

# Odabir metode i pomoćne komponente za separaciju smjese 2-propanola i vode

---

Vasiljević, Daniela

Master's thesis / Diplomski rad

2024

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:149:762471>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-18**



Repository / Repozitorij:

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



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

Daniela Vasiljević

**DIPLOMSKI RAD**

Zagreb, veljača 2023.

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

Daniela Vasiljević

**Odabir metode i pomoćne komponente za separaciju smjese 2-propanola i  
vode**

DIPLOMSKI RAD

Voditeljica rada: prof. dr. sc. Aleksandra Sander

Članovi ispitnog povjerenstva: prof. dr. sc. Aleksandra Sander

dr.sc. Ana Petračić

izv. prof. dr. sc. Dajana Kučić Grgić

Zagreb, veljača 2023.

*Eksperimentalni dio rada proveden je na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije  
Sveučilišta u Zagrebu, na Zavodu za mehaničko i toplinsko procesno inženjerstvo.*

*Zahvaljujem se mentorici, prof. dr. sc. Aleksandri Sander na vodstvu, strpljenju, pomoći i uloženom trudu i vremenu prilikom izrade ovog diplomskog rada.*

*Zahvaljujem se dr. sc. Ani Petračić i tehničaru Željku Pavlinu na pomoći pri slaganju aparature, uzimanju uzoraka te na svim savjetima pri izvođenju eksperimentalnog dijela rada.*

*Veliko hvala mojoj obitelji i prijateljima na podršci i ljubavi. Posebno hvala mome bratu Mirku za svaki savjet i pomoć, i Ivanu na neizmjenoj podršci i motivaciji.*

## SAŽETAK RADA

Separacija azeotropnih smjesa predstavlja izazov jer se komponente ne mogu separirati jednostavnom destilacijom. Provedba separacije azeotropne smjese zahtijeva korištenje velike količine energije i primjenu toksičnih otapala, što ima negativan utjecaj na okoliš. Alternativa toksičnim otapalima su niskotemperaturna eutektička otapala (eng. *Deep Eutectic Solvent*, DES) jer su ekološki prihvatljiva te su jednostavna i jeftina za pripravu.

U ovom radu istražena je mogućnost separacije dvokomponentne azeotropne smjese 2-propanola i vode procesom ekstrakcijske destilacije, uz primjenu četiri različita otapala: glicerol, etilen-glikol te niskotemperaturno eutektičko otapalo (kolin klorid:glicerol (molni omjer 1:2) i kolin klorid:etilen-glikol (molni omjer 1:2,5)).

**Ključne riječi:** azeotropna smjesa, ekstrakcijska destilacija, etilen-glikol, glicerol, niskotemperaturno eutektičko otapalo

## ABSTRACT

Separation of azeotropic mixtures poses a challenge as their components cannot be easily separated by simple distillation. Separation of the azeotropic mixture requires the supply of large amounts of energy and harmful solvents, which harms the environment. An alternative to toxic solvents are deep eutectic solvents, they are environmentally friendly, simple and inexpensive to prepare.

This paper explores the possibility of separating a binary azeotropic mixture of 2-propanol and water using extractive distillation, with the use of four different solvents: glycerol, ethylene glycol, and deep eutectic solvent choline chloride:glycerol (molar ratio 1:2) and deep eutectic solvent choline chloride:ethylene glycol (molar ratio 1:2,5).

**Keywords:** azeotropic mixture, deep eutectic solvent, extractive distillation, ethylene-glycol, glycerol

# SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO.....	2
2.1. Ravnoteža para – kapljevina .....	2
2.2. Vrste smjesa .....	5
2.2.1. Idealne i realne smjese.....	5
2.2.2. Zeotropne i azeotropne smjese .....	6
2.3. Destilacija.....	9
2.3.1. Uvod u destilaciju .....	9
2.3.2. Ograničenja destilacije .....	10
2.4. Metode separacije azeotropnih smjesa.....	10
2.4.1. Utjecaj tlaka na položaj azeotropne točke .....	11
2.4.2. Azeotropna destilacija uz dodavanje nove komponente u smjesu .....	12
2.4.3. Ekstrakcijska destilacija .....	12
2.4.3.1. Izbor otapala .....	13
2.4.4. Potreba za ekološkim otapalima .....	13
2.4.4.1. Glicerol .....	14
2.4.4.2. Etilen – glikol .....	15
2.4.4.3. Niskotemperaturna eutektička otapala (DES) .....	15
2.4.4.4. Svojstva niskotemperaturnih eutektičkih otapala .....	17
2.4.4.5. Primjena DES-a za separaciju azeotropnih smjesa.....	18
3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	19
3.1. Cilj rada.....	19
3.2. Potrebne kemikalije.....	19
3.3. Priprava niskotemperaturnog eutektičkog otapala .....	19
3.4. Destilacija.....	19
3.4.1. Atmosferska destilacija.....	19
3.4.2. Ekstrakcijska destilacija .....	20
3.5. Karakterizacija uzoraka.....	21
3.5.1. Mjerenje indeksa loma.....	21
4. REZULTATI I RASPRAVA .....	22
4.1. Određivanje koncentracije.....	22
4.2. Separacija azeotropne smjese.....	22
4.2.1. Atmosferska destilacija.....	22
4.2.2. Ekstrakcijska destilacija uz glicerol .....	23



4.2.3. Ekstrakcijska destilacija uz etilen-glikol .....	24
4.2.4. Ekstrakcijska destilacija uz DES kolin klorid-glicerol (1:2) .....	26
4.2.5. Ekstrakcijska destilacija uz DES kolin klorid-etilen-glikol (1:2,5).....	27
5. ZAKLJUČAK .....	30
6. POPIS SIMBOLA.....	31
7. LITERATURA .....	32

## 1. UVOD

Proizvodnja i potrošnja energije usko je povezana s onečišćenjem zraka i vode, toplinskim onečišćenjem i odlaganjem krutog otpada. Fosilna goriva poput ugljena, nafte i plina glavni su izvori energije širom svijeta, ali njihova uporaba ima negativne posljedice na okoliš i ljudsko zdravlje. Rješavanje ovog problema uključuje prelazak na obnovljive izvore energije i poboljšanje energetske učinkovitosti.

2-propanol je važna sirovina i kemijski proizvod koji se koristi kao međuproduct ili otapalo u farmaceutskoj industriji, primjenjuje se za biogoriva te za proizvodnju boje, razrjeđivača, tinte i sredstva za dezinfekciju. Postoje dva komercijalna načina za proizvodnju 2-propanola i oba uključuju separaciju 2-propanola i vode te ostalih nusproizvoda destilacijom. S obzirom da 2-propanol i voda tvore azeotrop nije ih moguće separirati jednostavnom destilacijom. Većina metoda separacije azeotropnih smjesa zahtijeva veću potrošnju energije te dodatak otapala. Neke od metoda za separaciju azeotropnih smjesa su azeotropna destilacija, ekstrakcijska destilacija, destilacija pri povišenom ili sniženom tlaku i druge [1].

Kao otapala se najčešće koriste hlapiva organska otapala (eng. *Volatile Organic Solvent*, VOS), koja su štetna za ljude i ekosustav jer su lako hlapiva, zapaljiva te su eksplozivna [2]. Kao jedna od zamjena za organska otapala, koriste se niskotemperaturna eutektička otapala (eng. *Deep Eutectic Solvent*, DES) koja se također nazivaju otapala nove generacije. DES otapala su jeftina, biorazgradiva, ekonomična, proizvode se od netoksičnih tvari te imaju potencijalnu primjenu u industriji. Dobivaju se miješanjem kvaterne amonijeve soli koji su akceptori vodikove veze (eng. *hydrogen bond acceptor*, HBA) s metalom soli ili donorom vodikove veze (eng. *hydrogen bond donor*, HBD). DES otapala imaju znatno niže talište od svojih komponenata [3].

Cilj ovog rada bio je odabrati metodu i pomoćnu komponentu za separaciju azeotropne smjese 2-propanola i vode. Istražit će se primjenjivosti DES-a kao otapala za procese ekstrakcijske destilacije i ekstrakcije te će se usporediti učinkovitost DES-a, glicerola i etilen-glikola u razdvajanju azeotropne smjese 2-propanola i vode ekstrakcijskom destilacijom.

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. Ravnoteža para – kapljevina

Ravnotežni tlak molekula koje izlaze i ulaze na površinu kapljevine je tlak para kapljevine pri nekoj temperaturi. S porastom temperature, tlak para raste a kada se tlak para kapljevine izjednači s okolišnim tlakom, kapljevina vrije. Hlapive kapljevine, koje imaju visok tlak para, vriju pri nižim temperaturama. Tlak para i vrelište ovise o udjelima svake komponente u smjesi [4].  $K$  – vrijednost ili konstanta ravnoteže para - kapljevina je mjera tendencije komponente u smjesi da ispari. Funkcija je temperature, tlaka i sastava. Ako su zadane dvije od tri varijable, treća varijabla je time određena.  $K$ - vrijednost definirana je sljedećom formulom [5]:

$$K_i = \frac{\text{množinski udjel komponente } i \text{ u pari}}{\text{množinski udjel komponente } i \text{ u kapljevini}} \quad (1)$$

Koeficijent raspodjele je funkcija sastava i temperature, te pri stalnom tlaku ovisi o temperaturi i sastavu kapljevine. Pri proračunu koeficijenta raspodjele komponente, koristi se Raoultov zakon gdje je  $p_i^*$  ravnotežni tlak para čiste komponente  $i$ , a  $p$  tlak sustava [6]:

$$K_i = \frac{p_i^*}{p} \quad (2)$$

Relativna hlapivost je mjera razlike temperatura vrenja dviju komponenti, odnosno njihove hlapivosti. Vrijednost relativne hlapivosti ukazuje na jednostavnost separacije smjese destilacijom. Separacija destilacijom je jednostavna ako postoji velika razlika hlapivosti između dvije komponente. Ako je hlapivost jedne komponente bliska hlapivosti druge, onda se relativna hlapivost približava jedinici i tada je separacija dviju komponenti destilacijom teška. U tom slučaju smjesa se separira nekim drugim procesom [5]. Relativna hlapivost komponente  $i$  u odnosu na komponentu  $j$  definira se sljedećom jednadžbom, gdje je  $y_i$  molni udio komponente  $i$  u pari, a  $y_j$  molni udio komponente  $i$  u kapljevini [4]:

$$\alpha_{i,j} = \frac{\left(\frac{y_i}{x_i}\right)}{\left(\frac{y_j}{x_j}\right)} \quad (3)$$

Destilacija se temelji na ravnoteži para – kapljevina, te se destilacijske kolone proračunavaju i dizajniraju ovisno o svojstvima vrelišta komponenata u smjesi. Ravnoteža para – kapljevina je fazna ravnoteža što znači da nakon uspostavljanja ravnoteže, moraju biti zadovoljeni:

- 0. zakon termodinamike – termička ravnoteža; temperatura sustava je stalna (temperatura pare (V) i kapljevine (L) je jednaka).

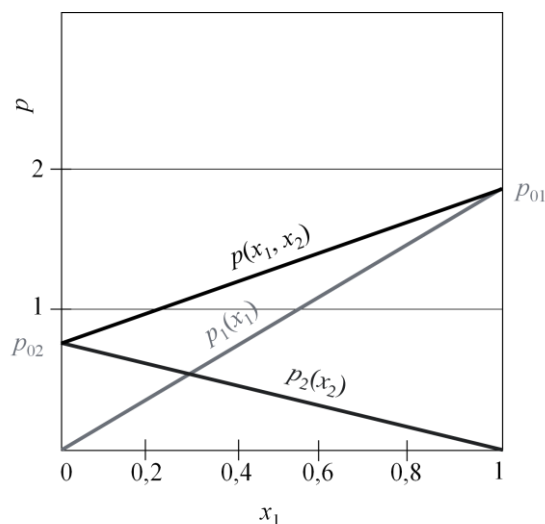
$$T = \text{konst.} \quad T^V = T^L = T \quad (4)$$

- I zakon termodinamike – bilanca tvari i energije; mora biti zadovoljena bilanca tvari u sustavu kao cjelini ( $z$ ), te u svakoj fazi (para,  $y$  i kapljevina,  $x$ ).

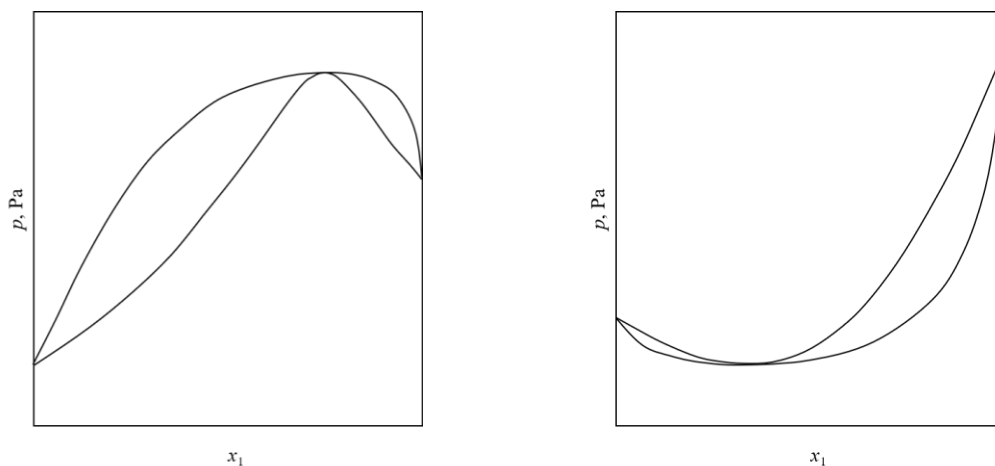
$$\sum z_i = 1 \quad \sum y_i = 1 \quad \sum x_i = 1 \quad (5)$$

- II zakon termodinamike – jednakost kemijskih potencijala (fugacitivnost) svih komponentata u pari i kapljevini
- Tlak sustava je stalan, tlak pare i kapljevine u ravnoteži je jednak.

Ravnoteža para – kapljevina, prikazuje se ravnotežnim i faznim dijagramima. Fazni dijagram daje prikaz međusobne ovisnosti dvije od tri varijable binarnih sustava (sastav, temperatura i tlak), uz konstantnu treću varijablu. Ravnotežni dijagram prikazuje sastav parne faze, u ravnoteži, kao funkciju sastava kapljevite faze pri uvjetima konstantnog tlaka ili temperature [5]. Ravnoteža para – kapljevina također se prikazuje dijagramom tlaka i dijagramom vrenja. U slučaju idealnih smjesa, koje se mogu miješati u svim molnim omjerima i pri čemu nema razvijanja topline, ravnotežni tlak para računa se pomoću Raoultovog zakona (Slika 1). U realnim smjesama prisutno je pozitivno i negativno odstupanje od Raoultovog zakona (Slika 2).

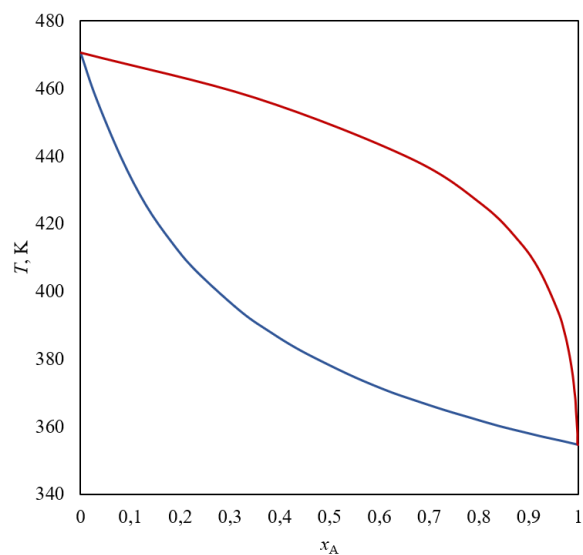


**Slika 1.** Dijagram tlaka za idealnu smjesu.



**Slika 2.** Dijagrami tlaka za realne smjese; lijevo – pozitivno odstupanje od Raoultovog zakona, desno – negativno odstupanje od Raoultovog zakona.

Dijagram vrelišta prikazuje kako se mijenjaju ravnotežni sastavi komponenti pri stalnom tlaku i ovisno o temperaturi. Na slici 3 nalazi se primjer kapljevite smjese komponenata A i B. Komponenta A je lakše hlapiva komponenta te ima nižu temperaturu vrenja, koje odgovara sastavu u kojem je  $x_A=1$ . Vrelište čiste komponente B odgovara sastavu  $x_A=0$ .



**Slika 3.** Dijagram vrelišta.

Realne smjese se teško separiraju jednostavnom destilacijom, dok se smjese s ponašanjem bliskim idealnom, lagano separiraju. Poznavajući ravnotežna stanja smjese, može se predvidjeti njihovo ponašanje. Na temelju toga odabire se odgovarajući proces kako bi se dobili željeni produkti. Radni tlak za proces destilacije je 0,5-5 bar te se kapljevina promatra

kao realna, a plinska faza se promatra kao idealna. Ponašanje kapljevite faze opisuje se Raoultovim zakonom, a ponašanje plinske faze opisuje se Daltonovim zakonom koji kaže da je tlak plinske smjese jednak zbroju parcijalnih tlakova koji čine tu smjesu. Radni tlak utječe na proces destilacije, te pri sniženom radnom tlaku će separacija biti djelotvornija [4].

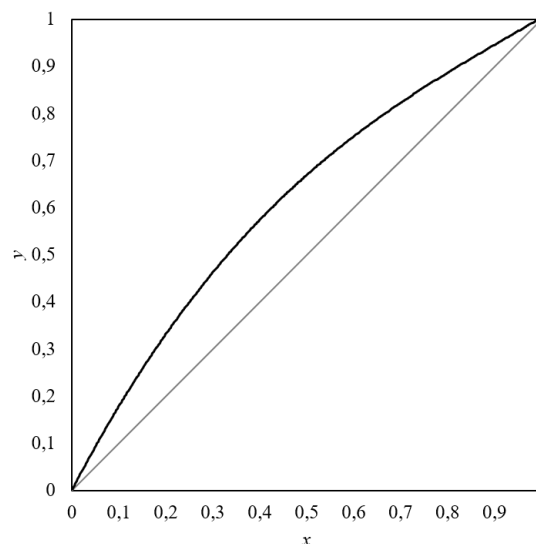
## 2.2. Vrste smjesa

### 2.2.1. Idealne i realne smjese

1866. Francuski kemičar, Francois Marie Raoult je predložio odnos između parcijalnog tlaka i molnog udjela kapljevina. Raoultov zakon kaže da je tlak para otapala iznad otopine s kojom je u ravnoteži proporcionalan molnom udjelu otapala u otopini, pri čemu je konstanta proporcionalnosti tlak para čistog otapala.

$$y_i \cdot p = p_i = p_{0,i} \cdot x_i \quad (6)$$

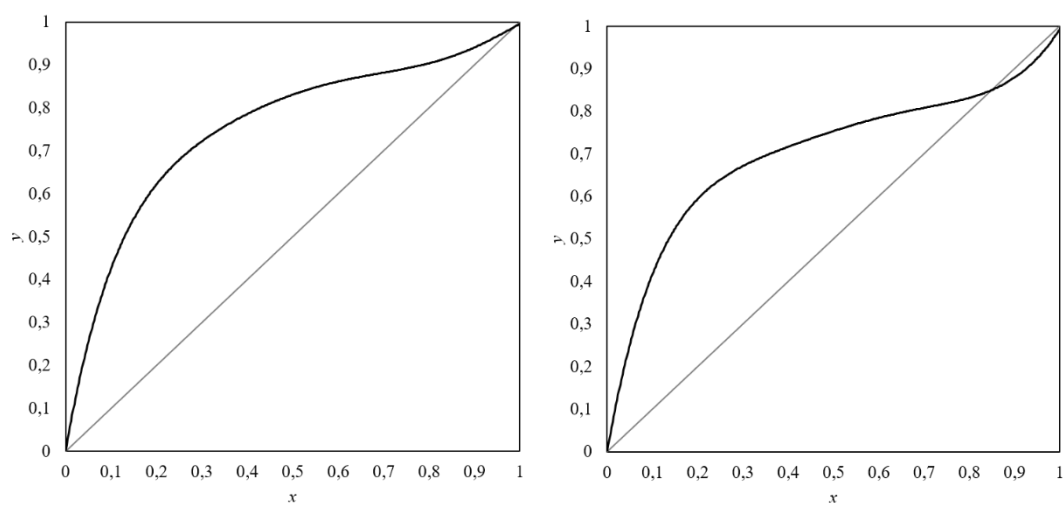
Ovisno o tome može li se Raoultov zakon primijeniti, razlikuju se idealne i realne smjese [7]. Za idealne smjese vrijedi Raoultov zakon pri svim koncentracijama i temperaturama. Idealna smjesa dobiva se miješanjem dviju idealnih komponenti slične strukture i veličina molekula. Tijekom miješanja sustav ne razvija toplinu i ne dolazi do promjene volumena [4,7]. Na slici 4 prikazan je ravnotežni dijagram smjese čije je ponašanje slično idealnom.



**Slika 4.** Prikaz ravnotežnog dijagrama idealne smjese.

U realnim smjesama (Slika 5.) privlačne sile između istovrsnih i različitih vrsta molekula, su različite. U realnim smjesama prepoznaje se pozitivno i negativno odstupanje od

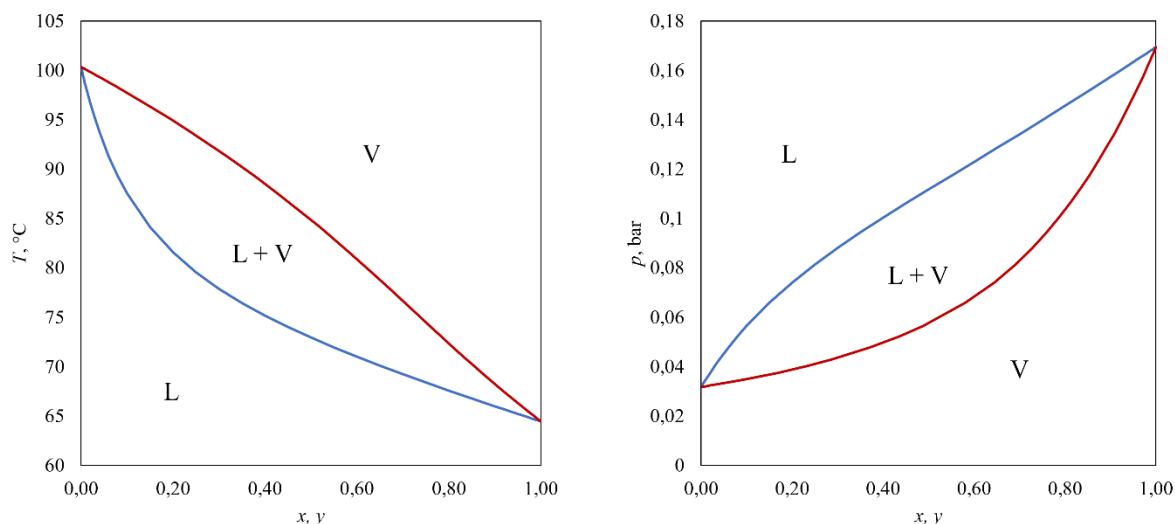
Raoultovog zakona. Do pozitivnog odstupanja od Raoultovog zakona dolazi kada su privlačne sile između različitih molekula manje od privlačnih sila između istovrsnih molekula. U tom slučaju, molekule su povezane slabijim privlačnim silama od onih za čistu kapljevину. Zbog toga, tijekom miješanja dolazi do endotermne ekspanzije volumena i povišenja tlaka para (maksimalan tlak para i minimalno vrelište). Do negativnog odstupanja od Raoultovog zakona dolazi kada su privlačne sile između različitih molekula veće od privlačnih sila između istovrsnih molekula. Zbog toga su molekule u smjesi povezane jačim silama od onih za čistu kapljevину. Tijekom miješanja dolazi do egzotermne kontrakcije volumena i povišenja temperature vrelišta (minimalan tlak i maksimalno vrelište) [8].



Slika 5. Prikaz ravnotežnih dijagrama realnih smjesa.

### 2.2.2. Zeotropne i azeotropne smjese

Realne smjese se dijele na zeotropne i azeotropne smjese s obzirom na mogućnost separacije kapljeviti smjesa destilacijom. Zeotropnoj smjesi vrelišta leže između vrelišta čistih komponenti te se destilacijom mogu separirati na čiste komponente. Na slici 6. prikazani su presjeci trodimenzijskog faznog dijagrama za ravnotežu para – kapljevina. Područje pregrijane pare označeno je s V te područje pothlađene kapljevine označeno je s L. Dvofazno područje, označeno s L + V, nalazi se između krivulja rosišta i vrelišta, koje povezuju ravnotežne sastave pare ili kapljevine pri stalnom tlaku ili temperaturi [6].



**Slika 6.** S lijeva na desno,  $T$ - $x$ - $y$  dijagram pri stalnom tlaku i  $p$ - $x$ - $y$  dijagram pri stalnoj temperaturi.

Azeotropne smjese nije moguće u potpunosti separirati jednostavnom destilacijom zbog neidealnosti kapljevite smjese. Azeotropna smjesa se ne separira na čiste komponente, već se sastav produkta dna ili vrha kolone, približava azeotropnom. Na ravnotežnom dijagramu azeotropne smjese, ravnotežne krivulje presijecaju dijagonalu, te se točka sjecišta naziva azeotropna točka. Smjesa tog sastava se zove azeotrop. Zbog međumolekularnih sila, kod azeotropnih smjesa određen je sastav dvokomponentne smjese. Vrelište je niže ili više od vrelišta čistih komponenata, a ravnotežni sastav pare u azeotropnoj točki je jednak ravnotežnom sastavu kapljevite faze, gdje je  $x$  udio komponente 1 u kapljevinu, a  $y$  udio komponente 2 u pari [4,5,6]:

$$x_{1,az} = y_{1,az} \quad x_{2,az} = y_{2,az} \quad (7)$$

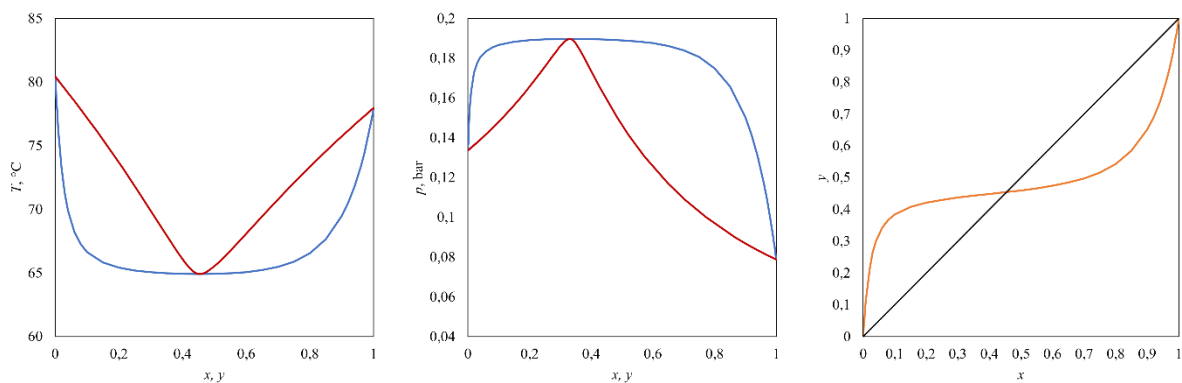
Relativna hlapivost azeotropne smjese je 1,  $\alpha_{az}=1$  [4]:

$$\alpha_{az} = \left( \frac{y_1 \cdot x_2}{y_2 \cdot x_1} \right) = 1 \quad (8)$$

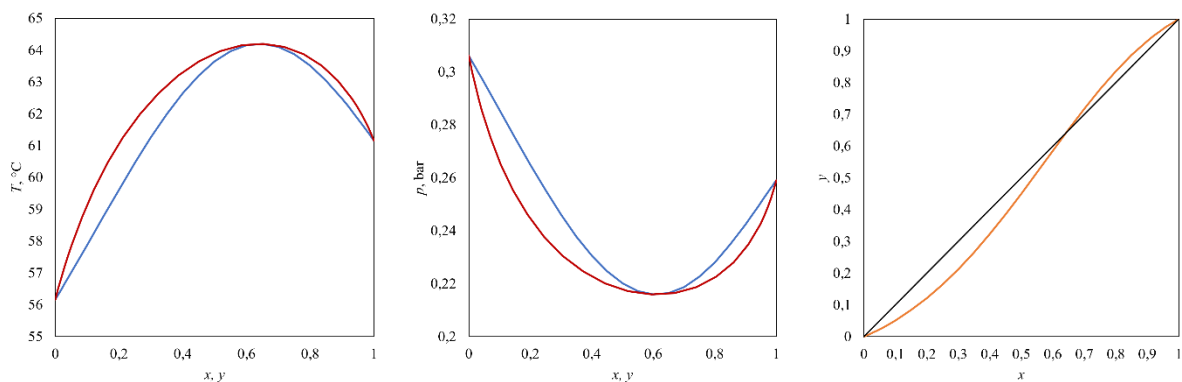
Dvokomponentni azeotropni sustavi dijele se na sustave s maksimalnim tlakom para, odnosno minimalnim vrelištem u azeotropnoj točki, kada je vrelište azeotropa niže od oba vrelišta čistih komponenti i na sustave s minimalnim tlakom para, odnosno s maksimalnim vrelištem u azeotropnoj točki, kada je vrelište azeotropa više od oba vrelišta čistih komponenti (Slika 7. i Slika 8.). Drugi naziv za te sustave je negativno ili pozitivno odstupanje od Raoultovog zakona [4,5]. Azeotropi s maksimalnim vrelištem su rijetki te nastaju kod smjesa s relativno bliskim vrelištem komponenti, kada dolazi do negativnog odstupanja od Raoultovog



zakona. Azeotrop je uvijek proizvod dna kolone. Destilat je komponenta s višim vrelištem uz uvjet da komponenta s nižim vrelištem ima mali množinski udio. U slučaju da komponenta s višim vrelištem ima mali množinski udio, tada je destilat komponenta s višim vrelištem. Kriterij nastanka azeotropa je da je aktivitet komponente kod beskonačnog razrjeđenja,  $\gamma_1$ , jednak 1, dok je druga komponenta više hlapiva komponenta. Pri destilaciji azeotropa s minimalnim vrelištem, ako je prisutan mali množinski udio hlapive komponente u pojnoj smjesi, destilat će biti azeotrop, a proizvod s dna kolone - komponenta s nižim vrelištem. Međutim, ako je množinski udio teže hlapive komponente u pojnoj smjesi mali, proizvod s dna kolone bit će lakše hlapiva komponenta [5].



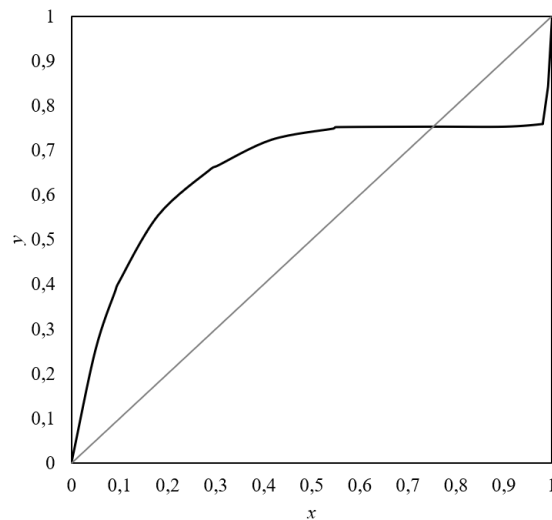
**Slika 7.** S lijeva na desno,  $T$ - $x$ - $y$  dijagram pri stalnom tlaku,  $p$ - $x$ - $y$  dijagram uz stalnu temperaturu te  $x$ - $y$  dijagram) za azeotropne sustave s minimalnim vrelištem.



**Slika 8.** Redom,  $T$ - $x$ - $y$  dijagram uz stalan tlak,  $p$ - $x$ - $y$  dijagram uz stalnu temperaturu te  $x$ - $y$  dijagram za azeotropne sustave s maksimalnim vrelištem.

Dodatno se razlikuju homogeni i heterogeni azeotropi. Azeotrop je homogen ako postoji jedna kapljevitna faza koja je u ravnoteži s parnom fazom te se ne može separirati

jednostavnom destilacijom. Homogeni azeotropi su azeotropi s minimalnim i maksimalnim vrelištem. Heterogeni azeotropi su prepoznatljivi po platou u ravnotežnom dijagramu, koji je paralelan s x-osi, slika 9. Takve azeotrope moguće je separirati u dvije destilacijske kolone jer često tvore dvije kapljevite faze različitog sastava. Pri odgovarajućim uvjetima, te dvije faze mogu se separirati u gravitacijskim taložnicima zbog razlike u gustoći [4].



**Slika 9.** Primjer ravnotežnog dijagrama heterogenog azeotropa.

## 2.3. Destilacija

### 2.3.1. Uvod u destilaciju

Destilacija je proces toplinskog razdvajanja kapljevutih ili parnih smjesa na temelju različitih temperatura vrenja njihovih komponenata. Proces se temelji na činjenici da će para sadržavati veći udio komponente nižeg vrelišta. Smjesa se zagrijava do temperature na kojoj jedna ili više komponenti prelazi u plinovito stanje. Hlađenjem pare i njenom kondenzacijom dobiva se destilat koji sadrži veći udio lakše hlapive komponente dok donji produkt sadržava veći udio teže hlapive komponente. Destilacija ovisi o svojstvima tlaka para kapljevite smjese. Vrelište kapljevine se mijenja ovisno o sastavu [4,8]. Proces destilacije jedan je od najstarijih separacijskih procesa, te se često primjenjuje u industriji. U kemijskoj industriji se primjenjuje šaržna, polukontinuirana i kontinuirana destilacija, kao i ekstraktivna destilacija ili destilacija uz kemijsku reakciju [5]. Iako je destilacija prvi izbor za separaciju kapljevutih smjesa, negativna strana je to što proces troši veliku količinu energije. Pod uvjetom da nakon provođenja destilacije nije dobiven produkt željene čistoće, postupak se ponavlja više puta, a ako nije moguće smjesu separirati destilacijom, koriste se procesi poput: azeotropne destilacije, ekstrakcije, adsorpcije ili membranski procesi.

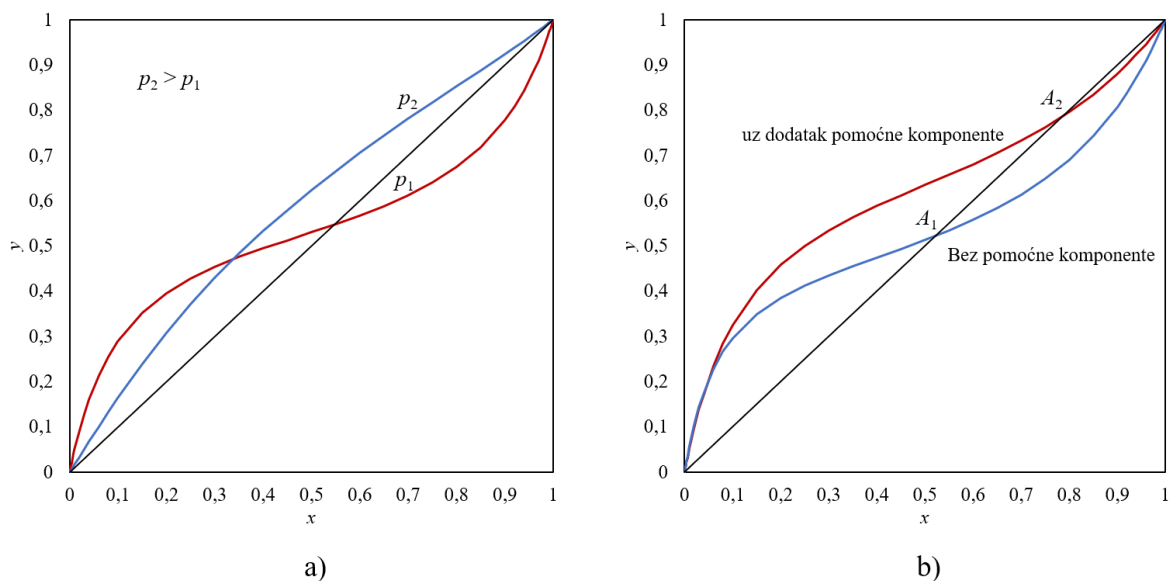
### 2.3.2. Ograničenja destilacije

Destilacija je najzastupljeniji proces za separaciju kapljevite smjese, međutim nije uvijek moguće primijeniti destilaciju. Tada se razmatraju drugi separacijski procesi. Destilacija se ne može primijeniti u smjesama: jako i slabo zasićenih komponenti, izomera, vode i polarnih organskih ili anorganskih komponenti kao i sustava u kojima se intervali vrelišta komponenti preklapaju. Efikasnost destilacije ograničavaju: mala relativna hlapivost, potreba za ekstremnim temperaturama i tlakovima te produkti visokog vrelišta ili male koncentracije. Glavni faktor koji ograničava efikasnost destilacije je relativna hlapivost. Pri niskoj relativnoj hlapivosti te za separaciju azeotropnih smjesa, koriste se procesi poput ekstrakcijske ili azeotropne destilacije koji dodaju pomoćnu komponentu u proces [4].

### 2.4. Metode separacije azeotropnih smjesa

Kao što je već spomenuto, azeotropne smjese nije moguće separirati procesom jednostavne destilacije. Znatne poteškoće se pojavljuju pri separaciji komponenata s bliskim vrelištem i kada je relativna hlapivost blizu jedinici. Iz tog razloga, razdvajanje azeotropnih smjesa zahtijeva posebne procese, što dovodi do veće potrošnje energije i većih investicijskih troškova [5]. Za separaciju azeotropnih smjesa, potrebno je prilagoditi položaj azeotropne točke. Promjena ili uklanjanje položaja azeotropne točke može se postići [8]:

1. Povećanjem ili smanjenjem radnog tlaka u slučaju da je azeotropna točka ograničena na određeni tlak ili temperaturni raspon, slika 10 a).
2. Dodavanjem treće komponente, slika 10 b). Dodana treća komponenta ne smije stvarati azeotropnu točku s komponentama početne smjese te njeno vrelište mora biti znatno veće od vrelišta komponenata početne smjese. Pri uvjetima procesa, treća komponenta mora biti mješljiva s obje početne komponente.
3. Dodatkom treće komponente dvokomponentnoj smjesi tako da se stvara azeotropna smjesa niskog vrelišta s bilo kojom od komponenata početne smjese. Tada se provodi separacija destilacijom. Vrelište treće komponente treba biti u istom rasponu kao vrelišta komponenti početne smjese.



**Slika 10.** Ravnotežni dijagram uklanjanja azeotropa:

- a) utjecaj radnog tlaka na azeotropnu točku
- b) utjecaj dodane pomoćne komponente na azeotropnu točku

### 2.4.1. Utjecaj tlaka na položaj azeotropne točke

Azeotropna točka vezana je uz određeni raspon tlaka ili temperature, no promjenom radnog tlaka može se utjecati na pomak azeotropne točke u sustavu. Promjenom tlaka se mijenja sastav mnogih azeotropa te se na tome temelji destilacija azeotropnih smjesa uz promjenu tlaka. Separacija koristi dva različita tlaka u dvije kolone ili se mijenja tlak do nestanka azeotropa. Azeotropima s minimalnim vrelištem produkt dna kolone je čista komponenta, dok je destilat azeotrop s minimalnim vrelištem (u koloni s višim tlakom). Koloni s nižim tlakom pojenje je destilat kolone višeg tlaka, odnosno azeotrop s minimalnim vrelištem. Čista komponenta je na dnu kolone, a destilat je azeotrop [5]. Azeotropu s maksimalnim vrelištem, odvajanje čistih komponenata je na vrhu kolone kao destilat. Pojenje dvokomponentne smjese uvodi se u kolonu 2, koja radi na višem tlaku. Destilat se uvodi u kolonu 1 kao pojenje te se dobiva čista komponenta na vrhu, a na dnu kolone se dobiva azeotrop koji se vraća u kolonu 2. Šaržni procesi destilacije pri dva tlaka se često primjenjuju u prehrambenoj i farmaceutskoj industriji [5].

Separacija azeotropa destilacijom je izvediva ako se sastav azeotropa mijenja za barem 5 %, poželjno je i više (10 % i više) u području promjene tlaka. Tlak ne smije biti veći od 10 bar. Povratni tok između kolona je veći što je manja promjena sastava s tlakom.

### **2.4.2. Azeotropna destilacija uz dodavanje nove komponente u smjesu**

Azeotropna destilacija ima široku primjenu u kemijskoj procesnoj industriji i petrokemijskoj industriji zbog mogućnosti separacije smjesa s uskim rasponom vrelišta ili azeotropnih sustava. Pri dodavanju treće komponente stvara se azeotrop koji se može dalje separirati. Smjesama s uskim rasponom vrelišta, dodatkom treće komponente mijenja se ponašanje sustava tako da je omogućena separacija uz isplativiji omjer relativne hlapivosti.

Dodatak pomoćne komponente u proces homogene azeotropne destilacije, ovisi radi li se o azeotropu s minimalnim ili maksimalnim vrelištem. Kako bi se postigla željena separacija smjese koja ima azeotrop s minimalnim vrelištem, odabire se pomoćna komponenta s najnižim vrelištem ili s vrelištem između vrelišta početnih komponenata. Pomoćna komponenta tvorit će azeotrop s minimalnim vrelištem teže hlapive komponente iz početne smjese ili ternarni azeotrop s minimalnim vrelištem. Teže hlapiva komponenta izdvaja se kao produkt na dnu kolone, a lakše hlapiva komponenta izdvaja se kao destilat. Kako bi se postigla željena separacija smjese koja ima azeotrop s maksimalnim vrelištem, pomoćna komponenta treba tvoriti azeotrop s minimalnim vrelištem s komponentom početne smjese višeg vrelišta ili se stvara azeotrop s maksimalnim vrelištem s komponentom početne smjese nižeg vrelišta. Komponenta nižeg vrelišta izdvaja se kao destilat, a komponenta s višim vrelištem izdvaja se kao produkt na dnu kolone [5].

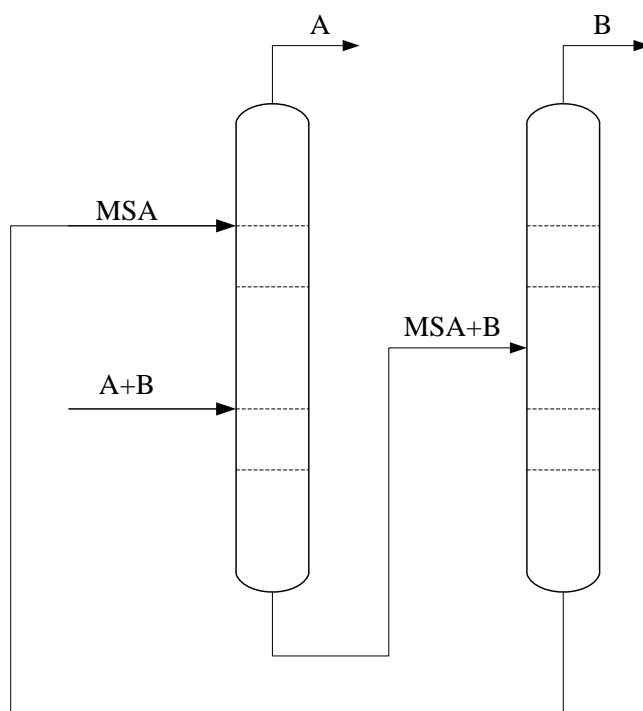
Za heterogenu azeotropnu destilaciju dodaje se pomoćna komponentu koja stvara heterogeni azeotrop s jednom od početnih komponenti. U heterogenoj azeotropnoj destilaciji za separaciju se koristi trofazna ravnoteža para–kapljevina–kapljevina. Na dnu se separira teže hlapiva komponenta, a destilat je azeotrop koji se zbog kondenzacije razdvaja na dvije faze [5].

### **2.4.3. Ekstrakcijska destilacija**

Ekstrakcijska destilacija je proces parcijalnog isparavanja uz dodavanje pomoćne komponente visokog vrelišta. U procesu se ne stvara novi azeotrop jer se otapalo dodaje azeotropnoj smjesi s ciljem promjene hlapivosti komponenata. Ovaj tip destilacije primjenjuje se u petrokemijskoj i kemijskoj industriji u svrhu separacije spojeva s bliskim vrelištem ili azeotropa za koje je obična destilacija preskupa ili neizvediva.

Shema ekstrakcijske destilacije prikazana je na slici 11 te se destilacija odvija u ekstraktivnoj koloni i koloni za rekuparaciju. Ekstrakcijska destilacija se temelji na selektivnom djelovanju otapala. Dodatkom pomoćne komponente (MSA) lakše hlapiva komponenta A isparava te se izdvaja kao čista komponenta, a teže hlapiva komponenta B i

otapalo su produkti na dnu kolone. Otapalo je praktički nehlapivo u procesu te se lako može separirati iz destilata. Na dnu ekstraktivne kolone su produkti teže hlapiva komponenta B i otapalo, oni se uvode u kolonu za rekuperaciju gdje se komponenta B izdvaja kao destilat, a otapalo se vraća u ekstraktivnu kolonu [5].



Slika 11. Shema ekstrakcijske destilacije [4].

#### 2.4.3.1. Izbor otapala

Proces ekstrakcijske destilacije temelji se na selektivnom djelovanju otapala na početne komponente. Dodano selektivno otapalo u kapljevitaj fazi mijenja koeficijente aktivnosti početnih komponenti, s ciljem povećanja relativne hlapivosti. Osim što je potrebna velika koncentracija otapala u kapljevitaj fazi, da bi se taj učinak postigao bitno je da otapalo ima selektivno djelovanje na komponente početne smjese. Na izbor otapala utječu efikasnost otapala u procesu, isplativnost te sigurnost provedbe. Nakon odabira otapala slijede proračuni i simulacije koje daju odgovor koje je otapalo naprikladnije. Postupak izbora otapala može se podijeliti na dva dijela. Prvo se identificiraju funkcionalne skupine zatim se identificiraju i uspoređuju različita otapala [5].

#### 2.4.4. Potreba za ekološkim otapalima

Tradicionalna otapala (lako hlapiva organska otapala) uobičajena su otapala koja se svakodnevno koriste u industriji i laboratoriju zbog njihovog tališta, hlapivosti, veće snage

otapanja i prinosa. Osim njihovog utjecaja na laborante, oslobađanjem u okolinu dopijevaju u zrak, tlo i vodu te mogu predstavljati ozbiljnu prijetnju ekosustavu. Većina tradicionalnih otapala je opasna ako se ne rukuje s njima oprezno. Neproписno odlaganje otapala u okoliš te njihovo pogrešno zbrinjavanje glavni su uzroci onečišćenja okoliša [9]. Zbog toga postoji rastuća potreba za razvojem i primjenom ekološki prihvatljivijih otapala i procesa u kemijskoj industriji. Time se bavi posebna grana kemije, zelena kemija.

Milijuni litara lako hlapivih organskih otapala koriste se svake godine u analitičkim laboratorijima, što predstavlja potencijalni rizik za ljudsko zdravlje i značajno doprinosi generiranju opasnih otpadnih tvari [10]. Većina organskih otapala dobivena je iz prerade nafte. Osim što je to energetska neučinkovito, također je loše za okoliš. Prema principima zelene kemije, otapala bi trebala biti jednostavna za uporabu, kemijski i termički stabilna, niske hlapivosti te s mogućnosti regeneracije i ponovne uporabe. Kriteriji za zelena otapala su visoki, ali u zadnjih dvadesetak godina se ističu ionske kapljevine (eng. *Ionic Liquids*, ILs). Ionske kapljevine su organske soli s temperaturom tališta nižom od 100 °C [11]. Svojstva ionskih kapljevine koja ih čine privlačnima uključuju zanemarivu hlapivost te termalnu, kemijsku i elektrokemijsku stabilnost. Budući da se sastoje od ionskih vrsta (obično organskog kationa i anorganskog aniona) koje se mogu mijenjati i nadograđivati, moguće je dizajnirati otapalo s određenom namjenom [12]. Međutim, njihova visoka cijena je glavni nedostatak zašto se proces ne primjenjuje komercijalno. Nešto kasnije počinju se razvijati niskotemperaturna eutektička otapala (eng. *Deep eutectic solvents*, DES). DES-ovi posjeduju slična fizikalno – kemijska svojstva kao i ionske kapljevine ali se mogu pripremiti jeftinije i jednostavnije. DES-ovi se smatraju prikladnom zamjenom za tradicionalna organska otapala i za ionske kapljevine u raznim procesima, pogotovo za separaciju azeotropnih smjesa [2].

#### **2.4.4.1. Glicerol**

Glicerol ili glicerol je poliol (1,2,3-propantriol) te je prirodno prisutan u strukturi triglicerida, koji su esteri masnih kiselina ovog alkohola. Glicerol ima veliku primjenu u kozmetičkoj, farmaceutskoj i prehrambenoj industriji. Primjenjuje se kao humektans, zgnjušćivač, mazivo, zaslađivač ili antifriz. U posljednjih nekoliko godina, svjetska proizvodnja glicerola prešla je preko 2 milijuna tona, od čega glicerol dobiven iz industrije biodizela čini više od dvije trećine ukupno proizvedenog glicerola [13].

Glicerol, zbog svoje jedinstvene kombinacije fizikalnih i kemijskih svojstava, poput niske toksičnosti i zapaljivosti, sposobnosti formiranja jakih vodikovih veza te otapanja

organskih i anorganskih spojeva i lake dostupnosti, postaje zeleno otapalo u organskoj sintezi [14]. Netoksičan je, biorazgradiv i može se reciklirati, što su sve kriteriji zelenog otapala. Glicerol je bezbojna, bezmirisna, viskozna i uljasta kapljevina. Sadrži tri hidroksilne skupine koje ga čine higroskopskim te je topljiv u vodi. Također je polaran i ispunjava osnovne karakteristike zelenog otapala. Visoko vrelište, visoka dielektrična konstanta i nizak tlak para glicerol čine korisnim za reakcije potpomognute mikrovalovima [15]. Kompatibilan je s većinom organskih i anorganskih spojeva, te ne zahtijeva posebno rukovanje ili skladištenje. Glicerol može otapati organske tvari koje nisu topljive u vodi, anorganske soli, kiseline i baze, kao i enzime i komplekse prijelaznih metala, dok su ugljikovodici i eteri netopljivi u glicerolu [15,16]. Hidrofobna otapala koja nisu topljiva u glicerolu mogu se ukloniti ekstrakcijom [16].

#### **2.4.4.2. Etilen – glikol**

Etilen – glikol je najjednostavniji diol razvijen putem saponifikacije. Globalna proizvodnja i potrošnja etilen – glikola 2022. iznosila je otprilike 56 milijuna metričkih tona s procijenjenim porastom od 5-10 % godišnje [17,18]. Etilen – glikol u smjesi s vodom se koristi kao rashladna kapljevina za hlađenje motora. Također se koristi kao humektans za duhan, plastifikator, elastomer te za pripravu tinte [17].

Etilen - glikol je kapljevina koja je bez boje i mirisa, relativno je nehlapiva, male viskoznosti te je higroskopska. Potpuno se miješa s polarnim otapalima (npr. voda, alkoholi i aceton), a blago je topljiv u nepolarnim otapalima poput benzena, toluena, dikloroetana i kloroforma. Kada se ohladi, oblikuje se viskozna masa koja nakon stvrdnjavanja formira tvar nalik staklu [17]. Svojstva etilen – glikola koja ga čine zelenim otapalom su niska toksičnost i cijena, relativno visoko vrelište i dobra topljivost. Također, može se proizvesti iz biomase te nakon upotrebe reciklirati [19].

#### **2.4.4.3. Niskotemperaturna eutektička otapala (DES)**

Niskotemperaturna eutektička otapala (eng. *Deep eutectic solvents*, DES) su smjese dviju ili više komponenti koje tvore otapalo nižeg tališta od pojedinačnih komponenti od kojih se sastoji [20]. DES je tip ionske kapljevine koja se pokazala kao održiva i ekološki prihvatljiva alternativa konvencionalnim organskim otapalima. DES smjese se temelje na kombinaciji dostupnih, biorazgradivih, obnovljivih i jeftinih komponenti [2]. Smjese DES-a sadrže velike, asimetrične ione koji imaju nisku energiju kristalne rešetke te zbog toga imaju nisko talište. Dobivaju se kompleksiranjem kvarterne amonijeve soli s metalom soli ili donorom vodikove veze (eng. *hydrogen bond donor*, HBD), poput kiselina, amida, amina i alkohola. Kvarterne



amonijeve soli su akceptori vodikove veze (eng. *hydrogen bond acceptor*, HBA), znači ionske komponente s anionom [20, 21]. Ako su komponente koje formiraju otapalo primarni metaboliti onda su to prirodna eutektička otapala (eng. *Natural Deep Eutentic Solvents*, NADES). NADES se formira od prirodnih molekula, te DES i NADES otapala imaju svojstva poput netoksičnosti, biorazgradivosti, jednostavne pripreme i dostupnosti [11, 20].

Kolin klorid (eng. *choline chloride*, ChCl), organska sol, koja ulazi u interakciju s jeftinim i lako dostupnim donorima vodika (urea, glicerol, polioli iz ugljikohidrata te karboksilne kiseline dobivene iz različitih izvora), imaju široku primjenu u pripravi DES-a. Kolin klorid je biorazgradiv, netoksičan, jeftin te predstavlja kvarternu amonijevu sol koju je moguće dobiti iz biomase ili fosilnih goriva. Kolin klorid je najčešća amonijeva sol koja se koristi za pripremu DES-ova te se zbog toga često primjenjuje i proizvodi u velikim količinama, čak  $10^9$  kg godišnje [20].

DES se opisuje općom formulom, gdje je  $Cat^+$  u načelu bilo koji kation amonijaka, fosfora ili sumpora, a X je Lewisova baza koja je općenito halogenidni anion [21]:



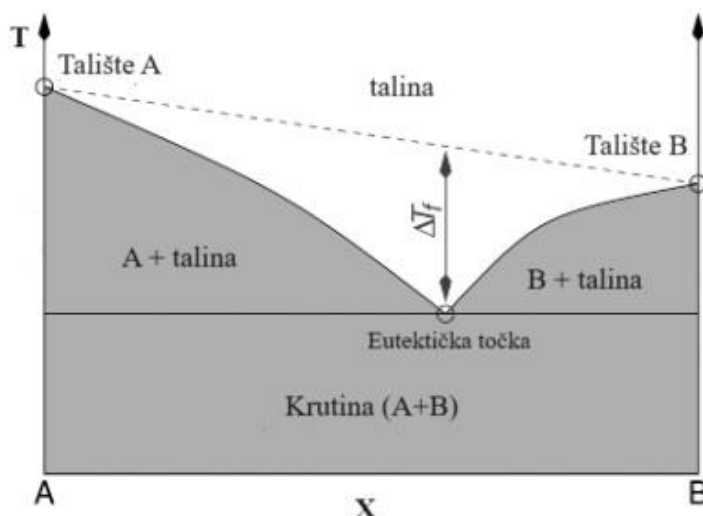
Složene anionske vrste nastaju između  $X^-$  i Lewisove ili Brønstedove kiseline (Y) te se z odnosi na broj Y molekula koje stupaju u interakciju s anionom. DES-ovi se uglavnom klasificiraju ovisno o prirodi sredstva koje se upotrebljava za stvaranje kompleksa, u tablici 1. se nalaze formirani DES-evi iz  $MCl_x$  i kvaterne amonijeve soli.

**Tablica 1.** Opća formula za klasifikaciju DES-ova [21].

DES tip	Opća formula	Pojmovi
Tip I	$Cat^+X^-zMCl_x$	M = Zn, Sn, Fe, Al, Ga, In
Tip II	$Cat^+X^-zMCl_x \cdot yH_2O$	M = Cr, Co, Cu, Ni, Fe
Tip III	$Cat^+X^-zRZ$	Z = CONH <sub>2</sub> , COOH, OH
Tip IV	$MCl_x + RZ = MCl_{x-1}^+ \cdot RZ + MCl_{x+1}^-$	M = Al, Zn, Z = CONH <sub>2</sub> , OH

Priprava DES-a je jednostavna i ekonomična. U pripravi DES-a ne dolazi do kemijske reakcije već se komponente povezuju vodikovim vezama. To je održiv proces jer ima 100 % atomske učinkovitosti te se ne stvara otpad. DES se najčešće pripravlja postupkom blagog zagrijavanja, gdje se točno određena masa komponenti izvaže sa ili bez dodatka vode te se zagrijava uz miješanje. Temperatura pri kojoj smjesa prelazi u kapljevitost stanje se naziva eutektička točka. Kod eutektičkog sastava binarne smjese A+B, razlika u točki leđišta u

usporedbi s onom teorijske idealne smjese,  $\Delta T_f$ , povezana je s veličinom interakcije između A i B. Što je veća interakcija, to je veći  $\Delta T_f$  (Slika 12) [20,21].



**Slika 12.** Shematski prikaz eutektičke točke na dvokomponentnom faznom dijagramu [21].

#### 2.4.4.4. Svojstva niskotemperaturnih eutektičkih otapala

Velik raspon donora vodikove veze omogućava prilagodljivost otapala željenoj primjeni. Fizička svojstva kapljevine ovise o donoru vodikove veze te se lako mogu prilagoditi za specifične primjene [21]. Na snižavanje temperature tališta utječe simetrija kationa te kemijska priroda bočnog lanca. Smanjenje tališta, u kombinaciji s ureom, opada prema redoslijedu:  $F^- > NO_3^- > Cl^- > BF_4^-$ . Kemijska struktura donora i akceptora vodika ima značajan utjecaj na nastajanje i stabilnost eutektičkog otapala. Stabilnost je sposobnost pripremljenog otapala da ostane u kapljevitom stanju što dulje, tj. da ne dolazi do pojave kristalnog taloga. Na stabilnost također utječe i prostorni raspored skupina unutar molekule [20].

Većina DES-ova je veće gustoće od vode, na primjer u smjesi  $ZnCl_2$ -urea, DES ima veću gustoću od čiste uree. Ova značajna razlika u gustoći može se pripisati drugačijoj molekularnoj organizaciji ili pakiranju DES-a. Takva pojava može se objasniti pomoću 'teorije rupa' koja govori da miješanjem dviju komponenti dolazi do smanjenja praznog prostora te posljedično raste gustoća [2].

Pri sobnoj temperaturi, većina DES-ova ima veliku viskoznost, međutim za primjenu DES-a kao zelenog otapala, poželjni su DES-ovi koji imaju nižu viskoznost. Viskoznost ovisi o kemijskoj prirodi DES komponenti, temperaturi i sadržaju vode. Viskoznost DES-a određena je vodikovim i Van der Waalsovima vezama, elektrostatičkim interakcijama te o prirodi HBD-a. Molarni omjer komponenata DES-a također utječe na viskoznost te se, viskoznost značajno

mijenja s temperaturom. Kako temperatura raste, viskoznost se smanjuje. Razrjeđivanje DES-a s vodom omogućuje prilagodbu fizikalno – kemijskih svojstava, poput vodljivosti, polariteta, viskoznosti i gustoće, što olakšava njihovu primjenu kao otapala. Razrjeđivanje također povećava topljivost nekih spojeva. Optimalan udio vode u DES-u ovisi o njegovom sastavu te o polaritetu spojeva. Zbog vodikovih veza DES je polaran. Polarni DES-ovi mogu biti kiseli ili lužnati po prirodi. HBD-ovi imaju snažan utjecaj na jačinu kiseline ili baze odgovarajućih DES-ova [2].

Zbog sličnosti DES-a s IL (nehlapivost, nezapaljivost, visoka viskoznost), DES-ovi se nazivaju četvrtom generacijom ionskih kapljevin, no glavna razlika između ta dva otapala je da se IL-ovi tvore isključivo od ionskih vrsta, dok DES-ovi ne [12]. Ono što ističe DES od ostalih otapala je njihovo korištenje bez potrebe pročišćavanja produkta nakon završetka procesa. Time je njihova industrijska upotreba ekonomski održiva i ekološki prihvatljiva [2].

#### **2.4.4.5. Primjena DES-a za separaciju azeotropnih smjesa**

DES se primjenjuje za separaciju azeotropnih smjesa, a njegova primjena u ekstrakcijskoj destilaciji najčešće uključuje binarne sustave s vodom. B. Sharma i suradnici su proveli ekstrakcijsku destilaciju sustava acetronil-voda. Kao otapalo korišteno je prirodno eutektičko otapalo (NADES) pripravljeno pomoću jabučne kiseline i kolin klorida (MC) u molnom omjeru 1:1. B. Sharma i suradnici su uočili da je MC (1:1) u potpunosti uklonio azeotrop te su zaključili da je MC (1:1) pogodno otapalo za uklanjanje azeotropne točke u sustavu acetronil-voda [22]. U drugom istraživanju B. Sharme i suradnika, provedena je dehidratacija acetronila pomoću ekstrakcijske destilacije. Kao otapalo pripremljen je DES pomoću mješavine octene kiseline i tetrametilamonij-klorida (GMT) u molnom omjeru 3:1. GMT (3:1) pokazao se kao pogodno otapalo za uklanjanje azeotropne točke u usporedbi s tradicionalnim organskim otapalima i ionskim kapljevinama [23]. Li i suradnici proveli su istraživanje sustava etanol-voda, korištena je ekstraktivna destilacija, a odabrani DES pripremljen je od glicerola i kolin klorida u molnom omjeru 2:1. Pripremljeni DES pokazao je veću učinkovitost u usporedbi s glicerolom, koji se često koristi za separaciju sustava etanol-voda. Također, DES je uspio ukloniti azeotrop etanol-voda [24]. N. Gjineci i suradnici proveli su istraživanje s istim sustavom ali dva različita DES-a. Prvi DES pripremljen je pomoću kolin klorida i uree (ChCl-U) u molnom omjeru 1:2, a drugi DES pripremljen je pomoću kolin klorida i trietilen glikola u molnom omjeru 3:1. Oba DES-a uspješno su uklonila azeotropnu točku [25]. Navedena istraživanja pokazuju veliki potencijal za zamjenu tradicionalnih organskih otapala s DES-om te potencijal za korištenje DES-a u industrijskim procesima.

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Cilj rada

Cilj rada je istražiti učinkovitost separacije azeotropne smjese 2-propanol-voda ( $x(2\text{-propanol}) = 0,5$  i  $x(\text{voda}) = 0,5$ ) ekstrakcijskom destilacijom korištenjem odabranih otapala. Za ekstrakcijsku destilaciju korištena su četiri različita otapala:

- Glicerol
- Etilen-glikol
- DES kolin klorin i glicerol u molnom omjeru ChCl:Gly 1:2
- DES kolin klorid i etilen-glikol u molnom omjeru ChCl:EG 1:2,5

#### 3.2. Potrebne kemikalije

U tablici 2. se nalazi popis korištenih kemikalija za izvedbu eksperimentalnog dijela.

Tablica 2. Popis kemikalija.

Kemikalija	Proizvođač	Čistoća (maseni %)	CAS broj	Molna masa (g mol <sup>-1</sup> )
2-propanol	Fisher Bioreagents	≥ 99,5	67-63-0	60,10
Destilirana voda	-	-	7732-18-5	18,02
Etilen-glikol	Lach-Ner	> 99	107-27-1	62,07
Glicerol bezvodni	Lach-Ner	> 99	56-81-5	92,10
Kolin klorid	Acros Organics	99	67-48-1	139,62

#### 3.3. Priprava niskotemperaturnog eutektičkog otapala

Za pripravu niskotemperaturnih eutektičkih otapala prvo se kemikalije osuše te se pomiješaju u definiranom molnom omjeru, za prvi DES korišteni su kolin klorin i glicerol u molnom omjeru ChCl:Gly 1:2, a za drugi DES korišteni su kolin klorid i etilen-glikol u molnom omjeru ChCl:EG 1:2,5. Zatim se smjese miješaju do postizanja homogene otopine u rotacijskom isparivaču pri temperaturi od 60 °C i tlaku od 10 mbar.

#### 3.4. Destilacija

##### 3.4.1. Atmosferska destilacija

U menzuri se priprema 450 g početne smjese sastava  $x(2\text{-propanol}) = 0,5$  i  $x(\text{voda}) = 0,5$ . Smjesa se zatim premješta u tikvicu za destilaciju gdje se zagrijava do vrenja. Destilacija

se provodi pri atmosferskom tlaku te je proces destilacije šaržni. Pomoću dva termometra se prati temperatura donjeg produkta i destilata. Termometar koji je uronjen u smjesu prati temperaturu donjeg produkta, a termometar koji se nalazi ispod hladila prati temperaturu destilata. Nakon pojave refleksa na hladilu, svakih 10-15 minuta se očitava vrijednost s oba termometra. Kada se temperature destilata i donjeg produkta ustale, proces destilacije završava te se zagrijavanje zaustavi. Uzima se uzorak destilata i donjeg produkta za mjerenja indeksa loma. Na slici 14. prikazana je korištena aparatura.



Slika 13. Destilacijska kolona za šaržnu destilaciju.

### 3.4.2. Ekstrakcijska destilacija

Aparatura za ekstrakcijsku destilaciju je ista kao i za atmosfersku destilaciju te je sastav pojne smjese isti. Ekstrakcijska destilacija provedena je s četiri različita otapala: glicerol, etilen-glikol, niskotemperaturno eutektičko otapalo s kolin kloridom i glicerolom u molnom omjeru 1:2 i niskotemperaturno eutektičko otapalo s kolin kloridom i etilen-glikolom u molnom omjeru 1:2,5. Destilacija se provodi s različitim količinama otapala. Provodi se s 5, 10, 15 i 20 % masenog udjela otapala. Postupak zagrijavanja i očitavanja temperature je isti kao i za atmosfersku destilaciju. Nakon ustaljenja temperature destilata i donjeg produkta se uzima uzorak destilata za mjerenje indeksa loma.

### 3.5. Karakterizacija uzoraka

#### 3.5.1. Mjerenje indeksa loma

Refraktometrijskom metodom određuje se maseni udio 2-propanola u smjesi. Ova tehnika temelji se na određivanju indeksa loma. Indeks loma, odnosno omjer brzina kretanja svjetlosti kroz zrak i kapljevinu, uzrokovan je promjenom brzine svjetlosti prilikom prijelaza iz jednog optičkog sredstva u drugo zbog različite gustoće. Uređaj za mjerenje indeksa loma naziva se refraktometar te ga je prije mjerenja bitno termostatirati jer vrijednost indeksa loma ovisi o temperaturi. Na slici 15. prikazan je korišten refraktometar za karakterizaciju uzoraka.



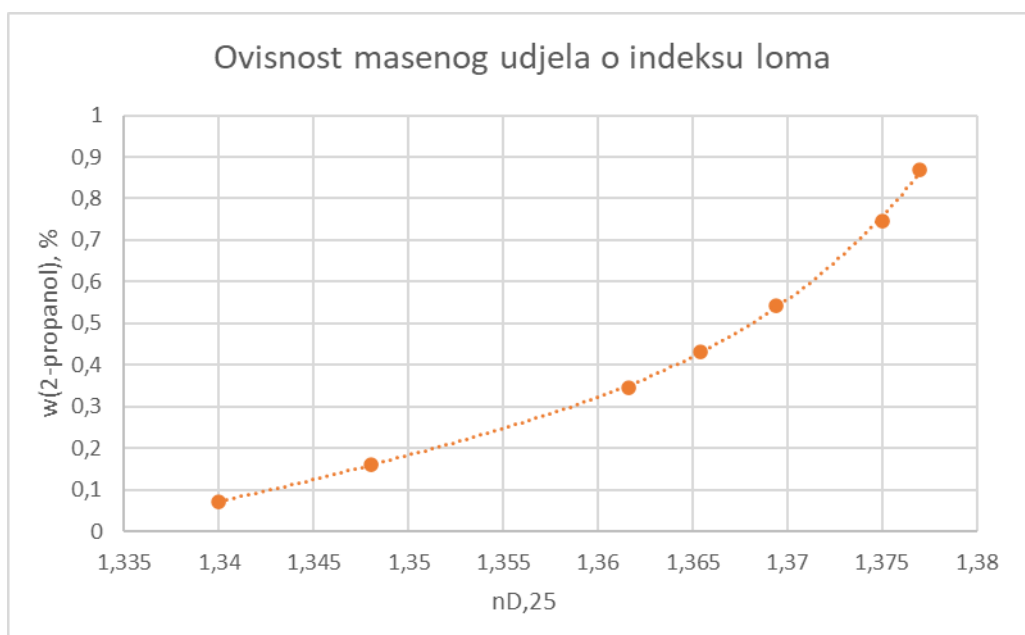
**Slika 14.** Refraktometar, *Exacta Optech RMI Abbe refractometer*.

Prije provođenja destilacija, eksperimentalno je određena baždarna krivulja koja grafički prikazuje ovisnost indeksa loma o koncentraciji lakše hlapive komponente 2-propanola u smjesi. U bočicama se priprema 9 homogenih otopina 2-propanola i vode u rasponu od 10 do 90 %. Zatim se svakoj otopini određuje indeks loma na refraktometru koji je termostatiran na 25 °C. Također je određen indeks loma čistih komponenti. Pomoću dobivenih rezultata izrađen je baždarni dijagram.

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Određivanje koncentracije

Prije provođenja destilacija, izrađena je baždarna krivulja koja prikazuje ovisnost indeksa loma o koncentraciji 2-propanola u smjesi s vodom. Baždarna krivulja prikazana je na slici 15. te je iz nje određena koncentracija 2-propanola za odabranu metodu separacije azeotropne smjese.



**Slika 15.** Baždarni dijagram ovisnosti masenog udjela 2-propanola o indeksu loma u smjesi 2-propanola i vode.

Ovisnost indeksa loma,  $n_{D,25}$ , o masenom udjelu 2-propanola,  $w(2-propanol)$ , u smjesi dana je sljedećom jednačbom:

$$w = 4,1 \cdot 10^5 \cdot n_{D,25}^4 - 22,0 \cdot 10^5 \cdot n_{D,25}^3 + 44,6 \cdot 10^5 \cdot n_{D,25}^2 - 40,1 \cdot 10^5 \cdot n_{D,25} + 13,5 \cdot 10^5 \quad (10)$$

### 4.2. Separacija azeotropne smjese

#### 4.2.1. Atmosferska destilacija

Atmosferska destilacija provodi se kako bi se mogla utvrditi uspješnost ekstrakcijske destilacije uz dodatak otapala (glicerol i etilen-glikol) ili niskotemperaturnog eutektičkog otapala (kolin klorid : glicerol (1:2) i kolin klorid : etilen-glikol (1:2,5)). Nakon postizanja stacionarnog stanja, zabilježena je temperatura i vrijednost indeksa loma za destilat i gornji produkt, a rezultati su prikazani u tablici 3. S obzirom da je 2-propanol lakše hlapiva komponenta njegov udio u destilatu je veći nego u donjem produktu ( $T_v(2-propanol) = 82,3 \text{ }^\circ\text{C}$ ,

$T_v(\text{voda}) = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Temperature se razlikuju od literaturnih gdje vrenje smjese vode i 2-propanola započinje pri  $81,69 \text{ }^\circ\text{C}$ , VLE-Calc [26]. Do odstupanja od literaturnih podataka dolazi zbog različite kvalitete (čistoće) komponenata.

**Tablica 3.** Temperatura i sastav destilata, donjeg produkta i pojne smjese pri atmosferskoj destilaciji.

	$T_v, \text{ }^\circ\text{C}$	$n_{D,25, av}$	$x(\text{2-propanol})$
<b>Pojna smjesa</b>	-	1,3676	0,5014
<b>Destilat</b>	80,0	1,3760	0,8229
<b>Donji produkt</b>	82,7	1,3680	0,5112

#### 4.2.2. Ekstrakcijska destilacija uz glicerol

Ekstrakcijska destilacija provedena je uz dodatak 5, 10, 15 i 20 % glicerola u smjesu koja je sadržavala 50 % 2-propanola. Mjerenja su provedena pri atmosferskom tlaku. Nakon uspostavljanja stacionarnog stanja zabilježene su temperature destilata i donjeg produkta te je izmjeren indeks loma destilata, tablica 4. Koncentracija 2-propanola u destilatu mogla se odrediti mjerenjem indeksa loma s obzirom da je glicerol nehlapljiv te je zaostao u donjem produktu.

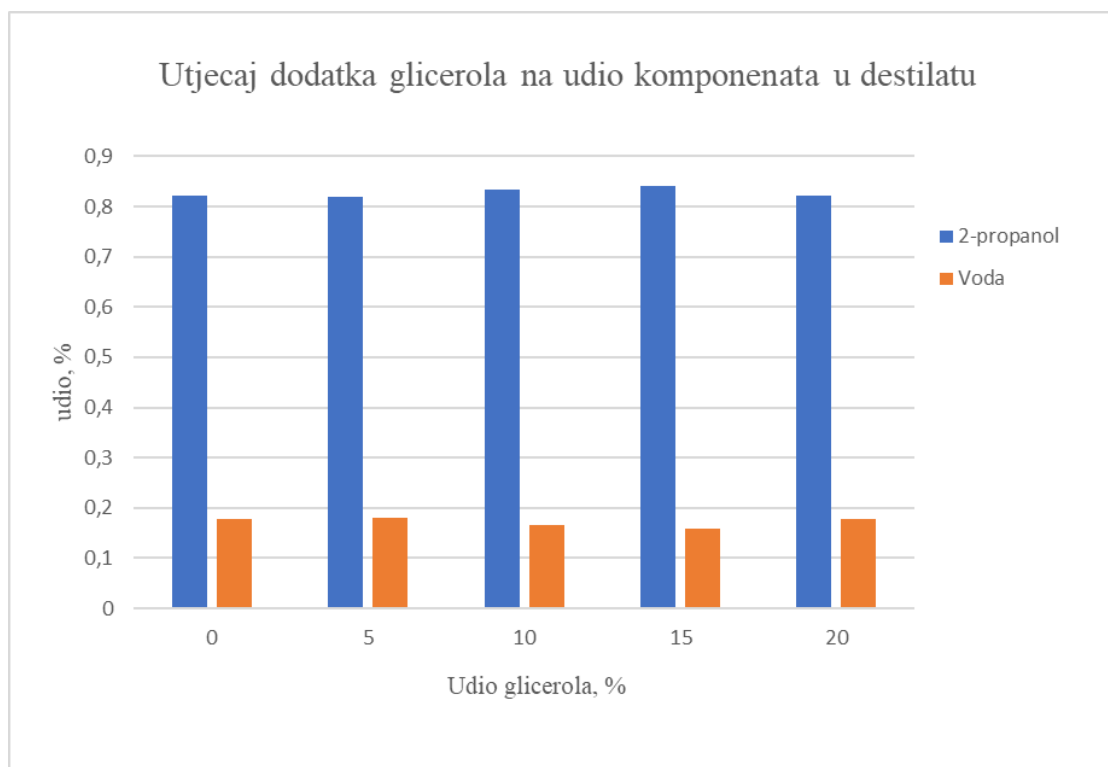
**Tablica 4.** Temperatura, sastav destilata i indeks loma, donjeg produkta za različite udjele glicerola kod ekstrakcijske destilacije.

		$T_v, \text{ }^\circ\text{C}$	$n_{D,25, av}$	$x(\text{2-propanol})$
<b>w(glicerol)=5 %</b>	Destilat	80,5	1,3759	0,8203
	Donji produkt	82,7	-	-
<b>w(glicerol)=10 %</b>	Destilat	80,0	1,3762	0,8347
	Donji produkt	83,5	-	-
<b>w(glicerol)=15 %</b>	Destilat	80,0	1,3763	0,8414
	Donji produkt	84,0	-	-
<b>w(glicerol)=20 %</b>	Destilat	80,0	1,3760	0,8229
	Donji produkt	84,3	-	-

Temperatura vrenja donjeg produkta blago raste s porastom udjela glicerola u smjesi, dok temperatura destilata ostaje skoro pa nepromijenjena. Povećanjem udjela dodanog



glicerola, povećava se udio 2-propanola u destilatu ali nakon 20 % dodanog glicerola može se uočiti smanjenje udjela 2-propanola u smjesi (Slika 16). Eksperiment proveden s 20 % glicerola proveden je u većoj tikvici za vrenje zbog intenzivnog i nestabilnog vrenja u manjoj tikvici. Moguće je da pri većim koncentracijama glicerola u smjesi dolazi do formiranja mreže vodikovih veza između glicerola i vode, i glicerola i 2-propanola. Zbog većeg broja vodikovih veza, separacija 2-propanola je otežana jer je potrebno dovesti više energije kako bi vodikove veze pukle. Dobiveni rezultati se donekle slažu s literaturom. Zhang i suradnici [27] istražili su ekstrakcijsku destilaciju smjese 2-propanola i vode uz dodatak glicerola. S porastom udjela glicerola u smjesi dobiva se destilat veće čistoće a do uklanjanja azeotropne točke dolazi pri masenom udjelu glicerola od 0,229.



Slika 16. Utjecaj dodatka glicerola na udio komponenata u destilatu.

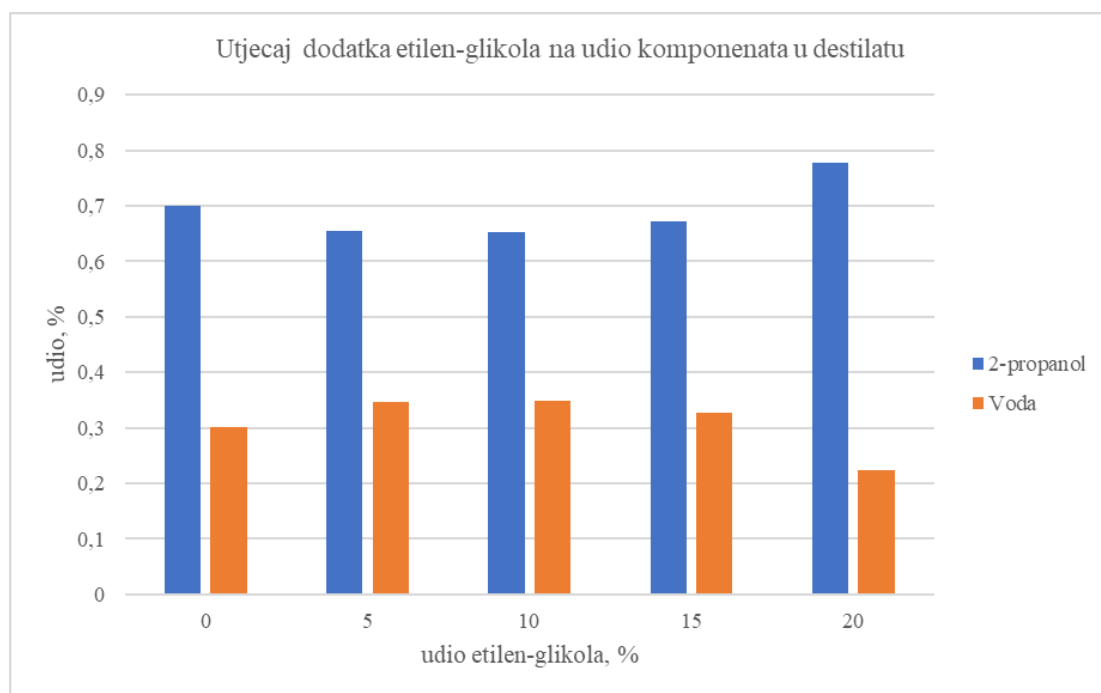
#### 4.2.3. Ekstrakcijska destilacija uz etilen-glikol

Ekstrakcijska destilacija vodene otopine koja sadrži 50 % 2-propanola provedena je pri atmosferskom tlaku uz dodatak 5, 10, 15 i 20 % etilen-glikola. U tablici 5. prikazane su izmjerene temperature destilata i donjeg produkta nakon postizanja stacionarnog stanja te indeks loma i udio 2-propanola u destilatu. Iz rezultata se uočava kako se temperatura destilata blago povećava nakon dodavanja 10 % etilen-glikola te nakon toga ostaje nepromijenjena.

Dodatkom 5, 10 i 15 % etilen-glikola u smjesu, primjećuje se veliki porast temperature donjeg produkta.

**Tablica 5.** Temperatura, sastav destilata i indeks loma, donjeg produkta za različite udjele etilen-glikola kod ekstrakcijske destilacije.

		$T_v, ^\circ\text{C}$	$n_{D,25}, av$	$x(2\text{-propanol})$
$w(\text{etilen-glikol})=5\%$	Destilat	79,5	1,3736	0,6539
	Donji produkt	84,0	-	-
$w(\text{etilen-glikol})=10\%$	Destilat	80,0	1,3735	0,6520
	Donji produkt	85,0	-	-
$w(\text{etilen-glikol})=15\%$	Destilat	80,0	1,3741	0,6721
	Donji produkt	87,0	-	-
$w(\text{etilen-glikol})=20\%$	Destilat	80,0	1,3765	0,7773
	Donji produkt	85,5	-	-



**Slika 17.** Utjecaj dodatka etilen-glikola na udio komponenata u destilatu.

Nakon dodavanja 20 % etilen-glikola, temperatura donjeg produkta pada na 85,50 °C. Povećanjem udjela dodanog etilen-glikola, povećava se udio 2-propanola u destilatu te se vidi nagli skok u udjelu 2-propanola u destilatu za 20 % dodanog etilen-glikola (Slika 17). Kao i eksperiment s glicerolom, eksperiment s 20 % etilen-glikola proveden je u većoj tikvici zbog

intenzivnog i nestabilnog vrenja. U usporedbi s provedenim eksperimentom s glicerolom, etilen-glikol daje lošije rezultate. Rezultati eksperimenta s etilen-glikolom su donekle u skladu s literaturom. Zhang i suradnici [28] primijetili su blagi porast temperature kao i blagi porast udjela 2-propanola u destilatu s povećanjem udjela dodanog etilen-glikola. Do uklanjanja azeotropne točke za istraživani sustav dolazi pri masenom udjelu etilen-glikola od 0,240.

#### 4.2.4. Ekstrakcijska destilacija uz DES kolin klorid-glicerol (1:2)

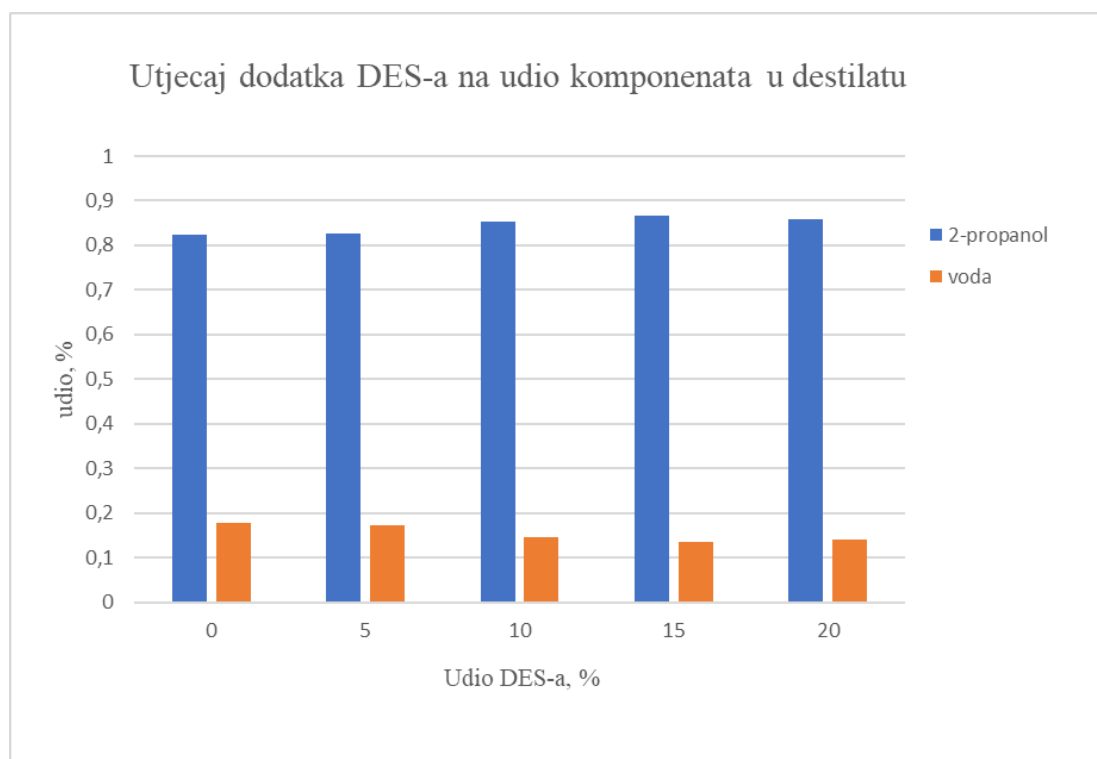
S obzirom da ekstrakcijska destilacija uz dodatak glicerola nije znatno utjecala na sastav destilata, provedena su mjerenja uz dodatak 5, 10, 15 i 20 % niskotemperaturnog eutektičkog otapala, kolin klorid : glicerol (1:2) u pojnu smjesu istog sastava. Mjerenja su također provedena pri atmosferskom tlaku. U tablici 6. prikazane su temperature destilata i donjeg produkta nakon postizanja stacionarnog stanja, indeks loma i udjel 2-propanola u destilatu.

**Tablica 6.** Temperatura, sastav destilata i indeks loma, donjeg produkta za različite udjele DES-a kolin klorid : glicerol (1:2) kod ekstrakcijske destilacije.

		$T_v, ^\circ\text{C}$	$n_{D,25, av}$	$x(2\text{-propanol})$
$w(\text{DES})=5 \%$	Destilat	80,0	1,3761	0,8268
	Donji produkt	84,1	-	-
$w(\text{DES})=10 \%$	Destilat	80,0	1,3766	0,8535
	Donji produkt	82,6	-	-
$w(\text{DES})=15 \%$	Destilat	80,0	1,3768	0,8659
	Donji produkt	83,3	-	-
$w(\text{DES})=20 \%$	Destilat	80,0	1,3767	0,8593
	Donji produkt	84,4	-	-

Može se uočiti da se temperatura donjeg produkta ne mijenja u skladu s očekivanim. Dodatkom 5 % DES-a temperatura naraste u odnosu na destilaciju bez pomoćne komponente. Uz 10 % DES-a u smjesi dolazi do pada temperature vrenja a daljnjim povećanjem udjela DES-a temperatura vrenja blago raste. S druge strane temperatura destilata se ne mijenja. Udio 2-propanola u destilatu lagano raste s porastom udjela DES-a, međutim pri 20 % primjećuje se smanjenje koncentracije 2-propanola u destilatu (Slika 18). Razlog ovakvog ponašanja sustava također se može objasniti kao i za mjerenja provedena s glicerolom kao pomoćnom komponentom, odnosno formiranjem stabilne mreže vodikovih veza koje otežavaju separaciju

2-propanola i vode. Eksperimenti s 15 i 20 % DES-a su provedeni u većoj tikvici zbog intenzivnog i nestabilnog vrenja. U usporedbi s eksperimentom s glicerolom kao selektivnim otapalom, DES daje bolje rezultate.



**Slika 18.** Utjecaj dodatka DES-a, kolin klorid : glicerol (1:2) na udio komponenata u destilatu.

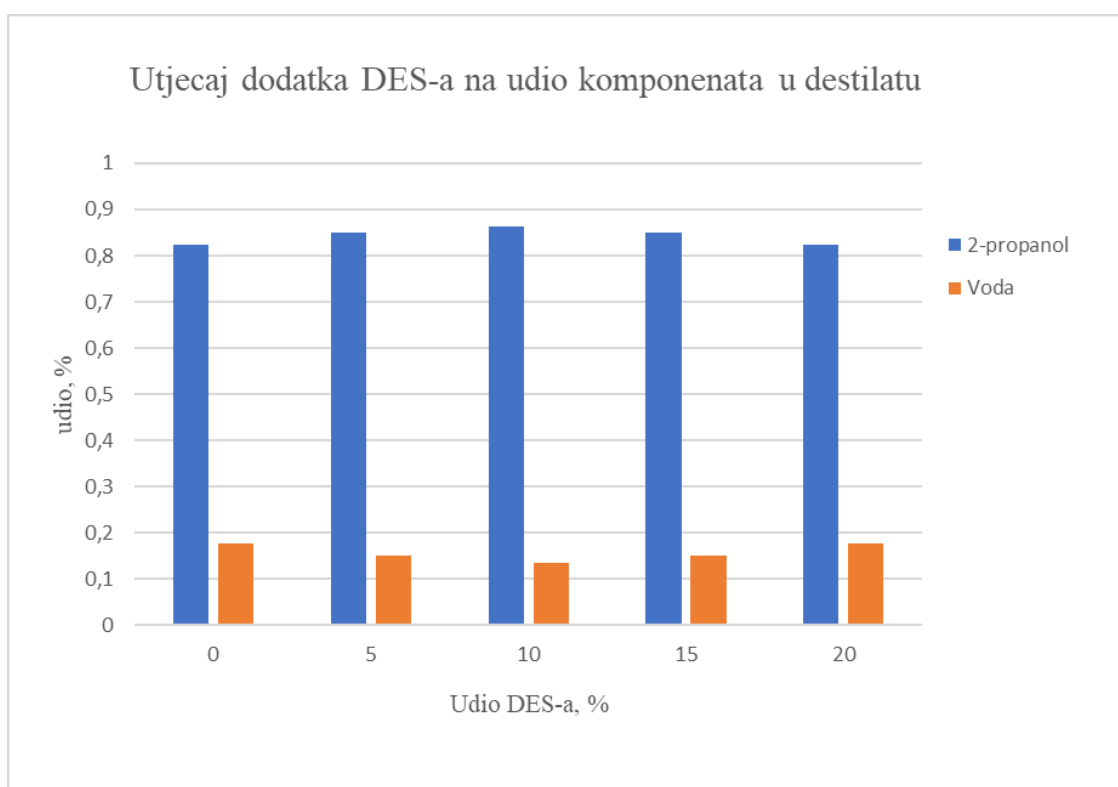
Zhang i suradnici [29] istražili su primjenu istog DES-a za ekstrakcijsku destilaciju smjese 2-propanola i vode te dobivene rezultate usporedili s onima dobivenim uz glicerol. Uočili su da se s porastom udjela DES-a u smjesi koeficijent aktivnosti vode više smanjuje, a koeficijent aktivnosti 2-propanola više povećava nego kada je korišten glicerol. Dakle, dodatak DES-a u većoj mjeri utječe na relativnu hlapivost pa je učinkovitost separacije veća. Do uklanjanja azeotropa voda i 2-propanol, dolazi pri masenom udjelu DES-a od 0,142. Razlog ovih rezultata može biti razlika u sastavu pojne smjese koje su u rasponu od 0,1-0,95, što utječe na interakcije između komponenata.

#### 4.2.5. Ekstrakcijska destilacija uz DES kolin klorid-etilen-glikol (1:2,5)

Na kraju je provedena ekstrakcijska destilacija iste pojne smjese uz dodatak 5, 10, 15 i 20 % niskotemperaturnog eutektičkog otapala, kolin klorid : etilen-glikol (1:2,5). Sva mjerenja su provedena pri atmosferskom tlaku. U tablici 7. prikazane su temperature destilata i donjeg produkta nakon postizanja stacionarnog stanja, indeks loma i udjel 2-propanola u destilatu.

**Tablica 7.** Temperatura, sastav destilata i indeks loma, donjeg produkta za različite udjele DES-a kolin klorid : etilen-glikol (1:2,5) kod ekstrakcijske destilacije

		$T_v, ^\circ\text{C}$	$n_{D,25}, av$	$x(2\text{-propanol})$
$w(\text{DES})=5\%$	Destilat	80,0	1,3765	0,8494
	Donji produkt	83,2	-	-
$w(\text{DES})=10\%$	Destilat	80,0	1,3768	0,8640
	Donji produkt	83,9	-	-
$w(\text{DES})=15\%$	Destilat	80,0	1,3765	0,8494
	Donji produkt	83,3	-	-
$w(\text{DES})=20\%$	Destilat	80,0	1,3760	0,8242
	Donji produkt	84,5	-	-



**Slika 19.** Utjecaj dodatka DES-a kolin klorid : etilen-glikol (1:2,5) na udio komponenata u destilatu.

Kao i u slučaju s prvim DES-om (kolin klorid : glicerol (1:2)) temperatura donjeg produkta ne raste ujednačeno s porastom masenog udjela otapala. Temperatura destilata također se ne mijenja. Udio 2-propanola u destilatu najveći je uz dodatak 10 % (Slika 19). Uspoređujući dobivene rezultate s rezultatima DES, kolin klorid : glicerol (1:2), DES s glicerolom daje bolje rezultate. U odnosu na ekstrakcijsku destilaciju za isti sustav, ali samo s etilen-glikolom, DES kolin klorid : etilen-glikol (1:2,5) se pokazao kao bolje selektivno otapalo.

## 5. ZAKLJUČAK

U ovom radu istražen je odabir metode i pomoćne komponente za separaciju dvokomponentne azeotropne smjese 2-propanola i vode pri stalnom sastavu  $x(2\text{-propanol}) = 0,5$  i  $x(\text{voda}) = 0,5$ . Otapala su odabrana s obzirom na njihov utjecaj na okoliš, birana su ekološka otapala koja nisu štetna za okoliš. Odabrana otapala su glicerol, etilen-glikol te niskotemperaturna eutektička otapala kolin klorid : glicerol (1:2) i kolin klorid : etilen-glikol (1:2,5). Istražene metode su atmosferska destilacija i ekstrakcijska destilacija. Ekstrakcijska destilacija povećava učinkovitost separacije 2-propanola i vode zbog dodanog selektivnog otapala, na što upućuju veći udjeli 2-propanola u destilatu u usporedbi s atmosferskom destilacijom. Eksperimentalni podaci pokazuju kako je separacija učinkovitija dodatkom niskotemperaturnog eutektičkog otapala u odnosu na glicerol ili etilen-glikol. Niskotemperaturno eutektičko otapalo kolin klorid:glicerol (1:2) se pokazao kao najučinkovitije selektivno otapalo u pomicanju azeotropne točke, u usporedbi s ostalim odabranim selektivnim otapalima.

## 6. POPIS SIMBOLA

DES - niskotemperaturno eutektičko otapalo, eng. *Deep Eutectic Solvent*

VOS – hlapivo organsko otapalo, eng. *Volatile Organic Solvent*

IL – ionske kapljevine (eng. *Ionic Liquids*)

HBD – donor vodikove veze (eng. *hydrogen bond donor*)

HBA - akceptor vodikove veze (eng. *hydrogen bond acceptor*)

NADES – Prirodna niskotemperaturna eutektička otapala (eng. *Natural Deep Eutectic Solvents*)

ChCl – kolin klorid (eng. *choline chloride*)



## 7. LITERATURA

- [1] Zhang, Z., Zhang, L., Zhang, Q., Sun, D., Pan, F., Dai, S., & Li, W., Separation of 2-propanol and water azeotropic system using ionic liquids as entrainers. *Fluid Phase Equilibria*, 412 (2016), str. 94-100.
- [2] Khandelwal, S., Tailor, Y. K., & Kumar, M., Deep eutectic solvents (DESs) as eco-friendly and sustainable solvent/catalyst systems in organic transformations. *Journal of Molecular Liquids*, 215 (2016), str. 345-386.
- [3] Clarke, C. J., Tu, W. C., Levers, O., Brohl, A., & Hallett, J. P., Green and sustainable solvents in chemical processes. *Chemical reviews*, 118(2) (2018), str. 747-800.
- [4] Sander, A., Jedinične operacije u ekoinženjerstvu: Toplinski separacijski procesi, interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2011., str. 157-161.
- [5] Beer, E., Destilacija, HDKI/Kemija u industriji, Zagreb, 2006., str. 3-13., 223-253.
- [6] Rogošić, M., Kemijsko-inženjerska termodinamika, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2013., str. 237-258.
- [7] Nepoznati autor, toppr, *Ideal and Non-ideal Solutions* <https://www.toppr.com/guides/chemistry/solutions/ideal-and-non-ideal-solutions/> (Pristup 18. listopada 2023.)
- [8] Sattler, K., & Feindt, H. J., *Thermal separation processes: principles and design*, John Wiley & Sons., 2008., str. 37-43., 200-206., 393-400.
- [9] Tomar, P., Jain, D. 'Green Solvents'. *Solvents - Dilute, Dissolve, and Disperse*, IntechOpen, 2023., str. 1-2.
- [10] Pena-Pereira, F., Kloskowski, A., Namieśnik, J., "Perspectives on the replacement of harmful organic solvents in analytical methodologies: a framework toward the implementation of a generation of eco-friendly alternatives." *Green Chemistry* 17.7 (2015): str. 3687-3705.
- [11] Cvjetko Bubalo, M., et al. "Metode priprave eutektičkih otapala." *Hrvatski časopis za prehrambenu tehnologiju, biotehnologiju i nutricionizam* 11.3-4 (2016): str. 164-168.
- [12] Cvjetko Bubalo, M., Vidović, S., Radojčić Redovniković, I. and Jokić, S., Green solvents for green technologies. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 90 (2015), str. 1631-1639.

- [13] García, José I., García-Marín, H., Pires, E., "Glycerol based solvents: synthesis, properties and applications." *Green Chemistry* 16.3 (2014): str. 1007-1033.
- [14] Nemati, F., Hosseini, M. M., & Kiani, H., Glycerol as a green solvent for efficient, one-pot and catalyst free synthesis of 2, 4, 5-triaryl and 1, 2, 4, 5-tetraaryl imidazole derivatives. *Journal of Saudi Chemical Society*, 20 (2016)., str. 503-508.
- [15] Kawale, H. D., Acharya, S., & Kishore, N. Applications of Glycerol as Green Solvent. *Industrial Applications of Green Solvents: Volume II*, 54 (2019), str. 87-105.
- [16] Wolfson, A., Dlugy, C., & Shotland, Y., Glycerol as a green solvent for high product yields and selectivities. *Environmental Chemistry Letters*, 5 (2007), str. 67-71.
- [17] Yue, H., Zhao, Y., Ma, X., & Gong, J., Ethylene glycol: properties, synthesis, and applications. *Chemical Society Reviews*, 41(11) (2012)., str. 4218-4244.
- [18] Nepoznati autor, Statista, Production capacity of ethylene glycol worldwide from 2014 to 2022 <https://www.statista.com/statistics/1067418/global-ethylene-glycol-production-capacity/> (Pristup 3. Prosinca 2023.)
- [19] Ren, L., & Xu, H., Effect of ethylene glycol as solvent on the composition and morphology of nickel phosphide. *Micro & Nano Letters*, 13(12) (2018), str. 1646-1648.
- [20] Marcus, Y., *Deep Eutectic Solvents*. Springer, Cham., (2019), str. 13-36.
- [21] E. L. Smith, A. P. Abbott, K. S. Ryder, *Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications*, *Chem. Rev.* 114 (2014) str. 11060–11082.
- [22] Sharma, B., Singh, N., & Kushwaha, J. P., Natural deep eutectic solvent-mediated extractive distillation for separation of acetonitrile+ water azeotropic mixture. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 65(4) (2020)., str. 1497-1505.
- [23] Sharma, B., Singh, N., Kushwaha, J. P., Ammonium-based deep eutectic solvent as entrainer for separation of acetonitrile–water mixture by extractive distillation, *Journal of Molecular Liquids*, 285 (2019), str. 185-193.
- [24] Li, P., Wu, Y., Hao, X., & Zhang, L., Performance of the glycerol–choline chloride deep eutectic solvent as an entrainer for separation of ethanol and water. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 66(8) (2021), str. 3101-3106.

- [25] Gjineci, N., Boli, E., Tzani, A., Detsi, A., & Voutsas, E., Separation of the ethanol/water azeotropic mixture using ionic liquids and deep eutectic solvents. *Fluid Phase Equilibria*, 424 (2016), str. 1-7.
- [26] VLE-Calc.com, Model calculation of batch and continuous distillation, [http://www.vle-calc.com/distillation\\_calculation.html](http://www.vle-calc.com/distillation_calculation.html) (Pristup 3. Siječnja 2024.)
- [27] Zhang, L., Zhang, W., & Yang, B., Experimental measurement and modeling of ternary vapor–liquid equilibrium for water+ 2-propanol+ glycerol. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 59(11) (2014), str. 3825-3830.
- [28] Zhang, L., Lan, M., Wu, X., & Zhang, Y., Vapor–liquid equilibria for 2-propanol dehydration through extractive distillation using mixed solvent of ethylene glycol and choline chloride. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 63(8) (2018), str. 2825-2832.
- [29] Zhang, L., Zhang, Z., Shen, D., & Lan, M., 2-Propanol dehydration via extractive distillation using a renewable glycerol–choline chloride deep eutectic solvent: vapor–liquid equilibrium. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 62(2) (2017), str. 872-877.