNIFAC

%kombinatorni doprinos
%povrsinski i volumni parametri komponenata
qc = [4.396 2.4 2.968 3.536 8.3640 1.400];
rc = [5.1742 3.1878 3.9228 4.5678 8.1269 0.9200];

%povrsinski i volumni udjeli komponenata
%pomocne varijable
for i = 1:nvl
    sumA_qr(i) = xr(1,i)*qc(1) + xr(2,i)*qc(2) + xr(3,i)*qc(3) +
xr(4,i)*qc(4) + xr(5,i)*qc(5) + xr(6,i)*qc(6);
    sumA_rr(i) = xr(1,i)*rc(1) + xr(2,i)*rc(2) + xr(3,i)*rc(3) +
xr(4,i)*rc(4) + xr(5,i)*rc(5) + xr(6,i)*rc(6);
    sumA_qe(i) = xe(1,i)*qc(1) + xe(2,i)*qc(2) + xe(3,i)*qc(3) +
xe(4,i)*qc(4) + xe(5,i)*qc(5) + xe(6,i)*qc(6);
    sumA_re(i) = xe(1,i)*rc(1) + xe(2,i)*rc(2) + xe(3,i)*rc(3) +
xe(4,i)*rc(4) + xe(5,i)*rc(5) + xe(6,i)*rc(6);
end

%povrsinski i volumni udjeli komponenata
for i = 1:nvl
    for j = 1:nk
        theta_r(j,i) = xr(j,i).*qc(j)./sumA_qr(i);
        Phi_r(j,i) = xr(j,i).*rc(j)./sumA_rr(i);
        theta_e(j,i) = xe(j,i).*qc(j)./sumA_qe(i);
        Phi_e(j,i) = xe(j,i).*rc(j)./sumA_re(i);
    end
end

%koordinacijski broj
zc = 10;

%pomocna varijabla l
l = zc/2*(rc - qc) - (rc - 1);

%pomocne varijable
for i = 1:nvl
    sum_rL(i) = xr(1,i)*l(1) + xr(2,i)*l(2) + xr(3,i)*l(3) + xr(4,i)*l(4) +
xr(5,i)*l(5) + xr(6,i)*l(6);
    sum_eL(i) = xe(1,i)*l(1) + xe(2,i)*l(2) + xe(3,i)*l(3) + xe(4,i)*l(4) +
xe(5,i)*l(5) + xe(6,i)*l(6);
end

%kombinatorni doprinos koeficijentu aktivnosti
for i = 1:nvl
    for j = 1:nk
        lngammarC(j,i) = log(theta_r(j,i)/xr(j,i)) +
zc/2*qc(j)*log(theta_r(j,i)/Phi_r(j,i)) + l(j) -
sum_rL(i)*Phi_r(j,i)/xr(j,i);
        lngammaeC(j,i) = log(theta_e(j,i)/xe(j,i)) +
zc/2*qc(j)*log(theta_e(j,i)/Phi_e(j,i)) + l(j) -
sum_eL(i)*Phi_e(j,i)/xe(j,i);
    end
end

```

```

%interakcijski doprinos
%povrsinski i volumni parametri strukturnih grupa
%CH3,CH2,ACCH3,ACH,OH,CH2O,H2O
q = [0.848 0.540 0.968 0.4 1.2 0.780 1.4];
r = [0.9011 0.6744 1.2663 0.5313 1 0.9183 0.92];

%broj razlicitih strukturnih grupa u sustavu
ng = length(q);

%broj svake strukturne grupe u molekuli svake komponente
%CH3,CH2,ACCH3,ACH,OH,CH2O,H2O (nk x ng)
v2 = [2 5 0 0 0 0 0;
      0 0 0 6 0 0 0;
      0 0 1 5 0 0 0;
      0 0 2 4 0 0 0;
      0 5 0 0 2 3 0;
      0 0 0 0 0 0 1];

%molni udjeli strukturnih grupa
%CH3,CH2,ACCH3,ACH,OH,CH2O,H2O
%pomocne varijable
for j = 1:ng
    for i = 1:nvl
        psum_mr(j,i) = xr(j,i)*(v2(j,1) + v2(j,2) + v2(j,3) + v2(j,4) + v2(j,5)
+ v2(j,6) + v2(j,7));
        psum_me(j,i) = xe(j,i)*(v2(j,1) + v2(j,2) + v2(j,3) + v2(j,4) + v2(j,5)
+ v2(j,6) + v2(j,7));
    end
end

for i = 1:nvl
sum_mr(i) = sum(psum_mr(:,i), 'all');
sum_me(i) = sum(psum_me(:,i), 'all');
end

%molni udjeli strukturnih grupa
for k = 1:ng-1
    for i = 1:nvl
        xmr(k,i) = (v2(1,k).*xr(1,i) + v2(2,k).*xr(2,i) + v2(3,k).*xr(3,i) +
v2(4,k).*xr(4,i) + + v2(5,k).*xr(5,i) + v2(6,k).*xr(6,i))./sum_mr(i);
        xme(k,i) = (v2(1,k).*xe(1,i) + v2(2,k).*xe(2,i) + v2(3,k).*xe(3,i) +
v2(4,k).*xe(4,i) + + v2(5,k).*xe(5,i) + v2(6,k).*xe(6,i))./sum_me(i);
    end
end

xmr(ng,:) = 1 - (xmr(1,:) + xmr(2,:) + xmr(3,:) + xmr(4,:) + xmr(5,:) +
xmr(6,:));
xme(ng,:) = 1 - (xme(1,:) + xme(2,:) + xme(3,:) + xme(4,:) + xme(5,:) +
xme(6,:));

%molni udjeli strukturnih grupa u standardnom stanju
for j = 1:ng
    for k = 1:ng
        sumv2(j) = v2(j,1) + v2(j,2) + v2(j,3) + v2(j,4) + v2(j,5) + v2(j,6) +
v2(j,7);
        xm_ss(j,k) = v2(j,k)./sumv2(j);
    end
end

```

```

%povrsinski udjeli strukturnih grupa
%pomocne varijable
for i = 1:nvl
    sum_thetamr(i) = q(1)*xmr(1,i) + q(2)*xmr(2,i) + q(3)*xmr(3,i) +
q(4)*xmr(4,i) + q(5)*xmr(5,i) + q(6)*xmr(6,i) + q(7)*xmr(7,i);
    sum_thetame(i) = q(1)*xme(1,i) + q(2)*xme(2,i) + q(3)*xme(3,i) +
q(4)*xme(4,i) + q(5)*xme(5,i) + q(6)*xme(6,i) + q(7)*xme(7,i);
end

%povrsinski udjeli
for k = 1:ng
    for i = 1:nvl
        thetam_r(k,i) = q(k)*xmr(k,i)/sum_thetamr(i);
        thetam_e(k,i) = q(k)*xme(k,i)/sum_thetame(i);
    end
end

%povrsinski udjeli strukturnih grupa u standardnom stanju
%pomocna varijabla
for j = 1:nk
    sumthetam_ss(j) = xm_ss(j,1)*q(1) + xm_ss(j,2)*q(2) + xm_ss(j,3)*q(3) +
xm_ss(j,4)*q(4) + xm_ss(j,5)*q(5) + xm_ss(j,6)*q(6) + xm_ss(j,7)*q(7);
end

%povrsinski udjeli strukturnih grupa u standardnom stanju
for j = 1:nk
    for k = 1:ng
        thetam_ss(j,k) = q(k)*xm_ss(j,k)/sumthetam_ss(j);
    end
end

%interakcijski parametri strukturnih grupa
%CH3,CH2,ACCH3,ACH,OH,CH2O,H2O
a_mk = [0    0    76.5    61.13    986.5    251.5    1318;
        0    0    76.5    61.13    986.5    251.5    1318;
        -69.7 -69.7  0    -146.8    803.2    213.1    5695;
        -11.12 -11.12 167 0    636.1    32.14    903.8;
        156.4    156.4    25.82    89.6    0    28.06    353.5;
        83.36    83.36    65.69    52.13    237.7    0    -314.7;
        300    300    377.6    362.3    -229.1    540.5    0];

%temperatura
T = 60 + 273.15; %K

%temperaturno ovisni parametri
psi_mk = exp(-a_mk./T);

%koeficijenti aktivnosti strukturnih grupa
%pomocne varijable

for k = 1:ng
    for i = 1:nvl
        sum_r(k,i) = thetam_r(1,i).*psi_mk(1,k) + thetam_r(2,i)*psi_mk(2,k) +
thetam_r(3,i)*psi_mk(3,1) + thetam_r(4,i).psi_mk(4,k) +
thetam_r(5,i)*psi_mk(5,k) + thetam_r(6,i)*psi_mk(6,k) +
thetam_r(7,i)*psi_mk(7,k);
        sum_e(k,i) = thetam_e(1,i).*psi_mk(1,k) + thetam_e(2,i)*psi_mk(2,k) +
thetam_e(3,i)*psi_mk(3,1) + thetam_e(4,i).psi_mk(4,k) +
thetam_e(5,i)*psi_mk(5,k) + thetam_e(6,i)*psi_mk(6,k) +
thetam_e(7,i)*psi_mk(7,k);
    end
end

```

```

end
end

for k = 1:ng
    for i = 1:nvl
        sum_mkr(k,i) = thetam_r(1,i)*psi_mk(1,k) + thetam_r(2,i)*psi_mk(2,k) +
        thetam_r(3,i)*psi_mk(3,k) + thetam_r(4,i)*psi_mk(4,k) +
        thetam_r(5,i)*psi_mk(5,k) + thetam_r(6,i)*psi_mk(6,k) +
        thetam_r(7,i)*psi_mk(7,k);
        sum_mke(k,i) = thetam_e(1,i)*psi_mk(1,k) + thetam_e(2,i)*psi_mk(2,k) +
        thetam_e(3,i)*psi_mk(3,k) + thetam_e(4,i)*psi_mk(4,k) +
        thetam_e(5,i)*psi_mk(5,k) + thetam_e(6,i)*psi_mk(6,k) +
        thetam_e(7,i)*psi_mk(7,k);
    end
end

koeficijenti aktivnosti strukturnih grupa
for k = 1:ng
    for i = 1:nvl
        lngamma_mr(k,i) = q(k)*(1 - log(sum_mkr(k,i)) -
        (thetam_r(1,i)*psi_mk(k,1)/sum_r(1,i)) -
        (thetam_r(2,i)*psi_mk(k,2)/sum_r(2,i)) -
        (thetam_r(3,i)*psi_mk(k,3)/sum_r(3,i)) -
        (thetam_r(4,i)*psi_mk(k,4)/sum_r(4,i)) -
        (thetam_r(5,i)*psi_mk(k,5)/sum_r(5,i)) -
        (thetam_r(6,i)*psi_mk(k,6)/sum_r(6,i)) -
        (thetam_r(7,i)*psi_mk(k,7)/sum_r(7,i)));

        lngamma_me(k,i) = q(k)*(1 - log(sum_mke(k,i)) -
        (thetam_e(1,i)*psi_mk(k,1)/sum_e(1,i)) -
        (thetam_e(2,i)*psi_mk(k,2)/sum_e(2,i)) -
        (thetam_e(3,i)*psi_mk(k,3)/sum_e(3,i)) -
        (thetam_e(4,i)*psi_mk(k,4)/sum_e(4,i)) -
        (thetam_e(5,i)*psi_mk(k,5)/sum_e(5,i)) -
        (thetam_e(6,i)*psi_mk(k,6)/sum_e(6,i)) -
        (thetam_e(7,i)*psi_mk(k,7)/sum_e(7,i)));
    end
end

%koeficijenti aktivnosti strukturnih grupa u standardnom stanju
%pomocna varijabla
for j = 1:nk
    for k = 1:ng
        sum_ss(j,k) = thetam_ss(j,1)*psi_mk(1,k) + thetam_ss(j,2)*psi_mk(2,k) +
        thetam_ss(j,3)*psi_mk(3,k) + thetam_ss(j,4)*psi_mk(4,k) +
        thetam_ss(j,5)*psi_mk(5,k) + thetam_ss(j,6)*psi_mk(6,k) +
        thetam_ss(j,7)*psi_mk(7,k);
    end
end

%interakcijski (rezidualni) doprinos koeficijentu aktivnosti komponenata
%%pomocne varijable

for j = 1:nk
    for k = 1:ng
        lngamma_mss(j,k) = q(k)*(1 - log(sum_ss(j,k)) -
        thetam_ss(j,1)*psi_mk(k,1)/sum_ss(j,1) -
        thetam_ss(j,2)*psi_mk(k,2)/sum_ss(j,2) -
        thetam_ss(j,3)*psi_mk(k,3)/sum_ss(j,3) -
        thetam_ss(j,4)*psi_mk(k,4)/sum_ss(j,4) -

```

```

thetam_ss(j,5)*psi_mk(k,5)/sum_ss(j,5) -
thetam_ss(j,6)*psi_mk(k,6)/sum_ss(j,6) -
thetam_ss(j,7)*psi_mk(k,7)/sum_ss(j,7));
    end
end

%interakcijski(rezidualni)doprinos koeficijentu aktivnosti komponenata
for j = 1:nk
    for i = 1:nvl
        lngammarR(j,i) = v2(j,1).*(lngamma_mr(1,i) - lngamma_mss(j,1)) +
v2(j,2).*(lngamma_mr(2,i) - lngamma_mss(j,2)) + v2(j,3).*(lngamma_mr(3,i) -
lngamma_mss(j,3)) + v2(j,4).*(lngamma_mr(4,i) - lngamma_mss(j,4)) +
v2(j,5).*(lngamma_mr(5,i) - lngamma_mss(j,5)) + v2(j,6).*(lngamma_mr(6,i) -
lngamma_mss(j,6)) + v2(j,7).*(lngamma_mr(7,i) - lngamma_mss(j,7));

        lngammaeR(j,i) = v2(j,1).*(lngamma_me(1,i) - lngamma_mss(j,1)) +
v2(j,2).*(lngamma_me(2,i) - lngamma_mss(j,2)) + v2(j,3).*(lngamma_me(3,i) -
lngamma_mss(j,3)) + v2(j,4).*(lngamma_me(4,i) - lngamma_mss(j,4)) +
v2(j,5).*(lngamma_me(5,i) - lngamma_mss(j,5)) + v2(j,6).*(lngamma_me(6,i) -
lngamma_mss(j,6)) + v2(j,7).*(lngamma_me(7,i) - lngamma_mss(j,7));
    end
end

%koeficijenti aktivnosti komponenata
lngammar = lngammarC + lngammarR;
lngammae = lngammaeC + lngammaeR;

gammar = exp(lngammar);
gammae = exp(lngammae);

%koeficijent raspodjele
%faza I = ekstrakt, faza II = rafinat
K = gammar./gammae;

%proracun tocnog udjela faza - psi - metoda direktne iteracije
for i = 1:nvl
    razpsi(i) = 1;
    psi0(i) = 0.5;
    uvjet1 = 1e-4;

    while abs(razpsi(i)) > uvjet1
        psi(i) = psi0(i).*z(1,i).*K(1,i)./(1 + psi0(i).*(K(1,i) - 1)) +
psi0(i).*z(2,i).*K(2,i)./(1 + psi0(i).*(K(2,i) - 1)) +
psi0(i).*z(3,i).*K(3,i)./(1 + psi0(i).*(K(3,i) - 1)) +
psi0(i).*z(4,i).*K(4,i)./(1 + psi0(i).*(K(4,i) - 1)) +
psi0(i).*z(5,i).*K(5,i)./(1 + psi0(i).*(K(5,i) - 1)) +
psi0(i).*z(6,i).*K(6,i)./(1 + psi0(i).*(K(6,i) - 1));
        razpsi(i) = psi(i) - psi0(i);
        psi0(i) = psi(i);
    end
end

%novi sastavi faza na temelju točne vrijednosti psi
Xrn = z./(1 + psi.*(K - 1));
Xen = Xrn.*K;

%uvjet konvergencije
razxr(n) = 1 - (Xrn(1,n) + Xrn(2,n) + Xrn(3,n) + Xrn(4,n) + Xrn(5,n) +
Xrn(6,n));

```

```

razxe(n) = 1 - (Xen(1,n) + Xen(2,n) + Xen(3,n) + Xen(4,n) + Xen(5,n) +
Xen(6,n));

xrn = Xrn;
xen = Xen;
end
end

xr_alif = xrn(1,:);
xr_aron = xrn(2,:) + xrn(3,:) + xrn(4,:);
xr_otp  = xrn(5,:) + xrn(6,:);

xr2 = [xr_alif;xr_aron;xr_otp];

xe_alif = xen(1,:);
xe_aron = xen(2,:) + xen(3,:) + xen(4,:);
xe_otp  = xrn(5,:) + xrn(6,:);

xe2 = [xe_alif;xe_aron;xe_otp];

%Odstupanje eksperimenta i UNIFAC-a

P1 = (xen - xe).^2 + (xrn - xr).^2;
RMSD = sqrt(sum(P1,'all')./(2*nvl*nk));

P2 = abs(xen - xe) + abs(xrn - xr);
MD = sum(P2,'all')./(2*nvl*nk);

```


9. Životopis

████████████████████ Pohadao sam Osnovnu školu Julija Klovića u Zagrebu te Gornjogradsku gimnaziju u Zagrebu. Nakon toga sam akademske godine 2015./2016. upisao Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu i tamo završio preddiplomski studij akademske godine 2018./2019. Zimi 2019. godine, prije završetka preddiplomskog studija, bio sam na stručnoj studentskoj praksi u laboratoriju kompanije INA – Maziva gdje sam radio standardnu kemijsku analizu naftnih derivata i proizvoda.