

# Ocjena pouzdanosti publiciranih vrijednosti parametara modela koeficijenta aktivnosti kod opisa ravnoteže kapljevina-kapljevina

---

Sejdić, Marko

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:473720>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-18**



FKITMCMXIX

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Marko Sejdíć

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2020.

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

Kandidat Marko Sejdć

Predao je izrađen završni rad dana: 7. rujna 2020.

Povjerenstvo u sastavu:

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

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

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

povoljno je ocijenilo završni rad i odobrilo obranu završnog rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Završni ispit održat će se dana: 10. rujna 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Marko Sejdíć

OCJENA POUZDANOSTI PUBLICIRANIH VRIJEDNOSTI PARAMETARA MODELA  
KOEFIČIJENTA AKTIVNOSTI KOD OPISA RAVNOTEŽE KAPLJEVINA-  
KAPLJEVINA

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Marko Rogošić

Članovi povjerenstva: prof. dr. sc. Marko Rogošić

prof. dr. sc. Jasna Prlić Kardum

izv. prof. dr. sc. Šime Ukić

Zagreb, ruján 2020.

## SAŽETAK RADA

Određivanje ravnoteže kapljevina-kapljevina u trokomponentnim sustavima razmjerno je jednostavno. Podaci su nužni za projektiranje postupaka za ekstrakcijsko razdvajanje komponenata. Rezultati se uobičajeno opisuju modelima koeficijenta aktivnosti (NRTL, UNIQUAC) i literatura vrvi parametrima tih modela. Međutim, jednako kako treba provjeriti konzistentnost eksperimentalnih podataka, tako treba provjeriti i konzistentnost samih parametara. Naime, rutinski optimizacijski postupci mogu rezultirati parametrima koji pogrešno opisuju fazno ponašanje sustava. U ovom je radu, na osnovi postupka koji su predložili Marcilla i suradnici [1], izrađen računalni program za testiranje konzistentnosti parametara modela. Program je testiran na skupu podataka i parametara koji opisuju ravnotežu kapljevina-kapljevina u sustavima u kojima se propionska ili mravlja kiselina razdjeljuje između vode i estera. Utvrđeno je da objavljeni podaci za oba modela mogu sadržavati nekonzistentne parametre. Raspravljena je učestalost pojavljivanja takvih parametara i potreba za provjerom objavljenih podataka.

Ključne riječi: NRTL, UNIQUAC, ravnoteža kapljevina-kapljevina, konzistentnost parametara

## ABSTRACT

Assessment of the reliability of published values of parameters of activity coefficient models for the description of liquid-liquid equilibrium

It is relatively simple to determine liquid-liquid equilibria in three-component systems. The data are necessary to design the processes for the extraction separation of components. The results are usually described by activity coefficient models (NRTL, UNIQUAC) and the literature is teeming with the parameters of these models. However, just as the consistency of experimental data should be checked, so should the consistency of the parameters themselves. Namely, routine optimization procedures can result in parameters that incorrectly describe the phase behavior of the system. In this paper, based on the procedure proposed by Marcilla et al. [1], a computer program for testing the consistency of model parameters was developed. The program was tested on a set of data and parameters describing the liquid-liquid equilibria in systems in which propionic or formic acid is partitioned between water and ester. It was found that published data for both models may contain inconsistent parameters. The frequency of occurrence of such parameters and the need to verify published data were discussed.

Keywords: NRTL, UNIQUAC, liquid-liquid equilibrium, parameter consistency

## Sadržaj

1. UVOD .....	1
2. TEORIJSKI DIO .....	2
2.1. Fazna ravnoteža kapljevina-kapljevina .....	2
2.1.1. Uvjet fazne ravnoteže kapljevina-kapljevina.....	2
2.1.2. Jednakost aktivnosti .....	4
2.1.3. Fazni dijagrami u dvokomponentnim sustavima .....	5
2.1.4. Fazni dijagrami u trokomponentnim sustavima.....	9
2.2. Modeli koeficijenta aktivnosti .....	10
2.2.1. Model koeficijenta aktivnosti NRTL .....	11
2.2.2. Model koeficijenta aktivnosti UNIQUAC.....	13
2.3. Validiranje izračunatih parametara za ravnoteže kapljevina-kapljevina.....	15
2.3.1. Provjera konzistentnosti binarnih podsustava .....	15
2.3.2. Provjera konzistentnosti veznih linija .....	16
3. RAČUNSKI DIO.....	18
3.1. Ispitivanje konzistentnosti parametara modela NRTL .....	18
3.2. Ispitivanje konzistentnosti parametra modela UNIQUAC .....	22
4. REZULTATI I RASPRAVA .....	27
5. ZAKLJUČAK.....	29
6. IZVORI .....	30
7. POPIS OZNAKA .....	33
8. PRILOZI .....	35
8.1. Računalni program .....	35

## 1. UVOD

U mnogim kemijsko inženjerskim primjenama zahtijeva se koreliranje podataka o ravnoteži kapljevina-kapljevina u višekomponentnim sustavima. Najčešći primjer su ekstrakcijski procesi, pa je to jedan od glavnih problema u proračunima fazne ravnoteže koji uključuju kapljevite faze. Tom se problematikom bavilo nekoliko autora, primjenjujući različite pristupe. Općenito, koreliranje uključuje usporedbu eksperimentalnih i izračunatih podataka o faznoj ravnoteži. Točnost rezultata dobivenih takvim koreliranjem ovisi o mnogim čimbenicima koji su povezani s kvalitetom eksperimentalnih podataka i tome kako se oni obrađuju, ograničenjima odabranoga modela, kao i o robusnosti algoritama za računanje kako bi se prevladavali s tim povezani konvergencijski problemi. [1]

Skraćivanje vremena za pripremu znanstvenih članaka, kao i široka primjena višestupanjskih softverskih alata za automatsko tehničko uređivanje članaka često su dodatni čimbenici koji doprinose nepotpunom ili pogrešnom predstavljanju metapodataka povezanih s prijavljenim termodinamičkim veličinama. U mnogim slučajevima, tradicionalni recenzijski postupak ne uspijeva na prikladan način riješiti te probleme, jer je fizički nemoguće samostalno procijeniti veliku količinu iznesenih eksperimentalnih informacija unutar ograničenog vremena dostupnog za recenziranje. Rezultati analize više od 1000 članaka objavljenih u vrlo uglednim časopisima koji objavljuju eksperimentalne podatke o termofizičkim i termokemijskim svojstvima pokazali su da je najmanje 10 % tih članaka sadržavalo neke pogrešne podatke, bilo da su radi o numeričkim ili metapodacima. [2]

Kako bi se osigurala konzistentnost podataka koji će se dalje primjenjivati za rješavanje raznih kemijsko inženjerskih problema, u ovom je radu prikazan postupak ispitivanja konzistentnosti koji su predložili Marcilla i suradnici [1]. Na osnovi tog postupka izrađen je program u programskom paketu MatLab R2018a. Dobiveni program za provjeru konzistentnosti parametara ispitan je na skupu podataka o trokomponentnim ravnotežama kapljevina-kapljevina u kojima se propionska ili mravlja kiselina razdjeljuje između vode i estera. Podatke za te sustave prikupili su i obradili u svojim završnim radovima Prodanović [3] i Ljubić [4].

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. Fazna ravnoteža kapljevina-kapljevina

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

Kada se govori o ravnotežnom stanju, misli se na zadovoljavanje osnovnih termodinamičkih zakona. Prvi od tih zakona je nulti zakon termodinamike, takozvani uvjet termičke ravnoteže:

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

On ukazuje na to da su temperature dviju kapljeviti faza, označenih brojkama I i II jednake kada su faze u stanju termodinamičke ravnoteže.

Prvi zakon termodinamike ravnotežu povezuje sa zakonima očuvanja tvari i energije. Kada se odnosi na očuvanje tvari, pri uspostavljanju ravnoteže očuvana je ukupna množina tvari:

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

F označava ukupni ulaz,  $nk$  je broj komponenata, a  $i$  označava svaku pojedinu komponentu u sustavu. Prethodna jednadžba ukazuje na raspodjelu tvari između dviju kapljeviti faza u izoliranom ili zatvorenom sustavu što vrijedi i za svaku pojedinu komponentu, ako u sustavu nije došlo do kemijske reakcije:

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

Oznake  $x_i^I$  i  $x_i^{II}$  predstavljaju molarne udjele komponente  $i$  u dvjema ravnotežnim kapljevitim fazama, a oznaka  $z_i^F$  predstavlja molarni udio komponente  $i$  u sustavu kao cjelini. Bilančni uvjeti za pojedine faze iskazuju se zbrojem molarnih udjela:



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

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

Kada se prvi zakon termodinamike odnosi na očuvanje energije, za izolirani sustav bilanca energije može se pisati kao:

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

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

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

Tu  $H^F$  predstavlja entalpiju ulazne smjese,  $H^I$  i  $H^{II}$  entalpiju pojedine kapljevite faze, a  $Q$  je energija izmijenjena s okolinom.

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

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

Jednakovrijedan skup kriterija za višekomponentni sustav koji se razdvaja na dvije kapljevite faze glasi:

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

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

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

$p$  predstavlja tlak dviju faza I i II, a  $\mu_i$  kemijske potencijale komponente  $i$  u dvjema fazama.

Ravnotežni uvjet u zatvorenim sustavima pri stalnoj temperaturi i tlaku je minimum Gibbsove energije:

$$G = \min ,$$

$$dG = 0 . \quad (9)$$

### 2.1.2. Jednakost aktivnosti

Jednakost kemijskih potencijala komponenata u dvjema fazama kao uvjet fazne ravnoteže:

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

raspisuje se uvođenjem standardnih kemijskih potencijala,  $\mu_i^\circ$ , i aktivnosti,  $a_i$ :

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

iz čega proizlazi:

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

Kapljevine koje tvore otopinu mogu u većini slučajeva pri promatranom tlaku i temperaturi postojati kao čiste komponente. Stoga se kao standardno stanje nameće simetrična definicija, tj. standardno stanje je isto za obje kapljevite faze i obično je stanje čiste kapljevine pri temperaturi i tlaku sustava:

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

Slijedi:

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

odnosno:

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

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

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

dobiva se jednadžba fazne ravnoteže kapljevina-kapljevina:

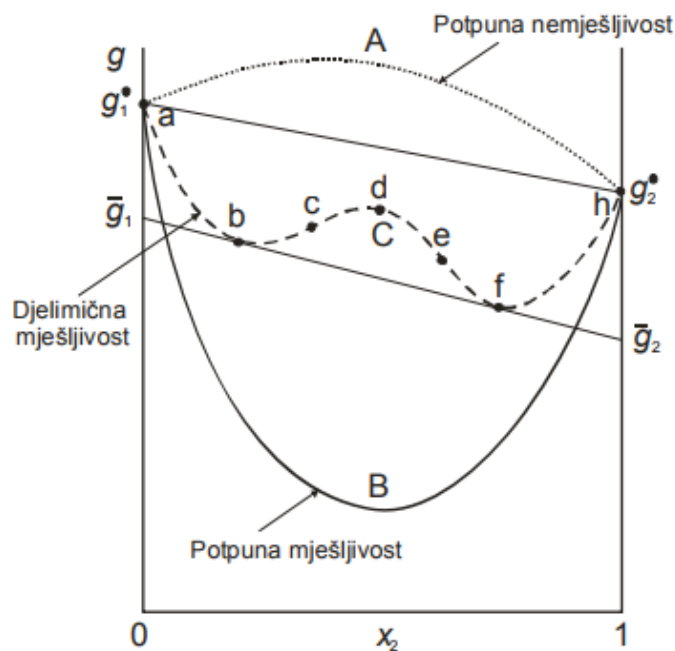
$$x_i^I \gamma_i^I = x_i^{II} \gamma_i^{II}. \quad (17)$$

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

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

### 2.1.3. Fazni dijagrami u dvokomponentnim sustavima

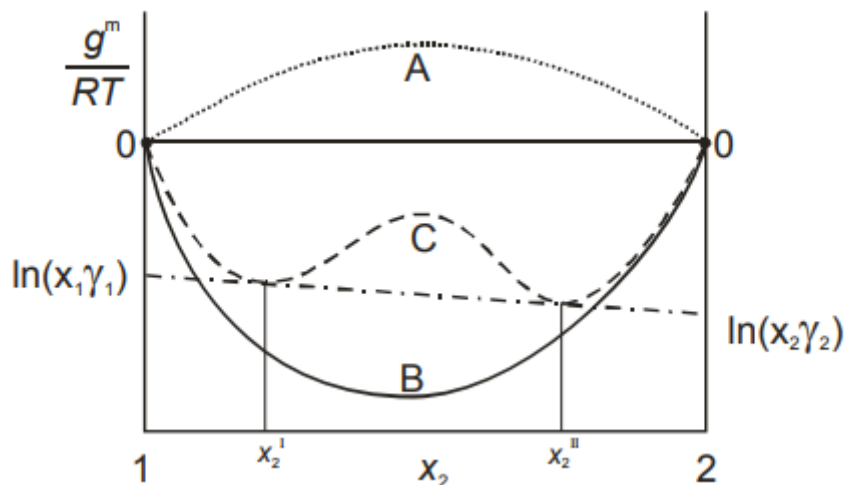
Kada se govori o dvokomponentnim sustavima, zapravo se misli na smjesu dviju kapljevina. Te dvije kapljevine, kao komponente sustava, međusobno mogu biti potpuno mješljive ili nemješljive, ili mogu biti djelomično mješljive. O međusobnoj topljivosti komponenti sustava može se doznati promatranjem ovisnosti molarne Gibbsove energije,  $g$ , o sastavu iskazanom molarnim udjelom jedne od komponenti,  $x_i$ . Na slici 1 prikazani su opći oblici ovisnosti Gibbsove energije dvokomponentnog kapljevitog sustava o sastavu označeni slovima A, B i C. Brojevima 1 i 2 označene su komponente. Parcijalna molarna Gibbsova energija na slici prikazuje se odsječcima koje na ordinatama čistih komponenti tvori pravac, koji u točki promatranog sastava tangira krivulju ovisnosti Gibbsove energije o sastavu.



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

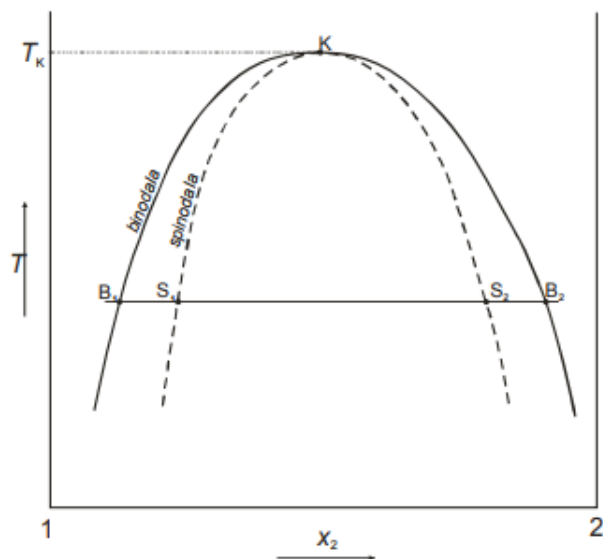
Slovom A označena je krivulja koja odgovara međusobno potpuno nemješljivim komponentama. Odsječci na osima komponentata, koje tvori tangenta takve krivulje, uvijek su veći od vrijednosti molarnih Gibbsovih energija čistih komponentata. Takve veće vrijednosti pri miješanju će davati pozitivnu promjenu Gibbsove energije što ukazuje na to da je otopina nestabilna. Slovom B označena je krivulja koja odgovara međusobno potpuno (u svim omjerima) mješljivim komponentama. Odsječci na osima komponentata uvijek su manji od vrijednosti molarnih Gibbsovih energija čistih komponentata. Slovom C označena je krivulja djelomično mješljivih komponentata. U području a-b i f-h sustav je jednofazan. U području sastava b-f dolazi do razdvajanja otopine na dvije faze koje su u ravnoteži. Sastavi ravnotežnih faza, b i f, određeni su dvostrukom tangentom na krivulju. Fizički smisao zajedničke tangente je jednakost kemijskih potencijala komponentata u objema fazama, što je zapravo osnovni uvjet fazne ravnoteže.

O međusobnoj topljivosti komponenti sustava može se doznati i promatranjem ovisnosti reducirane molarne Gibbsove energije miješanja o sastavu. Na slici 2 vidljiva je sličnost s oblicima prikazanim na slici 1. Tu dvostruka tangenta na ordinatama čistih komponentata pravi odsječke koji nisu parcijalne molarne Gibbsove energije već odsječci predstavljaju logaritme aktivnosti komponentata, što znači da se uvjet fazne ravnoteže može prikazati kao jednakost aktivnosti komponentata u objema fazama.



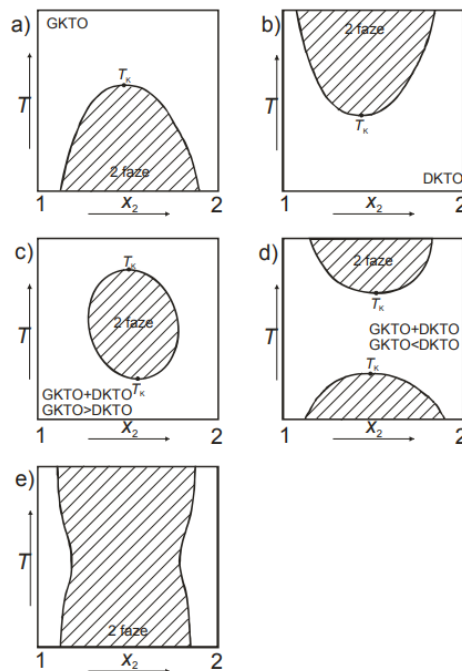
Slika 2. Osnovni oblici ovisnosti reducirane molarne Gibbsove energije miješanja o sastavu dvokomponentnog sustava

Topljivost komponenata također ovisi i o temperaturi, dok uglavnom ne ovisi o tlaku. Posljedica toga je i ovisnost ravnotežnih sastava kapljevitih faza o temperaturi i prijelaz sustava zbog promjene temperature iz jednofaznog u dvofazni i obratno. Na slici 3 prikazan je najčešći oblik ovisnosti ravnotežnih sastava o temperaturi, gdje povišenje temperature povećava međusobnu topljivost komponenti.



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

Točke  $B_1$  i  $B_2$  označavaju ravnotežne sastave kapljeviti faza za određenu temperaturu. Povezivanjem tih sastava pri različitim temperaturama dobiva se binodalna krivulja. Točke  $S_1$  i  $S_2$  označavaju sastave koji odgovaraju točkama infleksije na krivulji ovisnosti Gibbsove energije o sastavu. Kada se ti sastavi povežu pri različitim temperaturama, dobiva se spinodalna krivulja koja razdvaja metastabilno od pravog nestabilnog područja. Točka K je kritična točka i mjesto je spajanja binodalne i spinodalne krivulje pri kritičnoj temperaturi otopine. Na slici 3 prikazan je primjer dviju kapljevina koje postaju potpuno mješljive iznad kritične toke, K, no postoje još razni slučajevi kod kojih to nije tako. Mogući su sustavi s gornjom kritičnom temperaturom otopine (GKTO), sustavi s donjom kritičnom temperaturom (DKTO), sustavi s dvjema kritičnim temperaturama gdje je gornja kritična temperatura veća ili manja od donje kritične temperature, te sustavi bez kritične temperature otopine, vidi sliku 4.

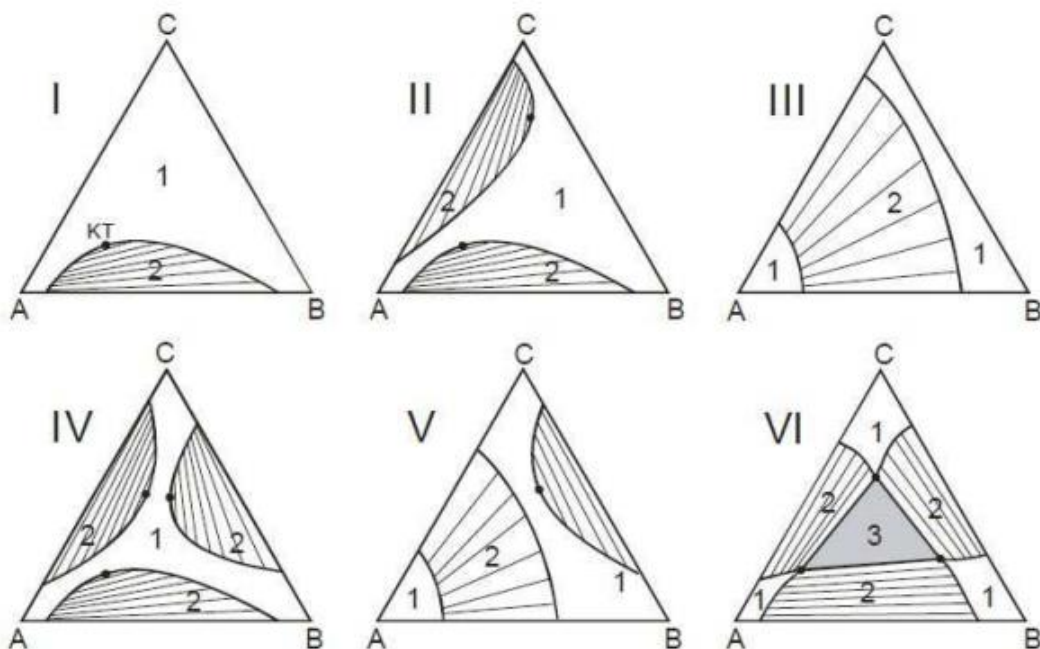


Slika 4. Različiti oblici ovisnosti ravnotežnih sastava kapljeviti faza o temperaturi. a) mješljivost kapljevina raste s povišenjem temperature, kritična točka nalazi se iznad dvofaznog područja. b) mješljivost se smanjuje s povišenjem temperature. c) sustav sa zatvorenom petljom mješljivosti i dvjema kritičnim temperaturama. d) sustav s dvjema kritičnim temperaturama, najbolja mješljivost pri srednjoj temperaturi. e) sustav koji nema potpune mješljivosti.

#### 2.1.4. Fazni dijagrami u trokomponentnim sustavima

U inženjerskoj se praksi pri proračunu fazne ravnoteže kapljevina-kapljevina uz dvokomponentne sustave često pojavljuju i trokomponentni sustavi. Za prikaz ravnoteže kapljevina-kapljevina u trokomponentnim sustavima uobičajeno se koriste trokutni dijagrami jednakokraničnog i jednakokračnog oblika. Treća se komponenta najčešće dodaje u dvokomponentne sustave kada je potrebno odvojiti jednu komponentu. To se odvija tako da jedna komponenta dvokomponentnog sustava mora biti topljiva u trećoj, novododanoj, komponenti, dok druga mora biti potpuno netopljiva ili samo djelomično topljiva. Tada se tvori trokomponentni sustav koji se sastoji od najmanje dvije faze koje je moguće relativno lako razdvojiti. Taj se postupak zove ekstrakcija i često se primjenjuje u kemijsko-inženjerskoj praksi.

Kod ravnoteže kapljevina-kapljevina u trokomponentnim sustavima, u trokutnim se dijagramima uobičajeno prikazuju područja potpune, odnosno djelomične mješljivosti. Ovisno o trokomponentnom sustavu, dobivaju se dijagrami različitih oblika. Neki primjeri prikazani su na slici 5.



Slika 4. Shematski prikaz područja potpune odnosno djelomične mješljivosti u trokomponentnim sustavima

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

## 2.2. Modeli koeficijenta aktivnosti

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

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

koja predstavlja razliku Gibbsove energije i idealne i realne otopine:

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

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



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

Uvrštavanjem se dobiva:

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

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

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

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

### 2.2.1. Model koeficijenta aktivnosti NRTL

NRTL (engl. *Non-Random Two-Liquid*) je model koeficijenta aktivnosti koji ima široku primjenu u izračunavanju faznih ravnoteža. Model NRTL ima tri ugodiva parametra koji se određuju regresijom eksperimentalnih podataka za specifični sustav. Razvili su ga američki termodinamičar John M. Prausnitz i njegov doktorand Henri Renon 1968. godine, a temelji se na Wilsonovoj teoriji lokalnog sastava (*local composition theory*) i na Scottovoj teoriji dvokomponentne otopine (*two-liquid solution theory*). Model daje precizan prikaz neidealnih ravnotežnih sustava kapljevin-kapljevin i para-kapljevin. [5]

U modelu NRTL intenzitet međudjelovanja čestica opisan je (molarnom) Gibbsovom energijom, čiji je simbol  $g_{ij}$ . Molarna ekscena Gibbsova energija je razlika Gibbsove energije realnog i idealnog miješanja. Izraz kojim se računa molarna ekscena Gibbsova energija glasi:

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

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

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

Prethodni izraz uvodi još i  $\alpha_{ij}$ , tzv. parametar neslučajnosti, treći parametar modela NRTL. Parametri modela NRTL vrijede za promatrani sustav u ograničenom području temperatura i tlakova. Na osnovi velikog broja podataka u velikom broju sustava uočene su određene pravilnosti u iznosu parametra  $\alpha_{12}$ . Stoga se on često ne korelira s eksperimentalnim podacima nego mu se vrijednost fiksira pa se korelira samo parametar  $\tau_{ij}$ .  $\alpha_{12}$  se fiksira na npr. 0,2 za nemješljive kapljevine, 0,3 za mješljive organske smjese ili 0,4 za smjese organskih kapljevine i vode.

Diferenciranjem jednadžbe za molarnu ekscesnu Gibbsovu energiju dobiju se izrazi za koeficijente aktivnosti:

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

U višekomponentnom sustavu, izraz za koeficijent aktivnosti komponente glasi:

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

a reducirana molarna ekscesna Gibbsova energija je:

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

Model NRTL prikladan je za primjenu u širokom rasponu sustava, od sustava s polarnim i nepolarnim komponentama te za potpuno i djelomično mješljive kapljevine smjese. Međutim, rezultati nisu uvijek za sve sustave dovoljno dobri.

## 2.2.2. Model koeficijenta aktivnosti UNIQUAC

Model UNIQUAC (engl. *UNI*versal *QU*asi-*C*hemical theory) razvili su Abrams i Prausnitz, na osnovi Guggenheimove kvazikemijske teorije otopina. Moguće ga je primijeniti za potpuno i djelomično mješljive kapljevine, kao i za polarne i nepolarne smjese, a ima i ugrađenu temperaturnu ovisnost parametara. U osnovi se zasniva na zbrajanju dvaju doprinosa, kombinatornog i rezidualnog. Stoga su molarna ekscesna Gibbsova energija i logaritmi koeficijenta aktivnosti također suma tih dvaju doprinosa:

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

Kombinatorni je doprinos entropijske prirode:

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

i izračunava se prema:

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

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

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

gdje  $r$  predstavlja površinski, a  $q$  volumni parametar.

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

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

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

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

Rezidualni doprinos opisuje neidealnost otopine koja ne proizlazi od razlika u veličini i obliku čestica komponenata. Izvodi se iz staničnog modela kapljevine i uključuje lokalne koncentracije čestica. Gibbsova interakcijska energija je karakteristična veličina koja uključuje sve entalpijske efekte miješanja i nekombinatornu entropiju miješanja.

Za rezidualnu molarnu ekscesnu Gibbsovu energiju dvokomponentne otopine izraz glasi:

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

Za višekomponentne sustave taj izraz ima oblik:

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

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

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

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

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

Model UNIQUAC ima nekoliko prednosti pred modelom NRTL: detaljno opisuje kombinatorni entropijski odnos, bolje prikazuje smjese molekula različitih veličina, parametri modela mogu se lakše prenositi iz dvokomponentnih u višekomponentne sustave jer se pojavljuje manje lokalnih minimuma zbog manjeg broja ugodivih parametara.

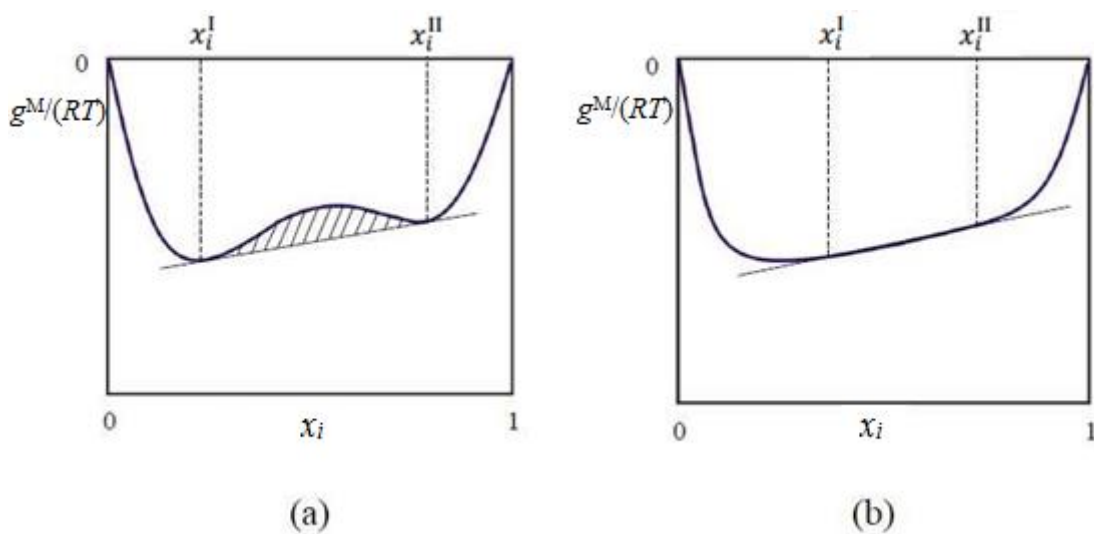
### 2.3. Validiranje izračunatih parametara za ravnoteže kapljevina-kapljevina

Prema Marcilli i suradnicima [1], za provođenje ispitivanja točnosti i preciznosti parametara trebalo bi uzeti u obzir topološke podatke sadržane u funkciji Gibbsove energije miješanja kako bi se osigurala konzistentnost izračunatih korelacijskih parametara. Potrebno je provesti dvije vrste provjera.

#### 2.3.1. Provjera konzistentnosti binarnih podsustava

Kako bi ispitali konzistentnost skupa izračunatih parametara za trokomponentni sustav i ispravnost njihova opisa promatranoga sustava, potrebno je prikazati ovisnost molarne Gibbsove energije miješanja o sastavu za svaku kombinaciju dviju komponenti. Iz tog se prikaza može ustanoviti moguća nekonzistentnost izračunatih parametara.  $g^M$ -krivulje za sve binarne podsustave koji su uključeni u sustav moraju se pregledati radi provjere usklađenosti s vrstom sustava. Autori svakoga rada koji se bavi određivanjem ravnoteže kapljevina-kapljevina trebali bi navesti tip sustava koji se povezuje s modelom. Za potpuno mješljive binarne podsustave ne smije postojati dvostruka tangenta na  $g^M$ -krivulju, a za djelomično mješljive podsustave mora postojati samo jedna dvostruka tangenta koja odgovara izmjerenoj ili izračunatoj ravnotežnoj veznoj liniji. [1]

Jedan od problema koji se može pojaviti je velika nesigurnost određenih ravnotežnih sastava kapljevitih faza u nekim sustavima. Situacija je ilustrirana slikom 6. U slučaju a), krivulja ovisnosti reducirane molarne Gibbsove energije miješanja o sastavu dobro je definirana, dvostruku tangentu lako je povući i nesigurnost određenih ravnotežnih sastava vrlo je mala. U slučaju b), krivulja ovisnosti reducirane molarne Gibbsove energije miješanja o sastavu u jednom svom dijelu je vrlo položena, dvostruku tangentu teško je povući i nesigurnost određenih ravnotežnih sastava je prilično velika. Područje između dva krajnja sastava koja dijele zajedničku tangentu smatra se slabo definiranim kada je moguće da parametri ne prikazuju što se točno događa s mješljivosti u tom rasponu sastava. [6]



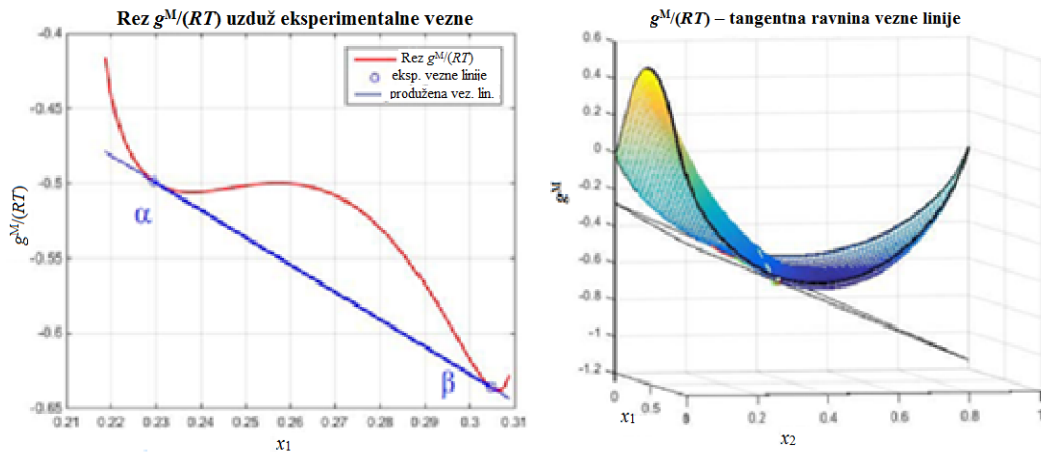
Slika 6. Različite mogućnosti za reduciranu molaru Gibbsovu energiju miješanja za binarni sustav (prema [1]): a) dobro definirano i b) loše definirano područje

### 2.3.2. Provjera konzistentnosti veznih linija

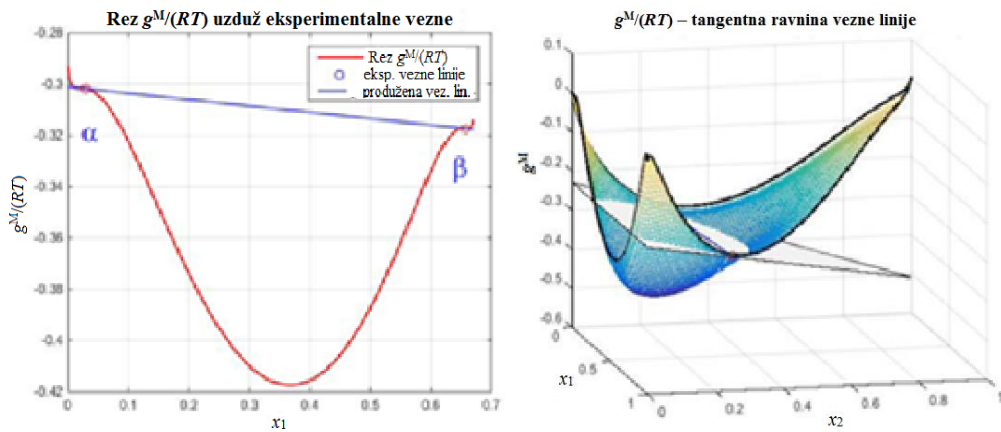
Konzistentnost izračunatih veznih linija i plohe ovisnosti  $g^M/(RT)$  o sastavu trokomponentnog sustava izračunate pomoću dobivenih parametara modela treba analizirati u cijelom dvofaznom području u skladu s Gibbsovim kriterijem dvostruke tangentne ravnine. Budući da je vizualno teško analizirati odnos trodimenzijske plohe i tangentne ravnine, preporučuje se analiza presjeka trodimenzijske  $g^M/(RT)$ -plohe u smjeru eksperimentalnih veznih linija (za provjeru ispunjavanja Gibbsova kriterija u dvije dimenzije) i vizualizacija  $g^M/(RT)$ -plohe kao dodatno jamstvo ispravne topologije. Kako je već navedeno, za sekciju

plohe najbolje je primijeniti izračunate vezne linije ukoliko su ih autori objavili. Eksperimentalne vezne linije se mogu koristiti samo ako autori potvrde dobru povezanost između eksperimentalnog i izračunatog skupa podataka. [1]

Na slikama 7 i 8 prikazani su primjeri izračunate vezne linije konzistentne s eksperimentalnim podacima, odnosno vezne linije koja nije konzistentna.



Slika 7. Vezne linije konzistentne s eksperimentalnim podacima (prema [6])



Slika 8. Vezne linije nekonzistentne s eksperimentalnim podacima (prema [6])

### 3. RAČUNSKI DIO

Kao odgovor na spomenute probleme konzistentnosti objavljenih parametara modela koeficijenta aktivnosti, metode validiranja koje su predložili Marcilla i suradnici [1] programirane su u programskom paketu MatLab R2018a. Priređeni program provjerava konzistentnost parametara modela NRTL i UNIQUAC, a njegovi glavni dijelovi prikazani su u nastavku.

#### 3.1. Ispitivanje konzistentnosti parametara modela NRTL

Na početku programa potrebno je unijeti broj eksperimentalnih veznih linija i ravnotežne sastave obiju faza. One će se koristiti za provjeru konzistentnosti izračunatih veznih linija. Evo primjera unosa:

```
%Unesite broj veznih linija:  
brojveznihlinija=3;
```

```
%Unesite sastave prve faze  
xI=[0.08985, 0.0211, 0.88905  
0.10534, 0.03951, 0.855  
0.14496, 0.07943, 0.77561];
```

```
%Unesite sastave druge faze  
xII=[0.97383, 0.01904, 0.00713  
0.95412, 0.03717, 0.0087  
0.91802, 0.06969, 0.01229];
```

Zatim slijedi unos parametara:

```
%Unesite redom parametre alfa:
```

```
alfa=[0 0.2 0.2  
0.2 0 0.2  
0.2 0.2 0];
```

```
%Unesite redom parametre tau1:
```

```
tau1=[0 3.178220237046955 4.595507796406336  
-2.7092751041864753 0 3.058835984650589  
1.0136280851860815 -2.590584132610835 0];
```

Nakon unosa parametara računaju se pomoćni parametri  $G_{ij}$  formulom:

```
G(i,j)=exp(-alfa(i,j)*tau1(i,j))
```



Kada su izračunati svi potrebni parametri, izračunava se reducirana molarna Gibbsova energija miješanja za svaku vrijednost  $x$  koja se mijenja petljom od vrijednosti 0 do 1 s korakom 0,001 a predstavlja molarni udio prve komponente binarnog podsustava. Reducirana molarna Gibbsova energija miješanja izračunava se za svaki binarni podsustav (1-2, 1-3, 2-3) posebno. Evo primjera proračuna za podsustav 1-2:

```
%NRTL 1-2

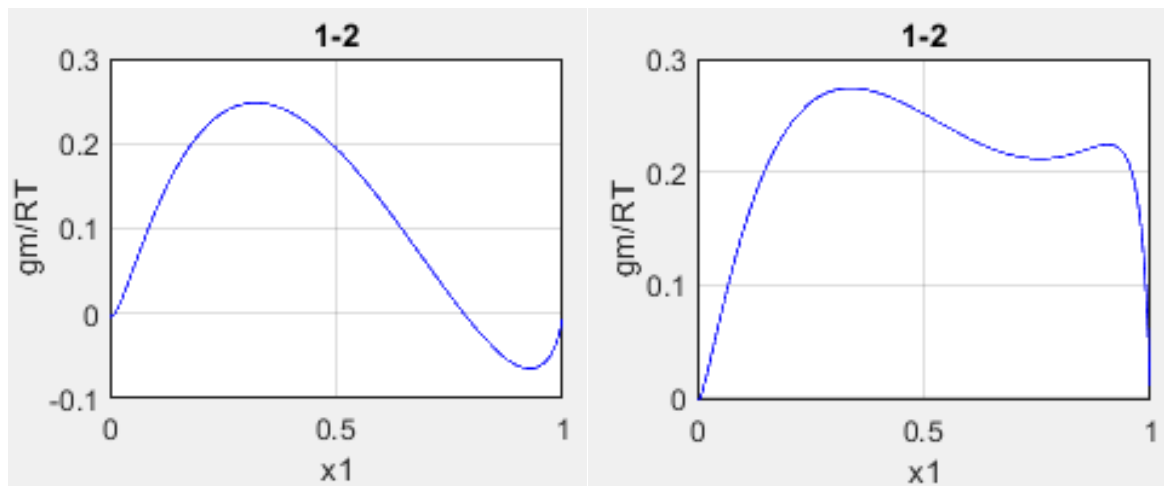
for i=1:1001

    lngama1I(i)=(1-x1(i))^2*(tau1(2,1)*((G(2,1)/(x1(i)
        +(1-x1(i))*G(2,1)))^2)+(tau1(1,2)*G(1,2)/(x1(i)*G(1,2)
        +(1-x1(i))^2));
    lngama2I(i)=(x1(i)^2*(tau1(1,2)*((G(1,2)/(x1(i)*G(1,2)+(1-x1(i))))^2)
        +(tau1(2,1)*G(2,1)/(x1(i)+(1-x1(i))*G(2,1))^2));

    gama1I(i)=exp(lngama1I(i));
    gama2I(i)=exp(lngama2I(i));

    gMRT(i)=x1(i)*log(x1(i)*gama1I(i))+(1-x1(i))*log((1-x1(i))*gama2I(i));
end
```

Slijedi dio programa koji crta ovisnost  $g^M/(RT)$  o sastavu binarnoga podsustava. Iz dobivenih grafova može se provesti prvi korak ispitivanja konzistentnosti parametara, tj. provjera konzistentnosti binarnih podsustava. Na slici 9 prikazan je primjer korektnog i nekorektnog dijagrama za djelomično mješljiv binarni podsustav.



Slika 9. Primjeri dijagrama ovisnosti reducirane molarne Gibbsove energije miješanja o sastavu binarnog podsustava izračunate modelom NRTL: lijevi graf – konzistentni parametri za par djelomično mješljivih komponenata; moguće je povući jednu dvostruku tangentu, desni graf – nekonzistentni parametri za par djelomično mješljivih komponenata (praktički potpuno nemješljivih); moguće je povući dvije dvostruke tangente

Drugi korak u ispitivanju parametara je provjera konzistentnosti računskih veznih linija. Taj se dio programa sastoji se od tri manja dijela. U prvome se izračunava iznos reducirane molarne Gibbsove energije miješanja za svaku od dvije ravnotežne faze. Proračun se provodi za svaku veznu liniju zasebno. Evo primjera proračuna reducirane molarne Gibbsove energije miješanja za prvu ravnotežnu fazu:

```
%gM/RT (I)
xtaug1I(i)=xI(j,1)*taul(1,1)*G(1,1)+xI(j,2)*taul(2,1)*G(2,1)+
+xI(j,3)*taul(3,1)*G(3,1);
xtaug2I(i)=xI(j,1)*taul(1,2)*G(1,2)+xI(j,2)*taul(2,2)*G(2,2)+
+xI(j,3)*taul(3,2)*G(3,2);
xtaug3I(i)=xI(j,1)*taul(1,3)*G(1,3)+xI(j,2)*taul(2,3)*G(2,3)+
+xI(j,3)*taul(3,3)*G(3,3);

xg1I(i)=xI(j,1)*G(1,1)+xI(j,2)*G(2,1)+xI(j,3)*G(3,1);
xg2I(i)=xI(j,1)*G(1,2)+xI(j,2)*G(2,2)+xI(j,3)*G(3,2);
xg3I(i)=xI(j,1)*G(1,3)+xI(j,2)*G(2,3)+xI(j,3)*G(3,3);

s1I(i)=xI(j,1)*G(1,1)/xg1I(i)*(taul(1,1)-
xtaug1I(i)/xg1I(i))+xI(j,2)*G(1,2)/xg1I(i)*(taul(1,2)-
xtaug1I(i)/xg1I(i))+xI(j,3)*G(1,3)/xg1I(i)*(taul(1,3)-
xtaug1I(i)/xg1I(i));
s2I(i)=xI(j,1)*G(2,1)/xg2I(i)*(taul(2,1)-
xtaug2I(i)/xg2I(i))+xI(j,2)*G(2,2)/xg2I(i)*(taul(2,2)-
xtaug2I(i)/xg2I(i))+xI(j,3)*G(2,3)/xg2I(i)*(taul(2,3)-
xtaug2I(i)/xg2I(i));
s3I(i)=xI(j,1)*G(3,1)/xg3I(i)*(taul(3,1)-
xtaug3I(i)/xg3I(i))+xI(j,2)*G(3,2)/xg3I(i)*(taul(3,2)-
xtaug3I(i)/xg3I(i))+xI(j,3)*G(3,3)/xg3I(i)*(taul(3,3)-
xtaug3I(i)/xg3I(i));
lngama1I(i)=xtaug1I(i)/xg1I(i)+s1I(i);
lngama2I(i)=xtaug2I(i)/xg2I(i)+s2I(i);
lngama3I(i)=xtaug3I(i)/xg3I(i)+s3I(i);

gama1I(i)=exp(lngama1I(i));
gama2I(i)=exp(lngama2I(i));
gama3I(i)=exp(lngama3I(i));

gMRTI(j)=xI(j,1)*log(xI(j,1)*gama1I(i))+xI(j,2)*log(xI(j,2)*gama2I(i))+
+xI(j,3)*log(xI(j,3)*gama3I(i));
```

Drugi dio je računanje nagiba pravca koji prolazi kroz točke reduciranih molarnih Gibbsovih energija miješanja dviju ravnotežnih faza, izračunatih u prethodnom koraku:

```
gMRTx(j,i)=(x1(i)-xII(j,1))/(xI(j,1)-xII(j,1))*gMRTI(j)+
+(xI(j,1)-x1(i))/(xI(j,1)-xII(j,1))*gMRTII(j);
```

Treći i posljednji korak je izračunavanje ovisnosti reducirane molarne Gibbsove energije miješanja trokomponentnog sustava o sastavu uzduž linije određene eksperimentalnim veznim

linijama; od te se ovisnosti oduzima pravac određen u prethodnom koraku da bi se lakše uočio karakteristični oblik krivulje. Kada se sve to prevede u programski jezik dobije se:

```

xtaug1(i)=x1(i)*tau1(1,1)*G(1,1)+x2(i)*tau1(2,1)*G(2,1)+
+x3(i)*tau1(3,1)*G(3,1);
    xtaug2(i)=x1(i)*tau1(1,2)*G(1,2)+x2(i)*tau1(2,2)*G(2,2)+
+x3(i)*tau1(3,2)*G(3,2);
    xtaug3(i)=x1(i)*tau1(1,3)*G(1,3)+x2(i)*tau1(2,3)*G(2,3)+
+x3(i)*tau1(3,3)*G(3,3);

xg1(i)=x1(i)*G(1,1)+x2(i)*G(2,1)+x3(i)*G(3,1);
xg2(i)=x1(i)*G(1,2)+x2(i)*G(2,2)+x3(i)*G(3,2);
xg3(i)=x1(i)*G(1,3)+x2(i)*G(2,3)+x3(i)*G(3,3);

s1(i)=x1(i)*G(1,1)/xg1(i)*(tau1(1,1)-xtaug1(i)/xg1(i))
+x2(i)*G(1,2)/xg1(i)*(tau1(1,2)-xtaug1(i)/xg1(i))
+x3(i)*G(1,3)/xg1(i)*(tau1(1,3)-xtaug1(i)/xg1(i));
s2(i)=x1(i)*G(2,1)/xg2(i)*(tau1(2,1)-xtaug2(i)/xg2(i))
+x2(i)*G(2,2)/xg2(i)*(tau1(2,2)-xtaug2(i)/xg2(i))
+x3(i)*G(2,3)/xg2(i)*(tau1(2,3)-xtaug2(i)/xg2(i));
s3(i)=x1(i)*G(3,1)/xg3(i)*(tau1(3,1)-xtaug3(i)/xg3(i))
+x2(i)*G(3,2)/xg3(i)*(tau1(3,2)-xtaug3(i)/xg3(i))
+x3(i)*G(3,3)/xg3(i)*(tau1(3,3)-xtaug3(i)/xg3(i));

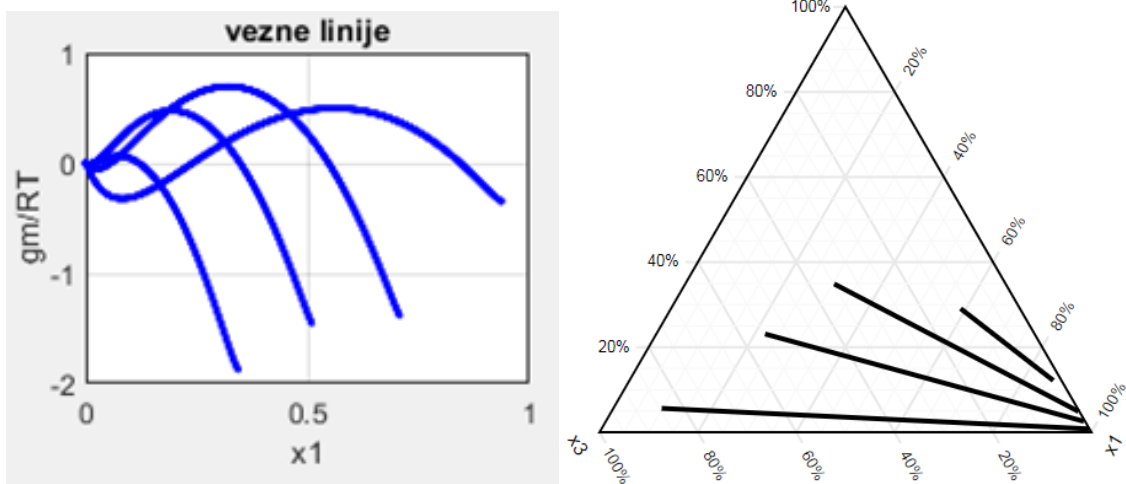
lngama1(i)=xtaug1(i)/xg1(i)+s1(i);
lngama2(i)=xtaug2(i)/xg2(i)+s2(i);
lngama3(i)=xtaug3(i)/xg3(i)+s3(i);

gama1(i)=exp(lngama1(i));
gama2(i)=exp(lngama2(i));
gama3(i)=exp(lngama3(i));

gMRT(j,i)=x1(i)*log(x1(i)*gama1(i))+x2(i)*log(x2(i)*gama2(i))+
+x3(i)*log(x3(i)*gama3(i))-gMRTx(j,i);

```

Crtaњem izraćunate ovisnosti reducirane molarne Gibbsove energije miješanja trokomponentnog sustava o sastavu dobiva se graf kojim se mođe provesti drugi korak ispitivanja konzistentnosti parametara, tj. provjera konzistentnosti raćunskih veznih linija. Na slici 10 prikazan je primjer grafa koji prikazuje konzistentne raćunske vezne linije.



Slika 10. Razlika reducirane molarne Gibbsove energije miješanja i pravca koji prolazi kroz točke reducirane molarne Gibbsove energije miješanja ravnotežnih faza kao funkcija sastava binarnog podsustava, izračunato modelom NRTL: lijevi graf – konzistentne vezne linije; desni graf – iste vezne linije prikazane u trokutnom dijagramu

### 3.2. Ispitivanje konzistentnosti parametra modela UNIQUAC

Na početku programa, kada se unese broj veznih linija i sastavi ravnotežnih faza kao i u slučaju modela NRTL, unose se parametri modela UNIQUAC:

```
%Unesite redom površinske parametre, q:
q=[1.400, 1.532, 3.116];

%Unesite redom volumne parametre, r:
r=[0.9200, 1.5280, 3.5146];

%Unesite iznos koordinacijskog broja, z:
z=10;

%Unesite redom parametre tau2:
tau2=[1, 7.474063467129116, 0.5335813701896287
      0.6962772305922714, 1, 2.49427423144843
      0.2401331637490176, 0.46745854570508744, 1];
```

Kada su uneseni traženi parametri, program izračunava pomoćnu varijablu  $l$ :

```
l1=(z/2) * (r(1)-q(1)) - (r(1)-1);
l2=(z/2) * (r(2)-q(2)) - (r(2)-1);
l3=(z/2) * (r(3)-q(3)) - (r(3)-1);
```

Zatim se izračunava Gibbsova energija miješanja u ovisnosti o sastavu za svaki binarni podsustav (1-2, 1-3, 2-3) posebno. Primjer proračuna za podsustav 1-2 jest:

```

theta1(i)=(x1(i)*q(1))/(x1(i)*q(1)+x2(i)*q(2));
theta2(i)=(x2(i)*q(2))/(x1(i)*q(1)+x2(i)*q(2));

phi1(i)=(x1(i)*r(1))/(x1(i)*r(1)+x2(i)*r(2));
phi2(i)=(x2(i)*r(2))/(x1(i)*r(1)+x2(i)*r(2));

lngamaC1(i)=log(phi1(i)/x1(i))+(z/2)*q(1)*log(theta1(i)/phi1(i))+
+11-(phi1(i)/x1(i))*(x1(i)*11+x2(i)*12);
lngamaC2(i)=log(phi2(i)/x2(i))+(z/2)*q(2)*log(theta2(i)/phi2(i))+
+12-(phi2(i)/x2(i))*(x1(i)*11+x2(i)*12);

lngamaR1(i)=q(1)*(1-log(theta1(i)*tau2(1,1)+theta2(i)*tau2(2,1))-
((theta1(i)*tau2(1,1))/(theta1(i)*tau2(1,1)+theta2(i)*tau2(2,1))
+(theta2(i)*tau2(1,2))/(theta1(i)*tau2(1,2)+theta2(i)*tau2(2,2))));
lngamaR2(i)=q(2)*(1-log(theta1(i)*tau2(1,2)+theta2(i)*tau2(2,2))-
((theta1(i)*tau2(2,1))/(theta1(i)*tau2(1,1)+theta2(i)*tau2(2,1))
+(theta2(i)*tau2(2,2))/(theta1(i)*tau2(1,2)+theta2(i)*tau2(2,2))));

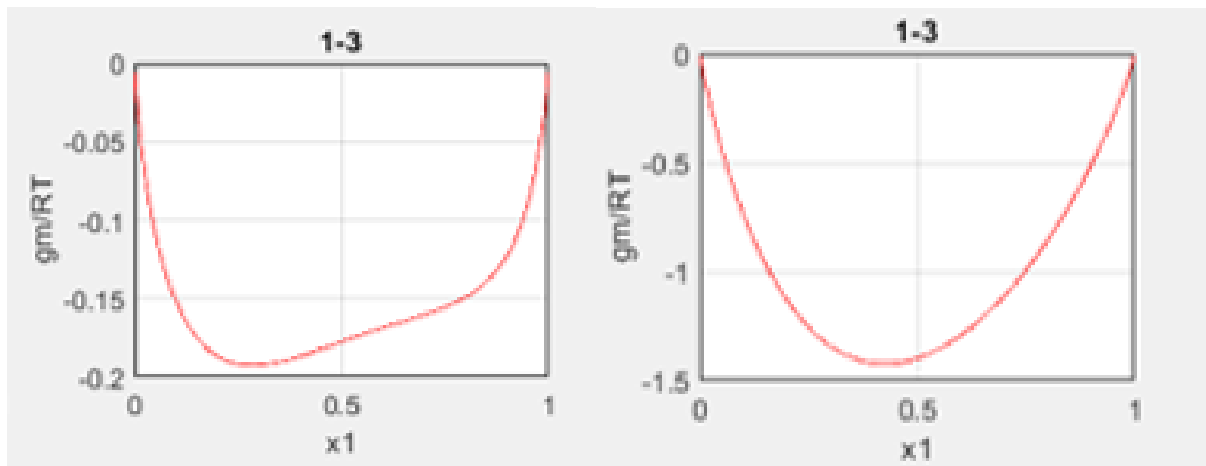
lngama1I(i)=lngamaC1(i)+lngamaR1(i);
lngama2I(i)=lngamaC2(i)+lngamaR2(i);

gama1I(i)=exp(lngama1I(i));
gama2I(i)=exp(lngama2I(i));

gMRT(i)=x1(i)*log(x1(i)*gama1I(i))+x2(i)*log(x2(i)*gama2I(i));

```

Kada se nacrtava ovisnost  $g^M/(RT)$  o sastavu dobiva se graf kojim se može provesti provjera konzistentnosti binarnih podsustava. Na slici 11 prikazani su primjeri dobivenih dijagrama.



Slika 11. Primjeri dijagrama ovisnosti reducirane molarne Gibbsove energije miješanja o sastavu binarnog podsustava izračunate modelom UNIQUAC: lijevi graf – oblik krivulje karakterističan za djelomično mješljive komponente, ali uz malu pouzdanost određivanja ravnotežnih sastava faza pa se parametri mogu smatrati nekonzistentnima, desni graf – konzistentni parametri koji daju krivulju karakterističnu za potpuno mješljive komponente

Za ispitivanje konzistentnosti veznih linija program ima tri koraka analogna onima kao kod modela NRTL. Prvi je izračunavanje reducirane molarne Gibbsove energije miješanja za ravnotežne faze:

```
%gM/RTI
```

```
theta1I(i)=(xI(j,1)*q(1))/(xI(j,1)*q(1)+xI(j,2)*q(2)+xI(j,3)*q(3));
theta2I(i)=(xI(j,2)*q(2))/(xI(j,1)*q(1)+xI(j,2)*q(2)+xI(j,3)*q(3));
theta3I(i)=(xI(j,3)*q(3))/(xI(j,1)*q(1)+xI(j,2)*q(2)+xI(j,3)*q(3));

phi1I(i)=(xI(j,1)*r(1))/(xI(j,1)*r(1)+xI(j,2)*r(2)+xI(j,3)*r(3));
phi2I(i)=(xI(j,2)*r(2))/(xI(j,1)*r(1)+xI(j,2)*r(2)+xI(j,3)*r(3));
phi3I(i)=(xI(j,3)*r(3))/(xI(j,1)*r(1)+xI(j,2)*r(2)+xI(j,3)*r(3));

lngamaC1I(i)=log(phi1I(i)/xI(j,1))+(z/2)*q(1)*log(theta1I(i)/phi1I(i))+
+l1-(phi1I(i)/xI(j,1))*(xI(j,1)*l1+xI(j,2)*l2+xI(j,3)*l3);
lngamaC2I(i)=log(phi2I(i)/xI(j,2))+(z/2)*q(2)*log(theta2I(i)/phi2I(i))+
+l2-(phi2I(i)/xI(j,2))*(xI(j,1)*l1+xI(j,2)*l2+xI(j,3)*l3);
lngamaC3I(i)=log(phi3I(i)/xI(j,3))+(z/2)*q(3)*log(theta3I(i)/phi3I(i))+
+l3-(phi3I(i)/xI(j,3))*(xI(j,1)*l1+xI(j,2)*l2+xI(j,3)*l3);

lngamaR1I(i)=q(1)*(1-log(theta1I(i)*tau2(1,1)+theta2I(i)*tau2(2,1)
+theta3I(i)*tau2(3,1))-((theta1I(i)*tau2(1,1))/(theta1I(i)*tau2(1,1)
+theta2I(i)*tau2(2,1)+theta3I(i)*tau2(3,1))
+(theta2I(i)*tau2(1,2))/(theta1I(i)*tau2(1,2)
+theta2I(i)*tau2(2,2)+theta3I(i)*tau2(3,2))
+(theta3I(i)*tau2(1,3))/(theta1I(i)*tau2(1,2)
+theta2I(i)*tau2(2,2)+theta3I(i)*tau2(3,2)))));
lngamaR2I(i)=q(2)*(1-log(theta1I(i)*tau2(1,2)+theta2I(i)*tau2(2,2)
+theta3I(i)*tau2(3,2))-((theta1I(i)*tau2(2,1))/(theta1I(i)*tau2(1,1)
+theta2I(i)*tau2(2,1)+theta3I(i)*tau2(3,1))
+(theta2I(i)*tau2(2,2))/(theta1I(i)*tau2(1,2)
+theta2I(i)*tau2(2,2)+theta3I(i)*tau2(3,2))
+(theta3I(i)*tau2(2,3))/(theta1I(i)*tau2(1,2)
+theta2I(i)*tau2(2,2)+theta3I(i)*tau2(3,2)))));
lngamaR3I(i)=q(3)*(1-log(theta1I(i)*tau2(1,3)+theta2I(i)*tau2(2,3)
+theta3I(i)*tau2(3,3))-((theta1I(i)*tau2(3,1))/(theta1I(i)*tau2(1,1)
+theta2I(i)*tau2(2,1)+theta3I(i)*tau2(3,1))
+(theta2I(i)*tau2(3,2))/(theta1I(i)*tau2(1,2)
+theta2I(i)*tau2(2,2)+theta3I(i)*tau2(3,2))
+(theta3I(i)*tau2(3,3))/(theta1I(i)*tau2(1,2)
+theta2I(i)*tau2(2,2)+theta3I(i)*tau2(3,2)))));

lngama1I(i)=lngamaC1I(i)+lngamaR1I(i);
lngama2I(i)=lngamaC2I(i)+lngamaR2I(i);
lngama3I(i)=lngamaC3I(i)+lngamaR3I(i);

gama1I(i)=exp(lngama1I(i));
```

```

gama2I(i)=exp(lngama2I(i));
gama3I(i)=exp(lngama3I(i));

```

```

gMRTI(j)=xI(j,1)*log(xI(j,1)*gama1I(i))+xI(j,2)*log(xI(j,2)*gama2I(i))
+xI(j,3)*log(xI(j,3)*gama3I(i));

```

Drugi je izračunavanje nagiba pravca koji prolazi kroz točke reduciranih molarnih Gibbsovih energija miješanja dviju ravnotežnih faza:

```

gMRTx(j,i)=(x1(i)-xII(j,1))/(xI(j,1)-xII(j,1))*gMRTI(j)+
+((xI(j,1)-x1(i))/(xI(j,1)-xII(j,1))*gMRTII(j));

```

Treći je izračunavanje ovisnosti reducirane molarne Gibbsove energije miješanja trokomponentnog sustava o sastavu uzduž linije određene eksperimentalnim veznim linijama. Kao i kod modela NRTL, od te se ovisnosti oduzima pravac određen u prethodnom koraku da bi se lakše uočio karakteristični oblik krivulje:

```

theta1(i)=(x1(i)*q(1))/(x1(i)*q(1)+x2(i)*q(2)+x3(i)*q(3));
theta2(i)=(x2(i)*q(2))/(x1(i)*q(1)+x2(i)*q(2)+x3(i)*q(3));
theta3(i)=(x3(i)*q(3))/(x1(i)*q(1)+x2(i)*q(2)+x3(i)*q(3));

```

```

phi1(i)=(x1(i)*r(1))/(x1(i)*r(1)+x2(i)*r(2)+x3(i)*r(3));
phi2(i)=(x2(i)*r(2))/(x1(i)*r(1)+x2(i)*r(2)+x3(i)*r(3));
phi3(i)=(x3(i)*r(3))/(x1(i)*r(1)+x2(i)*r(2)+x3(i)*r(3));

```

```

lngamaC1(i)=log(phi1(i)/x1(i))+(z/2)*q(1)*log(theta1(i)/phi1(i))
+l1-(phi1(i)/x1(i))*(x1(i)*l1+x2(i)*l2+x3(i)*l3);

```

```

lngamaC2(i)=log(phi2(i)/x2(i))+(z/2)*q(2)*log(theta2(i)/phi2(i))
+l2-(phi2(i)/x2(i))*(x1(i)*l1+x2(i)*l2+x3(i)*l3);

```

```

lngamaC3(i)=log(phi3(i)/x3(i))+(z/2)*q(3)*log(theta3(i)/phi3(i))
+l3-(phi3(i)/x3(i))*(x1(i)*l1+x2(i)*l2+x3(i)*l3);

```

```

lngamaR1(i)=q(1)*(1-log(theta1(i)*tau2(1,1)+theta2(i)*tau2(2,1)
+theta3(i)*tau2(3,1))-((theta1(i)*tau2(1,1))/(theta1(i)*tau2(1,1)
+theta2(i)*tau2(2,1)+theta3(i)*tau2(3,1))
+(theta2(i)*tau2(1,2))/(theta1(i)*tau2(1,2)
+theta2(i)*tau2(2,2)+theta3(i)*tau2(3,2))
+(theta3(i)*tau2(1,3))/(theta1(i)*tau2(1,2)
+theta2(i)*tau2(2,2)+theta3(i)*tau2(3,2)))));

```

```

lngamaR2(i)=q(2)*(1-log(theta1(i)*tau2(1,2)+theta2(i)*tau2(2,2)
+theta3(i)*tau2(3,2))-((theta1(i)*tau2(2,1))/(theta1(i)*tau2(1,1)
+theta2(i)*tau2(2,1)+theta3(i)*tau2(3,1))
+(theta2(i)*tau2(2,2))/(theta1(i)*tau2(1,2)
+theta2(i)*tau2(2,2)+theta3(i)*tau2(3,2))
+(theta3(i)*tau2(2,3))/(theta1(i)*tau2(1,2)
+theta2(i)*tau2(2,2)+theta3(i)*tau2(3,2)))));

```

```

lngamaR3(i)=q(3)*(1-log(theta1(i)*tau2(1,3)+theta2(i)*tau2(2,3)
+theta3(i)*tau2(3,3))-((theta1(i)*tau2(3,1))/(theta1(i)*tau2(1,1)
+theta2(i)*tau2(2,1)+theta3(i)*tau2(3,1))
+(theta2(i)*tau2(3,2))/(theta1(i)*tau2(1,2)

```

```

+theta2(i)*tau2(2,2)+theta3(i)*tau2(3,2))
+(theta3(i)*tau2(3,3))/(theta1(i)*tau2(1,2)
+theta2(i)*tau2(2,2)+theta3(i)*tau2(3,2)))));

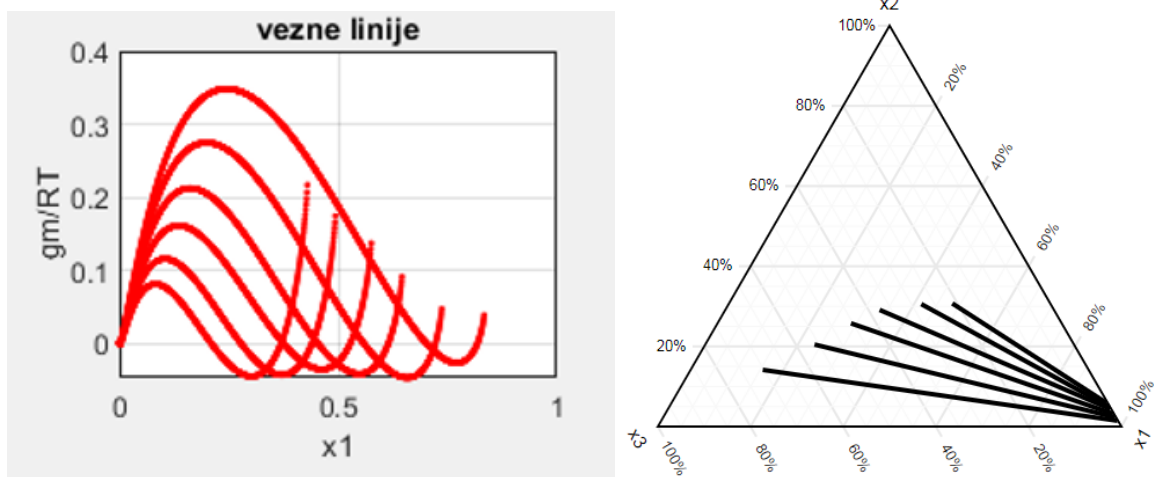
lngama1(i)=lngamaC1(i)+lngamaR1(i);
lngama2(i)=lngamaC2(i)+lngamaR2(i);
lngama3(i)=lngamaC3(i)+lngamaR3(i);

gama1(i)=exp(lngama1(i));
gama2(i)=exp(lngama2(i));
gama3(i)=exp(lngama3(i));

gMRT(j,i)=x1(i)*log(x1(i)*gama1(i))+x2(i)*log(x2(i)*gama2(i))
+x3(i)*log(x3(i)*gama3(i))-gMRTx(j,i);

```

Slijedi crtanje dobivenih ovisnosti. Na slici 12 prikazan je primjer grafa koji prikazuje konzistentne računске vezne linije.



Slika 12. Razlika reducirane molarne Gibbsove energije miješanja i pravca koji prolazi kroz točke reducirane molarne Gibbsove energije miješanja ravnotežnih faza kao funkcija sastava binarnog podsustava, izračunato modelom UNIQUAC: lijevi graf – konzistentne vezne linije; desni graf – iste vezne linije prikazane u trokutnom dijagramu



## 4. REZULTATI I RASPRAVA

Za provjeru priređenog programa i raspravu o rezultatima odabran je skup podataka o ravnoteži kapljevina-kapljevina u sustavima voda – propionska kiselina – ester i voda – mravlja kiselina – ester. Podatke za te sustave prikupili su i obradili u svojim završnim radovima Prodanović [3] i Ljubić [4]. U ovom su radu testirani parametri modela određeni u tim radovima, postupkom dvostupanjskog optimiranja prema Sorensenu i Arltu [7]. U tablici 1 navedeni su svi ispitani sustavi i rezultati procijenjene konzistentnosti parametara modela NRTL i UNIQUAC.

*Tablica 1. Prikaz ispitanih sustava i procjena konzistentnosti parametara za pojedinu metodu*

SUSTAV			T/K	NRTL	UNIQUAC
Voda	Propionska kiselina	Butil-acetat – Cehreli 1999 [8]	298,2	Konzistentan	Konzistentan
Voda	Propionska kiselina	Butil-acetat –Utkin 1971 [9]	298,2	Konzistentan	Konzistentan
Voda	Propionska kiselina	Butil-acetat –Utkin 1971 [9]	313,2	Nekonzistentan	Konzistentan
Voda	Propionska kiselina	Cikloheksil-acetat [10]	298,2	Konzistentan	Konzistentan
Voda	Propionska kiselina	Dietil-adipat [11]	298,2	Konzistentan	Konzistentan
Voda	Propionska kiselina	Dietil-ftalat [12]	298,2	Konzistentan	Konzistentan
Voda	Propionska kiselina	Dietil-ftalat [12]	303,2	Konzistentan	Konzistentan
Voda	Propionska kiselina	Dietil-ftalat [12]	308,2	Nekonzistentan	Konzistentan
Voda	Propionska kiselina	Dietil-ftalat [12]	313,2	Konzistentan	Konzistentan
Voda	Propionska kiselina	Dietil-glutarat [11]	298,2	Nekonzistentan	Konzistentan
Voda	Propionska kiselina	Dietil-sukcinat [11]	298,2	Konzistentan	Konzistentan
Voda	Propionska kiselina	Dimetil-adipat [13]	298,2	Konzistentan	Konzistentan
Voda	Propionska kiselina	Dimetil-ftalat [14]	298,2	Konzistentan	Konzistentan
Voda	Propionska kiselina	Dimetil-ftalat [14]	303,2	Konzistentan	Konzistentan
Voda	Propionska kiselina	Dimetil-ftalat [14]	308,2	Nekonzistentan	Konzistentan
Voda	Propionska kiselina	Dimetil-ftalat [14]	313,2	Sumnjiv	Konzistentan
Voda	Propionska kiselina	Dimetil-glutarat [13]	298,2	Nekonzistentan	Konzistentan
Voda	Propionska kiselina	Dimetil-maleat [15]	298,2	Konzistentan	Sumnjiv
Voda	Propionska kiselina	Dimetil-sukcinat [13]	298,2	Konzistentan	Sumnjiv
Voda	Propionska kiselina	Etil-acetat – Kim 2005 [16]	298,2	Konzistentan	Konzistentan
Voda	Propionska kiselina	Etil-acetat –Utkin 1971 [9]	298,2	Konzistentan	Konzistentan
Voda	Propionska kiselina	Etil-acetat –Utkin 1971 [9]	313,2	Konzistentan	Konzistentan
Voda	Propionska kiselina	Izobutil-acetat [17]	298,2	Konzistentan	Konzistentan
Voda	Propionska kiselina	Izobutil-acetat [17]	308,2	Konzistentan	Konzistentan
Voda	Propionska kiselina	Izobutil-acetat [17]	318,2	Konzistentan	Konzistentan
Voda	Propionska kiselina	Izobutil-acetat [17]	328,2	Konzistentan	Konzistentan

*Tablica 1. (nastavak) Prikaz ispitanih sustava i procjena konzistentnosti parametara za pojedinu metodu*

Voda	Propionska kiselina	Izopropil-acetat [8]	298,2	Konzistentan	Konzistentan
Voda	Propionska kiselina	Metil-butirat [18]	303,2	Konzistentan	Konzistentan
Voda	Propionska kiselina	Propil-propionat [19]	293,2	Konzistentan	Sumnjiv
Voda	Propionska kiselina	Propil-propionat [19]	313,2	Konzistentan	Konzistentan
Voda	Propionska kiselina	Propil-propionat [19]	333,2	Konzistentan	Konzistentan
Voda	Propionska kiselina	Propil-acetat [8]	298,2	Konzistentan	Konzistentan
Voda	Mravlja kiselina	Butil-acetat [20]	298,2	Konzistentan	Konzistentan
Voda	Mravlja kiselina	Dietil-fumarat [21]	298,2	Nekonzistentan	Konzistentan
Voda	Mravlja kiselina	Dietil-karbonat [21]	298,2	Konzistentan	Konzistentan
Voda	Mravlja kiselina	Dietil-maleat [22]	298,2	Konzistentan	Konzistentan
Voda	Mravlja kiselina	Dietil-malonat [21]	298,2	Konzistentan	Konzistentan
Voda	Mravlja kiselina	Dimetil-adipat [23]	298,2	Konzistentan	Konzistentan
Voda	Mravlja kiselina	Dimetil-glutarat [23]	298,2	Nekonzistentan	Konzistentan
Voda	Mravlja kiselina	Dimetil-maleat [24]	298,2	Nekonzistentan	Konzistentan
Voda	Mravlja kiselina	Dimetil-sukcinat [23]	298,2	Nekonzistentan	Nekonzistentan
Voda	Mravlja kiselina	Etil-acetat [20]	298,2	Nekonzistentan	Konzistentan
Voda	Mravlja kiselina	Etil-benzoat [25]	298,2	Nekonzistentan	Konzistentan
Voda	Mravlja kiselina	Etil-butirat [26]	298,2	Konzistentan	Konzistentan
Voda	Mravlja kiselina	Etil-heptanoat [27]	288,2	Konzistentan	Konzistentan
Voda	Mravlja kiselina	Etil-heptanoat [27]	298,2	Konzistentan	Konzistentan
Voda	Mravlja kiselina	Etil-heptanoat [27]	308,2	Konzistentan	Konzistentan
Voda	Mravlja kiselina	Izoamil-acetat [28]	298,2	Sumnjiv	Konzistentan
Voda	Mravlja kiselina	Metil-butirat [26]	298,2	Konzistentan	Konzistentan
Voda	Mravlja kiselina	Pentil-acetat [29]	298,2	Konzistentan	Konzistentan
Voda	Mravlja kiselina	Propil-acetat [20]	298,2	Konzistentan	Konzistentan
Voda	Mravlja kiselina	Propil-formijat [30]	298,2	Konzistentan	Konzistentan

Tablica 2. Prikaz broja i udjela pojedinih slučajeva konzistentnosti parametara

	NRTL	UNIQUAC	NRTL / %	UNIQUAC / %
Ukupno "Nekonzistentan"	11	1	21 %	2 %
Ukupno "Konzistentan"	39	48	75 %	92 %
Ukupno "Sumnjiv"	2	3	4 %	6 %

Nakon usporedbe konzistentnosti promatranoga skupa eksperimentalnih podataka i odgovarajućih parametara modela NRTL i UNIQUAC preuzetih iz dvaju završnih radova, uočeno je da je model NRTL u više slučajeva (21 %) dao nekonzistentne parametre, dok je kod modela UNIQUAC taj broj znatno manji (2 %). Također je uočljivo da je ukupan broj sustava u kojima su opaženi parametri koji daju ravnotežne sastave velike nesigurnosti znatno manji od broja sustava s nekonzistentnim parametrima i gotovo jednak za oba istraživana modela (NRTL = 4 %; UNIQUAC = 6 %).

## 5. ZAKLJUČAK

U radu je ispitivana konzistentnost parametara modela NRTL i UNIQUAC izračunatih za skup podataka u sustavima voda – propionska kiselina – ester i voda – mravlja kiselina – ester koje su prikupili i obradili u svojim završnim radovima Prodanović [3] i Ljubić [4]. Pomoću računalnog programa napravljenog u programskom paketu MatLab R2018a izračunate su krivulje ovisnosti reducirane molarne Gibbsove energije miješanja o sastavu za svaki binarni podsustav (1-2, 1-3, 2-3) posebno, te krivulje koje definiraju konzistentnost veznih linija. Na osnovi proračuna i pripremljenih grafičkih prikaza zaključeno je da velik postotak izračunatih parametara modela nije konzistentan s eksperimentalnim podacima, posebice što se tiče parametara modela NRTL. Preciznost i konzistentnost parametara modela koeficijenta aktivnosti ključna je za daljnja istraživanja i projektiranje industrijskih procesa. Stoga je bitno da se prilikom izračunavanja parametara modela za određeni sustav prije objavljivanja parametara provjerava njihova konzistentnost, da se isprave opažene pogreške i sačuva vjerodostojnost podataka objavljenih u znanstvenim radovima.

## 6. IZVORI

Opća literatura:

M. Rogošić, Kemijsko inženjerska termodinamika, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zavod za fizikalnu kemiju, Zagreb, 2013, str. 206-363.

Posebna literatura:

[1] A. Marcilla, J. A. Reyes-Labarta, M. M. Olaya, Should we trust all the published LLE correlation parameters in phase equilibria? Necessity of their assessment prior to publication, *Fluid Phase Equilib.* 433 (2017) 243-252.

[2] M. Frenkel, Experimental data validation and property prediction models in thermodynamics, *Vestn S-Peterb Univ, Ser 4* (2013) 32-45.

[3] P. Prodanović, Modeliranje ravnoteže kapljevine – kapljevine u trokomponentnom sustavu voda – mravlja kiselina – organski ester, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2018, str. 22-26.

[4] N. Ljubić, Modeliranje ravnoteže kapljevine – kapljevine u sustavima voda(1) – propionska kiselina(2) – organski ester(3), Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2018, str. 15-28.

[5] S. Gebreyohannes, B. J. Neely, K. A. M. Gasem, Generalized nonrandom two-liquid (NRTL) interaction model parameters for predicting liquid-liquid equilibrium behavior, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 12445-12454.

[6] J. A. Reyes-Labarta, M. M. Olaya, A. Marcilla, Topological analysis of the GM function in liquid-liquid equilibrium correlation data (Thermodynamic Review), Institutional Repository RUA (University of Alicante), <http://hdl.handle.net/10045/51725> (pristup 23. kolovoza 2020.)

[7] J. M. Sorensen, W. Arlt, Liquid liquid equilibrium, DECHEMA Chemistry Data Series. Vol. V, 3 Bände, Frankfurt, 1979.

[8] S. Çehreli, B. Tatli, U. Dramur, Liquid-liquid equilibria of water – propionic acid – solvent (*n*-butyl acetate, propyl acetate and isopropyl acetate) ternaries, *Chim. Acta Turc.* 27

(1999) 53-61.

[9] G. K. Utkin, V. K. Zamyatina, N. V. Andronnikov, L. V. Golikov, Fazovoe ravnovesie židkost-židkost v sisteme propionovaja kislota – voda – organičeskij rastvoritel, Gidroliz. Lesokhim. Promish. 24 (1971) 9-10

[10] D. Ozmen, U. Dramur, B. Tatli, Liquid-liquid equilibria of propionic acid – water – solvent (*n*-hexane, cyclohexane, cyclohexanol and cyclohexyl acetate) ternaries at 298.15K, Braz. J. Chem. Eng. 21 (2004) 647-657.

[11] Ş. I. Kirbaşlar, E. Ince, S. Şahin, U. Dramur, (Liquid + liquid) equilibria of (water + propionic acid + dibasic esters) ternary systems, J. Chem. Thermodyn. 39 (2007) 1493-1499.

[12] S. Çehreli, D. Ozmen, B. Tatli, (Liquid + liquid) equilibria of (water + propionic acid + diethyl phthalate) at several temperatures, J. Chem. Thermodyn. 37 (2005) 1144-1150.

[13] Ş. I. Kirbaşlar, E. Ince, S. Şahin, U. Dramur, (Liquid + liquid) equilibria of (water + propionic acid + dibasic esters) ternary systems, J. Chem. Thermodyn. 39 (2007) 1493-1499.

[14] D. Ozmen, S. Çehreli, U. Dramur, (Liquid + liquid) equilibria of (water + propionic acid + dimethyl phthalate) at several temperatures, J. Chem. Thermodyn. 37 (2005) 834-842.

[15] D. Ozmen, Determination and correlation of liquid–liquid equilibria for the (water + carboxylic acid + dimethyl maleate) ternary system at  $T = 298,2$  K, Fluid Phase Equilibr. 269 (2008) 12-18.

[16] J. K. Kim, D. W. Park, Liquid-liquid equilibrium for the quaternary systems toluen + water + propionic acid + ethyl acetate at 25 °C and atmospheric pressure, Korean J. Chem. Eng. Data 50 (2005) 625-629.

[17] H. Ghanazadeh, A. Ghanazadeh, M. Moein, S. Shekarsaraee, Y. Jamshidi, Binodal curves and tie-line data of the water – propionic acid – isobutyl acetate at  $T = (298.2, 308.2, 318.2$  and  $328.2)$  K, Thermoch. Acta 540 (2012) 116-122.

[18] N. Sitarama Murty, V. Subrahmanyam, P. Dakshina Murty, Ternary liquid equilibria, J. Chem. Eng. Data 11 (1966) 335-338.

[19] A. Samarov, M. Toikka, M. Trofimova, A. Toikka, Liquid–liquid equilibrium for the

quaternary system propionic acid + *n*-propanol + *n*-propyl propionate + water at 293.15, 313.15 and 333.15 K, Fluid Phase Equilibr. 425 (2016) 183-187.

[20] M. V. Ramana Rao, K. Somasundara Rao, C. Venkata Rao, Ternary liquid equilibria: formic acid-water-ester systems, J. Sci. Ind. Res. 20B (1961) 379-381.

[21] M. Bilgin, İ. Birman, Liquid phase equilibria of (water + formic acid + diethyl carbonate or diethyl malonate or diethyl fumarate) ternary systems at 298.15 K and atmospheric pressure, Fluid Phase Equilibr. 302 (2011) 249-253.

[22] S. Çehreli, T. Gündođdu, Phase equilibria of (water – carboxylic acid – diethyl maleate) ternary liquid systems at 298.15 K, Fluid Phase Equilibr. 303 (2011) 168-173.

[23] E. İnce, Ş. I. Kirbařlar, S. řahin, Liquid–liquid equilibria for ternary systems of water + formic acid + dibasic esters, J. Chem. Eng. Data 52 (2007) 1889-1893.

[24] D. Özmen, Determination and correlation of liquid-liquid equilibria for the (water + carboxylic acid + dimethyl maleate) ternary systems at  $T = 298.2$  K, Fluid Phase Equilibr. 269 (2008) 12-18.

[25] G. Jaya Rama Rao, C. Venkata Rao, Ternary liquid equilibrium, J. Sci. Ind. Res. 16B (1957) 102-104.

[26] M. V. Ramana Rao, P. Dakshinamurty, C. Venkata Rao, Ternary liquid equilibria: Formic acid – water – ester systems, Indian J. Technol. 1 (1963) 220-222.

[27] Ç. Demirel, S. Çehreli, Phase equilibrium of (water + formic or acetic acid + ethyl heptanoate) ternary liquid systems at different temperatures, Fluid Phase Equilibr. 356 (2013) 71-77.

[28] H. G. Gilani, A. G. Gilani, S. L. S. Saadat, Experimental and correlational study of phase equilibria in aqueous solutions of formic and butyric acids with isoamyl acetate and methyl isoamyl ketone at  $T = 298.15$  K, J. Chem. Eng. Data 59 (2014) 917-925.

[29] R. Krishnamurty, G. Jayarama Rao, G. Venkata Rao, Ternary liquid equilibria – amyl acetate – fatty acid – water systems, J. Sci. Ind. Res. 21D (1962) 282.

[30] A. Rius, C. Alfonso, Liquid-liquid equilibria. Systems water-propyl formate and formic acid-propyl formate, An. R. Soc. Esp. Fis. Quim. 51B (1955) 649-658.

## 7. POPIS OZNAKA

$a_i$	aktivnost $i$ -te komponente u otopini, mol m <sup>-3</sup>
$C$	u gornjem indeksu, oznaka za kombinatorni doprinos
$ex$	u gornjem indeksu, oznaka za ekscesnu veličinu
$F$	u gornjem indeksu, oznaka početne smjese
$G$	Gibbsova energija, J
$g$	molarna Gibbsova energija, J mol <sup>-1</sup>
$G_{ij}$	pomoćna varijabla modela NRTL
$H$	entalpija, J
$id$	u gornjem indeksu, oznaka za idealnu veličinu
$K_\gamma$	omjer koeficijenata aktivnosti, koeficijent raspodjele
$l_i$	pomoćna varijabla
$m$	u gornjem indeksu, oznaka za veličinu miješanja
$n_i$	množina tvari $i$ -te komponente u otopini, mol
$nk$	broj komponenata
$p$	tlak, Pa
$Q$	Izmijenjena toplina, J
$q_i$	volumni parametar $i$ -te komponente
$R$	opća plinska konstanta, 8,314 J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>
$R$	u gornjem indeksu, oznaka za rezidualni doprinos
$r_i$	površinski parametar komponenata
$S$	entropija, J K <sup>-1</sup>
$s$	molarna entropija, J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
$T$	termodinamička temperatura, K
$u_{ij}$	interakcijski parametar modela UNIQUAC, J mol <sup>-1</sup>
$x_i$	molarni udio $i$ -te komponente u kapljevitj fazi
$z$	koordinacijski broj
$z_i$	molarni udio komponente $i$ u sustavu
$\alpha_{ij}$	parametar modela NRTL
$\gamma_i$	koeficijent aktivnosti $i$ -te komponente u otopini
$\Theta_i$	površinski udio komponente $i$

$\mu_i$	kemijski potencijal $i$ -te komponente u otopini, J mol <sup>-1</sup>
$\mu_i^\circ$	standardni kemijski potencijal čiste komponente, J mol <sup>-1</sup>
$\tau_{ij}$	interakcijski parametar modela NRTL, J mol <sup>-1</sup>
$\tau_{ij}$	interakcijski parametar modela UNIQUAC
$\Phi_i$	volumni udio komponente $i$
I, II	u gornjem indeksu, prva, odnosno druga kapljevita faza u ravnoteži
•	u gornjem indeksu, oznaka za čistu komponentu



## 8. PRILOZI

### 8.1. Računalni program

```
clc
close all
clear all

x1=0:0.001:1;

%Unesite broj veznih linija:
brojveznihlinija=3;

%Unesite sastave prve faze
xI=[0.08985, 0.0211, 0.88905
    0.10534, 0.03951, 0.855
    0.14496, 0.07943, 0.77561];

%Unesite sastave druge faze
xII=[0.97383, 0.01904, 0.00713
    0.95412, 0.03717, 0.0087
    0.91802, 0.06969, 0.01229];

%Ako želite provjeriti NRTL metodu unesite "1", a ako želite provjeriti
parametre UNIQUAC metode unesite "2".
odabirmetode=2;

%
%UNOS PARAMETARA NRTL

%Unesite redom parametre alfa:

alfa=[0 0.2 0.2
    0.2 0 0.2
    0.2 0.2 0];

%Unesite redom parametre tau1:

tau1=[0 3.178220237046955 4.595507796406336
    -2.7092751041864753 0 3.058835984650589
    1.0136280851860815 -2.590584132610835 0];

%
%UNOS PARAMETARA UNIQUAC

%Unesite redom površinske parametre, q:
q=[1.400, 1.532, 3.116];

%Unesite redom volumne parametre, r:
```

```

r=[0.9200, 1.5280, 3.5146];

%Unesite iznos koordinacijskog broja, z:
z=10;

%Unesite redom parametre tau2:
tau2=[1, 7.474063467129116, 0.5335813701896287
      0.6962772305922714, 1, 2.49427423144843
      0.2401331637490176, 0.46745854570508744, 1];

%


---



if odabirmetode==1
    fprintf('Odabrali ste NRTL metodu!\n\n');
    zadovoljstvo=1;

while zadovoljstvo==1;
    gMRT=0;

    for i=1:3
        for j=1:3
            G(i,j)=exp(-alfa(i,j)*tau1(i,j));
        end
    end

%


---


%NRTL 1-2

for i=1:1001

    lngama1I(i)=(1-x1(i))^2*(tau1(2,1)*((G(2,1)/(x1(i)+(1-x1(i))*G(2,1)))^2)+(tau1(1,2)*G(1,2)/(x1(i)*G(1,2)+(1-x1(i))^2));
    lngama2I(i)=(x1(i)^2)*(tau1(1,2)*((G(1,2)/(x1(i)*G(1,2)+(1-x1(i))^2)+(tau1(2,1)*G(2,1)/(x1(i)+(1-x1(i))*G(2,1))^2));

    gama1I(i)=exp(lngama1I(i));
    gama2I(i)=exp(lngama2I(i));

    gMRT(i)=x1(i)*log(x1(i)*gama1I(i))+(1-x1(i))*log((1-x1(i))*gama2I(i));
end

subplot(2,2,1);
plot(x1,gMRT,'-b');
title('1-2');
xlabel('x1');
ylabel('gm/RT');
grid on

```

```

%
%NRTL 1-3

for i=1:1001

    lngama1I(i)=(1-x1(i))^2*(tau1(3,1)*((G(3,1)/(x1(i)+(1-x1(i))*G(3,1)))^2)+(tau1(1,3)*G(1,3)/(x1(i)*G(1,3)+(1-x1(i)))^2));
    lngama2I(i)=(x1(i)^2)*(tau1(1,3)*((G(1,3)/(x1(i)*G(1,3)+(1-x1(i)))^2)+(tau1(3,1)*G(3,1)/(x1(i)+(1-x1(i))*G(3,1))^2));

    gama1I(i)=exp(lngama1I(i));
    gama2I(i)=exp(lngama2I(i));

    gmRT(i)=x1(i)*log(x1(i)*gama1I(i))+(1-x1(i))*log((1-x1(i))*gama2I(i));
end

subplot(2,2,2);
plot(x1, gmRT, '-b');
title('1-3');
xlabel('x1');
ylabel('gm/RT');
grid on

%
%NRTL 2-3

for i=1:1001

    lngama1I(i)=(1-x1(i))^2*(tau1(3,2)*((G(3,2)/(x1(i)+(1-x1(i))*G(3,2)))^2)+(tau1(2,3)*G(2,3)/(x1(i)*G(2,3)+(1-x1(i)))^2));
    lngama2I(i)=(x1(i)^2)*(tau1(2,3)*((G(2,3)/(x1(i)*G(2,3)+(1-x1(i)))^2)+(tau1(3,2)*G(3,2)/(x1(i)+(1-x1(i))*G(3,2))^2));

    gama1I(i)=exp(lngama1I(i));
    gama2I(i)=exp(lngama2I(i));

    gmRT(i)=x1(i)*log(x1(i)*gama1I(i))+(1-x1(i))*log((1-x1(i))*gama2I(i));
end

subplot(2,2,3);
plot(x1, gmRT, '-b');
title('2-3');
xlabel('x1');
ylabel('gm/RT');
grid on

%
%NRTL vezne linije

gmRT=0;
xlgraf=0;
for j=1:brojveznihlinija

    i=j;

```

`%gM/RT (I)`

```
xtaug1I(i)=xI(j,1)*tau1(1,1)*G(1,1)+xI(j,2)*tau1(2,1)*G(2,1)+xI(j,3)*tau1(3,1)*G(3,1);
```

```
xtaug2I(i)=xI(j,1)*tau1(1,2)*G(1,2)+xI(j,2)*tau1(2,2)*G(2,2)+xI(j,3)*tau1(3,2)*G(3,2);
```

```
xtaug3I(i)=xI(j,1)*tau1(1,3)*G(1,3)+xI(j,2)*tau1(2,3)*G(2,3)+xI(j,3)*tau1(3,3)*G(3,3);
```

```
    xg1I(i)=xI(j,1)*G(1,1)+xI(j,2)*G(2,1)+xI(j,3)*G(3,1);
```

```
    xg2I(i)=xI(j,1)*G(1,2)+xI(j,2)*G(2,2)+xI(j,3)*G(3,2);
```

```
    xg3I(i)=xI(j,1)*G(1,3)+xI(j,2)*G(2,3)+xI(j,3)*G(3,3);
```

```
    s1I(i)=xI(j,1)*G(1,1)/xg1I(i)*(tau1(1,1)-xtaug1I(i)/xg1I(i))+xI(j,2)*G(1,2)/xg1I(i)*(tau1(1,2)-xtaug1I(i)/xg1I(i))+xI(j,3)*G(1,3)/xg1I(i)*(tau1(1,3)-xtaug1I(i)/xg1I(i));
```

```
    s2I(i)=xI(j,1)*G(2,1)/xg2I(i)*(tau1(2,1)-xtaug2I(i)/xg2I(i))+xI(j,2)*G(2,2)/xg2I(i)*(tau1(2,2)-xtaug2I(i)/xg2I(i))+xI(j,3)*G(2,3)/xg2I(i)*(tau1(2,3)-xtaug2I(i)/xg2I(i));
```

```
    s3I(i)=xI(j,1)*G(3,1)/xg3I(i)*(tau1(3,1)-xtaug3I(i)/xg3I(i))+xI(j,2)*G(3,2)/xg3I(i)*(tau1(3,2)-xtaug3I(i)/xg3I(i))+xI(j,3)*G(3,3)/xg3I(i)*(tau1(3,3)-xtaug3I(i)/xg3I(i));
```

```
    lngama1I(i)=xtaug1I(i)/xg1I(i)+s1I(i);
```

```
    lngama2I(i)=xtaug2I(i)/xg2I(i)+s2I(i);
```

```
    lngama3I(i)=xtaug3I(i)/xg3I(i)+s3I(i);
```

```
    gama1I(i)=exp(lngama1I(i));
```

```
    gama2I(i)=exp(lngama2I(i));
```

```
    gama3I(i)=exp(lngama3I(i));
```

```
gMRTI(j)=xI(j,1)*log(xI(j,1)*gama1I(i))+xI(j,2)*log(xI(j,2)*gama2I(i))+xI(j,3)*log(xI(j,3)*gama3I(i));
```

`%gM/RT (II)`

```
xtaug1II(i)=xII(j,1)*tau1(1,1)*G(1,1)+xII(j,2)*tau1(2,1)*G(2,1)+xII(j,3)*tau1(3,1)*G(3,1);
```

```
xtaug2II(i)=xII(j,1)*tau1(1,2)*G(1,2)+xII(j,2)*tau1(2,2)*G(2,2)+xII(j,3)*tau1(3,2)*G(3,2);
```

```
xtaug3II(i)=xII(j,1)*tau1(1,3)*G(1,3)+xII(j,2)*tau1(2,3)*G(2,3)+xII(j,3)*tau1(3,3)*G(3,3);
```

```
    xg1II(i)=xII(j,1)*G(1,1)+xII(j,2)*G(2,1)+xII(j,3)*G(3,1);
```

```
    xg2II(i)=xII(j,1)*G(1,2)+xII(j,2)*G(2,2)+xII(j,3)*G(3,2);
```

```
    xg3II(i)=xII(j,1)*G(1,3)+xII(j,2)*G(2,3)+xII(j,3)*G(3,3);
```

```
    s1II(i)=xII(j,1)*G(1,1)/xg1II(i)*(tau1(1,1)-xtaug1II(i)/xg1II(i))+xII(j,2)*G(1,2)/xg1II(i)*(tau1(1,2)-xtaug1II(i)/xg1II(i))+xII(j,3)*G(1,3)/xg1II(i)*(tau1(1,3)-xtaug1II(i)/xg1II(i));
```

```

s2II(i)=xII(j,1)*G(2,1)/xg2II(i)*(taul(2,1)-
xtaug2II(i)/xg2II(i))+xII(j,2)*G(2,2)/xg2II(i)*(taul(2,2)-
xtaug2II(i)/xg2II(i))+xII(j,3)*G(2,3)/xg2II(i)*(taul(2,3)-
xtaug2II(i)/xg2II(i));
s3II(i)=xII(j,1)*G(3,1)/xg3II(i)*(taul(3,1)-
xtaug3II(i)/xg3II(i))+xII(j,2)*G(3,2)/xg3II(i)*(taul(3,2)-
xtaug3II(i)/xg3II(i))+xII(j,3)*G(3,3)/xg3II(i)*(taul(3,3)-
xtaug3II(i)/xg3II(i));

lngama1II(i)=xtaug1II(i)/xg1II(i)+s1II(i);
lngama2II(i)=xtaug2II(i)/xg2II(i)+s2II(i);
lngama3II(i)=xtaug3II(i)/xg3II(i)+s3II(i);

gama1II(i)=exp(lngama1II(i));
gama2II(i)=exp(lngama2II(i));
gama3II(i)=exp(lngama3II(i));

gMRTII(j)=xII(j,1)*log(xII(j,1)*gama1II(i))+xII(j,2)*log(xII(j,2)*gama2II(i)
)+xII(j,3)*log(xII(j,3)*gama3II(i));

%gM/RT*
for i=1:10001

    gMRTx(j,i)=(x1(i)-xII(j,1))/(xI(j,1)-
xII(j,1))*gMRTI(j)+(xI(j,1)-x1(i))/(xI(j,1)-xII(j,1))*gMRTII(j);

    x2(i)=(xII(j,2)-xI(j,2))/(xII(j,1)-xI(j,1))*(x1(i)-
xI(j,1))+xI(j,2);
    x3(i)=1-x2(i)-x1(i);

    if x2(i)>=0 && x3(i)>=0 && x2(i)<1 && x3(i)<1

        x1graf(j,i)=x1(i);

xtaug1(i)=x1(i)*taul(1,1)*G(1,1)+x2(i)*taul(2,1)*G(2,1)+x3(i)*taul(3,1)*G(3
,1);

xtaug2(i)=x1(i)*taul(1,2)*G(1,2)+x2(i)*taul(2,2)*G(2,2)+x3(i)*taul(3,2)*G(3
,2);

xtaug3(i)=x1(i)*taul(1,3)*G(1,3)+x2(i)*taul(2,3)*G(2,3)+x3(i)*taul(3,3)*G(3
,3);

    xg1(i)=x1(i)*G(1,1)+x2(i)*G(2,1)+x3(i)*G(3,1);
    xg2(i)=x1(i)*G(1,2)+x2(i)*G(2,2)+x3(i)*G(3,2);
    xg3(i)=x1(i)*G(1,3)+x2(i)*G(2,3)+x3(i)*G(3,3);

    s1(i)=x1(i)*G(1,1)/xg1(i)*(taul(1,1)-
xtaug1(i)/xg1(i))+x2(i)*G(1,2)/xg1(i)*(taul(1,2)-
xtaug1(i)/xg1(i))+x3(i)*G(1,3)/xg1(i)*(taul(1,3)-xtaug1(i)/xg1(i));
    s2(i)=x1(i)*G(2,1)/xg2(i)*(taul(2,1)-
xtaug2(i)/xg2(i))+x2(i)*G(2,2)/xg2(i)*(taul(2,2)-
xtaug2(i)/xg2(i))+x3(i)*G(2,3)/xg2(i)*(taul(2,3)-xtaug2(i)/xg2(i));

```

```

        s3(i)=x1(i)*G(3,1)/xg3(i)*(tau1(3,1)-
xtaug3(i)/xg3(i))+x2(i)*G(3,2)/xg3(i)*(tau1(3,2)-
xtaug3(i)/xg3(i))+x3(i)*G(3,3)/xg3(i)*(tau1(3,3)-xtaug3(i)/xg3(i));

        lngama1(i)=xtaug1(i)/xg1(i)+s1(i);
        lngama2(i)=xtaug2(i)/xg2(i)+s2(i);
        lngama3(i)=xtaug3(i)/xg3(i)+s3(i);

        gama1(i)=exp(lngama1(i));
        gama2(i)=exp(lngama2(i));
        gama3(i)=exp(lngama3(i));

gMRT(j,i)=x1(i)*log(x1(i)*gama1(i))+x2(i)*log(x2(i)*gama2(i))+x3(i)*log(x3(
i)*gama3(i))-gMRTx(j,i);

        else
            break
        end
    end
end

subplot(2,2,4);
plot(xlgraf,gMRT,'.b');
title('vezne linije');
xlabel('x1');
ylabel('gm/RT');
grid on

zadovoljstvo=input('Za okretanje parametara unesite "1".\n');

for i=1:brojveznihlinija
    pomocnaI=xI(i,3);
    xI(i,3)=xI(i,2);
    xI(i,2)=xI(i,1);
    xI(i,1)=pomocnaI;

    pomocnaII=xII(i,3);
    xII(i,3)=xII(i,2);
    xII(i,2)=xII(i,1);
    xII(i,1)=pomocnaII;

end

pomocniA1=alfa(2,1);
pomocniA2=alfa(2,3);

alfa(2,1)=alfa(1,3);
alfa(2,3)=alfa(1,2);
alfa(1,2)=alfa(3,1);
alfa(1,3)=alfa(3,2);

```

```

    alfa(3,1)=pomocniA2;
    alfa(3,2)=pomocniA1;

    pomocniT1=tau1(2,1);
    pomocniT2=tau1(2,3);

    tau1(2,1)=tau1(1,3);
    tau1(2,3)=tau1(1,2);
    tau1(1,2)=tau1(3,1);
    tau1(1,3)=tau1(3,2);
    tau1(3,1)=pomocniT2;
    tau1(3,2)=pomocniT1;

end
end

if odabir metode==2
    fprintf('Odabrani ste UNIQUAC metodu!\n');
    zadovoljstvo=1;
    while zadovoljstvo==1;
        gMRT=0;

        l1=(z/2)*(r(1)-q(1))-(r(1)-1);
        l2=(z/2)*(r(2)-q(2))-(r(2)-1);
        l3=(z/2)*(r(3)-q(3))-(r(3)-1);

%
%UNIQUAC 1-2


---


for i=1:1001

    x2(i)=1-x1(i);

    theta1(i)=(x1(i)*q(1))/(x1(i)*q(1)+x2(i)*q(2));
    theta2(i)=(x2(i)*q(2))/(x1(i)*q(1)+x2(i)*q(2));

    phi1(i)=(x1(i)*r(1))/(x1(i)*r(1)+x2(i)*r(2));
    phi2(i)=(x2(i)*r(2))/(x1(i)*r(1)+x2(i)*r(2));

    lngamaC1(i)=log(phi1(i)/x1(i))+(z/2)*q(1)*log(theta1(i)/phi1(i))+l1-
(phi1(i)/x1(i))*(x1(i)*l1+x2(i)*l2);
    lngamaC2(i)=log(phi2(i)/x2(i))+(z/2)*q(2)*log(theta2(i)/phi2(i))+l2-
(phi2(i)/x2(i))*(x1(i)*l1+x2(i)*l2);

    lngamaR1(i)=q(1)*(1-log(theta1(i)*tau2(1,1)+theta2(i)*tau2(2,1))-
((theta1(i)*tau2(1,1))/(theta1(i)*tau2(1,1)+theta2(i)*tau2(2,1))+
(theta2(i)*tau2(1,2))/(theta1(i)*tau2(1,2)+theta2(i)*tau2(2,2))));
    lngamaR2(i)=q(2)*(1-log(theta1(i)*tau2(1,2)+theta2(i)*tau2(2,2))-
((theta1(i)*tau2(2,1))/(theta1(i)*tau2(1,1)+theta2(i)*tau2(2,1))+
(theta2(i)*tau2(2,2))/(theta1(i)*tau2(1,2)+theta2(i)*tau2(2,2))));

    lngama1I(i)=lngamaC1(i)+lngamaR1(i);
    lngama2I(i)=lngamaC2(i)+lngamaR2(i);

```

```

gama1I(i)=exp(lngama1I(i));
gama2I(i)=exp(lngama2I(i));

gMRT(i)=x1(i)*log(x1(i)*gama1I(i))+(x2(i))*log((x2(i))*gama2I(i));

end

subplot(2,2,1);
plot(x1,gMRT,'-r');
title('1-2');
xlabel('x1');
ylabel('gm/RT');
grid on

%
%UNIQCAC 1-3


---


for i=1:1001

    x3(i)=1-x1(i);

    theta1(i)=(x1(i)*q(1))/(x1(i)*q(1)+x3(i)*q(3));
    theta3(i)=(x3(i)*q(3))/(x1(i)*q(1)+x3(i)*q(3));

    phi1(i)=(x1(i)*r(1))/(x1(i)*r(1)+x3(i)*r(3));
    phi3(i)=(x3(i)*r(3))/(x1(i)*r(1)+x3(i)*r(3));

    lngamaC1(i)=log(phi1(i)/x1(i))+(z/2)*q(1)*log(theta1(i)/phi1(i))+l1-
(phi1(i)/x1(i))*(x1(i)*l1+x3(i)*l3);
    lngamaC2(i)=log(phi3(i)/x3(i))+(z/2)*q(3)*log(theta3(i)/phi3(i))+l3-
(phi3(i)/x3(i))*(x1(i)*l1+x3(i)*l3);

    lngamaR1(i)=q(1)*(1-log(theta1(i))*tau2(1,1)+theta3(i)*tau2(3,1))-
((theta1(i))*tau2(1,1))/(theta1(i))*tau2(1,1)+theta3(i)*tau2(3,1))+
(theta3(i))*tau2(1,3))/(theta1(i))*tau2(1,3)+theta3(i))*tau2(3,3)))));
    lngamaR2(i)=q(3)*(1-log(theta1(i))*tau2(1,3)+theta3(i)*tau2(3,3))-
((theta1(i))*tau2(3,1))/(theta1(i))*tau2(1,1)+theta3(i))*tau2(3,1))+
(theta3(i))*tau2(3,3))/(theta1(i))*tau2(1,3)+theta3(i))*tau2(3,3)))));

    lngama1I(i)=lngamaC1(i)+lngamaR1(i);
    lngama2I(i)=lngamaC2(i)+lngamaR2(i);

    gama1I(i)=exp(lngama1I(i));
    gama2I(i)=exp(lngama2I(i));

    gMRT(i)=x1(i)*log(x1(i)*gama1I(i))+(1-x1(i))*log((1-x1(i))*gama2I(i));

end

subplot(2,2,2);
plot(x1,gMRT,'-r');
title('1-3');
xlabel('x1');
ylabel('gm/RT');
grid on

```



```

%
%UNIQAC 2-3


---


for i=1:1001

    x3(i)=1-x1(i);
    x2(i)=x1(i);

    theta2(i)=(x2(i)*q(2))/(x2(i)*q(2)+x3(i)*q(3));
    theta3(i)=(x3(i)*q(3))/(x2(i)*q(2)+x3(i)*q(3));

    phi2(i)=(x2(i)*r(2))/(x2(i)*r(2)+x3(i)*r(3));
    phi3(i)=(x3(i)*r(3))/(x2(i)*r(2)+x3(i)*r(3));

    lngamaC1(i)=log(phi2(i)/x2(i))+(z/2)*q(2)*log(theta2(i)/phi2(i))+l2-
(phi2(i)/x2(i))*(x2(i)*l2+x3(i)*l3);
    lngamaC2(i)=log(phi3(i)/x3(i))+(z/2)*q(3)*log(theta3(i)/phi3(i))+l3-
(phi3(i)/x3(i))*(x2(i)*l2+x3(i)*l3);

    lngamaR1(i)=q(2)*(1-log(theta2(i)*tau2(2,2)+theta3(i)*tau2(3,2))-
((theta2(i)*tau2(2,2))/(theta2(i)*tau2(2,2)+theta3(i)*tau2(3,2))+(theta3(i)
*tau2(2,3))/(theta2(i)*tau2(2,3)+theta3(i)*tau2(3,3))));
    lngamaR2(i)=q(3)*(1-log(theta2(i)*tau2(2,3)+theta3(i)*tau2(3,3))-
((theta2(i)*tau2(3,2))/(theta2(i)*tau2(2,2)+theta3(i)*tau2(3,2))+(theta3(i)
*tau2(3,3))/(theta2(i)*tau2(2,3)+theta3(i)*tau2(3,3))));

    lngama1I(i)=lngamaC1(i)+lngamaR1(i);
    lngama2I(i)=lngamaC2(i)+lngamaR2(i);

    gama1I(i)=exp(lngama1I(i));
    gama2I(i)=exp(lngama2I(i));

    gMRT(i)=x1(i)*log(x1(i)*gama1I(i))+(1-x1(i))*log((1-x1(i))*gama2I(i));

end

subplot(2,2,3);
plot(x1,gMRT,'-r');
title('2-3');
xlabel('x1');
ylabel('gm/RT');
grid on

%
%UNIQAC VEZNE LINIJE


---



gMRT=0;
xlgraf=0;

for j=1:brojveznihlinija
    i=j;
    %gM/RTI

theta1I(i)=(xI(j,1)*q(1))/(xI(j,1)*q(1)+xI(j,2)*q(2)+xI(j,3)*q(3));
theta2I(i)=(xI(j,2)*q(2))/(xI(j,1)*q(1)+xI(j,2)*q(2)+xI(j,3)*q(3));

```

```

theta3I(i)=(xI(j,3)*q(3))/(xI(j,1)*q(1)+xI(j,2)*q(2)+xI(j,3)*q(3));

phi1I(i)=(xI(j,1)*r(1))/(xI(j,1)*r(1)+xI(j,2)*r(2)+xI(j,3)*r(3));

phi2I(i)=(xI(j,2)*r(2))/(xI(j,1)*r(1)+xI(j,2)*r(2)+xI(j,3)*r(3));

phi3I(i)=(xI(j,3)*r(3))/(xI(j,1)*r(1)+xI(j,2)*r(2)+xI(j,3)*r(3));

lngamaC1I(i)=log(phi1I(i)/xI(j,1))+(z/2)*q(1)*log(theta1I(i)/phi1I(i))+l1-
(phi1I(i)/xI(j,1))*(xI(j,1)*l1+xI(j,2)*l2+xI(j,3)*l3);

lngamaC2I(i)=log(phi2I(i)/xI(j,2))+(z/2)*q(2)*log(theta2I(i)/phi2I(i))+l2-
(phi2I(i)/xI(j,2))*(xI(j,1)*l1+xI(j,2)*l2+xI(j,3)*l3);

lngamaC3I(i)=log(phi3I(i)/xI(j,3))+(z/2)*q(3)*log(theta3I(i)/phi3I(i))+l3-
(phi3I(i)/xI(j,3))*(xI(j,1)*l1+xI(j,2)*l2+xI(j,3)*l3);

    lngamaR1I(i)=q(1)*(1-
log(theta1I(i)*tau2(1,1)+theta2I(i)*tau2(2,1)+theta3I(i)*tau2(3,1))-
((theta1I(i)*tau2(1,1))/(theta1I(i)*tau2(1,1)+theta2I(i)*tau2(2,1)+theta3I(
i)*tau2(3,1))+(theta2I(i)*tau2(1,2))/(theta1I(i)*tau2(1,2)+theta2I(i)*tau2(
2,2)+theta3I(i)*tau2(3,2))+(theta3I(i)*tau2(1,3))/(theta1I(i)*tau2(1,2)+the
ta2I(i)*tau2(2,2)+theta3I(i)*tau2(3,2)));
    lngamaR2I(i)=q(2)*(1-
log(theta1I(i)*tau2(1,2)+theta2I(i)*tau2(2,2)+theta3I(i)*tau2(3,2))-
((theta1I(i)*tau2(2,1))/(theta1I(i)*tau2(1,1)+theta2I(i)*tau2(2,1)+theta3I(
i)*tau2(3,1))+(theta2I(i)*tau2(2,2))/(theta1I(i)*tau2(1,2)+theta2I(i)*tau2(
2,2)+theta3I(i)*tau2(3,2))+(theta3I(i)*tau2(2,3))/(theta1I(i)*tau2(1,2)+the
ta2I(i)*tau2(2,2)+theta3I(i)*tau2(3,2)));
    lngamaR3I(i)=q(3)*(1-
log(theta1I(i)*tau2(1,3)+theta2I(i)*tau2(2,3)+theta3I(i)*tau2(3,3))-
((theta1I(i)*tau2(3,1))/(theta1I(i)*tau2(1,1)+theta2I(i)*tau2(2,1)+theta3I(
i)*tau2(3,1))+(theta2I(i)*tau2(3,2))/(theta1I(i)*tau2(1,2)+theta2I(i)*tau2(
2,2)+theta3I(i)*tau2(3,2))+(theta3I(i)*tau2(3,3))/(theta1I(i)*tau2(1,2)+the
ta2I(i)*tau2(2,2)+theta3I(i)*tau2(3,2)));

    lngama1I(i)=lngamaC1I(i)+lngamaR1I(i);
    lngama2I(i)=lngamaC2I(i)+lngamaR2I(i);
    lngama3I(i)=lngamaC3I(i)+lngamaR3I(i);

    gama1I(i)=exp(lngama1I(i));
    gama2I(i)=exp(lngama2I(i));
    gama3I(i)=exp(lngama3I(i));

gMRTI(j)=xI(j,1)*log(xI(j,1)*gama1I(i))+xI(j,2)*log(xI(j,2)*gama2I(i))+xI(j
,3)*log(xI(j,3)*gama3I(i));

```

`%gM/RTII`

```

theta1II(i)=(xII(j,1)*q(1))/(xII(j,1)*q(1)+xII(j,2)*q(2)+xII(j,3)*q(3));

```

theta2II(i)=(xII(j,2)\*q(2))/(xII(j,1)\*q(1)+xII(j,2)\*q(2)+xII(j,3)\*q(3));

theta3II(i)=(xII(j,3)\*q(3))/(xII(j,1)\*q(1)+xII(j,2)\*q(2)+xII(j,3)\*q(3));

phi1II(i)=(xII(j,1)\*r(1))/(xII(j,1)\*r(1)+xII(j,2)\*r(2)+xII(j,3)\*r(3));

phi2II(i)=(xII(j,2)\*r(2))/(xII(j,1)\*r(1)+xII(j,2)\*r(2)+xII(j,3)\*r(3));

phi3II(i)=(xII(j,3)\*r(3))/(xII(j,1)\*r(1)+xII(j,2)\*r(2)+xII(j,3)\*r(3));

lngamaC1II(i)=log(phi1II(i)/xII(j,1))+(z/2)\*q(1)\*log(theta1II(i)/phi1II(i))  
+l1-(phi1II(i)/xII(j,1))\*(xII(j,1)\*l1+xII(j,2)\*l2+xII(j,3)\*l3);

lngamaC2II(i)=log(phi2II(i)/xII(j,2))+(z/2)\*q(2)\*log(theta2II(i)/phi2II(i))  
+l2-(phi2II(i)/xII(j,2))\*(xII(j,1)\*l1+xII(j,2)\*l2+xII(j,3)\*l3);

lngamaC3II(i)=log(phi3II(i)/xII(j,3))+(z/2)\*q(3)\*log(theta3II(i)/phi3II(i))  
+l3-(phi3II(i)/xII(j,3))\*(xII(j,1)\*l1+xII(j,2)\*l2+xII(j,3)\*l3);

lngamaR1II(i)=q(1)\*(1-  
log(theta1II(i)\*tau2(1,1)+theta2II(i)\*tau2(2,1)+theta3II(i)\*tau2(3,1))-  
((theta1II(i)\*tau2(1,1))/(theta1II(i)\*tau2(1,1)+theta2II(i)\*tau2(2,1)+theta  
3II(i)\*tau2(3,1))+(theta2II(i)\*tau2(1,2))/(theta1II(i)\*tau2(1,2)+theta2II(i)  
)\*tau2(2,2)+theta3II(i)\*tau2(3,2))+(theta3II(i)\*tau2(1,3))/(theta1II(i)\*tau  
2(1,2)+theta2II(i)\*tau2(2,2)+theta3II(i)\*tau2(3,2))));

lngamaR2II(i)=q(2)\*(1-  
log(theta1II(i)\*tau2(1,2)+theta2II(i)\*tau2(2,2)+theta3II(i)\*tau2(3,2))-  
((theta1II(i)\*tau2(2,1))/(theta1II(i)\*tau2(1,1)+theta2II(i)\*tau2(2,1)+theta  
3II(i)\*tau2(3,1))+(theta2II(i)\*tau2(2,2))/(theta1II(i)\*tau2(1,2)+theta2II(i)  
)\*tau2(2,2)+theta3II(i)\*tau2(3,2))+(theta3II(i)\*tau2(2,3))/(theta1II(i)\*tau  
2(1,2)+theta2II(i)\*tau2(2,2)+theta3II(i)\*tau2(3,2))));

lngamaR3II(i)=q(3)\*(1-  
log(theta1II(i)\*tau2(1,3)+theta2II(i)\*tau2(2,3)+theta3II(i)\*tau2(3,3))-  
((theta1II(i)\*tau2(3,1))/(theta1II(i)\*tau2(1,1)+theta2II(i)\*tau2(2,1)+theta  
3II(i)\*tau2(3,1))+(theta2II(i)\*tau2(3,2))/(theta1II(i)\*tau2(1,2)+theta2II(i)  
)\*tau2(2,2)+theta3II(i)\*tau2(3,2))+(theta3II(i)\*tau2(3,3))/(theta1II(i)\*tau  
2(1,2)+theta2II(i)\*tau2(2,2)+theta3II(i)\*tau2(3,2))));

lngama1II(i)=lngamaC1II(i)+lngamaR1II(i);

lngama2II(i)=lngamaC2II(i)+lngamaR2II(i);

lngama3II(i)=lngamaC3II(i)+lngamaR3II(i);

gama1II(i)=exp(lngama1II(i));

gama2II(i)=exp(lngama2II(i));

gama3II(i)=exp(lngama3II(i));

gMRTII(j)=xII(j,1)\*log(xII(j,1)\*gama1II(i))+xII(j,2)\*log(xII(j,2)\*gama2II(i)  
)+xII(j,3)\*log(xII(j,3)\*gama3II(i));

for i=1:1001

```

gMRTx(j,i)=(x1(i)-xII(j,1))/(xI(j,1)-xII(j,1))*gMRTI(j)+((xI(j,1)-
x1(i))/(xI(j,1)-xII(j,1))*gMRTII(j);

```

```

x2(i)=(xII(j,2)-xI(j,2))/(xII(j,1)-xI(j,1))*(x1(i)-
xI(j,1))+xI(j,2);
x3(i)=1-x2(i)-x1(i);

```

```

if x2(i)>=0 && x3(i)>=0 && x2(i)<1 && x3(i)<1

```

```

xlgraf(j,i)=x1(i);

```

```

theta1(i)=(x1(i)*q(1))/(x1(i)*q(1)+x2(i)*q(2)+x3(i)*q(3));
theta2(i)=(x2(i)*q(2))/(x1(i)*q(1)+x2(i)*q(2)+x3(i)*q(3));
theta3(i)=(x3(i)*q(3))/(x1(i)*q(1)+x2(i)*q(2)+x3(i)*q(3));

```

```

phil(i)=(x1(i)*r(1))/(x1(i)*r(1)+x2(i)*r(2)+x3(i)*r(3));
phi2(i)=(x2(i)*r(2))/(x1(i)*r(1)+x2(i)*r(2)+x3(i)*r(3));
phi3(i)=(x3(i)*r(3))/(x1(i)*r(1)+x2(i)*r(2)+x3(i)*r(3));

```

```

lngamaC1(i)=log(phi1(i)/x1(i))+(z/2)*q(1)*log(theta1(i)/phi1(i))+l1-
(phi1(i)/x1(i))*(x1(i)*l1+x2(i)*l2+x3(i)*l3);

```

```

lngamaC2(i)=log(phi2(i)/x2(i))+(z/2)*q(2)*log(theta2(i)/phi2(i))+l2-
(phi2(i)/x2(i))*(x1(i)*l1+x2(i)*l2+x3(i)*l3);

```

```

lngamaC3(i)=log(phi3(i)/x3(i))+(z/2)*q(3)*log(theta3(i)/phi3(i))+l3-
(phi3(i)/x3(i))*(x1(i)*l1+x2(i)*l2+x3(i)*l3);

```

```

lngamaR1(i)=q(1)*(1-
log(theta1(i)*tau2(1,1)+theta2(i)*tau2(2,1)+theta3(i)*tau2(3,1))-
((theta1(i)*tau2(1,1))/(theta1(i)*tau2(1,1)+theta2(i)*tau2(2,1)+theta3(i)*t
au2(3,1))+(theta2(i)*tau2(1,2))/(theta1(i)*tau2(1,2)+theta2(i)*tau2(2,2)+th
eta3(i)*tau2(3,2))+(theta3(i)*tau2(1,3))/(theta1(i)*tau2(1,2)+theta2(i)*tau
2(2,2)+theta3(i)*tau2(3,2)));

```

```

lngamaR2(i)=q(2)*(1-
log(theta1(i)*tau2(1,2)+theta2(i)*tau2(2,2)+theta3(i)*tau2(3,2))-
((theta1(i)*tau2(2,1))/(theta1(i)*tau2(1,1)+theta2(i)*tau2(2,1)+theta3(i)*t
au2(3,1))+(theta2(i)*tau2(2,2))/(theta1(i)*tau2(1,2)+theta2(i)*tau2(2,2)+th
eta3(i)*tau2(3,2))+(theta3(i)*tau2(2,3))/(theta1(i)*tau2(1,2)+theta2(i)*tau
2(2,2)+theta3(i)*tau2(3,2)));

```

```

lngamaR3(i)=q(3)*(1-
log(theta1(i)*tau2(1,3)+theta2(i)*tau2(2,3)+theta3(i)*tau2(3,3))-
((theta1(i)*tau2(3,1))/(theta1(i)*tau2(1,1)+theta2(i)*tau2(2,1)+theta3(i)*t
au2(3,1))+(theta2(i)*tau2(3,2))/(theta1(i)*tau2(1,2)+theta2(i)*tau2(2,2)+th
eta3(i)*tau2(3,2))+(theta3(i)*tau2(3,3))/(theta1(i)*tau2(1,2)+theta2(i)*tau
2(2,2)+theta3(i)*tau2(3,2)));

```

```

lngama1(i)=lngamaC1(i)+lngamaR1(i);

```

```

lngama2(i)=lngamaC2(i)+lngamaR2(i);

```

```

lngama3(i)=lngamaC3(i)+lngamaR3(i);

```

```

gama1(i)=exp(lngama1(i));

```

```

gama2(i)=exp(lngama2(i));

```

```

gama3(i)=exp(lngama3(i));

```

```

gMRT(j,i)=x1(i)*log(x1(i)*gama1(i))+x2(i)*log(x2(i)*gama2(i))+x3(i)*log(x3(i)*gama3(i))-gMRTx(j,i);
    else
        break
    end
end
end
end

subplot(2,2,4);
plot(xlgraf,gMRT,'.r');
title('vezne linije');
xlabel('x1');
ylabel('gm/RT');
grid on

zadovoljstvo=input('Za okretanje parametara unesite "1".\n');

for i=1:brojveznihlinija
    pomocnaI=xI(i,3);
    xI(i,3)=xI(i,2);
    xI(i,2)=xI(i,1);
    xI(i,1)=pomocnaI;

    pomocnaII=xII(i,3);
    xII(i,3)=xII(i,2);
    xII(i,2)=xII(i,1);
    xII(i,1)=pomocnaII;

end

pomocniq=q(2);

q(2)=q(1);
q(1)=q(3);
q(3)=pomocniq;

pomocnir=r(2);

r(2)=r(1);
r(1)=r(3);
r(3)=pomocnir;

pomocniT1=tau2(2,1);
    pomocniT2=tau2(2,3);

tau2(2,1)=tau2(1,3);
tau2(2,3)=tau2(1,2);
tau2(1,2)=tau2(3,1);
tau2(1,3)=tau2(3,2);
tau2(3,1)=pomocniT2;
tau2(3,2)=pomocniT1;
end
end

```