

# Metode separacije azeotropa

---

Frljak, Leonarda

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:733469>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-20**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE SVEUČILIŠNI  
DIPLOMSKI STUDIJ  
KEMIJSKO INŽENJERSTVO

Leonarda Frljak

**DIPLOMSKI RAD**

Zagreb, srpanj 2024.

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

Kandidatkinja Leonarda Frljak

Predala je izrađen diplomski rad dana: 05. srpnja 2024.

Povjerenstvo u sastavu:

Prof. dr. sc. Aleksandra Sander, Sveučilište u Zagrebu  
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije  
Dr. sc. Ana Petračić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet  
kemijskog inženjerstva i tehnologije  
Izv. prof. dr. sc. Igor Dejanović, Sveučilište u Zagrebu  
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije  
Doc. dr. sc. Matija Cvetnić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet  
kemijskog inženjerstva i tehnologije (zamjena)

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

Diplomski ispit održat će se dana: 10. srpnja 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE SVEUČILIŠNI  
DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKO INŽENJERSTVO

Leonarda Frljak

**Metode separacije azeotropa**  
DIPLOMSKI RAD

Voditeljica rada: prof. dr. sc. Aleksandra Sander

Članovi ispitnog povjerenstva:

1. Prof.dr.sc. Aleksandra Sander
2. Dr.sc. Ana Petračić
3. Izv.prof.dr.sc. Igor Dejanović



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

## ZAHVALE

*Neizmjerne hvala mojoj mentorici prof.dr.sc. Aleksandri Sander na trudu, strpljenju i vremenu uloženom u ovaj rad. Hvala na svakom savjetu, prenesenom znanju i upućenoj kritici. Naučili ste me kako kritički razmišljati, suočiti se s problemom i ne odustati. Bolju mentoricu nisam mogla poželjeti.*

*Od srca se zahvaljujem i dr.sc. Ani Petračić i tehničaru Željku Pavlinu koji su uvijek bili tu za sve što je trebalo. Svaka pomoć, savjet i podrška puno su značile. Hvala na ugodnoj atmosferi tijekom rada u laboratoriju.*

*Mojem Nikoli, hvala za sve što je sa mnom prolazio. Hvala na riječima ohrabrenja, motivacije, ustrajnosti i strpljenju. Hvala na ljubavi i vjeri da se sve može i da će sve uvijek završiti dobro.*

*Zadnje hvala mojim roditeljima, sestri i bakama i djedovima. Hvala što ste mi omogućili lijepo djetinjstvo, odrastanje i školovanje, te na kraju krajeva stjecanje ove važne akademske titule do koje nebi došla da nije bilo svih vas.*

## SAŽETAK RADA

Azeotropne smjese vrlo su česte u kemijskim procesima, a za njihovu separaciju koriste se mnoge metode. Neke od tih metoda zahtijevaju veliki utrošak energije i trošak zbrinjavanja štetnih otapala, stoga se za separaciju komponenti koriste „*salt-out*“ metode, tj. metode isoljavanja, kao i ekstrakcija pomoću niskotemperaturnih eutektičkih otapala („*deep eutectic solvents*“).

U ovom radu istražena je mogućnost separacije sustava acetonitril-voda, 2-propanol-voda, etanol-voda, heksan-etanol u odabranim masenim odnosima metodom ekstrakcije uz primjenu raznih DES-ova i salt-out metodom.

**Ključne riječi:** azeotropna smjesa, ekstrakcija, separacijski procesi, niskotemperaturno eutektičko otapalo



## **ABSTRACT**

Azeotropic mixtures are very common in chemical processes, and many methods are used for their separation. Some of these methods require a large expenditure of energy and the cost of disposing of harmful solvents, therefore "salt-out" methods, i.e. salting out methods, as well as low-temperature eutectic solvents ("deep eutectic solvents") are used for the separation of components.

In this work, the possibility of separating the solutions of acetonitrile-water, 2-propanol-water, ethanol-water, hexane-ethanol in selected mass ratios and the extraction method with the application of different DESs as well as the salt-out method was investigated.

**Keywords:** azeotropic mixture, extraction, separation process, deep eutectic solvent

# SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO .....	2
2.1. Vrste smjesa .....	2
<b>2.1.1. Idealne i realne smjese</b> .....	2
<b>2.1.2. Azeotropne i zeotropne smjese</b> .....	3
2.2. Metode separacije azeotropnih smjesa.....	5
<b>2.2.1. Azeotropna destilacija</b> .....	6
<b>2.2.2. Ekstrakcijska destilacija</b> .....	7
<b>2.2.4. Separacija azeotropnih smjesa uz korištenje tehnologije membrana</b> ....	10
<b>2.2.5. Procesi intenzifikacije</b> .....	11
2.3. Ekstrakcija kapljevina – kapljevina .....	12
2.4. Isoljavanje .....	13
2.5. Nužnost korištenja novih otapala.....	14
<b>2.5.1. Svojstva i primjena DES-ova</b> .....	15
2.3. Odabir otapala za ekstrakciju kapljevina-kapljevina.....	18
<b>2.3.1. Odabir soli za izoljavanje</b> .....	18
3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	20
3.1. Cilj rada .....	20
3.2. Materijali .....	20
3.3. Priprema DESova.....	21
3.4. Priprema smjesa .....	22
3.5. Ekstrakcija .....	23
3.6. Topljivost soli u odabranim otapalima.....	24
3.7. Isoljavanje.....	24
3.8. Karakterizacija uzoraka .....	25
<b>3.8.1. Mjerenje indeksa loma</b> .....	25
<b>3.8.2. FTIR spektroskopija</b> .....	26
4. REZULTATI I RASPRAVA.....	27
4.1. Istraživani sustavi.....	27
4.2. Baždarna krivulja .....	28
4.3. Određivanje topljivosti spojeva u zadanim otapalima.....	30
4.4. Učinkovitost separacije azeotropa postupkom izoljavanja .....	31

4.5. Učinkovitost ekstrakcije.....	42
5. ZAKLJUČAK.....	47
6. POPIS SIMBOLA.....	48
7. LITERATURA.....	49

## 1. UVOD

Azeotropne smjese predstavljaju poseban izazov u procesima separacije zbog svojih jedinstvenih termodinamičkih svojstava. One su smjese dviju ili više komponenti koje isparavaju kao cjelina pri određenoj temperaturi i tlaku, zadržavajući konstantan sastav parne i kapljevite faze. Ovo svojstvo otežava njihovu separaciju konvencionalnim metodama poput jednostavne destilacije, koja se oslanja na razliku u hlapljivosti komponenti. Zbog toga su razvijene metode za separaciju azeotropnih smjesa. Te metode uključuju azeotropnu i ekstrakcijsku destilaciju, upotrebu membranskih tehnologija, ekstrakciju isoljavanjem i druge inovativne pristupe. Svaka od ovih metoda ima svoje prednosti i ograničenja, te se primjenjuju ovisno o specifičnostima azeotropne smjese i ekonomskim čimbenicima procesa.

Kao otapala se najčešće koriste hlapljiva organska otapala koja su štetna za ljude i ekosustav jer su zapaljiva, eksplozivna i lako hlape. Jedna od zamjena za organska otapala su niskotemperaturna eutektička otapala (eng. *Deep Eutectic Solvent*, DES). Dobivaju se kompleksiranjem kvaterne amonijeve soli koja je akceptor 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].

Također, odabir soli za procese isoljavanja modificira se s obzirom na zadovoljavanje zahtjeva zelene kemije. Važni su parametri prilikom izbora zdravlje ljudi i okoliša, otpad, cijena, korozivnost, dostupnost i drugi čimbenici. Iz zelene perspektive, organske soli bile bi poželjnije, ali soli s višestrukim nabojem male molekularne mase su učinkovitije.

Cilj ovog rada bio je odabrati soli i DES-ove za separaciju azeotropnih smjesa: acetonitrila-vode, 2-propanola-vode, etanola-vode i heksana-etanola u više masenih omjera. Istražena je primjenjivost DES-ova kao otapala za procese ekstrakcije, primjenjivost odabranih soli u metodi isoljavanja, te učinkovitost ekstrakcije, kao i učinkovitost isoljavanja.

## 2. TEORIJSKI DIO

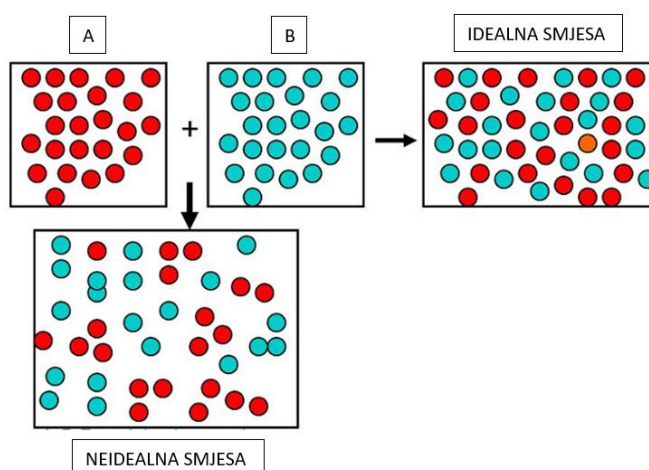
### 2.1. Vrste smjese

#### 2.1.1. Idealne i realne smjese

S obzirom da postoji velik broj različitih otapala koje mogu tvoriti smjesu, razlikuju se idealne i realne smjese. Mješljivost komponenata u idealnim smjesama potpuna je u svim molnim omjerima, te ne dolazi do fazne separacije. Međumolekulske sile između komponenata u idealnoj smjesi moraju biti jednake međumolekulskim silama između pojedinih molekula. Nastankom kapljevite smjese, dolazi do pucanja postojećih međumolekulskih veza za koje je potrebno uložiti energiju, te formiranja novih veza između različitih molekula pri čemu dolazi do oslobađanja energije. Ukoliko su privlačne sile u oba slučaja jednake, uložena i oslobođena energija biti će jednake. To znači da će promjena entalpije miješanja idealnih smjesa biti jednaka nuli pri konstantnoj temperaturi. Idealne smjese uključuju idealne plinove i idealne otopine. Oni se ponašaju prema Raoultovom zakonu koji 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.

$$y_i \cdot p = p_i = p_{0,i} \cdot x_i \quad (1)$$

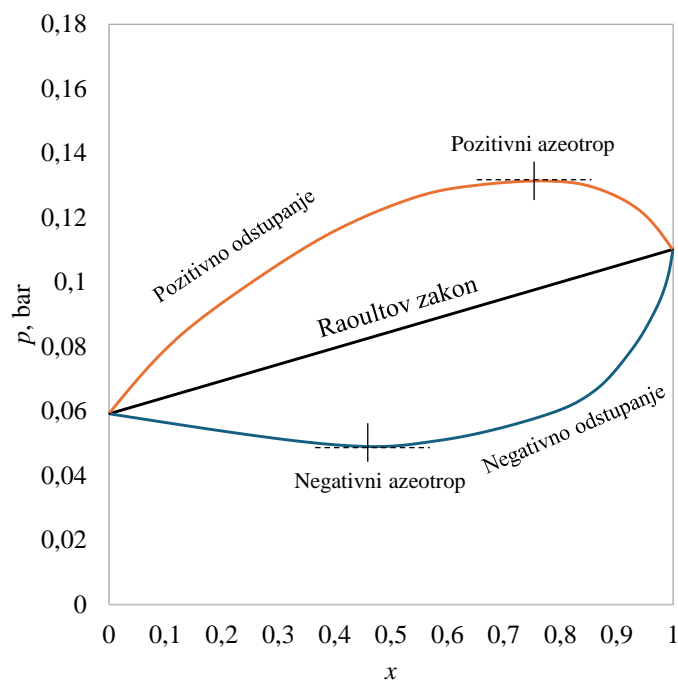
gdje je parcijalni tlak komponente  $i$  ( $p_i$ ) u parnoj fazi u ravnoteži proporcionalan molnom udjelu komponente  $i$  u kapljevini, ( $x_i$ ), a  $p_{0,i}$  je tlak para čiste komponente  $i$ . Za idealne smjese vrijedi Raoultov zakon pri svim koncentracijama i temperaturama.



**Slika 1.** Prikaz razlike između idealne i realne smjese.

U realnim smjesama privlačne sile između istovrsnih i raznovrsnih molekula su različite. Iz tog se prepoznaje pozitivno i negativno odstupanje od Raoultovog zakona. Pozitivno odstupanje

nastaje kad su privlačne sile između raznih vrsta molekula manje od privlačnih sila između istih vrsta molekula. To rezultira stvaranjem slabijih međumolekulskih sila između različitih vrsta molekula u smjesi, što dovodi do povećanja parcijalnog tlaka. Zbog toga tijekom miješanja dolazi do endotermne ekspanzije volumena i povišenja tlaka para (maksimalan tlak para i minimalno vrelište). Negativno odstupanje od Raoultovog zakona nastaje kad su privlačne sile između raznovrsnih molekula veće od privlačnih sila između istovrsnih molekula. To rezultira stvaranjem jačih međumolekulskih sila između različitih vrsta molekula u smjesi, što dovodi do smanjenja parcijalnog tlaka. Tijekom miješanja dolazi do egzotermne kontrakcije volumena i povišenja temperature vrenja (minimalan tlak para i maksimalno vrelište).

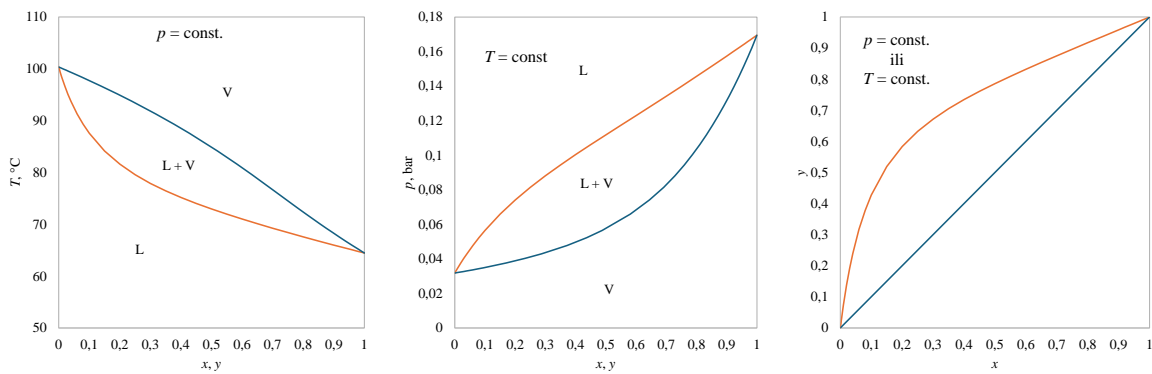


**Slika 2.** Prikaz dijagrama idealnih i realnih smjesa.

Pozitivna odstupanja od Raoultovog zakona tvore pozitivne azeotrope, dok negativna odstupanja tvore negativne azeotrope. (Slika 2.)

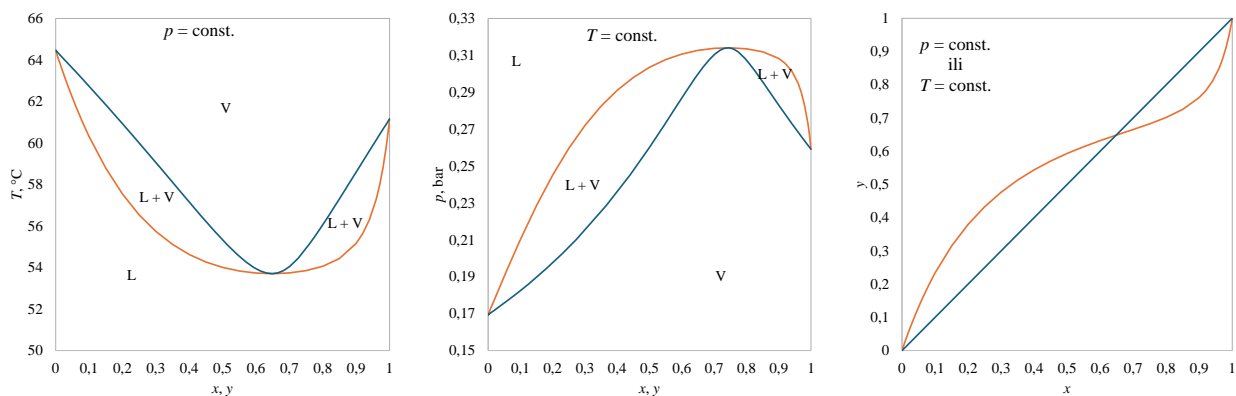
### 2.1.2. Azeotropne i zeotropne smjese

Realne smjese se dijele na zeotropne i azeotropne smjese. Zeotropnoj smjesi vrelišta se nalaze između vrelišta čistih komponenti, te se destilacijom mogu separirati na čiste komponente. Na slici 3. prikazani su dijagrami za ravnotežu para – kapljevinu. Ovakve smjese lako se razdvajaju destilacijom. Komponente nakon separacije imaju svojstva jednaka početnim komponentama

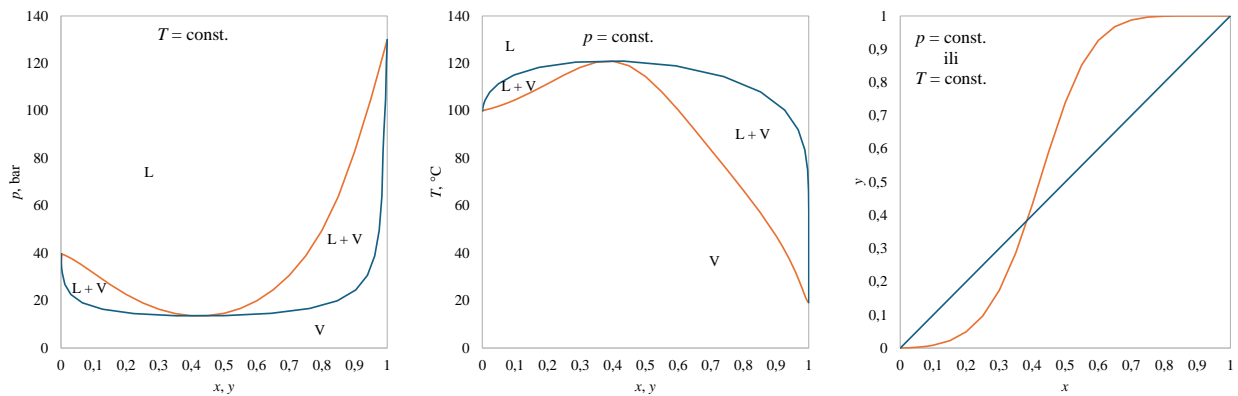


**Slika 3.** Ravnotežni dijagrami zeotropne smjese.

Azeotropne smjese kompliciranije su za razdvajanje na čiste komponente. Nije ih moguće u potpunosti separirati jednostavnom destilacijom zbog odstupanja u idealnosti kapljevite smjese. Na ravnotežnom dijagramu azeotropne smjese, ravnotežne krivulje presijecaju dijagonalu, te se točka sjecišta naziva azeotropna točka. Vrelište je niže ili više od vrelišta čistih komponenata, a ravnotežni sastav parne faze u azeotropnoj točki je jednak ravnotežnom sastavu kapljevite faze i tamo je  $x$  udio komponente 1 u kapljevinu, a  $y$  udio komponente 1 u pari [4,5]. Azeotropni sustavi dijele se na sustave s maksimalnim tlakom para, odnosno minimalnim vrelištem u azeotropnoj točki, ostvaruju se kada je vrelište azeotropa niže od vrelišta čistih komponenti i na sustave s minimalnim tlakom para, odnosno s maksimalnim vrelištem u azeotropnoj točki, kada je vrelište azeotropa više od vrelišta čistih komponenti (Slika 4. i 5.)[4]. 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 u većini slučajeva proizvod dna kolone.



**Slika 4.** Ravnotežni dijagrami za sustav sa pozitivnim odstupanjem od Raoultovog zakona.



**Slika 5.** Ravnotežni dijagrami za sustav sa negativnim odstupanjem od Raoultovog zakona.

Relativna hlapivost azeotropne smjese je 1. Za takve je sustave nužno prilagoditi izvedbu separacijskog procesa zbog većeg utroška energije. U tom se slučaju razmatraju separacijski procesi kojima se ne troši velika količina energije i oni koji su učinkovitiji za separaciju istraživanog sustava.[5,6]

## 2.2. Metode separacije azeotropnih smjesa

Kao što je već rečeno, azeotropne smjese smatraju se zahtjevnijima zbog kompleksnosti razdvajanja na čiste komponente. Uvođenjem treće komponente u sustav ili promjenom radnog tlaka moguće je pomaknuti ili čak u potpunosti ukloniti azeotropnu točku te dobiti produkte znatno veće čistoće. U novije vrijeme takvom načinu razmišljanja pridonosi i činjenica veće ekološke osviještenosti i smanjenja uporabe štetnih otapala, kao i regeneracija postojećih. Najraširenija metoda je destilacija, no problem je u tome što troši velike količine energije. Procjenjuje se da je destilacija odgovorna za 95% utroška energije nastalog u kemijskoj procesnoj industriji.[7] Zbog navedenih ograničenja prilikom separacije, kao i ograničenja u vidu procesnih i fiksnih troškova potrebno je razmotriti druge opcije kojima se postiže bolja iskoristivost procesa i smanjuje utjecaj na okoliš. Proces separacije azeotropnih smjesa mogu se podijeliti u tri velike skupine. Prva skupina procesa uključuje destilacijske procese, koji se mogu provoditi uz li bez dodatka pomoćne komponente. Neki od njih su destilacija dodatkom pomoćne komponente (ekstrakcijska destilacija s krutom soli, ekstrakcijska destilacija, azeotropna destilacija) i destilacija promjenom tlaka. Druga skupina sadrži procese u kojima se koriste membrane, vakuum, pervaporacija i slični, dok treća skupina uključuje procese dijeljenja stijenke kolona, UV ili ultrazvučne metode. Poboljšanje destilacijskog procesa može se ostvariti dodavanjem treće komponente u sustav. Takve su azeotropna destilacija i ekstrakcijska destilacija. Provode se dodatkom komponente koja povećava relativnu hlapivost i mijenja ravnotežu para-kapljevina komponenata koje je potrebno razdvojiti. Dodatkom



komponente u kapljevitou fazu mijenja se koeficijent aktivnosti komponenata čime se mijenja i relativna hlapivost sustava koja omogućava separaciju komponenti jednostavnom destilacijom. [8] Odabir pomoćne komponente temelji se na selektivnosti. Odgovarajuće otapalo je ono koje ima potencijal utjecati na relativnu hlapivost komponenta i otapalo koje daje najveću relativnu hlapivost i najmanje operativne troškove. [9] U jednadžbi (2) je prikazana relativna hlapivost smjese komponenata  $i$  i  $j$  u ravnoteži, pri čemu se obje komponente pojavljuju u plinovitoj i kapljevitou fazi.

$$\alpha_{i,j} = \frac{y_i/x_i}{y_j/x_j} = \frac{y_i P_i^{\circ}}{y_j P_j^{\circ}} \quad (2)$$

Gdje su  $x_i$  i  $y_i$  molarni udjeli komponente  $i$  u kapljevitou i plinovitoj fazi. Veličina  $y_i$  je koeficijent aktivnosti, a  $P_i^{\circ}$  je tlak para čiste komponente. Ukoliko se u procesu promijene tlak ili temperatura, vrijednosti  $\alpha_{i,j}$  će se promijeniti. Za male promjene temperature odnos parcijalnih tlakova je konstantan, a relativna hlapivost može se mijenjati samo u slučajevima uvođenja otapala koje mijenja odnos  $y_i/y_j$ . Taj odnos u prisutstvu otapala zove se selektivnost ( $S_{ij}$ ), kao što je prikazano u jednadžbi (3)[10]:

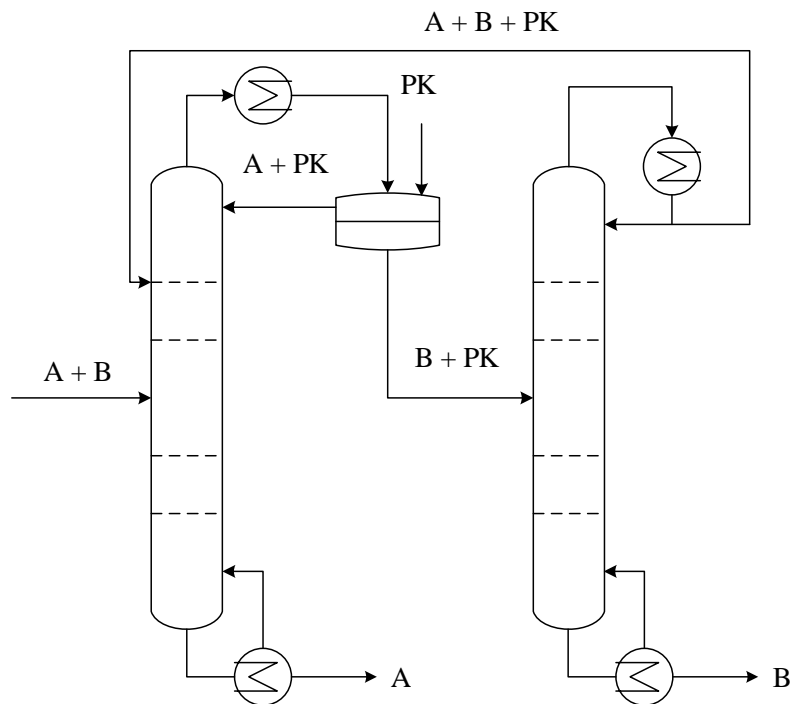
$$S_{ij} = \left( \frac{y_i}{y_j} \right)_s \quad (3)$$

Postoji još nekoliko uvjeta koje je potrebno razmotriti vezano uz odabir otapala. Pri odabiru otapala potrebno je obratiti pozornost da ono mora biti sigurno za okoliš, ne smije izazivati koroziju na opremi i mora biti dostupno. Erwel, Harrison i Berg [11] su proučavali vezu između vodikovih veza i nastanka azeotropa, te su na taj način podijelili selektivna otapala u grupe prema njihovim molekularnim interakcijama. Također su dali smjernice za izbor odgovarajućeg selektivnog otapala za heteroazeotropne i ekstrakcijske destilacije. Berg je podijelio organske i anorganske smjese tako što je koristio molekularnu strukturu i identificirao ih na način da su uspješna selektivna otapala za ekstrakcijsku destilaciju ona koja stvaraju jake vodikove veze (npr. voda, alkoholi, amidi, fenoli, organske kiseline). Iz navedenih zaključaka formirane su baze otapala koja se koriste za ove procese.[11]

### 2.2.1. Azeotropna destilacija

Za separaciju azeotropnih smjesa može se koristiti azeotropna destilacija, slika 6. Pomoćna komponenta koja se uvodi u kolonu formira heterogeni azeotrop niskog vrelišta s jednom od komponenata pojne smjese. Formirani azeotrop izlazi na vrhu kolone a komponenta A visoke

čistoće na dnu kolone. Kondenzacijom destilata nastaju dvije faze koje se mehanički separiraju u dekanteru koji se nalazi pri vrhu kolone. Lakša se faza kao refluks vraća u kolonu a teža faza se kao pojna smjesa uvodi u drugu kolonu. Produkti druge kolone su komponenta B visoke čistoće i regenerirana pomoćna komponenta (PK) koja se vraća u prvu kolonu. Nedostatci azeotropne destilacije su potreba za dodatnom energijom, regeneracija otapala i ograničen broj otapala koja se mogu koristiti kao pomoćna komponenta.

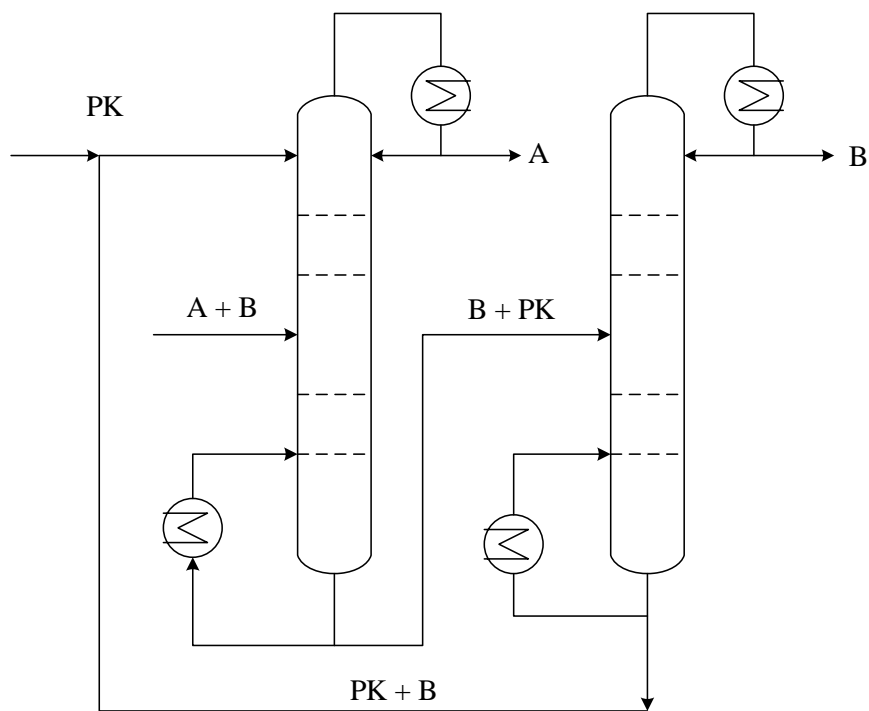


**Slika 6.** Azeotropna destilacija (A – lakše hlapiva komponenta; B – teže hlapiva komponenta; PK – pomoćna komponenta)

### 2.2.2. Ekstrakcijska destilacija

Jedna od metoda separacije homogenih azeotropnih smjesa je ekstrakcijska destilacija, slika 7. U pojnu se smjesu (A + B) dodaje pomoćna komponenta (PK), odnosno kapljevinu mješljivu s pojnom smjesom. Vrelište pomoćne komponente mora biti znatno više od vrelišta komponenata pojne smjese kako bi se osiguralo da pomoćna komponenta završi samo u donjem produktu. [12] Gornji produkt sadrži veći udio A. Donji produkt uvodi se u drugu kolonu u kojoj se separiraju pomoćna komponenta i B. Komponenta B izlazi na vrhu kolone a regenerirana pomoćna komponenta (s malim udjelom komponente B) vraća se u prvu kolonu i ponovno koristi za separaciju. Dodatak pomoćne komponente povećava hlapljivost u cijelom intervalu koncentracija, snižavanjem parcijalnog tlaka ili hlapivosti jedne komponente. Osim visokog vrelišta, pomoćna komponenta mora biti toplinski stabilna, jeftina i netoksična, tako da je veliki problem odabrati otapalo.[13] Glavni nedostatak separacije azeotropnih smjesa

ekstrakcijskom destilacijom je potreba za regeneracijom otapala čime se znatno povisuju investicijski i radni troškovi, kao i mnogo složenija automatizacija procesa. U novije se vrijeme istražuje upotreba ionskih kapljevina i niskotemperaturnih eutektičkih otapala, prvenstveno zbog njihove nehlapivosti. Korištenje otapala niskog tlaka para u velikoj mjeri olakšava regeneraciju otapala.[14]

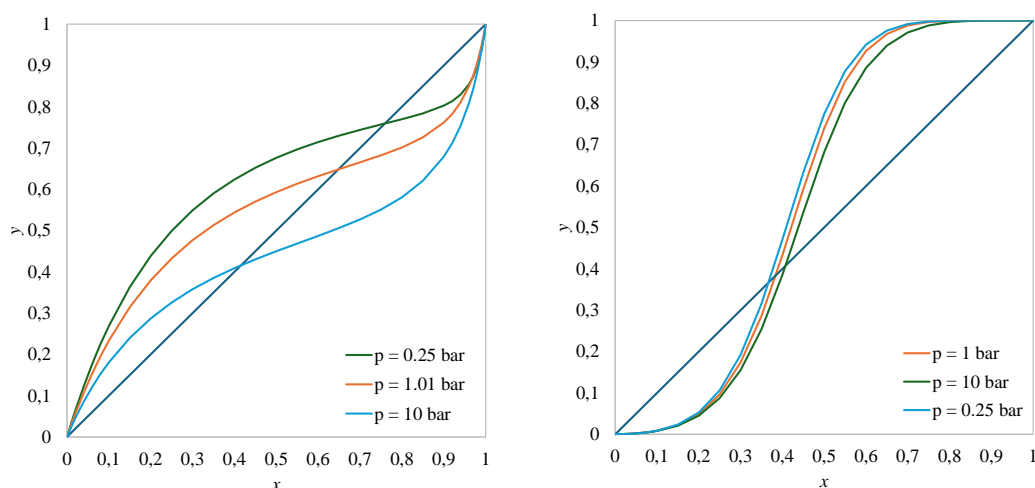


**Slika 7.** Ekstrakcijska destilacija (A – lakše hlapiva komponenta; B – teže hlapiva komponenta; PK – pomoćna komponenta)

Ionske kapljevine zbog svog ionskog karaktera mogu pomaknuti azeotropnu točku s obzirom da dodatkom takvog otapala u pojnu smjesu jako utječu na faznu ravnotežu. Kao pomoćne komponente mogu se koristiti soli i otopine soli, međutim njihovo je korištenje ograničeno s obzirom da soli nagrizzaju opremu pa takvi procesi nisu pogodni za industrijsku primjenu. Nedostaci ekstrakcijske destilacije vezani su upravo za rad s pomoćnom komponentom: manja čistoća produkata zbog zaostale pomoćne komponente, ekonomski nepovoljniji proces zbog veće potrošnje energije; otežana kontrola procesa zbog dodatka pomoćne komponente; često je teško pronaći otapalo koje će učinkovito separirati smjesu.[15,16]

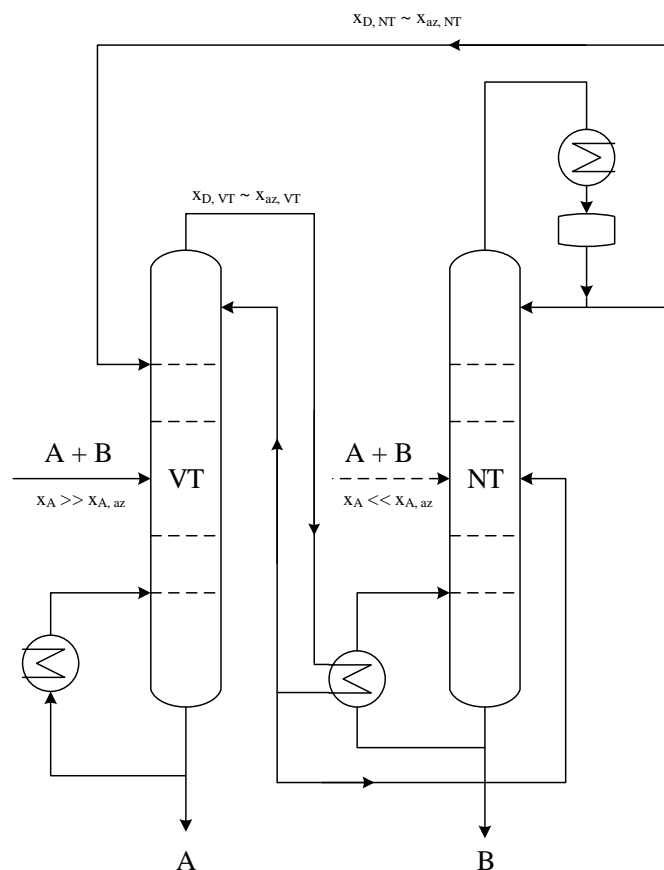
### 2.2.3. Destilacija s promjenom tlaka

Homogene azeotropne smjese mogu se separirati i destilacijom s promjenom tlaka. Proces se zasniva na osjetljivosti azeotropne točke na promjenu tlaka. Ako je na primjer potrebno separirati azeotropnu smjesu s minimumom vrelišta (pozitivno odstupanje od Raoultovog zakona), povećanjem tlaka azeotropna se točka pomiče prema manjim, a snižavanjem tlaka prema većim udjelima udjelima lakše hlapive komponente, slika 8. Na taj je način omogućena separacija homogenih azeotropa pri različitim tlakovima.[17]



**Slika 8.** Utjecaj tlaka na ravnotežu para – kapljevina.

Ovaj proces, ako se odvija kontinuirano, također zahtijeva rad s dvije kolone koje rade pri različitim tlakovima,(slika 9). Ovisno o tome je li udio komponente A veći ili manji od onog koji odgovara azeotropnoj točki, bira se kolona u koju se uvodi pojna smjesa. Ako je  $x_A > x_{A, az}$ , tada se pojna smjesa uvodi u visokotlačnu kolonu a ako je  $x_A < x_{A, az}$  pojna se smjesa uvodi u niskotlačnu kolonu. Neovisno o udjelu komponente A u pojnoj smjesi, visokotlačna kolona će kao donji produkt imati komponentu A a niskotlačna čistu komponentu B. Destilati obje kolone su azeotropi, ovisno o radnom tlaku. Gornji produkt visokotlačne kolone uvodi se u niskotlačnu kolonu i obrnuto, odnosno proces uključuje integraciju mase.[18]



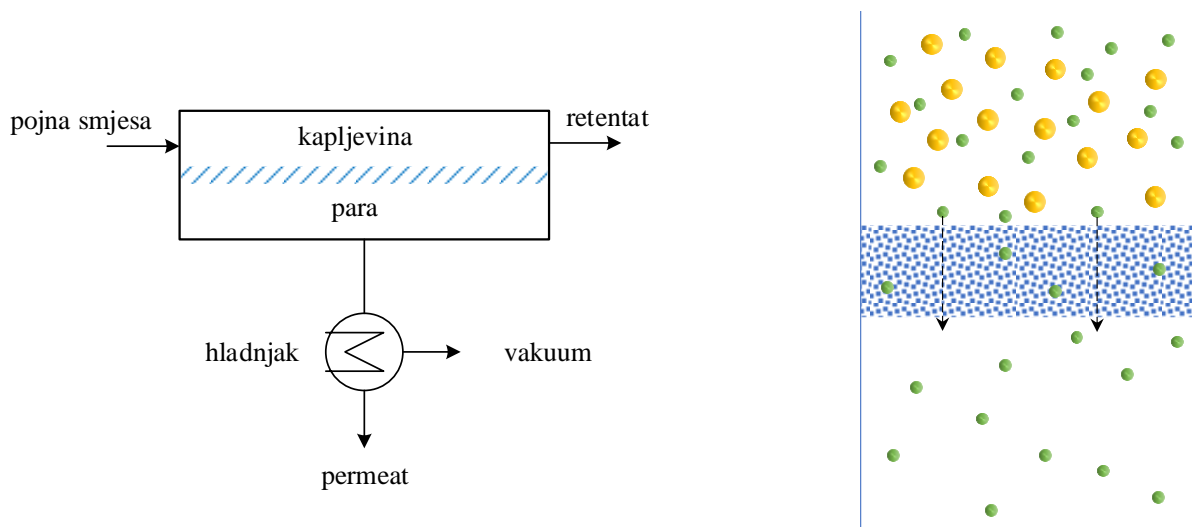
**Slika 9.** Destilacija s promjenom tlaka (A – lakše hlapiva komponenta; B – teže hlapiva komponenta; VT – visokotlačna kolona; NT – niskotlačna kolona)

#### 2.2.4. Separacija azeotropnih smjesa uz korištenje tehnologije membrana

Povećane potrebe za potrošnjom energije u industriji, kao i ograničen izbor pogodnih selektivnih otapala doveli su do razvoja alternativnih procesa, kao što su procesi na bazi membrana. Membranski procesi mogu se nazvati „čistom tehnologijom“ zbog manje potrošnje energije i činjenice da membranski procesi ne zahtijevaju korištenje dodatnih kemikalija. [19]

Pervaporacija (Slika 10.) je jedna od najčešće korištenih metoda, a temelji se na separaciji kapljevite smjese na komponente tako što pojna smjesa djelomično isparava kroz zbijenu neporoznu membranu difuzijom ili sorpcijom. Pokretačka sila ovog procesa je razlika između parcijalnih tlakova na suprotnim stranama membrane i ona nije uvjetovana relativnom hlapivosti smjese. Nakon toga slijedi fazni prijelaz iz kapljevite faze u parnu fazu. U tome je i najveća prednost ove metode jer nije ovisna o hlapivosti. Ovaj proces ima industrijsku primjenu u vidu dehidracije organskih otapala, uklanjanja organskih spojeva iz vodenih tokova i odvajanja organsko-organskih otopina. Nedostatak procesa je osjetljivost na temperaturu vrenja pojne smjese i ulaznih komponenti zbog eventualnih temperaturnih osjetljivosti

komponentata, troškova grijanja sustava i uništenja membrane previsokom ili preniskom temperaturom.



**Slika 10.** Shematski prikaz procesa pervaporacije.

Čimbenici koji utječu na pervaporaciju su vezani uz selektivnost i protok. Selektivnost uključuje dizajn procesa, dok je protok određen uvjetima procesa. Selektivnost membrane je čvrsto vezana uz afinitet membrane prema jednoj ili više komponenata i difuziji molekula kroz pore membrane. Na brzinu prijenosa tvari utječu uvjeti provedbe procesa, uključujući sastav pojne smjese, tlak i temperaturu. Ovi čimbenici dopuštaju promjene u procesnim varijablama kako bi se povećala učinkovitost separacije. Ova metoda ima za cilj povećati energetske učinkovitost i smanjiti utjecaj opasnih otapala na okoliš. Separacija se temelji na brzini prijenosa komponenata pojne smjese, u čemu je i najveća razlika ako se procesi uspoređuju. Pokretačka sila je gradijent kemijskog potencijala, odnosno gradijent parcijalnog tlaka ako se govori o idealnim plinovima.[20]

### 2.2.5. Proces intenzifikacije

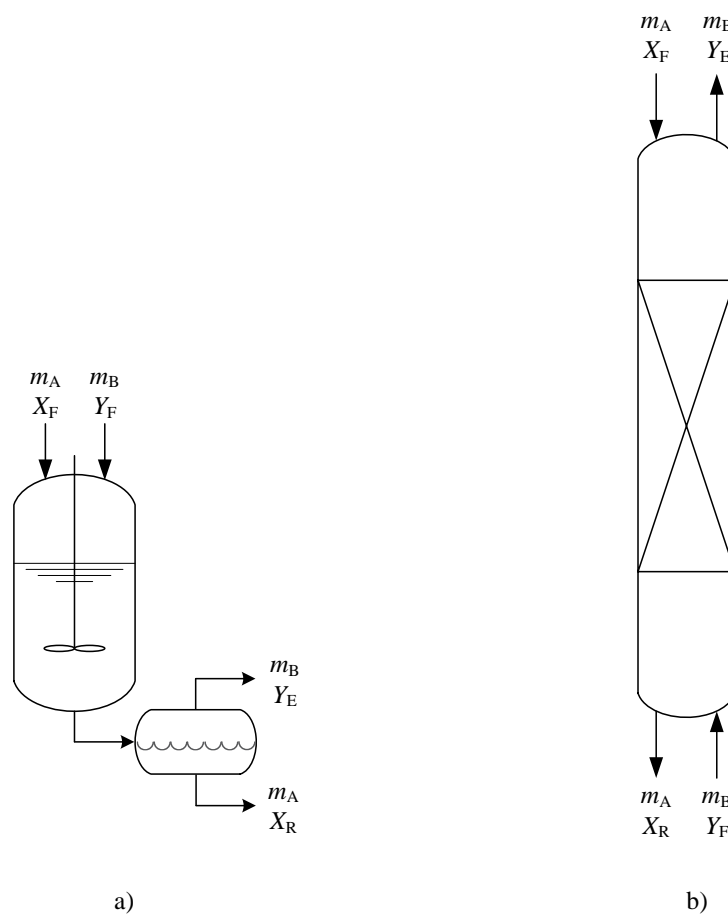
Intenzifikacija procesa je pristup dizajniranju procesa koji dovodi do znatno manjeg, čistijeg, sigurnijeg i energetski učinkovitijeg procesa. Intenzifikacija se može koristiti za povećanje iskorištenja; na primjer u slučaju destilacijske kolone s pregradnom stijenkom ili se može koristiti za uvođenje odabranih procesnih poboljšanja u konvencionalnu separaciju. Kada se u destilaciji žele dobiti više od dva proizvoda iz procesa s višekomponentnom pojnom smjesom,

broj plitica potrebnih za izdvajanje proizvoda specificirane kvalitete jednak je broju komponenti. Sustavi s više komponenti zahtijevaju veliki broj mogućih plitica, a važno je odrediti optimalni broj plitica kako bi se smanjili operativni troškovi. Kako bi se prevladali takvi izazovi, uvedena je destilacijska kolona s uzdužnom pregradnom stijenkom zavarenom na zid kolone, poznata kao kolona razdjelnog zida (DWC). Kiss i David [21] koristili su DWC za povećanje iskorištenja prilikom dehidracije bioetanol ekstrakcijskom destilacijom i azeotropnom destilacijom, te dobili uštede energije od 10–20% u usporedbi sa konvencionalnom ekstrakcijskom i azeotropnom destilacijom. Poboljšanja su također moguća ukoliko se u sustav uvedu mikrovalovi ili ultrazvučni valovi. Mikrovalovi prema novijim istraživanjima mogu uvelike doprinijeti u pomicanju azeotropne točke prema višim udjelima čistih komponenata. Utjecaj mikrovalova na ravnotežu kapljevina-kapljevina ovisi o komponentama koje apsorbiraju energiju. Pobuđuju se funkcionalne grupe unutar molekula, generira se toplina i dovodi do porasta energije cjelokupne molekule otapala. Ravnoteža je pomaknuta zbog rasipanja energije mikrovalova i brzine prijenosa topline između komponenata. Također, na sličan način ultrazvučni valovi dovode do promjene u relativnoj hlapivosti jer su promjene uzrokovane kavitacijskom aktivnošću tijekom prijenosa ultrazvučnih valova u kapljevini. Glavna prednost korištenja ultrazvučnih valova je činjenica da azeotropna točka može biti uklonjena ispravnim odabirom procesnih uvjeta bez potrebe za sekundarnim otapalom. Isto tako, nije potrebna zahtjevna i skupa oprema, a proces je siguran za operatere.

### **2.3. Ekstrakcija kapljevina – kapljevina**

Ekstrakcija kapljevina-kapljevina (LLE), poznata kao ekstrakcija otapalom, učinkovita je metoda separacije spojeva koji imaju različitu topljivost u dvije kapljevine koje se međusobno ne miješaju. Često se provodi kao metoda separacije kapljevinih smjesa koje se ne mogu separirati jednostavnom destilacijom. Provodi se kao šaržni ili kontinuirani proces, slika 11., pri čemu se jedna faza dispergira unutar druge, kontinuirane faze. Ukoliko se provodi šaržna ekstrakcija tada će faza većeg volumnog udjela biti kontinuirana faza. Koja će faza biti kontinuirana u koloni ovisi o izvedbi unutrašnjosti kolone (plitice ili punila), viskoznosti faza, smjetu prijenosa tvari i moćenju površine. Za učinkovitu separaciju neophodno je poznavanje ravnoteže kapljevina – kapljevina kao i mehanizama međufaznog prijenosa tvari. Osnovni mehanizmi prijenosa tvari su konvekcija (u masi pojedine faze) i difuzija (kroz difuzijski granični sloj). Osim toga, često dolazi i do prijenosa tvari zbog pojave Marangonijevog efekta,

odnosno prijenosa tvari izazvanog promjenama u međupovršinskoj napetosti. Na brzinu međufaznog prijenosa tvari utječu i svojstva otapala, hidrodinamički uvjeti te solvent odnos, s obzirom da utječu na specifičnu međufaznu površinu. Naime, potrebno je osigurati dovoljno veliku specifičnu međufaznu površinu kako bi se osigurala velika brzina prijenosa tvari pri čemu ne smije doći do formiranja emulzije. Najznačajnije prednosti separacije smjesa ekstrakcijom su provođenje procesa u blagim procesnim uvjetima, odnosno pri sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku. Glavni nedostatak je rad s pomoćnom komponentom zbog čega je neophodna naknadna regeneracija otapala, koja se najčešće provodi destilacijom. Osim toga, kako je teško pronaći otapalo koje je u potpunosti nemješljivo s primarnim otapalom, često rafinat sadrži sekundarno otapalo u tragovima, čime je reducirana njegova čistoća.



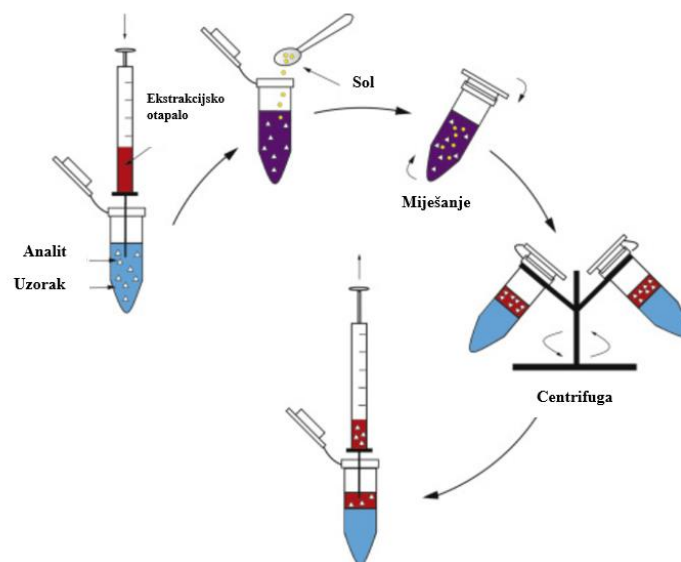
**Slika 11.** Ekstrakcija kapljevina – kapljevina: a) šaržna; b) kontinuirana kolonska

## 2.4. Isoljavanje

Vodene otopine koje sadrže soli imaju sve veći značaj i utjecaj na procese separacije u kemijskom inženjerstvu. Ravnoteža kapljevina-kapljevina rezultat je međumolekularnih sila, uglavnom vodikovih veza. Dodavanje soli takvim sustavima uvodi ionske sile koje utječu na



termodinamičku ravnotežu. Kada se međusobna topljivost smanji zbog dodatka soli, povećava se veličina dvofaznog područja, a taj se učinak naziva "isoljavanje". U suprotnom, kada se topljivost povećava, učinak se naziva "usoljavanje".[22] Isoljavanje se može koristiti za uklanjanje organskih spojeva iz vode. Isoljavanje je metoda pročišćavanja koja koristi smanjenu topljivost određenih molekula u otopini vrlo visoke ionske jakosti. Isoljavanje se najčešće koristi za taloženje velikih biomolekula kao što su proteini. Za razliku od usoljavanja, izoljavanje se događa u vodenim otopinama visoke ionske jakosti koje smanjuju topljivost molekule uzrokujući taloženje određenih tvari. U idealnom slučaju, vrsta soli koja se koristi i koncentracija soli mogu se mijenjati kako bi se selektivno istaložila molekula. U realnim sustavima, izoljavanje je učinkovito sredstvo za početno pročišćavanje molekule, ali nema sposobnost precizne izolacije specifične tvari.[23]



**Slika 12.** Shematski prikaz jednostavnog procesa izoljavanja.[24]

## 2.5. Nužnost korištenja novih otapala

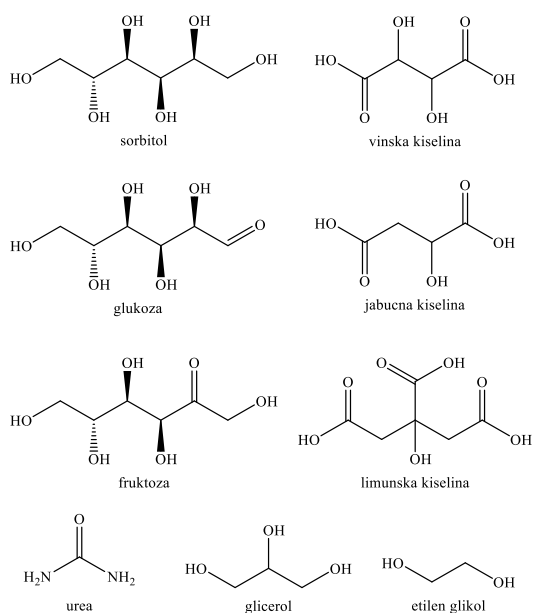
Postupci separacije temeljeni na odabiru pogodnih otapala mogu smanjiti potrebnu potrošnju energije za separaciju, poboljšati biokompatibilnost i omogućiti postojanje sustava separacije s blagim odzivom koji su primjenjivi kada destilacija tehnički nije izvediva zbog delikatne prirode molekula koje treba separirati. Zahvaljujući povećanju svijesti o potrebi za zelenim i održivim procesima, interes za zelena otapala za procese raste. Prilagodba svojstava otapala i biokompatibilnost ključna su svojstva za definiranje procesnih parametara. Industrija time

postaje održiva i dopušta optimizaciju ulaznih parametara i izlaznih produkata u procesima separacije.[25] Za sva otapala bitno je da budu održiva u cijelom procesu; ne samo u primarnom procesu separacije, već i u procesima regeneracije otapala jer je to mjesto gdje se ulaže puno dodatne energije. Potreba za radom s ekološki prihvatljivim i održivim otapalima rezultirala je razvojem, prvo ionskih kapljevine (eng *ionic liquids*, IL) a zatim i niskotemperaturnih eutektičkih otapala. Izrazi DES i IL se u literaturi često upotrebljavaju kao sinonim. Potrebno je istaknuti da se zapravo radi o dvije različite vrste otapala. DES-ovi se sastoje od donora i akceptora vodikove veze, dok se ionske kapljevine sastoje od aniona i kationa. Osim toga DES-ovi se pripremaju jednostavnim miješanjem dviju ili više komponenata pri čemu nastaje eutektička smjesa. Ionske kapljevine se sintetiziraju relativno složenim postupkom koji se često odvija kroz nekoliko kemijskih reakcija. Iako dijele niz prednosti, općenito se može zaključiti da su DES-ovi prihvatljiva otapala s obzirom da ispunjavaju sve zahtjeve zelene kemije (12 principa zelene kemije).[26]

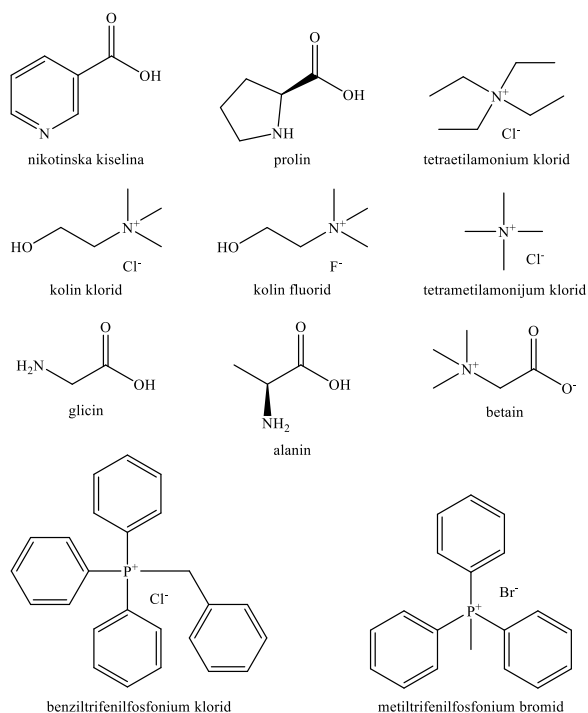
### 2.5.1. Svojstva i primjena DES-ova

Niskotemperaturna eutektička otapala su smjese dviju ili više komponenata čije je talište znatno niže od tališta pojedinačnih komponenata. Prvo takvo otapalo, s talištem na 12 °C, pripravili su Abbot i suradnici 2003. godine, a sastojalo se od kolin klorida ( $T_T = 302$  °C) kao akceptora vodikove veze (HBA) i uree ( $T_T = 133$  °C) kao donora vodikove veze (HBD).[27] Veliko sniženje temperature taljenja posljedica je delokalizacije naboja putem vodikovih veza između HBA i HBD. Jedan od načina klasifikacije je podjela na hidrofilne i hidrofobne DES-ove. Godinama su istraživanja obuhvaćala pripremu i pronalaženje odgovarajuće primjene hidrofilnih DES-ova čije su komponente uglavnom bile hidrofilni materijali iz obnovljivih izvora (šećeri, alkoholi, kiseline, organske soli). Kako se širilo područje primjene DES-ova, a hidrofilni DES-ovi su mješljivi s vodom, javila se potreba za otapalima koja bi bila stabilna i vodenom mediju. [28] Razvoj hidrofobnih DES-ova započinje pripremom prvog takvog otapala 2015. godine (van Osch i suradnici)[29] koje se sastojalo od kvarterne amonijeve soli i dekanske kiseline. Za razliku od hidrofilnih DES-ova, kod hidrofobnih je uočeno znatno manje sniženje tališta u odnosu na tališta polaznih komponenata. Veliko sniženje se pojavljivalo samo u prisustvu soli. Neki od najčešće korištenih donora i akceptora vodikovih veza prikazani su na slici 13. Primjeri DES-ova dani su u tablici 1.

### Donori vodikove veze

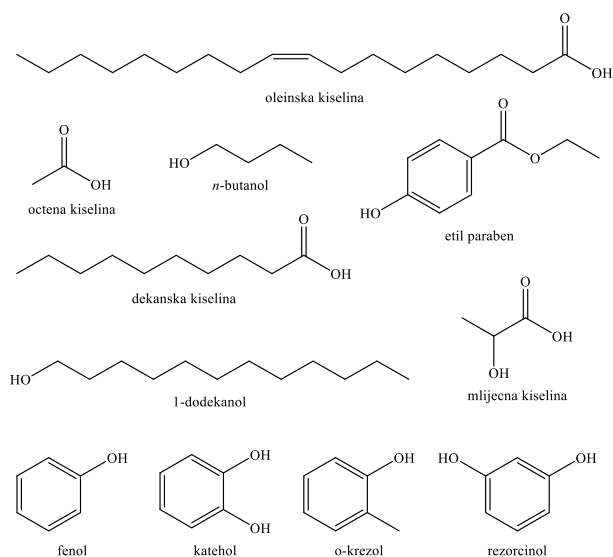


### Akceptori vodikove veze

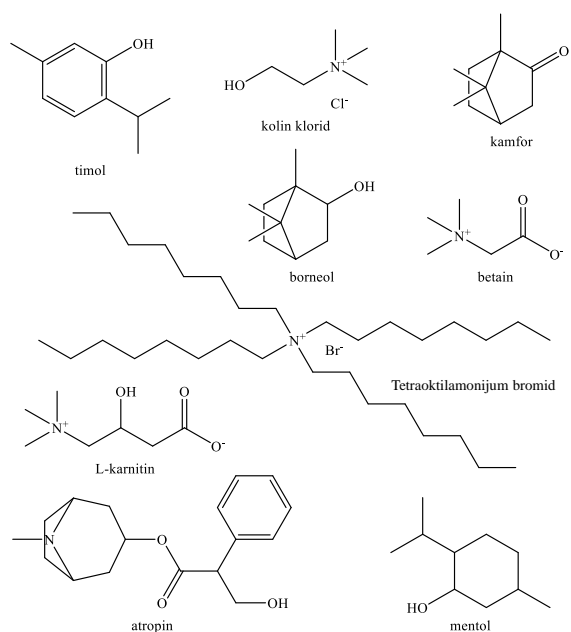


## a) Hidrofilni DES-ovi

### Donori vodikove veze



### Akceptori vodikove veze



## b) Hidrofobni DES-ovi

**Slika 13.** Donori i akceptori vodikovih veza u hidrofilnim i hidrofobnim DES-ovima.

**Tablica 1.** Primjeri hidrofilnih[30] i hidrofobnih[31] DES-ova.

Vrsta DES-a	HBA	HBD	Molni omjer
HIDROFILNI	Kolin klorid	Glicerol	1:1; 1:2
		Etilen glikol	1:2; 1:2,5
		Sorbitol	1:1
		Limunska kiselina	1:1
		Vinska kiselina	1:2
HIDROFILNI	Betain	Jabučna kiselina	1:1; 1:2
		Fruktoza	1:2
		Glicerol	1:2
		Limunska kiselina	1:1; 1:2
HIDROFILNI	Limunska kiselina	Jabučna kiselina	1:1
		Octena kiselina	1:1
HIDROFILNI	L-karnitin	Glukoza	1:1
		Fruktoza	1:1
HIDROFILNI	L-prolin	Limunska kiselina	3:2
		Glicerol	2:5
HIDROFOBNI	DL-mentol	Octena kiselina	1:1
		Oleinska kiselina	2:1
		Laurinska kiselina	2:1; 1:1; 1:2
		Mliječna kiselina	1:1; 1:2
	HIDROFOBNI	Timol	Palmitinska kiselina
Laurinska kiselina			U svim omjerima
HIDROFOBNI	Laurinska kiselina	Lidokain	2:1
		Kamfor	7:3; 3:2; 1:1
HIDROFOBNI	Dekanska kiselina	Dekanska kiselina	U svim omjerima
		Lidokain	2:1; 3:1; 4:1
HIDROFOBNI	L-mentol	Laurinska kiselina	U svim omjerima
		Palmitinska kiselina	
HIDROFOBNI	L-mentol	Stearinska kiselina	U svim omjerima

Ono što DES-ove čini izuzetno zanimljivim otapalima su njihova svojstva. Neka od najznačajnijih su: jednostavna priprava, dostupnost relativno jeftinih netoksičnih komponenata, mogućnost regeneracije, niski tlak para, biorazgradivost, kao i mogućnost kombiniranja HBD i HBA sa svrhom dobivanja otapala za željenu primjenu. Od fizikalnih svojstava od velikog su značaja za potencijalnu industrijsku primjenu, gustoća i viskoznost DES-ova. Većina hidrofilnih DES-a ima veću gustoću od vode ( $1,0-1,35 \text{ g/cm}^3$ ) na sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku. Hidrofobni DES-ovi imaju gustoću nižu ili blisku gustoći vode ( $0,889 - 0,930 \text{ g/cm}^3$ ). Što se tiče viskoznosti, hidrofobni DES-ovi koji se baziraju na mentolu i masnim kiselinama, manje su viskozni od hidrofilnih čime se eliminira najveći nedostatak hidrofilnih DES-ova. Viskoznost hidrofilnih DES-ova može se smanjiti radom pri povišenim temperatura ili dodatkom vode. Za industrijsku primjenu poželjnija su otapala sa

talištem nižim ili blizu sobne temperature, manje gustoće i viskoznosti. DES-ovi nalaze primjenu u raznim područjima kao što su organska sinteza, kataliza, obrada metala, separacijski procesi.

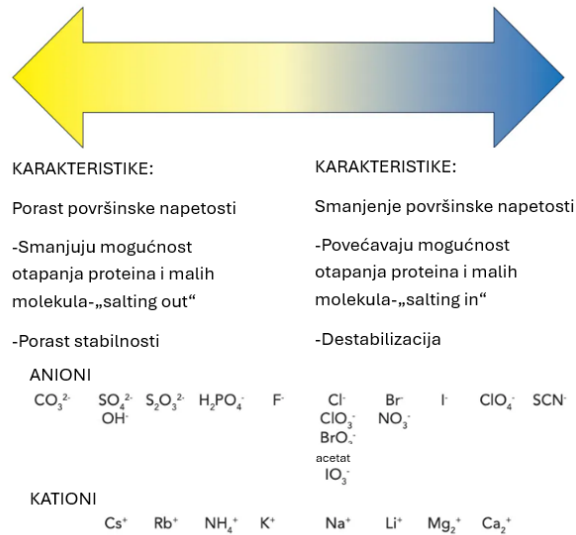
Vezano za separacijske procese, uporaba DES-ova je istraživana u procesima pročišćavanja plinskih smjesa, obradi biomase, obnavljanju metala, ekstrakciji te separaciji azeotropnih smjesa.[25] Primjena hidrofobnih DES-ova vezana je prvenstveno za ekstrakciju komponenata iz vodenih otopina. Osim toga, istražuje se njihova primjena u ekstrakciji bioaktivnih tvari iz biljnog materijala, skladištenju CO<sub>2</sub>, razvoju novih materijala, organskoj sintezi kao i za separaciju azeotropnih smjesa.[28]

## **2.6. Odabir otapala za ekstrakciju kapljevina-kapljevina**

Za uspješnu separaciju kapljevite smjese ekstrakcijom, odabir otapala je ključan korak. Otapalo mora biti selektivno, što drugim riječima znači da ne smije biti mješljivo s primarnim otapalom. Poželjno je da je topljivost ključne komponente bolja u sekundarnom otapalu. Mora biti kemijski i termički stabilno, te dostupno po prihvatljivoj cijeni. S ekološkog aspekta ne smije biti toksično niti eksplozivno, mora se moći regenerirati te ne smije imati visoki tlak para. Razlika gustoća primarnog i selektivnog otapala mora biti dovoljno velika kako bi se spriječilo formiranje emulzija te olakšala separacija faza. Viskoznost mora biti što manja, kako bi se smanjili otpori prijenosu tvari i olakšala disperzija. Očito je da odabrano otapalo ne može zadovoljiti sve navedene zahtjeve. Usporede li se navedeni zahtjevi sa svojstvima DES-ova može se zaključiti da je moguće pripremiti otapalo koje će zadovoljiti većinu zahtjeva. Kao što je već spomenuto, najveći problem predstavlja viskoznost, posebice hidrofilnih DES-ova. Mehanizam otapanja tvari u DES-ovima najčešće se povezuje sa formiranjem novih vodikovih veza između komponenata otapala i komponente koja sudjeluje u međufaznom prijenosu tvari. Osim toga pravilo da se „slično otapa u sličnom“ uglavnom vrijedi. Tako se za uklanjanje polarnih komponenata koriste hidrofilni DES-ovi a nepolarnih hidrofobni.[30,31]

### **2.6.1. Odabir soli za isoljavanje**

Odabir soli koja se koristi za ekstrakciju isoljavanjem donekle je empirijski. Naravno, važni su parametri kao što su zdravlje ljudi i okoliša, otpad, cijena, korozivnost, dostupnost i drugi čimbenici. Iz zelene perspektive, organske soli bile bi poželjnije, ali soli s višestrukim nabojem male molekularne mase su učinkovitije. Postalo je općeprihvaćeno da u većini slučajeva anion pokazuje veći učinak isoljavanja od kationa. Dobiveni Hofmeisterov niz prikazan je na slici 14 i navodi relativnu sposobnost različitih iona da sudjeluju u procesu isoljavanja.



**Slika 14.** Prikaz Hofmeisterovog niza za odabir kationa i aniona za isoljavanje.

Na slici prikazane soli koje se nalaze lijevo od grafikona potiču isoljavanje. Nakon otprilike Cl<sup>-</sup>, navedeni ioni su kaotropi (stvaraju kaos) i vjerojatnije je da će rezultirati usoljavanjem. Treba imati na umu da u ovom prikazu učinak aniona i kationa nije prikazan jedan u odnosu na drugi. Budući da je učinak isoljavanja manji za katione u usporedbi s anionima, uočavaju se neke razlike u Hofmeisterovom nizu za katione prilikom korištenja za izdvajanje velikih molekula, u usporedbi s isoljavanjem malih molekula. Iz perspektive ključne komponente, isoljavanje ima tendenciju biti učinkovitije s otopljenim tvarima koje imaju jače mogućnosti za solvataciju. Ovisno o tome kakav je kemizam otopine i otopljene tvari, takav će biti učinak isoljavanja ili usoljavanja. [32]

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Cilj rada

Cilj ovog rada je istražiti mogućnost primjene raznih soli i niskotemperaturnih eutektičkih otapala za razdvajanje azeotropnih smjesa acetonitrila-vode, propan-2-ola-vode, *n*-heksan-etanola i etanol-vode procesima ekstrakcije i isoljavanja. Odabrano je 9 eutektičkih otapala u kojima su akceptori vodikove veze kolin klorid, laurinska kiselina, kalijev karbonat i tetrametilamonijev klorid i donori vodikove veze etilen-glikol, glicerol, jabučna kiselina, limunska kiselina i galna kiselina u različitim masenim omjerima. Spojevi odabrani za isoljavanje su Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaCl, NaHCO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KI, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, KCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, kolin klorid, pentaeritritol, sorbitol, piperin, laurinska kiselina, glicin i kofein.

#### 3.2. Materijali

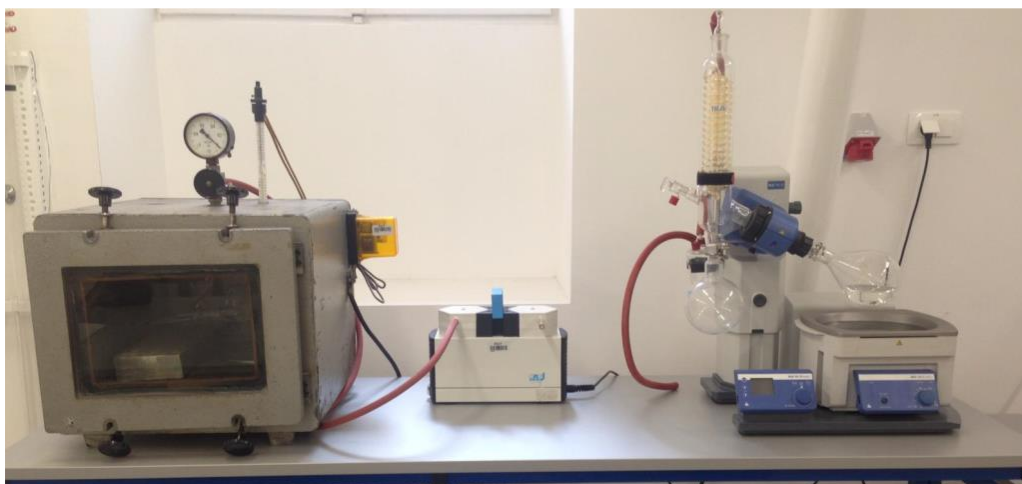
Popis kemikalija korištenih u ovom radu dan je u tablici 2.

**Tablica 2.** Popis korištenih kemikalija.

kemikalija	čistoća	proizvođač	CAS broj
Acetonitril	HPLC-čistoće	VWR, SAD	75-05-8
Etanol	p.a.	Gram-mol, Hrvatska	64-17-5
<i>n</i> -Heksan	HPLC-čistoće	VWR, SAD	110-54-3
2-Propanol	HPLC-čistoće	Fisher Chemical, SAD	67-63-0
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		Lach-ner	497-19-8
NaHCO <sub>3</sub>		Lach-ner	144-55-8
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		Kemika d.d.	7757-82-6
NaCl		Kemika d.d.	7647-14-5
ChCl		Acros organics	67-48-1
KCl		Kemika d.d.	7447-40-7
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		Kemika d.d.	7778-80-5
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		VWR, SAD	7772-98-7
KI		VWR, SAD	7681-11-0
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		Lach-ner	584-08-7
Pentaeritritol		Acros organics	115-77-5
Kofein		VWR,SAD	58-08-2
Glicin		VWR, SAD	56-40-6
Sorbitol		VWR, SAD	99 50-70-4
Piperin		VWR, SAD	94-62-2
Laurinska kiselina		VWR, SAD	143-07-7

### 3.3. Priprema DESova

Pripreme se odvage željenih komponenata koje će sačinjavati DES. Zbog svoje hidrofilnosti kolin klorid se treba sušiti u sušioniku. DES-ovi s kolin kloridom pripreme se na način da se komponente miješaju u rotacijskom vakuum isparivaču pri 60°C i 40 mbar sve dok se ne dobije homogena kapljevina (slika 15). DES-ovima koji su bili previskozni, dodan je definirani udio vode kako bi se omogućio rad pri sobnim uvjetima.



**Slika 15.** Prikaz vakuum sušionika i rotacijskog vakuum isparivača.

Komponente hidrofobnih DES-ova mogu se izravno pomiješati na magnetskoj mješalici na slici 16., u zadanom molnom omjeru.



**Slika 16.** Prikaz magnetske mješalice za pripravu DES otapala.

Popis pripremljenih DES-ova dan je u tablici 2.



**Tablica 2.** Prikaz korištenih DES-ova s oznakama i molnim omjerima.

Oznaka	Komponente s naznačenim molnim omjerom	Maseni udio vode
DES 1	ChCl - EG (1:2.5)	-
DES 2	ChCl - Gly (1:2)	-
DES 3	ChCl - CA (2:1)	30
DES 4	ChCl - MA (1:1)	30
DES 5	ChCl - GA (1:3)	-
DES 6	LA- Gly (2:1)	10
DES 7	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> - Gly (1:6)	-
DES 8	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> - EG (1:10)	-
DES 9	TMAC - GA (1:3)	-

### 3.4. Priprema smjesa

Pripremljene su vodene otopine s 40%, 60% i 80% 2-propanola, etanola, acetonitrila, te 65% otopina *n*-heksana u etanolu, slika 17. Ove smjese pripremaju se na način da se određena odvaga jedne komponente ulije u bocu s čepom, tarira se i ulije druga komponenta do postizanja željenog masenog udjela.



**Slika 67.** Primjer pripremljenih pojnih smjesa za analizu.

### 3.5. Ekstrakcija

U bočice s čepom odvažuje se pojne smjese i DES-ovi u masenom omjeru DES : smjesa = 1:1, slika 18.



**Slika 18.** Prikaz pripremljenih otopina.

Bočice se stave na tresilicu (Biosan, *PSU-10i*) gdje se protresaju 2 sata na 250 o/min, slika 19.



**Slika 19.** Prikaz tresilice za provođenje ekstrakcije.

Nakon miješanja i separacije faza, gornja se faza izdvoji u prazne kušalice. Topljivost DES-ova u pojnim smjesama ispitana je gravimetrijski sušenjem rafinatne faze pri 105 °C u infracrvenom sušioniku marke *Kern-MLS*, slika 20.



Slika 20. Prikaz korištenog infracrvenog sušionika.

### 3.6. Topljivost soli u odabranim otapalima

Topljivost soli u odabranim otapalima (voda, 2-propanol, etanol, acetonitril i *n*-heksan) određuje se gravimetrijski. Definirana masa otapala ulije se u bočicu s čepom te se dodaje sol sve dok se otopina ne prezasiti. Suspenzija se filtrira a dobiveni se filtrat suši sve dok se otapalo u potpunosti ne ukloni a u bočici zaostane samo suha sol. Iz izvaga masa otopine i soli izračuna se topljivost soli. Eksperimentalni se podaci na kraju uspoređuju se s literaturnim.

### 3.7. Isoljavanje

U pripremljene pojne smjese odvažuje se po 5 % i 7,5 % odabranih spojeva (tablica 1) i promiješaju, slika 21. Za svaki sustav zapisuju se opažanja, a u dvofaznim sustavima izdvajaju se gornje faze kako bi se karakterizirale na refraktometru i FTIR-u.

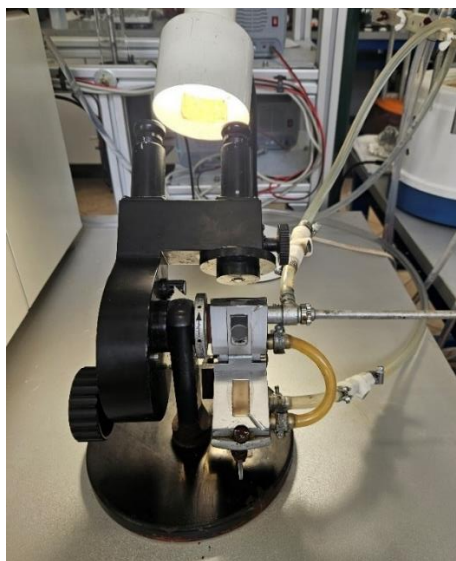


**Slika 21.** Prikaz bočica sa sustavom i 5% soli.

### **3.8. Karakterizacija uzoraka**

#### **3.8.1. Mjerenje indeksa loma**

Refraktometrijskom metodom određuje se maseni udio 2-propanola, acetonitrila, etanola i *n*-heksana u smjesi. Ova tehnika temelji se na određivanju indeksa loma. Indeks loma, tj. odnos brzina kretanja svjetlosti kroz zrak i kapljevину, uzrokovan je promjenom brzine svjetlosti prilikom prijelaza iz jednog optičkog sredstva u drugo zbog različite gustoće. Uređaj za mjerenje indeksa loma naziva se refraktometar. Prije mjerenja bitno je da se termostatiraju uzorci jer vrijednost indeksa loma ovisi o temperaturi. Na slici 22. prikazan je korišteni refraktometar.



**Slika 22.** Refraktometar, Carl Zeiss Abbe refractometer. Jena, Germany

Prije provođenja eksperimenta, odrede se baždarne krivulje koje grafički prikazuju ovisnost indeksa loma o koncentraciji lakše hlapive komponente; 2-propanola, acetonitrila, etanola i heksana u smjesi. U bočicama se pripremi nekoliko homogenih otopina 2-propanola i vode, acetonitrila i vode, etanola i vode i heksana i etanola u rasponu od 10 do 90 %. Tikvice s uzorcima prikazane su na slici 23.



**Slika 23.** Prikaz odmjernih tikvica za određivanje indeksa loma.

Svakoj se otopini izmjeri indeks loma na refraktometru koji je termostatisan na 25 °C. Također se odredi indeks loma čistih komponenti. Iz dobivenih podataka izradi se baždarni dijagram na računaru.

### 3.8.2. FTIR spektroskopija

FTIR spektri uzoraka snimljeni su na spektrometru *Bruker Vertex 70* (SAD), prikazanom na slici 24. Ova metoda korištena je za utvrđivanje prisutstva soli u lakšim fazama nakon isoljavanja.

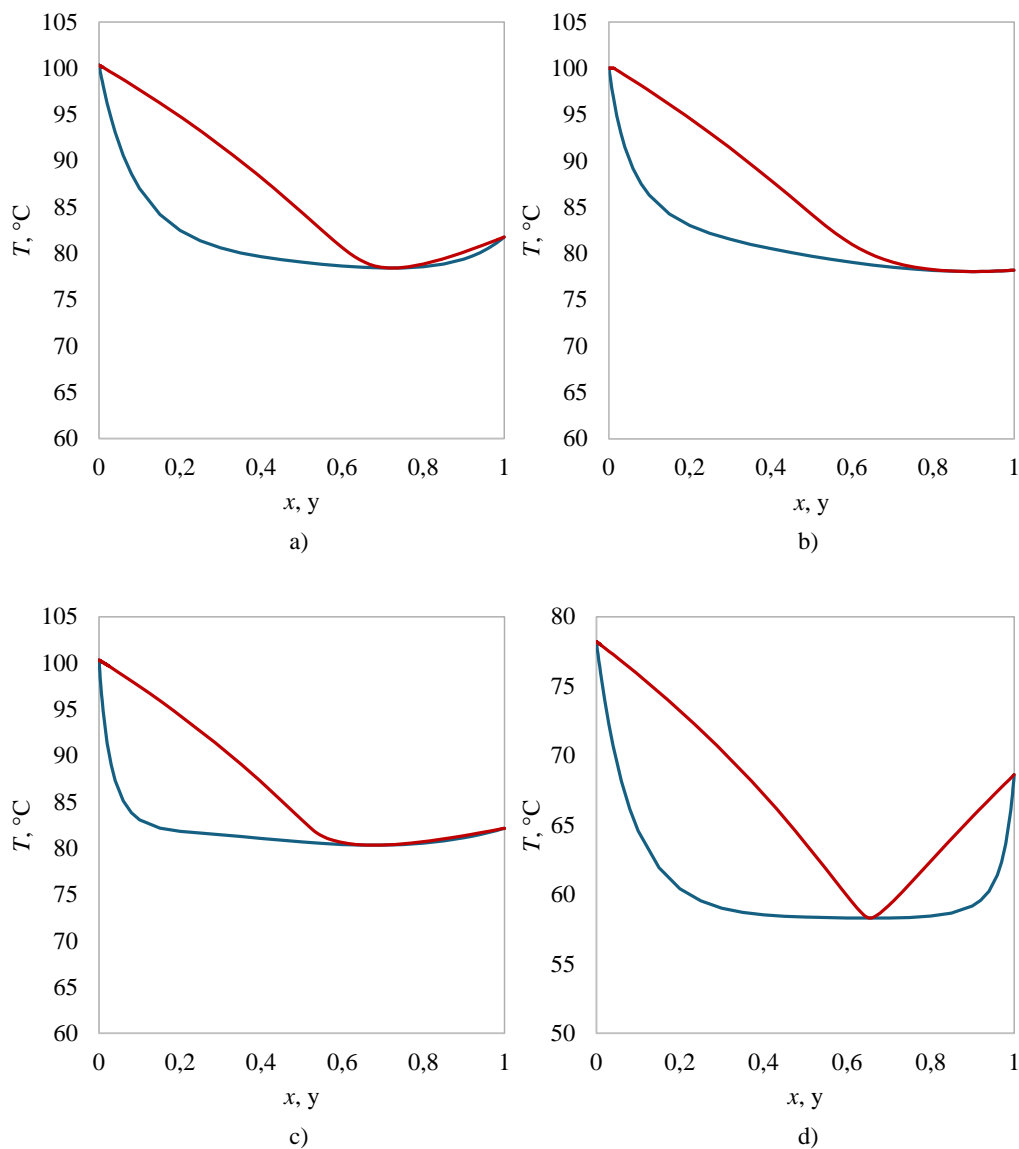


**Slika 24.** Prikaz korištenog FTIR spektrometra.

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Istraživani sustavi

Dijagrami vrelišta istraživanih azeotropnih sustava prikazani su na slici 25. Ravnotežni podaci preuzeti su iz baze podataka Dortmund Data Bank.



**Slika 25.** Dijagrami vrelišta istraživanih azeotropnih sustava pri  $P = 101325$  Pa: a) acetonitril – voda; b) etanol – voda; c) 2-propanol – voda; d) *n*-heksan – etanol

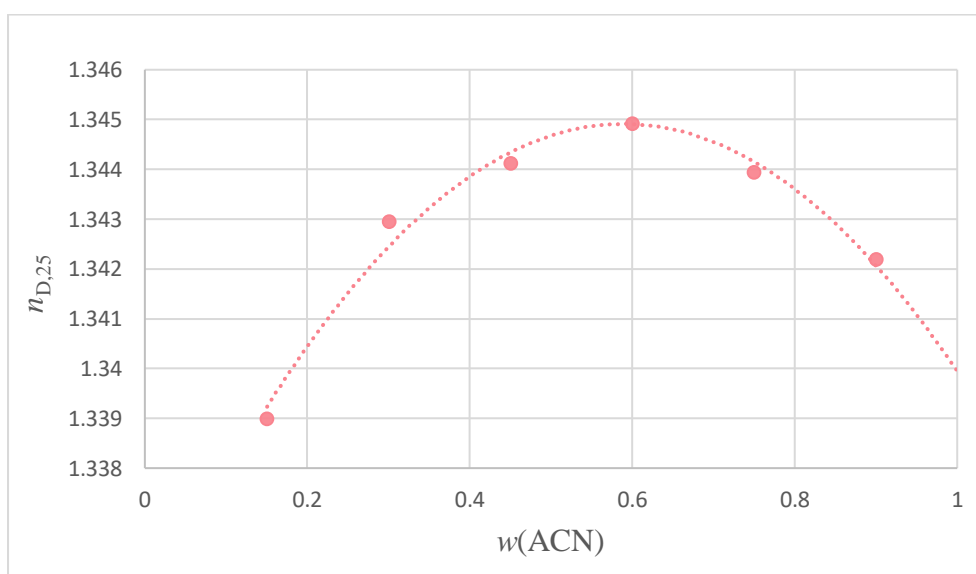
Odabrane azeotropne smjese pokazuju pozitivno odstupanje od Raoultovog zakona, s minimalnim vrelištem u azeotropnoj točki. Molni udjeli lakše hlapive komponente i pripadajuća temperatura u azeotropnoj točki dani su u tablici 3.

**Tablica 3.** Temperatura, molni i maseni udio lakše hlapive komponente u azeotropnoj točki pri  $P = 101325 \text{ Pa}$

sustav	$T_{v, az}, ^\circ\text{C}$	$x$	$w$
acetonitril – voda	76,93	0,678	0,827
etanol – voda	78,07	0,897	0,957
2-propanol - voda	80,33	0,679	0,876
<i>n</i> -heksan - etanol	58,32	0,655	0,780

## 4.2. Baždarna krivulja

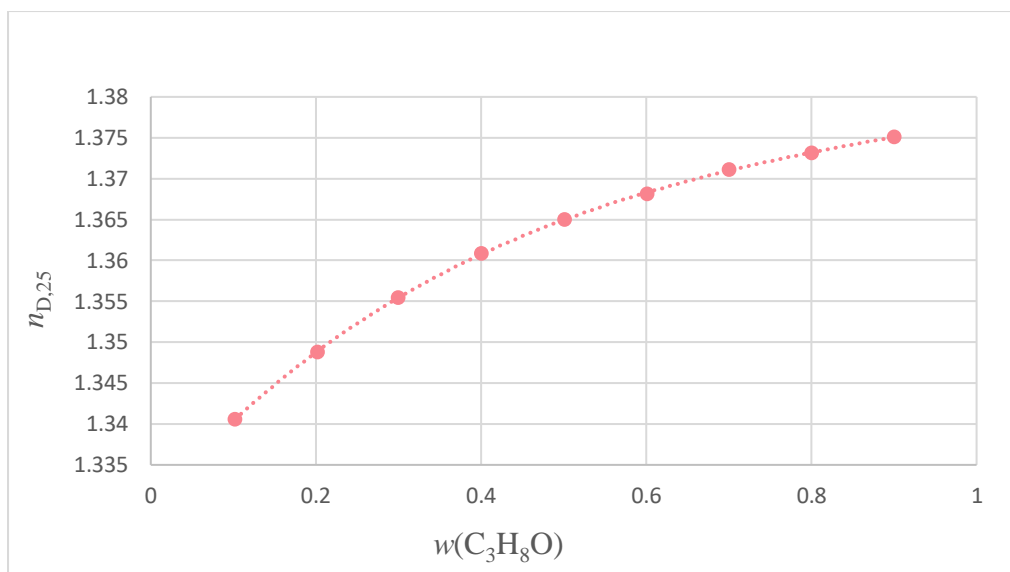
Prije provođenja eksperimenata, izrađena je baždarna krivulja koja prikazuje ovisnost indeksa loma o koncentraciji lakše hlapive komponente u odabranim sustavima: 2-propanol – voda, acetonitril – voda, etanol – voda i *n*-heksan – voda. Baždarni dijagrami prikazani su na slikama 26 do 28.



**Slika 26.** Prikaz baždarne krivulje ovisnosti masenog udjela acetonitrila o indeksu loma u smjesi acetonitrila i vode.

Ovisnost indeksa loma,  $n_{D,25}$ , o masenom udjelu acetonitrila,  $w(\text{ACN})$ , u smjesi dana je sljedećom jednadžbom:

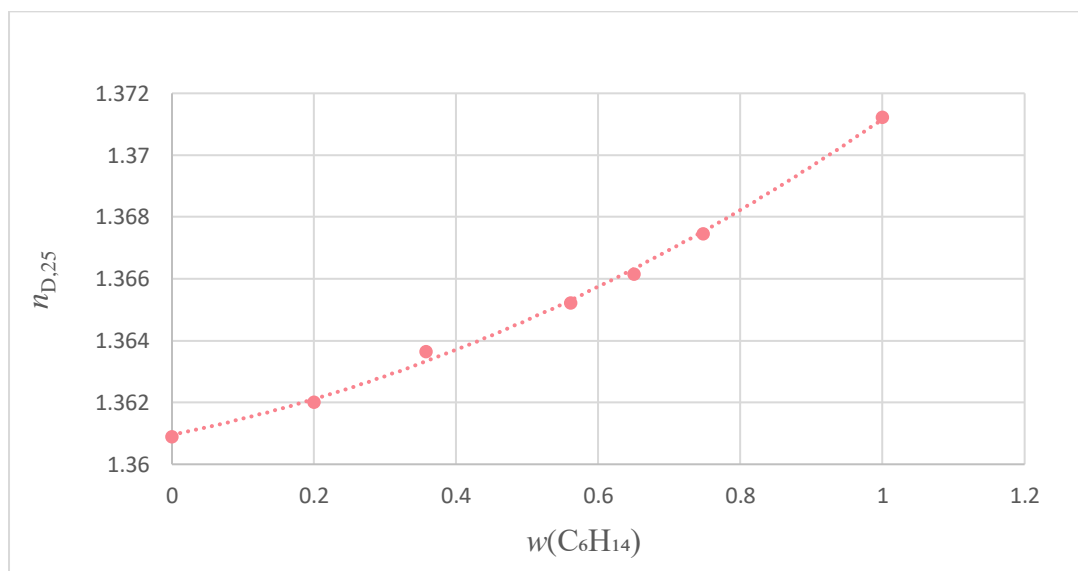
$$w = -0,0295 n_{D,25}^2 + 0,0347 n_{D,25} + 1,3347$$



**Slika 87.** Prikaz baždarne krivulje 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,  $w(\text{C}_3\text{H}_8\text{O})$ , u smjesi dana je sljedećom jednadžbom:

$$w = -0,0160 n_{D,25}^4 + 0,0697 n_{D,25}^3 - 0,1232 n_{D,25}^2 + 0,1162 n_{D,25} + 1,3299$$



**Slika 28.** Prikaz baždarne krivulje ovisnosti masenog udjela heksana o indeksu loma u smjesi heksana i etanola.



Ovisnost indeksa loma,  $n_{D,25}$ , o masenom udjelu heksana,  $w(C_6H_{14})$ , u smjesi dana je sljedećom jednadžbom:

$$w = 0,0056 n_{D,25}^2 + 0,0046 n_{D,25} + 1,3610$$

### 4.3. Određivanje topljivosti spojeva u zadanim otapalima

Kako bi se predvidjela mogućnost korištenja odabranih soli u postupku separacije azeotropnih smjesa korištenih u ovom radu eksperimentalno je određena topljivost soli u svim otapalima. Topljivost odabranih soli u korištenim otapalima određena je gravimetrijski, a dobiveni su rezultati prikazani u tablicama 4 i 5. Literaturni podatak o topljivosti soli u vodi dan je u tablici 4. Literaturni podaci za ostala otapala nisu navedeni jer ih je vrlo teško pronaći u literaturi.

**Tablica 4.** Topljivost korištenih spojeva u vodi.

Spoj	Eksperimentalni podatak g/g	Literaturni podatak g/g
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,2163	0,2200
NaCl	0,3611	0,3600
NaHCO <sub>3</sub>	0,0566	0,0960
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1,8008	1,1200
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,1245	0,1200
KI	1,4964	1,4800
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,8870	0,7010
KCl	0,3582	0,3397
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,2779	0,1950
Pentaeritritol	0,0786	0,0700
Glicin	0,2564	0,2499
Sorbitol	1,3181	2,3500
Piperin	0,0002	0,0040
ChCl	4,3661	0,6500
Kofein	0,0248	0,0200
Laurinska kiselina	0,0041	0,0020

Prema očekivanju većina anorganskih soli dobro su topljive u vodi na sobnoj temperaturi. Topljivost kafeina, NaHCO<sub>3</sub> i pentaeritritola znatno je manja, dok su piperin i laurinska kiselina praktično netopljive u vodi. Iako je glicin nepolaran, poput piperina i laurinske kiseline, dobro je topljiv u vodi što se može objasniti formiranjem vodikovih veza s molekulama vode. Eksperimentalni podaci o topljivosti odabranih spojeva u vodi u većini slučajeva se podudaraju s literaturnim podacima. Eksperimentalni podaci koji odudaraju od literaturnih su posljedica

zaostajanja vode u strukturi spoja, neidealnosti aparature, te pogreške pri provođenju eksperimenta. Polarnost otapala opada u smjeru: voda > etanol > 2-propanol > acetonitril > *n*-heksan, što za posljedicu ima smanjenje topljivosti anorganskih soli. S druge strane, topljivost organskih nepolarnih spojeva raste kako se smanjuje polarnost otapala. S obzirom na znatnu razliku u topljivosti spojeva u odabranim otapalima, očekuje se da će odabrani spojevi povećati učinkovitost separacije acetonitrila, etanola i 2-propanola iz vodenih otopina. Moguće je da vrlo mala razlika topljivosti spojeva u etanolu i *n*-heksanu neće biti dovoljna za njihovu separaciju.

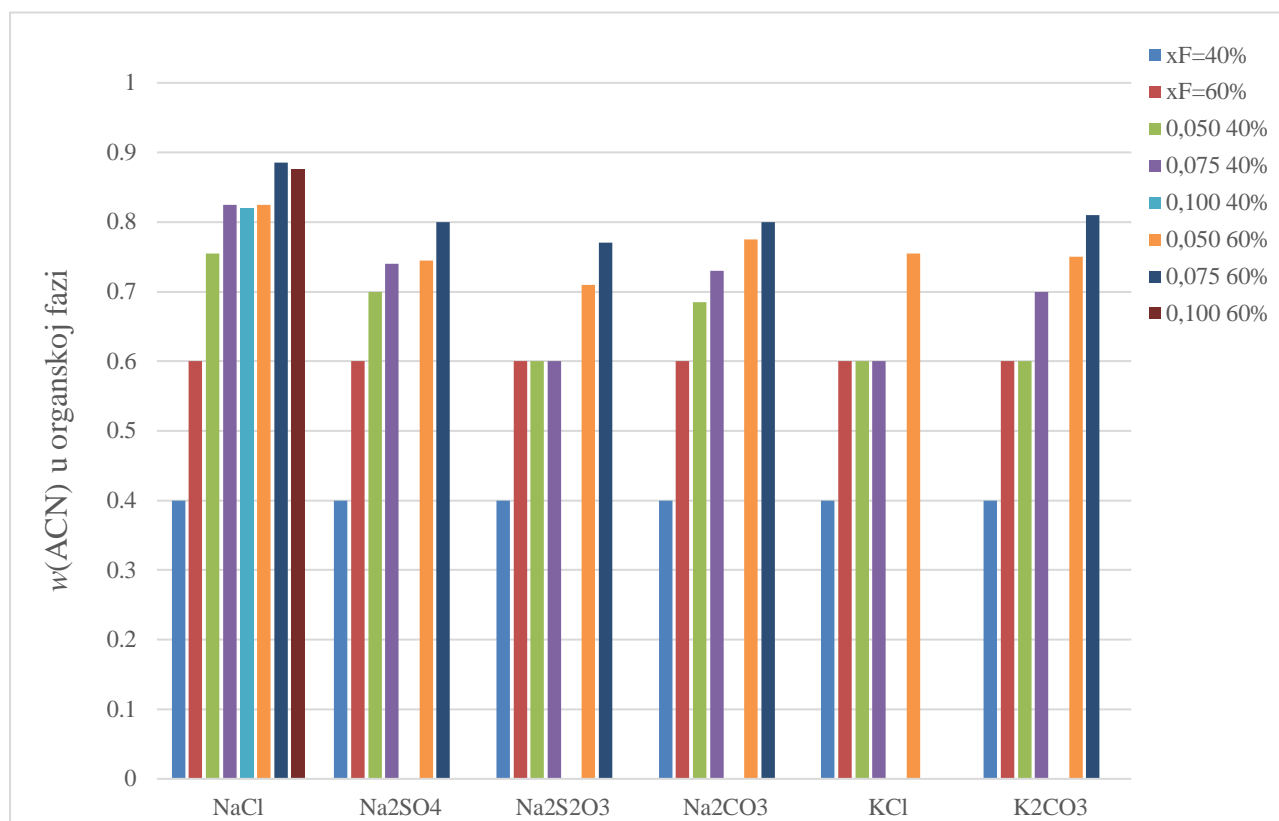
**Tablica 5.** Topljivost korištenih spojeva u odabranim otapalima.

Spoj	Topljivost, g/g			
	acetonitril	2 - propanol	etanol	<i>n</i> -heksan
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,0000	0,0004	0,0016	0,0001
NaCl	0,0012	0,0070	0,0011	0,0000
NaHCO <sub>3</sub>	0,0000	0,0013	0,0009	0,0001
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,0006	0,0009	0,0022	0,0000
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,0002	0,0005	0,0002	0,0000
KI	0,0185	0,1089	0,0241	0,0000
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0099	0,0002	0,0062	0,0000
KCl	0,0001	0,0067	0,0010	0,0000
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,0011	0,0011	0,0004	0,0001
Pentaeritritol	0,0009	0,0172	0,0060	0,0005
Glicin	0,0003	0,0031	0,0008	0,0000
Sorbitol	0,0003	0,0623	0,0055	0,0000
Piperin	0,0680	0,0415	0,0681	0,0027
ChCl	0,0103	0,1638	0,4060	0,0000
Kofein	0,0271	0,0382	0,0084	0,0000
Laurinska kiselina	0,0744	1,2000	1,0984	1,3721

#### 4.4. Učinkovitost separacije azeotropa postupkom isolvavanja

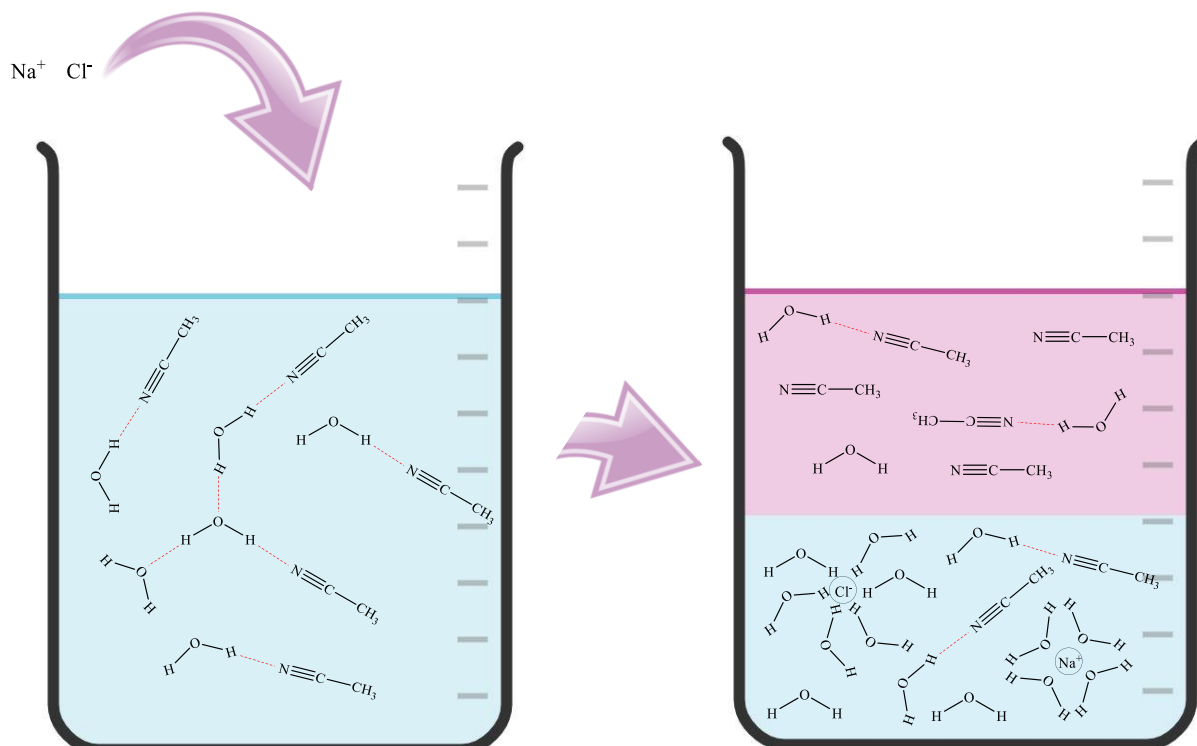
Nakon određivanja topljivosti odabranih spojeva u pojedinačnim otapalima istraženo je mogu li se koristiti za separaciju azeotropnih sustava. Na slici 28 prikazani su dobiveni rezultati za spojeve čijim je dodatkom u smjesu acetonitrila i vode došlo do formiranja dvije faze. Može se uočiti da s porastom udjela acetonitrila u vodi sa 40 na 60 % i povećanjem udjela soli u smjesi sa 5 na 7,5 % raste učinkovitost separacije, odnosno da vodena faza sadrži manje acetonitrila.

Dodatak NaCl rezultirao je s najvećom učinkovitosti separacije. Dodatkom 7,5 i 10,0 % NaCl u 60 %-tnu vodenu otopinu acetonitrila, udio acetonitrila bio je veći od onog koji odgovara azeotropnom sastavu, tablica 2. Ostali spojevi su ili bili netopljivi ili nije došlo do separacije faza.



**Slika 29.** Prikaz postupka isoljavanja za sustav acetonitril-voda u organskoj fazi.

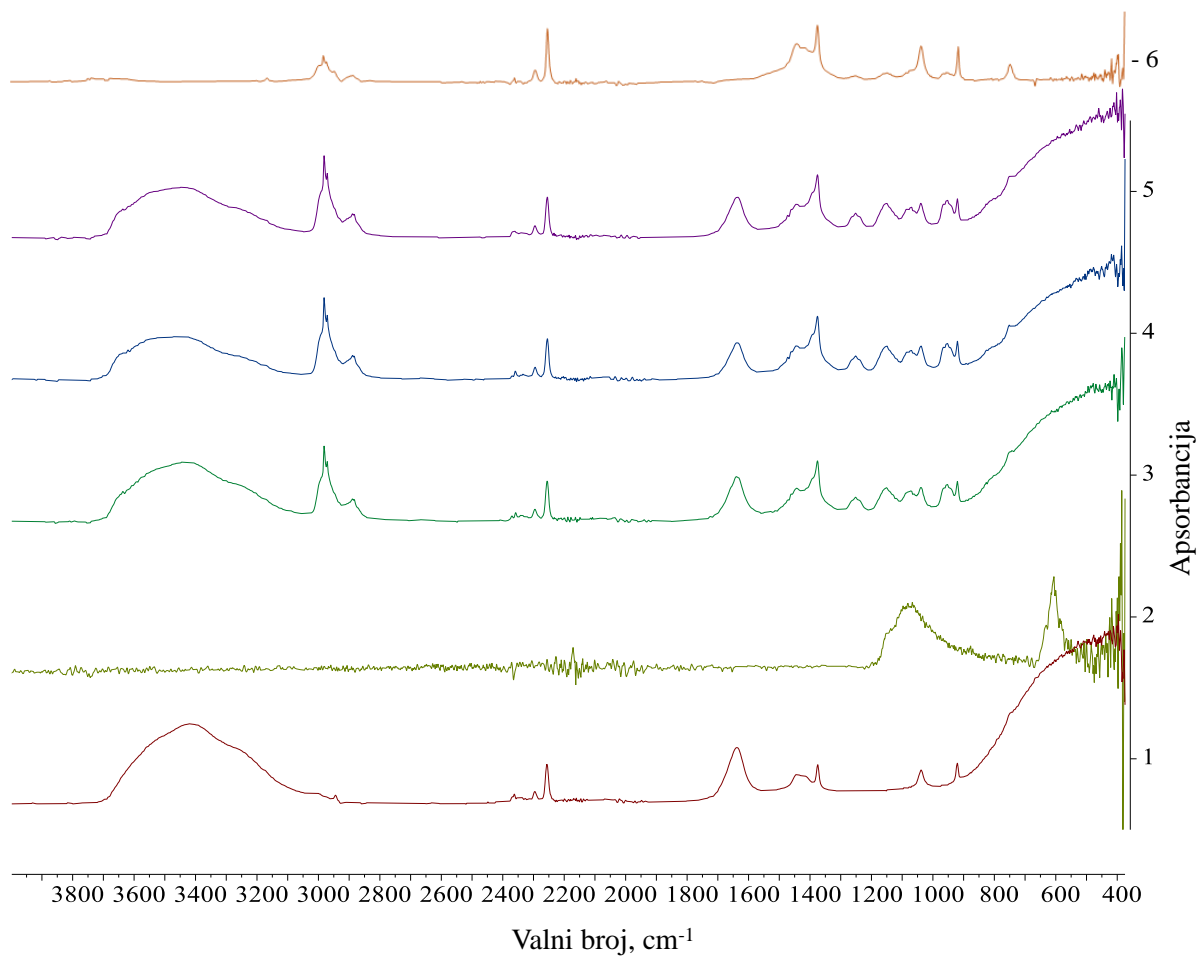
Pri velikim koncentracijama acetonitrila molekule vode su povezane samo s molekulama acetonitrila. Kako udio acetonitrila opada molekule vode se počinju povezivati vodikovim vezama sa susjednim molekulama vode, da bi pri visokim udjelima (> 70 % mol) molekule acetonitrila bile smještene u šupljine mreže molekula vode. Obje pojne smjese nalaze se u području u kojem voda formira vodikove veze s vodom i acetonitrirom. Kada se na primjer NaCl doda u vodenu otopinu acetonitrila, dolazi do pucanja vodikovih veza između acetonitrila i vode, a molekule vode formiraju mrežu vodikovih veza oko kationa i aniona što za posljedicu ima separacija faza, slika 30. Međutim, zbog vodikovih veza između molekula acetonitrila i vode, nije moguće dobiti potpuno čiste faze.



**Slika 30.** Separacija faza dodatkom NaCl u vodenu otopinu acetonitrila.

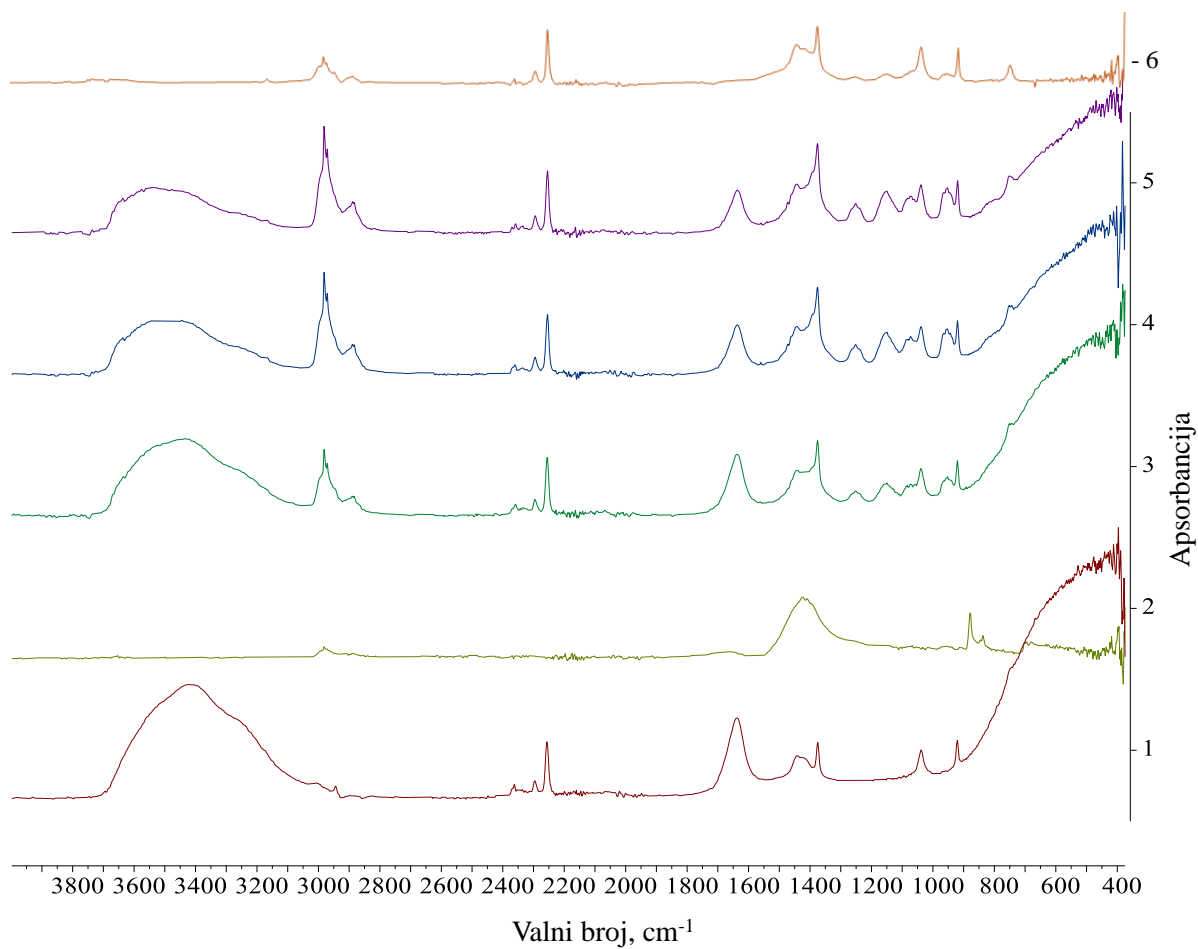
Kako bi se utvrdilo jesu li spojevi korišteni za separaciju prisutni u organskoj fazi snimljeni su FTIR spektri odabranih pojnih smjesa, organskih faza nakon separacije, pomoćne komponente i acetonitrila, slike 31-34. Na spektrima organske faze može se uočiti porast intenziteta pikova karakterističnih za acetonitril i smanjenje intenziteta pikova karakterističnih za vodu u odnosu na spektrar pojne smjese. Na spektrima se ne uočavaju pikovi karakteristični za dodani spoj.

- 1: ACN – voda ( $x_F = 0,6$ )
- 2:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$
- 3: ACN – voda ( $x_F = 0,4$ ) – 5,0 %  $\text{Na}_2\text{SO}_4$
- 4: ACN – voda ( $x_F = 0,6$ ) – 5,0 %  $\text{Na}_2\text{SO}_4$
- 5: ACN – voda ( $x_F = 0,6$ ) – 7,5 %  $\text{Na}_2\text{SO}_4$
- 6: ACN

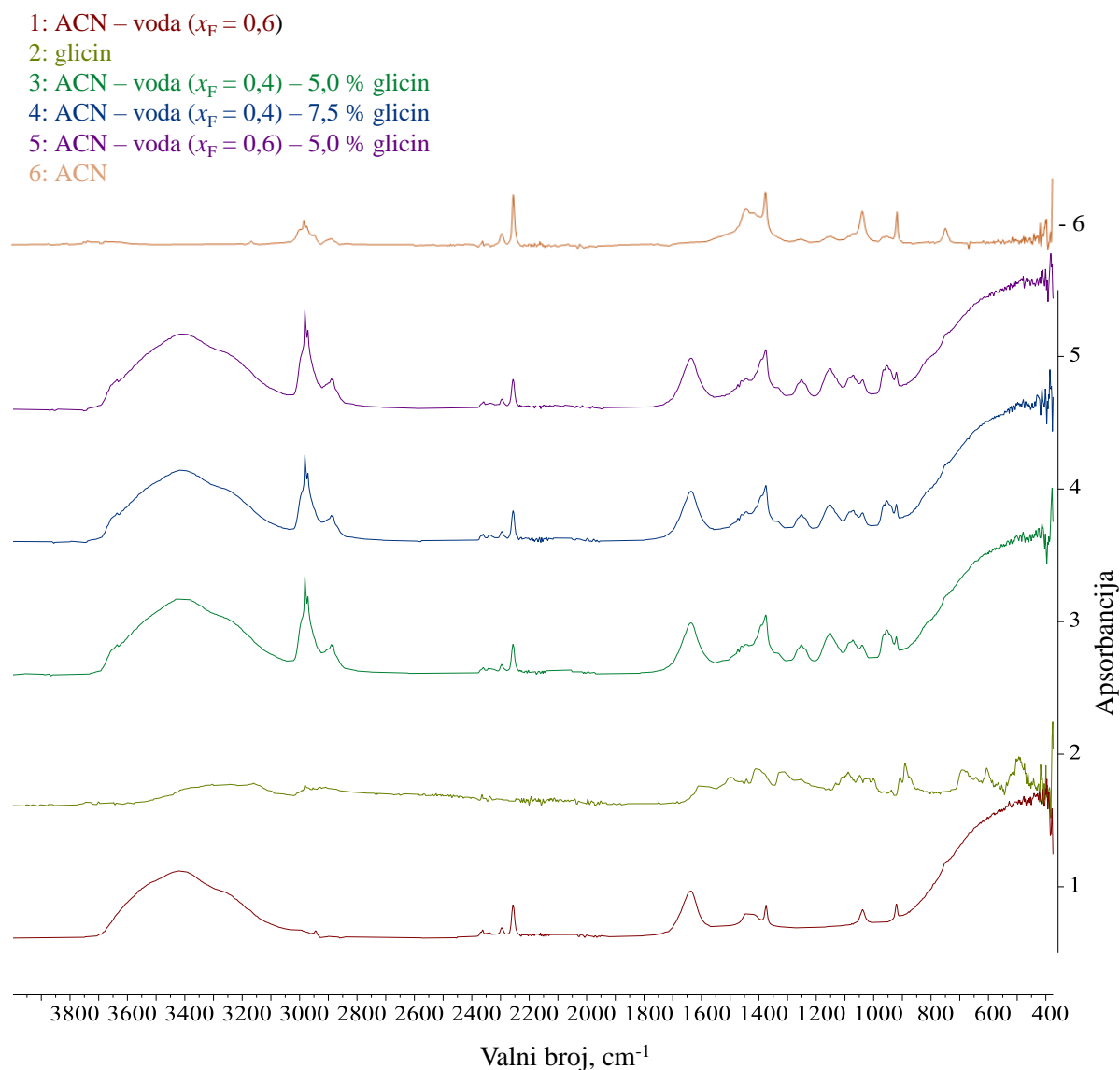


**Slika 31.** FTIR spektri pojne smjese, acetonitrila,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  i organskih faza nakon separacije.

- 1: ACN – voda ( $x_F = 0,6$ )
- 2:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$
- 3: ACN – voda ( $x_F = 0,4$ ) – 5,0 %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$
- 4: ACN – voda ( $x_F = 0,6$ ) – 5,0 %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$
- 5: ACN – voda ( $x_F = 0,6$ ) – 7,5 %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$
- 6: ACN

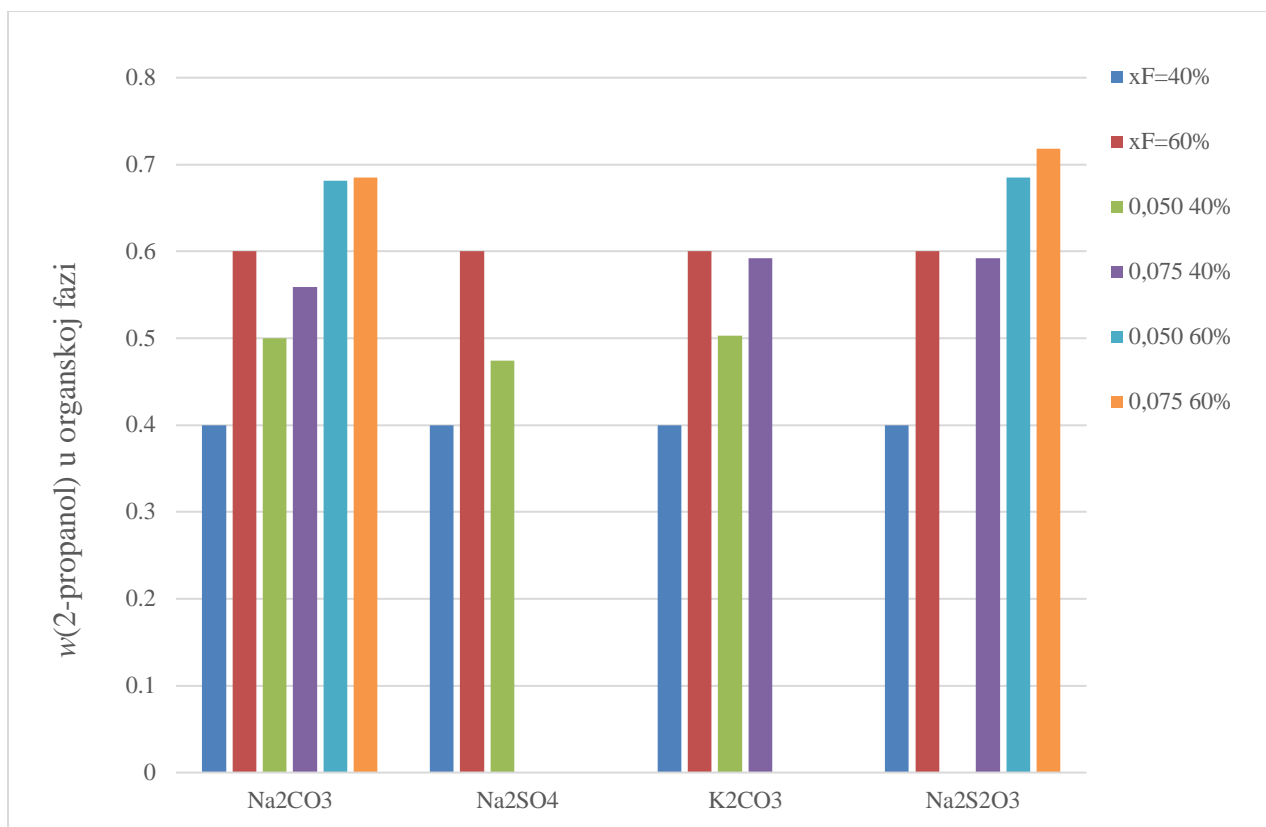


**Slika 32.** FTIR spektri pojne smjese, acetonitrila,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  i organskih faza nakon separacije.



**Slika 33.** FTIR spektri pojne smjese, acetonitrila, glicina i organskih faza nakon separacije.

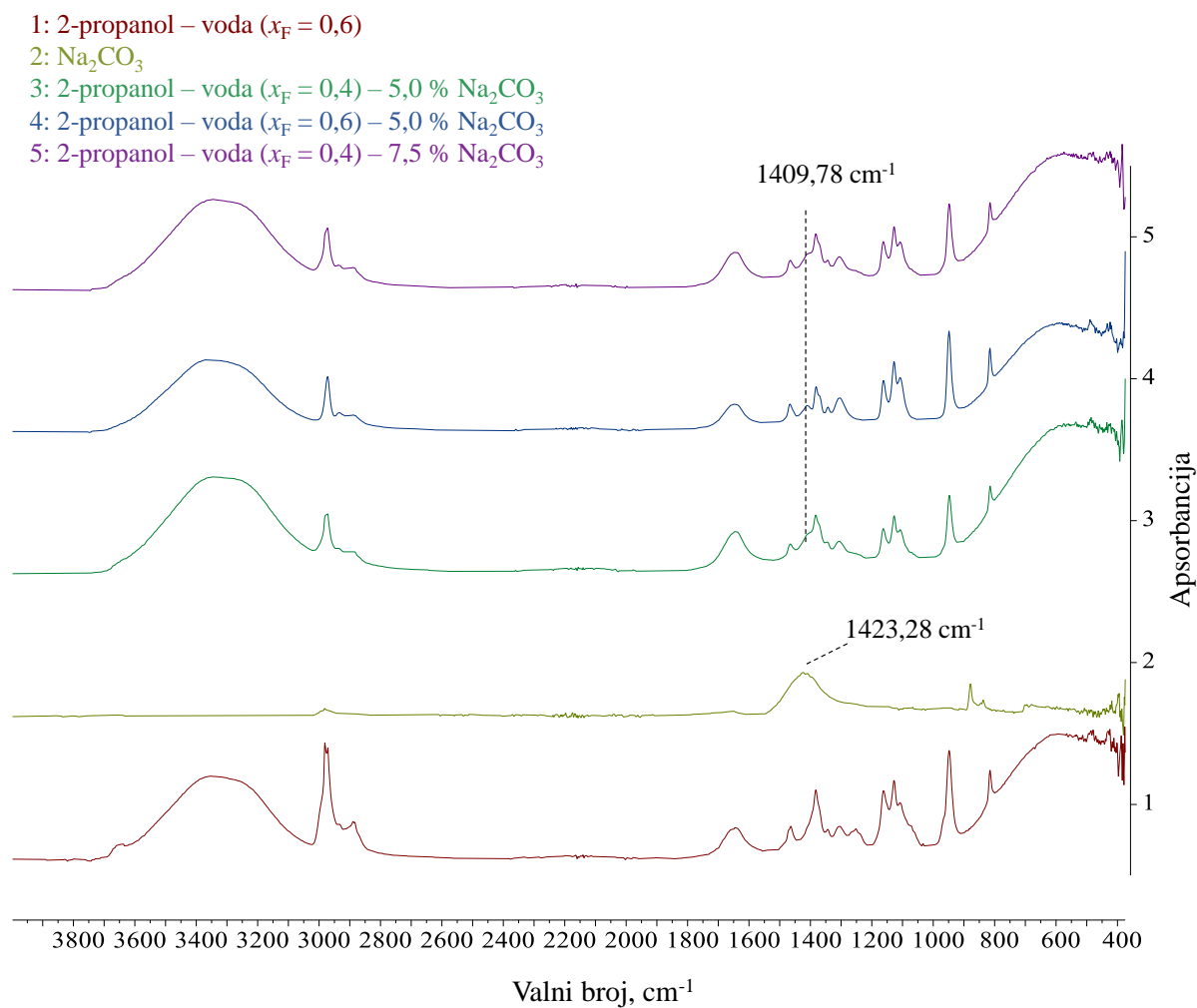
Na slici 34 prikazani su rezultati dobiveni za spojeve čiji je dodatak u smjesu 2-propanola i vode rezultirao formiranjem dvofaznog sustava. S povećanjem koncentracije  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  i  $\text{K}_2\text{CO}_3$  u pojnoj smjesi koja je sadržavala 40 % 2-propanola, uočava se porast učinkovitosti separacije 2-propanola i vode. Isti trend prati i dodatak  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  u pojnu smjesu koja sadrži veći udio 2-propanola. Za razliku od sustava s  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , na formiranje dvofaznog sustava dodatkom  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  i  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  utječe sastav pojne smjese i udio dodane soli. Dodatak niti jednog istraživanog spoja nije rezultirao udjelom 2-propanola većim od onog koji odgovara azeotropnoj točki.



**Slika 34.** Prikaz isolvavanja za sustav 2-propanol-voda u organskoj fazi.

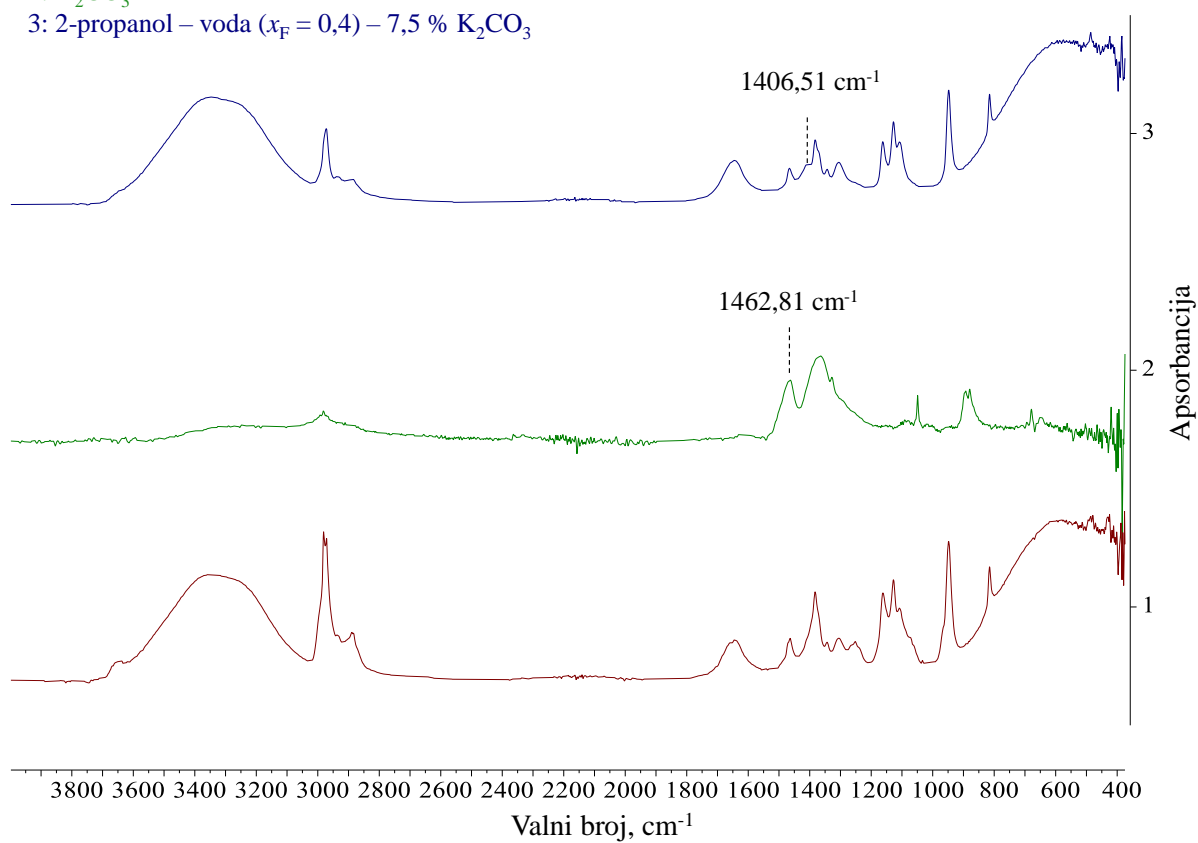
Prisutnost soli u organskoj fazi ispitana je gravimetrijski a dobiveni rezultati ukazuju na prisutnost Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0,3 do 2,0 %), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2,2 %) i Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (0,4 do 4,1 %). Da bi se potvrdila prisutnost soli snimljeni su FTIR spektri. Odabrani FTIR spektri prikazani su na slikama 35 do 38. Na FTIR spektrima organskih faza formiranih dodatkom Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> i Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mogu se uočiti novi pikovi karakteristični za dodane soli. Otopljene soli mogu se jednostavno ukloniti iz organske faze isparavanjem otapala. Iako je topljivost laurinske kiseline znatno veća u 2-propanolu nego u vodi njena prisutnost nije detektirana na FTIR spektru organske faze nakon separacije.



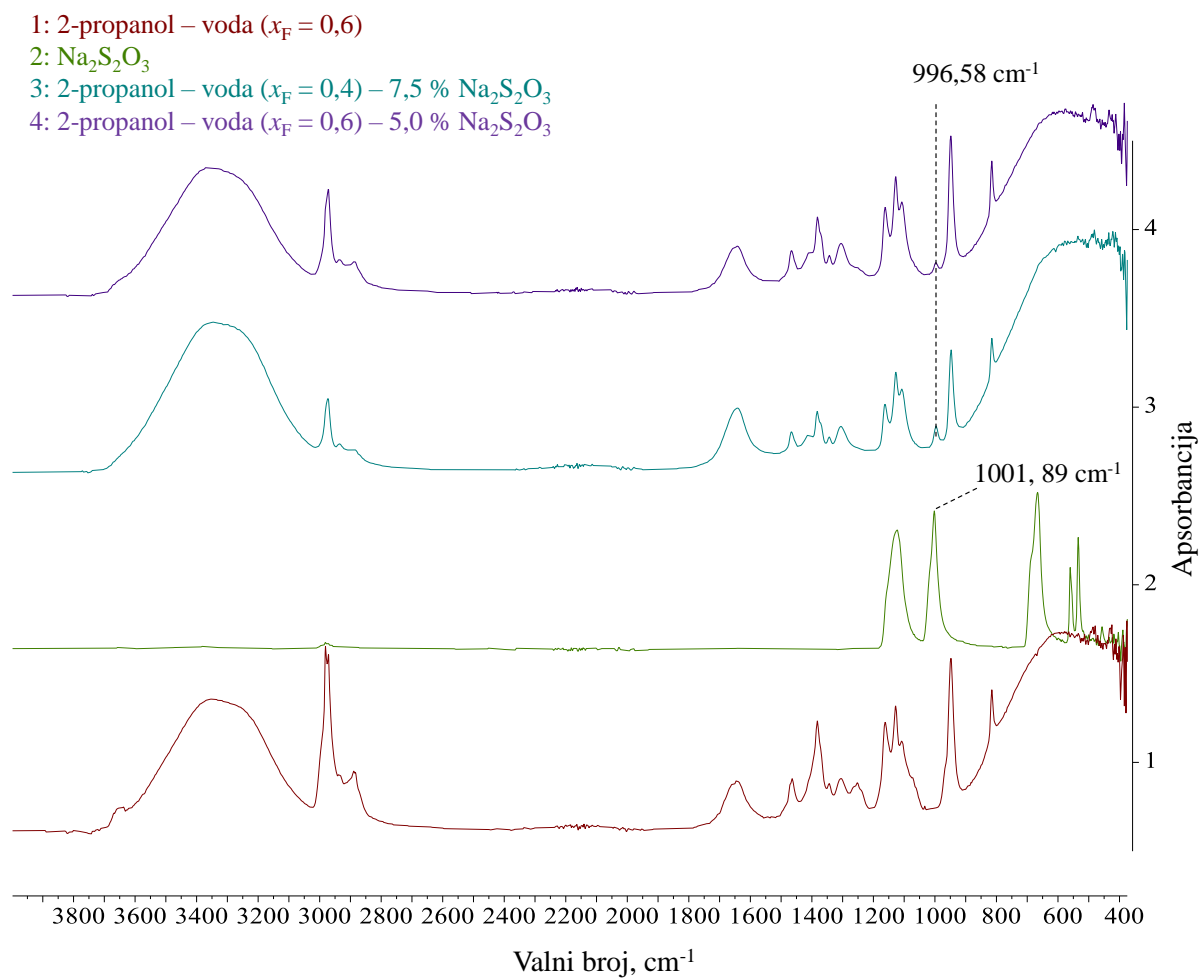


**Slika 35.** FTIR spektri pojne smjese,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  i organskih faza nakon separacije.

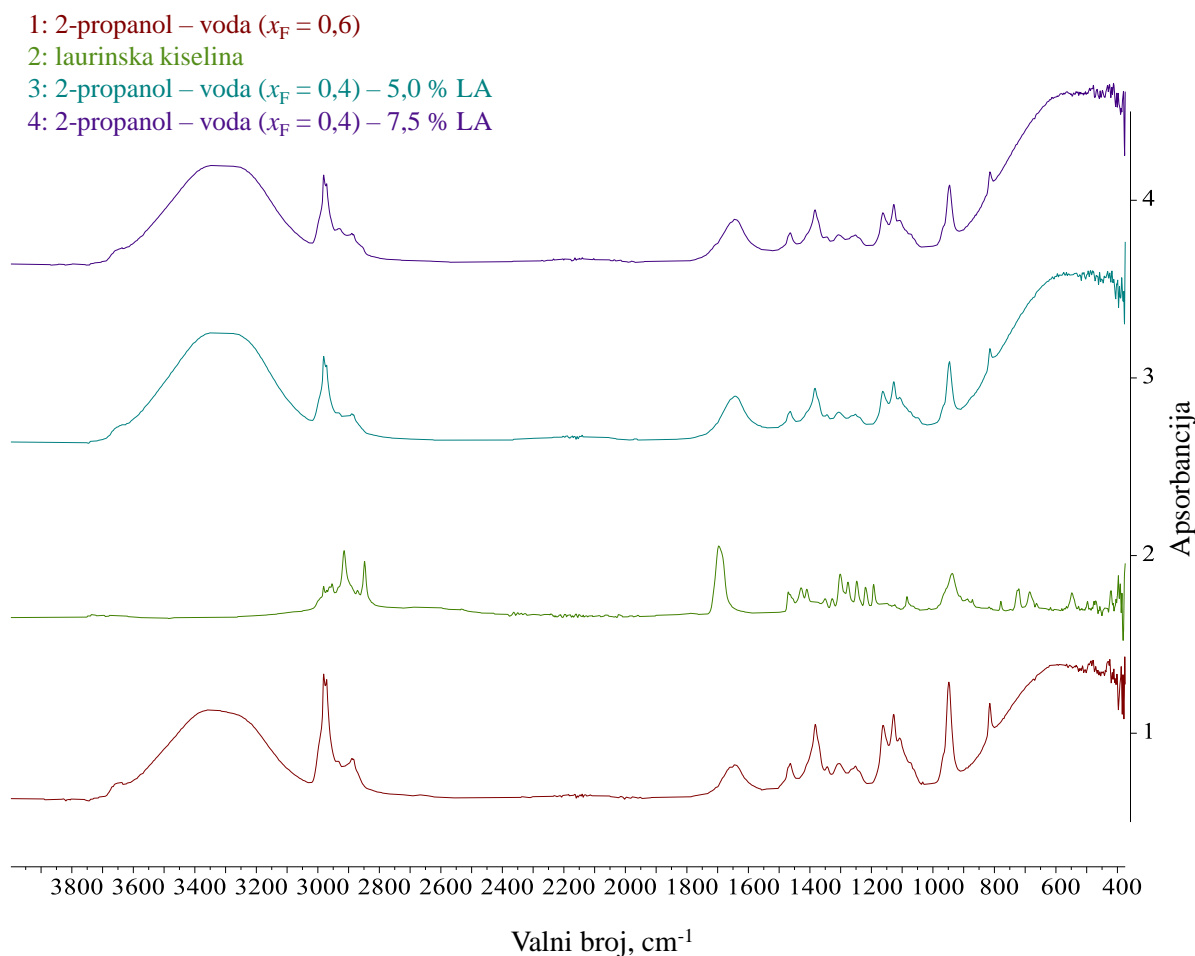
- 1: 2-propanol – voda ( $x_F = 0,6$ )
- 2:  $K_2CO_3$
- 3: 2-propanol – voda ( $x_F = 0,4$ ) – 7,5 %  $K_2CO_3$



**Slika 36.** FTIR spektri pojne smjese,  $K_2CO_3$  i organskih faza nakon separacije.



**Slika 37.** FTIR spektri pojne smjese,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  i organskih faza nakon separacije.



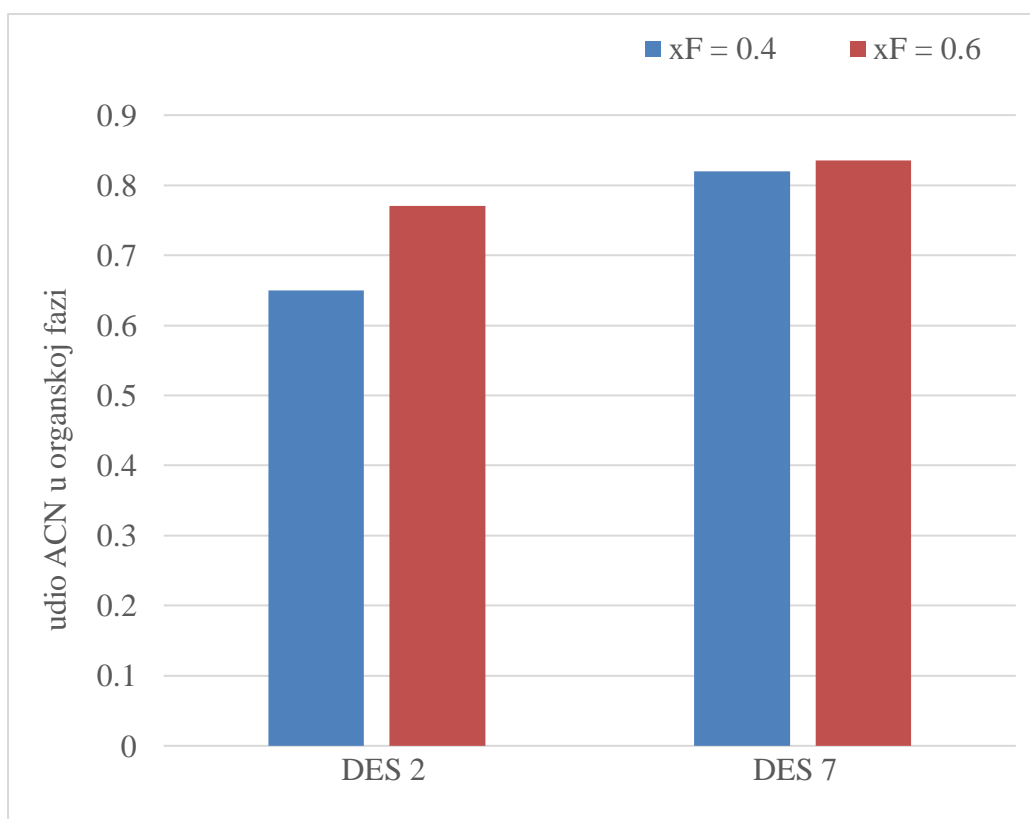
**Slika 38.** FTIR spektri pojne smjese, laurinske kiseline i organskih faza nakon separacije.

Dodatak odabranih spojeva u vodenu otopinu etanola nije rezultirao separacijom faza. Da bi dodatak soli rezultirao separacijom faza, mora doći do pucanja postojećih vodikovih veza a privlačne sile između kationa i negativno nabijenog kisikovog atoma te aniona i pozitivno nabijenog vodikovog atoma moraju biti veće s molekulom vode nego s OH skupinom alkohola. U vodenim otopinama alkohola (etanol i 2-propanol) postoje tri tipa vodikovih veza: voda – voda, alkohol – alkohol i alkohol voda. S porastom duljine lanca opada jakost vodikovih veza jer se smanjuje i polarnost alkohola. Dakle, vodikove veze su jače između etanola i vode nego između 2-propanola i vode. Osim toga topljivost spojeva je znatno manja u 2-propanolu nego u etanolu. Dodatak soli u vodenu otopinu etanola nije potaknuo separaciju faza. Disocirani kationi i anioni raspodijelili su se između molekula vode i etanola. Veća razlika u polarnosti 2-propanola i vode kao i veća razlika u topljivosti istraživanih spojeva u 2-propanolu i vodi rezultirala je u nekim slučajevima separacijom faza.

Dodatak pomoćne komponente u sustav *n*-heksan – etanol nije rezultirao formiranjem dviju faza jer se niti jedan spoj nije otopio.

#### 4.5. Učinkovitost ekstrakcije

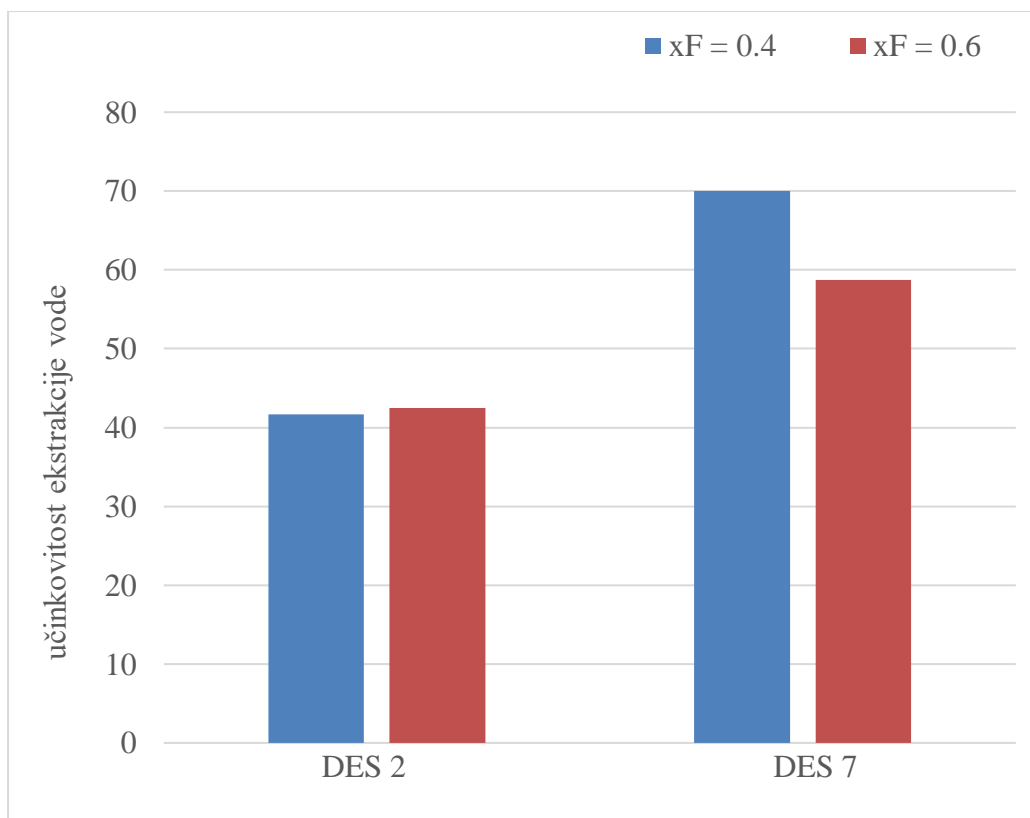
Za separaciju odabranih azeotropnih sustava istražena je i mogućnost primjene niskotemperaturnih eutektičkih otapala. Ekstrakcija je provedena s 9 hidrofilnih DESova (tablica s desovima) uz maseni omjer 1:1. S obzirom da su sva otapala hidrofilna ekstrahirat će se komponenta veće polarnosti, odnosno ona koja može formirati vodikove veze s DES-ovima. Dodatkom većine DES-ova u smjesu acetonitrila i vode dobivena je homogena otopina. Do separacije faza došlo je dodatkom DES-ova s glicerolom kao donorom vodikove veze, pri čemu se učinkovitijim pokazao DES s  $K_2SO_4$ , slika 39.



**Slika 39.** Utjecaj otapala i sastava pojne smjese na udio ACN-a u ekstraktnoj fazi.

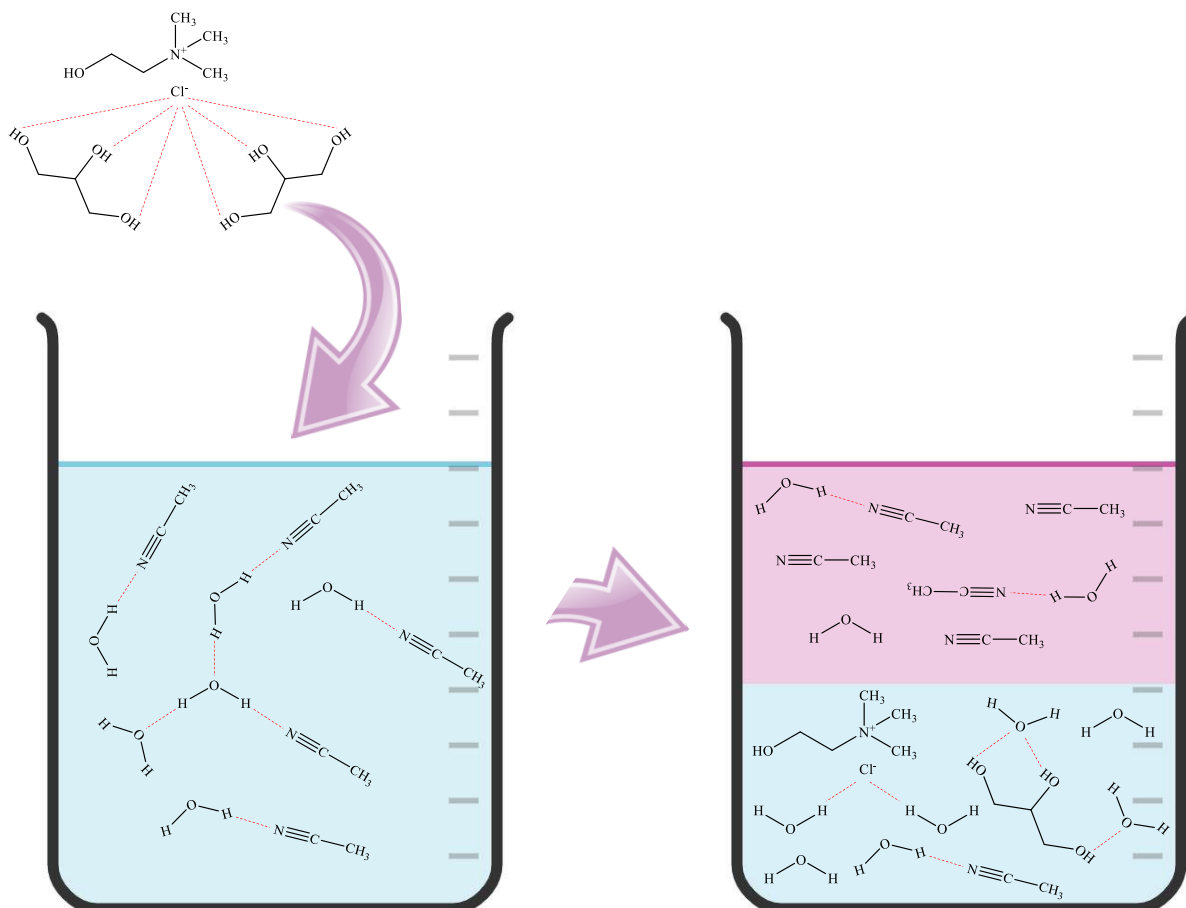
Porast udjela acetonitrila u pojnoj smjesi rezultirao je većom čistoćom ekstraktne faze. Za pojnu smjesu s većim udjelom acetonitrila dobivena je ekstraktna faza s udjelom acetonitrila većim od onog koji odgovara azeotropnoj točki. Na slici 40. prikazan je utjecaj otapala i sastava pojne smjese na učinkovitost ekstrakcije vode. Može se uočiti da je u slučaju kada pojna smjesa

sadrži veći udio vode učinkovitost ekstrakcije veća, jer je veća pokretačka sila procesa prijenosa tvari. Osim toga, u pojnoj se smjesi nalazi veći broj molekula vode koje mogu formirati vodikove veze s komponentama otapala.



**Slika 40.** Učinkovitost ekstrakcije vode.

DES-ovi s glicerolom kao donorom vodikove veze i acetonitril nisu međusobno mješljivi pa dodatkom DES-a u vodenu otopinu acetonitrila dolazi do pucanja vodikovih veza između molekula vode i acetonitrila i formiranja novih vodikovih veza između komponenata DES-a i vode. Tako na primjer, i Glicerol i kolin klorid formiraju jače vodikove veze s vodom nego s acetonitrilom tako da se ekstraktna faza (DES) obogaćuje vodom a rafinatna faza s acetonitrilom. Što je veći udio donora i akceptora vodikove veze to je učinkovitost separacije veća. DES 3 i DES 4 već sadrže 30 % (mas) vode, što je vjerojatno razlog njihovoj topljivosti u obje faze. Dio oslobođenih molekula acetonitrila iz pojne smjese mogu se povezati vodikovom vezom s molekulom glicerola ili vode te ih povući u rafinatnu fazu. Dvofazni sustav dobivenje i ekstrakcijom pomoću DES 8, no gravimetrijski je utvrđena prisutnost DES-a u rafinatnoj fazi. Topljivost ostalih DES-ova u rafinatnoj fazi također se može objasniti formiranjem vodikovih veza.



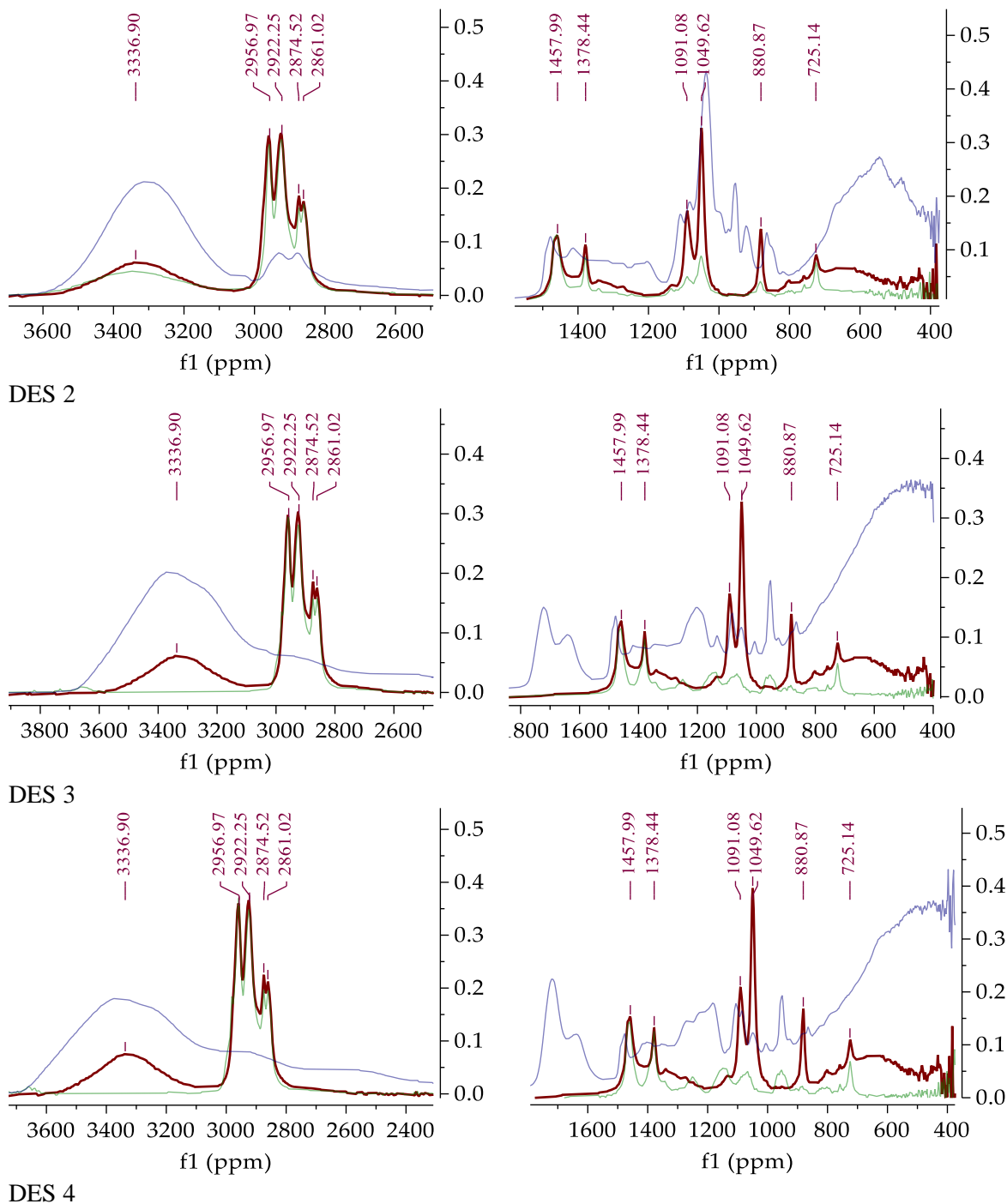
**Slika 41.** Separacija faza dodatkom DES 2 u vodenu otopinu acetonitrila

Dodatkom pripremljenih DES-ova u smjese 2-propanola i vode do formiranja nove faze došlo je jedino dodatkom DES 7 u pojnu smjesu koja sadrži 40 % 2-propanola i DES 6 u pojnu smjesu koja sadrži 60 % 2-propanola. Niti jedno od ta dva otapala nije pogodno za separaciju smjese 2-propanol – voda s obzirom da su otapala topljiva u obje faze. Indeks loma rafinatne faze bio je znatno veći od indeksa loma čistog 2-propanola:  $n_{D,25}$  (DES 6) = 1,3869 i  $n_{D,25}$  (DES 7) = 1,3879.

Dodatkom DES-ova u smjesu etanol-voda pri 40% i 60% ne dolazi do separacije faza. Iz tog razloga DES-ovi nisu pogodni za separaciju smjese etanol-voda. Isto tako i odabrani spojevi kojima su provedene ekstrakcije ne uzrokuju razdvajanje faza.

Mogućnost primjene DES-ova za separaciju smjese *n*-heksana i etanola istražena je za pojnu smjesu koja sadrži 65 % *n*-heksana. U pojnoj smjesi molekule etanola i *n*-heksana povezane su s molekulama iste vrste. Molekule etanola povezane su međusobno vodikovim vezama a u

smjesi formiraju cikličke klustere. Dodatkom DES-a u pojnu smjesu dolazi do formiranja vodikovih veza između molekula etanola i komponenata DES-a. S obzirom da samo etanol može formirati vodikove veze, hidrofilni DES-ovi bi trebali biti pogodna otapala za separaciju etanola i *n*-heksana.



**Slika 42.** FTIR spektri pojne smjese, DES-a i rafinatne faze.



Svi pripremljeni DES-ovi potaknuli su formiranje nove faze. U eksperimentima kada su korišteni DES 2, DES 3, DES 4 i DES 7 izmjereni indeksi loma bili su manji od indeksa loma čistog *n*-heksana. Gravimetrijska analiza rafinatnih faza potvrdila je topljivost DES 7 (1,69 %). Kako bi se utvrdila topljivost preostala tri DES-a u rafinatnoj fazi snimljeni su FTIR spektri. Prisutnost pikova karakterističnih za otapalo uočeni su na spektrima rafinatne faze nakon ekstrakcije s DES 3 i DES 4 (C-N: 950 cm<sup>-1</sup>, C-O i C-N: 1250 cm<sup>-1</sup>; CH<sub>3</sub>: 2981 cm<sup>-1</sup>). DES 2 pokazao se kao učinkovito otapalo za sparaciju *n*-heksana i etanola. Udio *n*-heksana u rafinatnoj fazi nakon ekstrakcije bio je 97,49 %.

## 5. ZAKLJUČAK

U ovome radu istražena je primjena metoda isoljavanja i ekstrakcije kapljevina-kapljevina za separaciju dvokomponentnih azeotropnih smjesa 2-propanola i vode, acetonitrila i vode, *n*-heksana i etanola te etanola i vode. Na postupak isoljavanja utječe vrsta i udio pomoćne komponente te sastav pojne smjese. Isoljavanje uz dodatak NaCl se pokazalo kao uspješna metoda za separaciju smjese acetonitrila i vode. Dodatkom 7,5 % NaCl dobila se organska faza s udjelom acetonitrila većim od njegovog udjela u azeotropnoj točki. Najučinkovitija sol za separaciju 2-propanola i vode je  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . U odabranim uvjetima provedbe procesa nije dobiven produkt s udjelom 2-propanola većim od njegovog udjela u azeotropnoj točki. Za separaciju etanola i vode te *n*-heksana i etanola, postupak isoljavanja odabranim pomoćnim komponentama nije se pokazao učinkovit. Učinkovitost ekstrakcije također ovisi o sastavu pojne smjese i primjenjenom otapalu. Na temelju dobivenih rezultata odabrana su niskotemperaturna eutektička otapala pogodna za separaciju smjese acetonitrila i vode te *n*-heksana i etanola, čijom se primjenom dobivaju produkti koji ukazuju na uklanjanje azeotropa. Najučinkovitije otapalo za separaciju smjese acetonitrila i vode je DES 7 ( $\text{K}_2\text{CO}_3$  : glicerol; 1:6) a za separaciju *n*-heksana i etanola, DES 2 (kolin korid : glicerol; 1 : 2).

## 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*)

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

GA- galna kiselina (eng. *galic acid*)

TMAC-tetrametilamonijev klorid

LA- laurinska kiselina (eng. *lauric acid*)

FTIR- infracrvena spektroskopija Fourierove transformacije-*fourier-transform infrared spectroscopy*

## 7. LITERATURA

- [1] Mahdi T., Ahmad A, Nasef M.M., Ripin A., State-of-the-Art Technologies for Separation of Azeotropic Mixtures, *Separation & Purification Reviews*, 44:4, 308-330
- [2] Smith E.L., Abbott A.P., Ryder K.S., Deep Eutectic solvents (DESs) and Their Applications, *Chemical reviews*, 114, (2014) 911060-11082
- [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] Sattler, K., & Feindt, H. J., *Thermal separation processes: principles and design*, John Wiley & Sons., 2008., str. 37-44., 200-210., 392-402.
- [5] Rogošić, M., *Kemijsko-inženjerska termodinamika*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2013., str. 237-258.
- [6] Sander, A., *Jedinične operacije u ekoinženjerstvu: Toplinski separacijski procesi*, interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2011., str. 157-161.
- [7] T.J.Mathew, S.Narayanan, A.Jalan, L.MAtthews, H.Gupta, *Advances in distillation: Significant reductions in energy consumption and carbon dioxide emissions for crude oil separation*, Davidson School of Chemical Engineering, Purdue University, USA, 2022, str.2500-2512
- [8] Li, J., Lei, Z., Ding, Z., Li, C., and Chen, B. Azeotropic distillation: a review of mathematical models. *Sep. Purif. Rev.*, (2005), 34:87–129.
- [9] Momoh, S., Assessing the accuracy of selectivity as a basis for solvent screening in extractive distillation processes. *Sep. Sci.Technol.*,(2014), 26: 729–742.
- [10] Rodriguez-Dionis I., Gerbaud V., Joulia X., *Entertainer selection rules for the separation of azeotropic and close-boiling-temperature mixtures by homogeneous batch distillation process*, *Ind.Eng.Chem.Res.* (2001), 40, 2729-2741
- [11] Ewell, R., Harrison, J., and Berg, L. Azeotropic distillation, *Ind. Eng. Chem.*, (1944), 36: 871–875.
- [12] Berg, L., Azeotropic and extractive distillation: Selecting the agent for distillation. *Chem. Eng. Prog.*, (1969), 65: 52–57.

- [13] Kumar, S., Singh, N., and Prasad, R. Anhydrous ethanol: A renewable source of energy. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, (2010) 14: 1830–1844.
- [14] Gomis, V., Pedraza, R., Francés, O., Font, A., and Asensi, J. C. Dehydration of ethanol using azeotropic distillation with isooctane, *Ind. Eng. Chem. Res.*, (2007), 46: 4572–4576.
- [15] Hilal, N., Yousef, G., and Anabtawi, M., Operating parameters effect on methanol–acetone separation by extractive distillation. *Sep.Sci. Technol.*,(2002) 37: 3291–3303.
- [16] Owens, G.S. and Abu-Omar, M. M.,Comparative kinetic investigations in ionic liquids using the MTO/peroxide system. *J. Mol.Catal. A: Chem.*,(2002) 187: 215–225.
- [17] Repke, J.-U., Klein, A., Bogle, D., and Wozny, G., Pressure swing batch distillation for homogeneous azeotropic separation., *Chem. Eng. Res. Des.*,(2007), 85: 492–501.
- [18] Abu-Eishah, S.I. and Luyben, W.L. Design and control of a two-column azeotropic distillation system. *Industr. Eng. Chem. Proc.Des. Develop.*, (1985) 24: 132–140.
- [19] Wankat, P.C., *Rate-controlled Separations*; Springer: Berlin, (1994).
- [20] Gonzalez, B. and Ortiz, I., Modelling and simulation of a hybrid process (pervaporation–distillation) for the separation of azeotropic mixtures of alcohol–ether, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*,(2002) 77, 29–42.
- [21] Kiss, A.A. and Suszwalak, D.J., Enhanced bioethanol dehydration by extractive and azeotropic distillation in dividing-wall columns, *Sep. Purif. Technol.*, (2012) 86: 70–78.
- [22] P. B. Dhamole, P. Mahajan, H. Feng, Phase Separation Conditions for Sugaring-Out in Acetonitrile–Water Systems, *J. Chem. Eng. Data*, 55, 9,(2014) 3803–3806.
- [23] Y. Nagosa, M. Taniguchi, and J. Miura, Hydrophobic salt-induced phase-separation and extraction for sample preparation in chromatographic determination of heavy metal ions as dibenzylidithiocarbamates, *Anal. Chemica Acta*, 356, (1997),135-140.
- [24] D. Wianowska, M. Gil, and M. Olszowy, Miniaturized methods of sample preparation, Chapter 5, *Poljska*, 2020, str.119.
- [25] Rodriguez Gy, N., *Azeotrope breaking using deep eutectic solvents*, Eindhoven: Technische Universiteit, Eindhoven, 2016., str 2-6., 27-32.
- [26] Sherwood, James, *Bio-Based Solvents for Organic Synthesis*, PhD thesis, University of York, 2013.str.33-63.

- [27] Abbott, A. P., Capper, G., Davies, D. L., Rasheed, R. K., & Tambyrajah, V. (2003). Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures. *Chemical communications*, (1), 70-71
- [28] Florindo, C., Branco, L. C., & Marrucho, I. M. (2019). Quest for green-solvent design: from hydrophilic to hydrophobic (deep) eutectic solvents. *ChemSusChem*, 12(8), 1549-1559
- [29] van Osch, D. J., Zubeir, L. F., van den Bruinhorst, A., Rocha, M. A., & Kroon, M. C. (2015). Hydrophobic deep eutectic solvents as water-immiscible extractants. *Green Chemistry*, 17(9), 4518-4521.
- [30] Fuad, F. M., Nadzir, M. M., & Harun, A. (2021). Hydrophilic natural deep eutectic solvent: A review on physicochemical properties and extractability of bioactive compounds. *Journal of Molecular Liquids*, 339, 116923.
- [31] Cao, J., & Su, E. (2021). Hydrophobic deep eutectic solvents: The new generation of green solvents for diversified and colorful applications in green chemistry. *Journal of Cleaner Production*, 314, 127965.
- [32] E.Thormann, On understanding of the Hofmeister effect: how addition of salt alters the stability of temperature responsive polymers in aqueous solutions, *RSC Adv.*, (2012),2, 8297-8305
- [33] <http://azeotrope.info/>, pristup 27.05.2024.