

Ekstrakcijska destilacija azeotropnih smjesa uz primjenu niskotemperaturnih eutektskih otapala

Lazić, Antonia

Undergraduate thesis / Završni rad

2021

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:149:551642>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-30**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Antonia Lazić

ZAVRŠNI RAD

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

Kandidatkinja Antonia Lazić

Predala je izrađen završni rad dana: 21. rujna 2021.

Povjerenstvo u sastavu:

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

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

Dr. dr. sc. Matija Cvetnić, poslijedoktorand, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Prof. dr. sc. Juraj Šipušić, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, zamjena

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

Završni ispit održat će se dana: 24. rujna 2021.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Antonia Lazić

**EKSTRAKCIJSKA DESTILACIJA AZEOTROPNIH SMJESA UZ PRIMJENU
NISKOTEMPERATURNIH EUTEKTIČKIH OTAPALA**

Voditelj rada: Prof. dr. sc. Aleksandra Sander

Članovi povjerenstva:

prof. dr. sc. Aleksandra Sander

prof. dr. sc. Jasna Prlić Kardum

dr. sc. Matija Cvetnić

Zagreb, rujan, 2021.

Ovaj rad izrađen je na Zavodu za mehaničko i toplinsko procesno inženjerstvo, Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu, akademske godine 2020./2021.

Iskreno se zahvaljujem svojoj mentorici prof. dr. sc. Aleksandri Sander na uloženom vremenu, trudu i velikoj dozi strpljenja pri izradi i pisanju ovog rada. Također, veliko hvala na svim stručnim savjetima i pomoći.

Zahvaljujem se asistentici Ani Petračić na pomoći tijekom eksperimentalnog dijela rada. Posebno hvala mojoj obitelji, prijateljima i kolegama, posebice majci Daliborki, na svoj podršci, ljubavi i razumijevanju kroz čitavo vrijeme studiranja.

SAŽETAK:

Razvoj industrije i separacijskih procesa fokusiran je na smanjenje zagađenja okoliša i potrošnje energije. Pojava azeotropa u mnogim sustavima zahtijeva posebne procese koji uključuju potrošnju velike količine energije i otapala što značajno utječe na okoliš. U svrhu unaprjeđenja separacije azeotropa, sve više se razmatra primjenjivost niskotemperaturnih eutektičkih otapala, zbog njihove jednostavne pripreme i ekološke prihvatljivosti

U ovom radu istražena je mogućnost razdvajanja binarne azeotropne smjese *n*-heksana i etanola procesima ekstrakcijske destilacije i ekstrakcije, uz primjenu niskotemperaturnog eutektičkog otapala. Otapalo odabrano za eksperiment je kolin klorid – glicerol (molni omjer 1:2).

Ključne riječi: azeotropna smjesa, ekstrakcija kapljevina-kapljevina, ekstrakcijska destilacija, niskotemperaturno eutektičko otapalo

ABSTRACT:

The development of industries and separation processes focuses on the reduction of pollution and energy consumption. The emergence of azeotropes in many systems requires special processes involving large amounts of energy and severely environmentally impactful solvents. In order to improve the separation processes of azeotropes, the applicability of eutectic solvents is increasingly being considered due to their simple preparation and environmental friendliness.

This paper investigated the possibility of separating a binary azeotropic mixture of *n*-hexane and ethanol by extractive distillation and extraction using a deep eutectic solvent. The solvent selected for the experiment was choline chloride - glycerol (molar ratio 1: 2).

Keywords: azeotropic mixture, liquid-liquid extraction, extractive distillation, deep eutectic solvent

SADRŽAJ:

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO:	2
2.1. DESTILACIJA	2
2.1.1. Teorijske osnove destilacije	2
2.1.1.1. Tlak para i vrelište	2
2.1.1.2. Koeficijent raspodjele i relativna hlapivost	2
2.1.1.3. Ravnoteža kapljevina-para	3
2.2. Vrste smjesa	4
2.2.1. Idealne smjese	4
2.2.2. Realne smjese	5
2.3. Ograničenja primjene destilacije	7
2.4. EKSTRAKCIJSKA DESTILACIJA	8
2.4.1. Odabir otapala	8
2.5. Azeotropna destilacija	9
2.6. EKSTRAKCIJA	10
2.6.1. Koeficijent raspodjele i selektivnost	12
2.6.2. Ravnoteža kapljevina-kapljevina	12
2.6.3. Odabir otapala	14
2.6.4. Primjena ekstrakcije	14
2.7. Primjer razdvajanja azeotropne smjese	15
2.8. NISKOTEMPERATURNA EUTEKTIČKA OTAPALA	15
2.8.1. "Potreba za novim otapalima"	15
2.8.2. Definicija DES-a	16
2.8.3. Svojstva DES-ova	17
2.8.4. Primjena DES-a za separaciju azeotropnih smjesa	19
3. EKSPERIMENTALNI DIO	20
3.1. SVRHA RADA	20
3.2. POTREBNE KEMIKALIJE	20
3.3. DESTILACIJA	20
3.3.1. Atmosferska destilacija	20
3.3.2. Ekstrakcijska destilacija	21
3.4. EKSTRAKCIJA	21
3.5. KARAKTERIZACIJA UZORKA	22

3.5.1. "Headspace" plinska kromatografija s detekcijom plamene ionizacije.....	22
4. REZULTATI I RASPRAVA.....	24
4.1. Separacija etanola i <i>n</i> -heksana destilacijom.....	25
4.1.1. Atmosferska destilacija	25
4.1.2. Ekstrakcijska destilacija	26
4.2. Separacija etanola i <i>n</i> -heksana ekstrakcijom	28
5. ZAKLJUČAK	31
6. POPIS SIMBOLA.....	32
7. LITERATURA	33
8. ŽIVOTOPIS	36

1. UVOD

Jedan od najvažnijih problema današnjeg globalnog razvoja industrije i proizvodnje je upravo povećana potrošnja energije i štetan utjecaj na okoliš. Zabrinutost o rizicima i opasnostima vezanim za nastajanje i skladištenje otpada sve više i više raste. Zbog toga se, kroz zadnjih par desetljeća, razvijaju nova inovativna znanstvena i tehnološka rješenja u svim industrijskim granama. Fokus je upravo na cijelom životnom vijeku proizvoda, od dizajna, proizvodnje pa sve do skladištenja nastalog otpada. U svim separacijskim procesima se isto tako prati ovaj trend razvitka, pogotovo u slučaju separacije azeotropnih smjesa. Naime, većina metoda koje se primjenjuju za njihovu separaciju uključuju povećanu potrošnju energije i dodatak sekundarnog otapala. Otapala općenito moraju zadovoljiti niz kriterija, počevši od zdravlja i sigurnosti, štetnosti za okoliš te problema vezanih uz gospodarenje otpadom. Većina današnjih otapala ne zadovoljava navedene kriterije, te je zato pronalazak novih alternativa ključan. Trenutno, niskotemperaturna eutektička otapala su se pokazala perspektivnim kandidatima za zamjenu i dalje korištenih, štetnih organskih otapala. Velika većina eutektičkih otapala su jednostavna i jeftina za pripremu, biorazgrađiva i ekološki prihvatljiva. Definiraju se kao mješavina donora (HBD) i akceptora (HBA) vodikove veze, uz znatno niže talište od svojih pojedinačnih komponenti. Eutektička otapala su već dugo u primjeni u određenim granama kemije, kao što su elektrokemija, organska sinteza, reakcije enzima i mnogim drugim. No, njihova primjena u separacijskim procesima kao što su ekstrakcijska destilacija i ekstrakcija je i dalje u početnim stadijima.

U okviru ovog završnog rada raspravljat će se o primjenjivosti DES-a kao otapala za procese ekstrakcijske destilacije i ekstrakcije. Pokušati će se dokazati učinkovitost DES-a u razdvajanju azeotropne smjese *n*-heksana i etanola ekstrakcijskom destilacijom i ekstrakcijom.

2. OPĆI DIO:

2.1. DESTILACIJA

2.1.1. Teorijske osnove destilacije

Destilacija je široko primijenjen toplinski separacijski proces koji podrazumijeva razdvajanje kapljevite smjese. Ova vrsta separacije na pojedinačne komponente temelji se na njihovim različitim temperaturama vrenja, T_v . Zagrijavanjem smjese dolazi do isparavanja kapljevine pri čemu para sadrži veći udio lakše hlapljive komponente, odnosno komponente koja ima manju temperaturu vrenja. Nastala para se hlađenjem kondenzira, odnosno dobije se destilat koji je bogatiji lakše hlapivom komponentom. Preostala, neisparena kapljevita smjesa bogatija je teže hlapivom komponentom. Sastav kapljevite smjese bitno utječe na njeno vrelište, stoga proces destilacije ovisi o tlaku para kapljevite smjese. Destilacija ovisi o svojstvima tlaka para otopine.

Destilacija je jedan od najstarijih separacijskih procesa. Iako zahtjeva velike količine energije, i dalje je prvi izbor za separaciju kapljevutih smjesa. [1]

2.1.1.1. Tlak para i vrelište

Ravnotežni tlak molekula koje ulaze i izlaze na površinu kapljevine je tlak para kapljevine (pri nekoj temperaturi). Povećanjem temperature, povećava se srednja kinetička energija molekula kapljevine, te sve više molekula prelazi u parnu fazu. Prema tome, tlak para uvijek raste s porastom temperature. Kada se tlak para kapljevine izjednači s okolišnim tlakom, dolazi do vrenja. Kapljevine koje imaju visoki tlak para su vrlo hlapive te lakše vriju pri niskim temperaturama. Tlak para i točna temperatura vrenja smjesa odnosno otopina ovise o udjelu svake od njihovih komponenata. [1]

2.1.1.2. Koeficijent raspodjele i relativna hlapivost

Koeficijent raspodjele komponente i definira se kao omjer ravnotežnih koncentracija (molni udio) komponente u parnoj i kapljevitoj fazi. Njen iznos ovisi o temperaturi i tlaku, odnosno koncentraciji.

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (1)$$

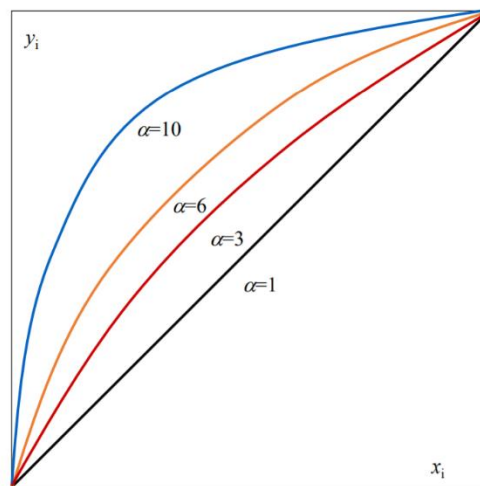
x_i – udio komponente i u kapljevini

y_i – udio komponente i u pari

Relativna hlapivost je mjera razlike hlapivosti između dvije komponente, odnosno njihovih temperatura vrenja, odnosno omjer koeficijenta raspodjele dvaju komponenata, i i j . Ona zapravo ukazuje na jednostavnost separiranja neke kapljevite smjese. Relativna se hlapivost komponente i u odnosu na komponentu j definira na sljedeći način:

$$\alpha_{ij} = \frac{\left(\frac{y_i}{x_i}\right)}{\left(\frac{y_j}{x_j}\right)} \quad (2)$$

Što je vrijednost α bliža 1 to su sličnije karakteristike tlaka para, odnosno temperature vrenja komponenti, pa će ih biti teže separirati destilacijom. U tom je slučaju potrebno odabrati alternativnu metodu za separaciju smjese. [2] Na slici 1. prikazan je utjecaj relativne hlapivosti na oblik ravnotežnog dijagrama. Što je veća relativna hlapivost, komponente će se lakše separirati. [3]



Slika 1. Utjecaj relativne hlapivosti na ravnotežni dijagram [3]

2.1.1.3. Ravnoteža kapljevina-para

Postoji ravnoteža između parne i kapljevite faze u smjesi. Ona je osnova za proračun i projektiranje cijelog destilacijskog procesa. Za grafički prikaz nekog sustava koriste se

ravnotežni dijagrami. Na njima je prikazana međuovisnost više varijabli koje uključuju sastav, temperaturu i tlak.

Takvi dijagrami su:

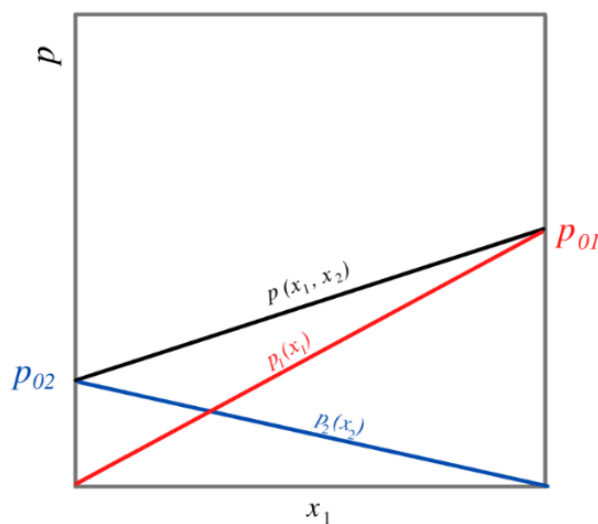
- dijagram vrenja uz stalan tlak (T, x, y),
- dijagram tlaka uz stalnu temperaturu (p, x, y) te,
- distribucijski ravnotežni dijagram (x, y).

2.2. Vrste smjesa

2.2.1. Idealne smjese

Ovisno o vrsti kapljevite smjese, ovi dijagrami će poprimiti karakteristične oblike. Prvenstveno, kapljevite smjese se dijele na idealne i realne. Idealne smjese podrazumijevaju miješanje komponenata u bilo kojem omjeru, bez generiranja topline. Privlačne sile između različitih vrsta molekula gotovo su jednake privlačnim silama između istovrsnih molekula. Molekule komponenata, A i B, su toliko fizikalno slične da njihovim miješanjem ne dolazi do promjene energetske stanja, niti promjene volumena. [4] Kod takvih smjesa vrijedi Raoultov zakon (slika 2.), koji glasi: parcijalni tlak komponente i (p_i) u parnoj fazi u ravnoteži proporcionalan je molnom udjelu te komponente u kapljevinu, $x_i \cdot p_{0,i}$, je tlak para čiste komponente i . [2]

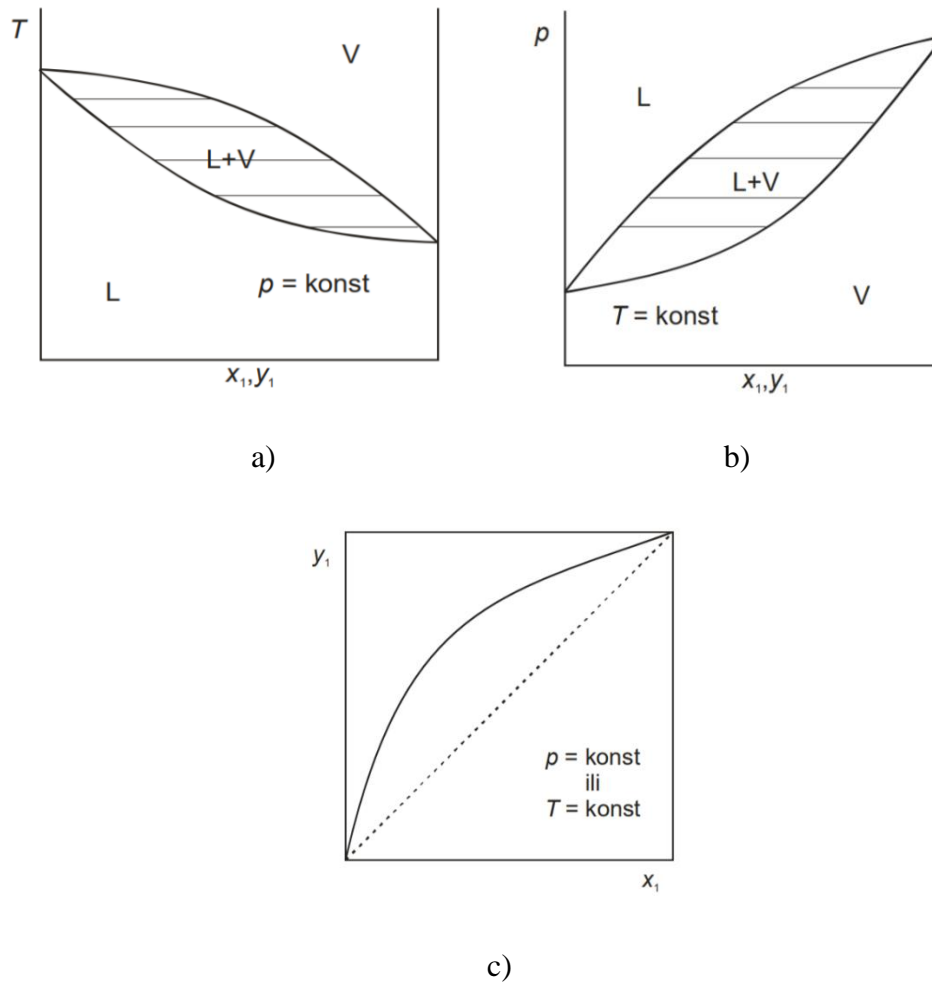
$$y_i \times p = p_i = p_{0,i} \times x_i \quad (3)$$



Slika 2. Dijagram tlaka idealne binarne smjese [3]

2.2.2. Realne smjese

Realne smjese se dijele na zeotropne i azeotropne smjese. Zeotropne su smjese kojima vrelišta leže između vrelišta čistih komponenata (slika 3.). One se relativno lako mogu razdvojiti destilacijom.



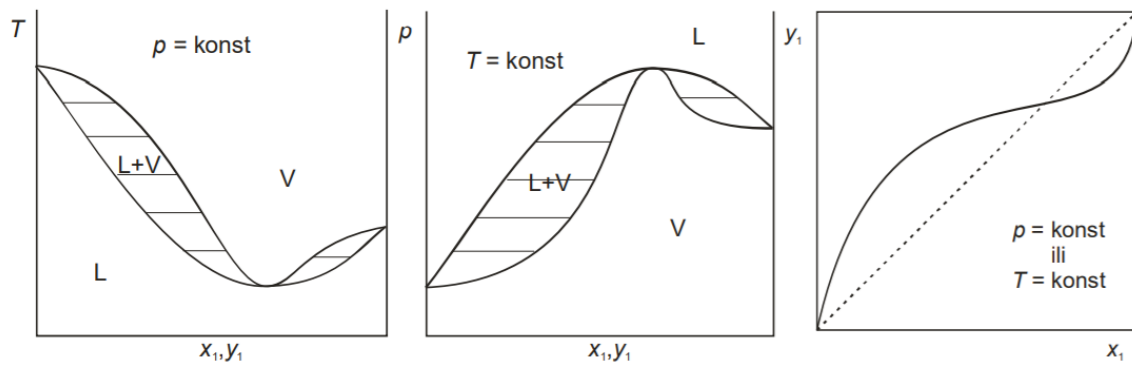
Slika 3. a) T, x , b) p, x_i c) y, x dijagram binarne zeotropne smjese [5]

S druge strane, postoji još jedan tip realnih smjesa koje se puno teže razdvajaju jednostavnom destilacijom. To su azeotropne smjese, koje se dalje dijele na homogene i heterogene, s obzirom na mješljivost komponenti u kapljevitofazi. Azeotropne smjese su definirane azeotropnom točkom, u kojoj su ravnotežni sastavi parne i kapljevite faze jednaki. U toj točki dolazi do presijecanja dijagonale na y, x dijagramu (slike 4 i 5.) a relativna hlapivost je jednaka 1.

$$x_{1,az} = y_{1,az} \quad x_{2,az} = y_{2,az} \quad (4)$$

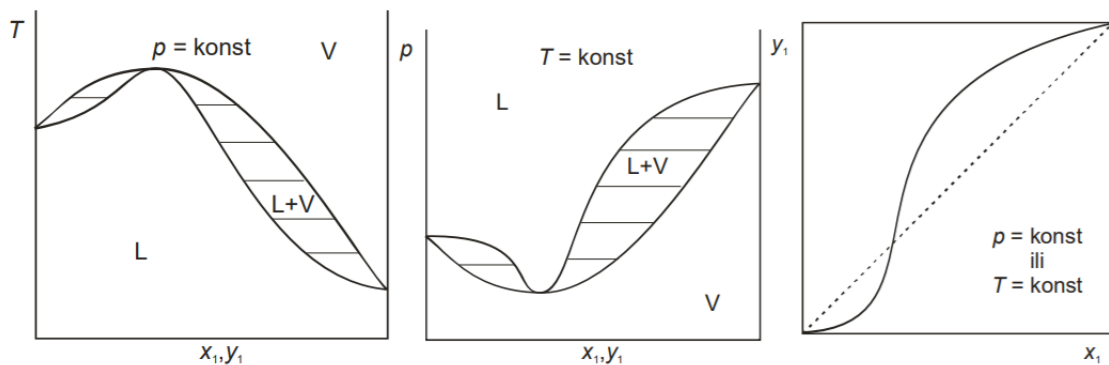
$$\alpha_{az} = \left(\frac{y_1 x_2}{y_2 x_1} \right) = 1 \quad (5)$$

Homogeni azeotropi dijele se dalje s obzirom na odstupanje od Raoultovog zakona. Pozitivno odstupanje će se pojaviti u slučaju kada su privlačne sile između raznovrsnih molekula manje nego između istovrsnih molekula. Tada su molekule u smjesi slabije povezane nego u čistoj kapljevini, što uzrokuje endotermnu ekspanziju volumena i povišenje tlaka para. Na dijagramu tlaka biti će vidljiv maksimalni tlak para, a na dijagramu vrelišta minimalno vrelište (slika 4).



Slika 4. Pozitivno odstupanje od Raoultovog zakona [5]

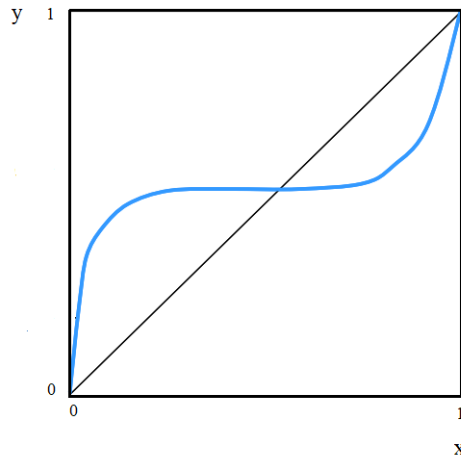
Negativno odstupanje od Raoultovog zakona će se pojaviti kada su privlačne sile između raznovrsnih molekula veće nego između istovrsnih molekula. Tada su molekule u smjesi povezane jače nego u čistoj kapljevini, što uzrokuje egzotermnu kontrakciju volumena i povišenje temperature vrenja. Na dijagramu tlaka biti će vidljiv minimalni tlak, a na dijagramu vrelišta maksimalno vrelište (slika 5). [2]



Slika 5. Negativno odstupanje od Raoultovog zakona [5]

Kao što je vidljivo na slikama 4. i 5., kod azeotropnih smjesa uvijek dolazi do presijecanja dijagonala u y,x dijagramu. U toj točki su ravnotežni sastavi kapljevite i parne faze jednaki i ta točka se naziva azeotropna točka. Zbog njene pojave nije moguća potpuna separacija azeotropnih smjesa primjenom destilacije.[2]

Heterogene azeotropne smjese razlikuju se od homogenih po tome što je para u ravnoteži s dvije kapljevite faze (slika 6.). Isto tako, prepoznatljivi su po platou u području azeotropne točke. Takve smjese obično tvore dvije znatno različite kapljevite faze, pa ih je moguće separirati u dvije destilacijske kolone. [1]



Slika 6. y,x dijagram heterogene azeotropne smjese

2.3. Ograničenja primjene destilacije

Iako je destilacija u većini slučajeva prvi odabir za separaciju kapljeviti smjesa, njena primjena nije uvijek moguća, te se moraju razmotriti drugi separacijski procesi.

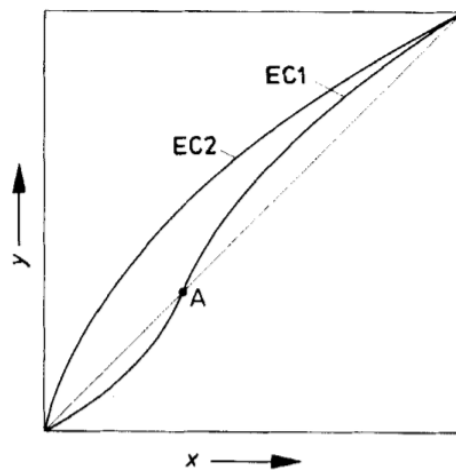
Destilacija nije primjenjiva u sljedećim slučajevima:

- Smjese jako i slabo zasićenih komponenti
- Smjese koje imaju nisku relativnu hlapivost; $\alpha < 1,2$
- Smjese koje imaju preklapanje intervala vrelišta komponenti
- Smjese izomera
- Azeotropne smjese

Relativna hlapivost je glavni faktor koji ograničava efikasnost destilacije. U slučaju niske relativne hlapivosti, ili za separaciju azeotropnih smjesa, najčešće se koriste ekstrakcijska ili azeotropna destilacija, koje podrazumijevaju dodatak pomoćne komponente. [1]

2.4. EKSTRAKCIJSKA DESTILACIJA

Ekstrakcijska destilacija je vrsta destilacije koja se primjenjuje kod smjesa bliskih vrelišta ili azeotropnih smjesa. Za takve sustave jednostavna destilacija nije dovoljno efikasna, ni isplativa. Princip ovakve destilacije jest dodatak otapala niske hlapivosti koje će promijeniti hlapivost komponenata bez stvaranja azeotropa. Slika 7. prikazuje utjecaj selektivnog otapala na azeotropnu smjesu. Selektivno otapalo mora imati znatno veću temperaturu vrenja od komponenata početne smjese. Manje hlapiva komponenta se selektivno veže na otapalo, što uzrokuje promjenu koeficijenta aktivnosti i sniženje njenog tlaka para, odnosno hlapivost. Posljedično tome, povećat će se relativna hlapivost komponenti koje želimo razdvojiti, i time će se olakšati proces destilacije. [6]



Slika 7. Ravnotežni dijagram sa (EC1) i bez (EC2) dodatka selektivnog otapala kod ekstrakcijske destilacije [6]

2.4.1. Odabir otapala

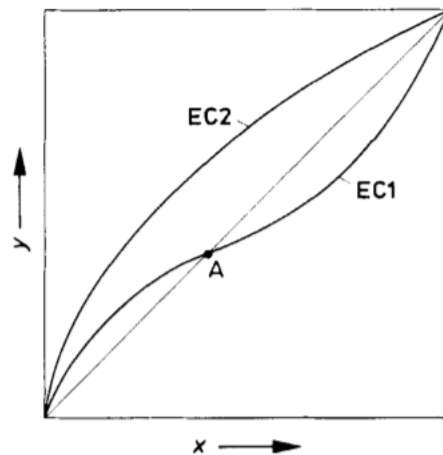
Prilikom planiranja ekstrakcijske destilacije bitna stavka je odabir odgovarajućeg selektivnog otapala. Otapalo mora zadovoljavati određene kriterije. Najbitnije svojstvo otapala je to da uzrokuje promjenu relativne hlapivosti početne smjese. Otapalo mora biti selektivno, regenerativno, termički stabilno pri radnoj temperaturi, te ne smije biti toksično. Uz to, mora biti relativno jeftino i lako za nabaviti. Sve više se naglašava i ekološki aspekt otapala, što podrazumijeva svođenje zagađenja na minimum.[6]

Odabir najprikladnijeg otapala za ekstrakcijsku destilaciju je ključan korak u projektiranju samog procesa destilacije.

Otapalo mora zadovoljavati određene kriterije:

- Otapala visoke selektivnosti i topljivosti se preferiraju
- Otapalo ne smije tvoriti azeotrope s komponentama
- Mora biti kemijski i termički stabilno pri radnoj temperaturi
- Ne smije kemijski reagirati s drugim komponentama
- Ne smije uzrokovati nastajanje nove faze
- Poželjno je da temperatura vrenja otapala bude 30-40°C viša od vrelišta manje hlapive komponente
- Otapalo treba biti lako za regenerirati
- Ne smije biti toksično, ni korozivno
- Mora biti ekološki i ekonomski prihvatljivo [7].

2.5. Azeotropna destilacija



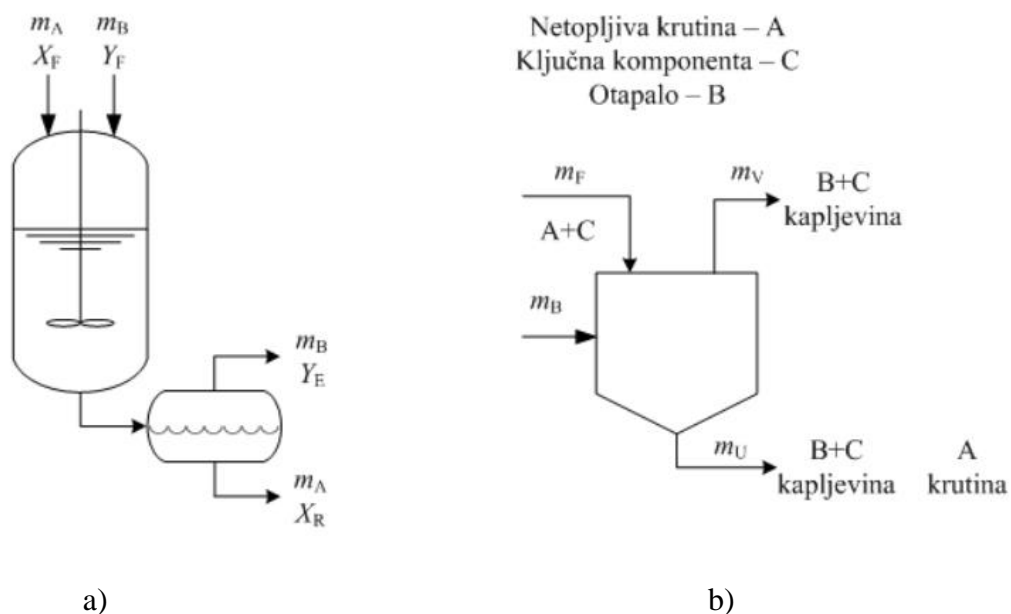
Slika 8. Ravnotežni dijagram sa (EC1) i bez (EC2) dodatka selektivnog otapala kod azeotropne destilacije [6]

Isto kao i kod ekstrakcijske destilacije, azeotropna destilacija se primjenjuje za separaciju azeotropnih smjesa ili smjesa bliskih vrelišta. Iako oba procesa uključuju dodatak selektivnog otapala, uloga otapala se bitno razlikuje. Kod ekstrakcijske destilacije selektivno otapalo se

dodaje u svrhu uklanjanja azeotropa, dok se kod azeotropne destilacije želi postići suprotan efekt (slika 8.). U novonastalom trokomponentnom sustavu otapalo može tvoriti homogeni azeotrop s jednom ili obje komponente početne smjese, ili može tvoriti heterogeni azeotrop s komponentama u smjesi. Odabrano otapalo mora imati temperaturu vrenja blisku početnim komponentama. U svrhu industrijske primjene poželjnija su otapala koja tvore heterogene azeotrope, jer je njihova separacija jednostavnija od homogenih azeotropa. Na dnu azeotropne kolone se izdvaja teže hlapiva komponenta, a destilat sadrži dvije kapljevitaste faze različitog sastava. Faze se odvajaju, te se svaka faza dalje obrađuje u zasebnoj koloni, uz regeneraciju otapala. [6]

2.6. EKSTRAKCIJA

Ekstrakcija je separacijski proces u kojem se jedna ili više komponenti uklanjaju iz kapljevitaste ili čvrste smjese pomoću selektivnog otapala.



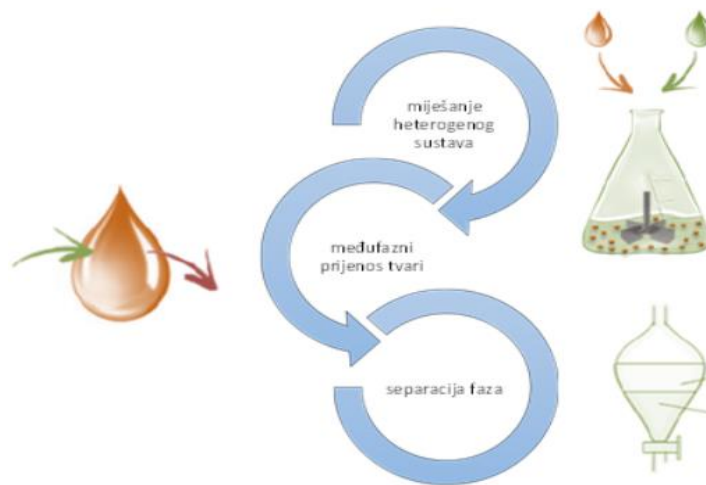
Slika 9. Shematski prikaz ekstrakcija a) kapljevitaste-kapljevitaste i b) ekstrakcija kapljevitaste-krutina [8]

Primarna (pojna) smjesa sadrži komponentu koju želimo odvojiti, odnosno ključnu komponentu i primarno otapalo. Dodatkom nove tvari, tj. selektivnog (sekundarnog) otapala doći će do izdvajanja ključne komponente iz primarnog otapala. Kod ekstrakcije kapljevitaste-krutina (slika 9.b)) jedna ili više komponenti iz krute smjese otapa se u selektivnom otapalu, dok se kod

sustava kapljevina-kapljevina(slika 9.a)), u kapljevitu pojnu smjesu dodaje selektivno otapalo. Razdvajanje smjese se temelji na nejednolikoj raspodjeli komponenata između nemješljivih kapljevina, odnosno iskorištava se razlika u topljivosti ključne komponente u dva otapala.

Proces ekstrakcije može se podijeliti u tri faze:

- I. Dovođenje pojne smjese i selektivnog otapala u kontakt uz intenzivno miješanje,
- II. Separacija faza,
- III. Regeneracija otapala.



Slika 10. Ekstrakcija u fazama [8]

Ekstrakcija se provodi u uređaju koji se naziva ekstraktor, a sami proces može biti kontinuirani ili šaržni. Pojna smjesa i selektivno (sekundarno) otapalo se jednokratno dovode u šaržnim procesima. Dovedene faze se moraju intenzivno miješati, kako bi se jedna faza dispergirala u drugoj fazi te kako bi došlo do prijenosa tvari. Ključna komponenta je komponenta koja sudjeluje u procesu međufaznog prijenosa tvari. Zbog razlike u topljivosti, ključna komponenta prelazi iz primarnog u sekundarno otapalo, mijenjajući sastave pojne smjese i sekundarnog otapala. Nakon što je postignut određeni stupanj separacije, faze se odvajaju na temelju razlike u gustoći. Ekstraktna faza je ona koja sadrži selektivno otapalo i određeni dio ključne komponente, a rafinatna faza sadrži primarno otapalo i ostatak ključne komponente. U većini realnih sustava ekstraktna faza će sadržavati dio primarnog otapala u tragovima, a rafinatna faza isto tako dio sekundarnog otapala. Uzrok tome je problem pronalaženja sekundarnog otapala koje je potpuno nemješljivo s primarnim. S obzirom da se ekstrakcijom ne može izravno dobiti čista komponenta, ekstraktna faza se dalje obrađuje, na primjer destilacijom. Time će se dobiti čista komponenta uz regeneraciju selektivnog otapala. [1]

2.6.1. Koeficijent raspodjele i selektivnost

Koeficijent raspodjele, D , definira se kao omjer ravnotežnih koncentracija otopljene ključne komponente u dvije kapljevite faze. Y se odnosi na fazu manje gustoće, a X na fazu veće gustoće.

$$D \equiv \left(\frac{Y}{X}\right)_{eq} \quad (3)$$

Y, X - maseni omjeri ključne komponente i čistog otapala

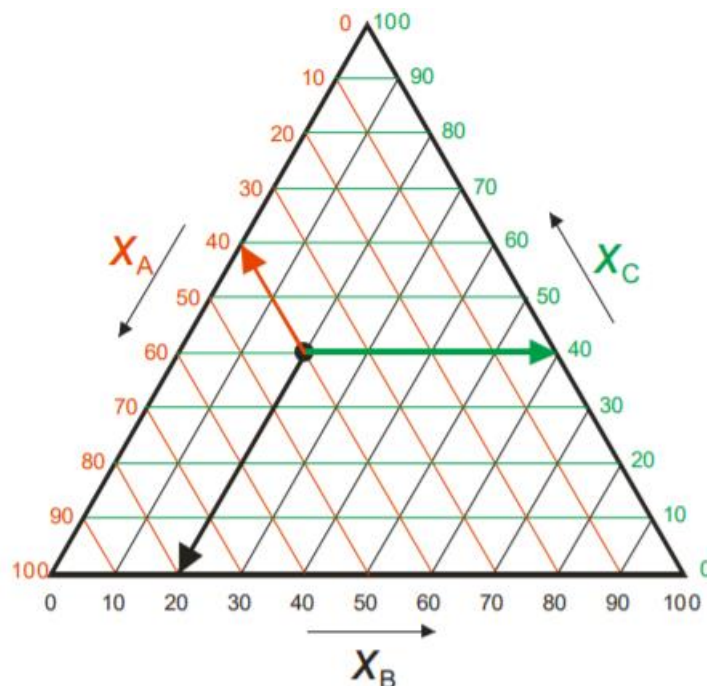
Selektivnost, odnosno relativni koeficijent raspodjele je još jedan bitan parametar koji opisuje stupanj separacije tvari u jednom ekstrakcijskom stupnju.

$$\alpha \equiv \left(\frac{Y_A/X_A}{Y_B/X_B}\right)_{eq} \equiv \frac{D_A}{D_B} \quad (4)$$

Prilikom odabira otapala poželjno je da je selektivnost što veća. [1] [8]

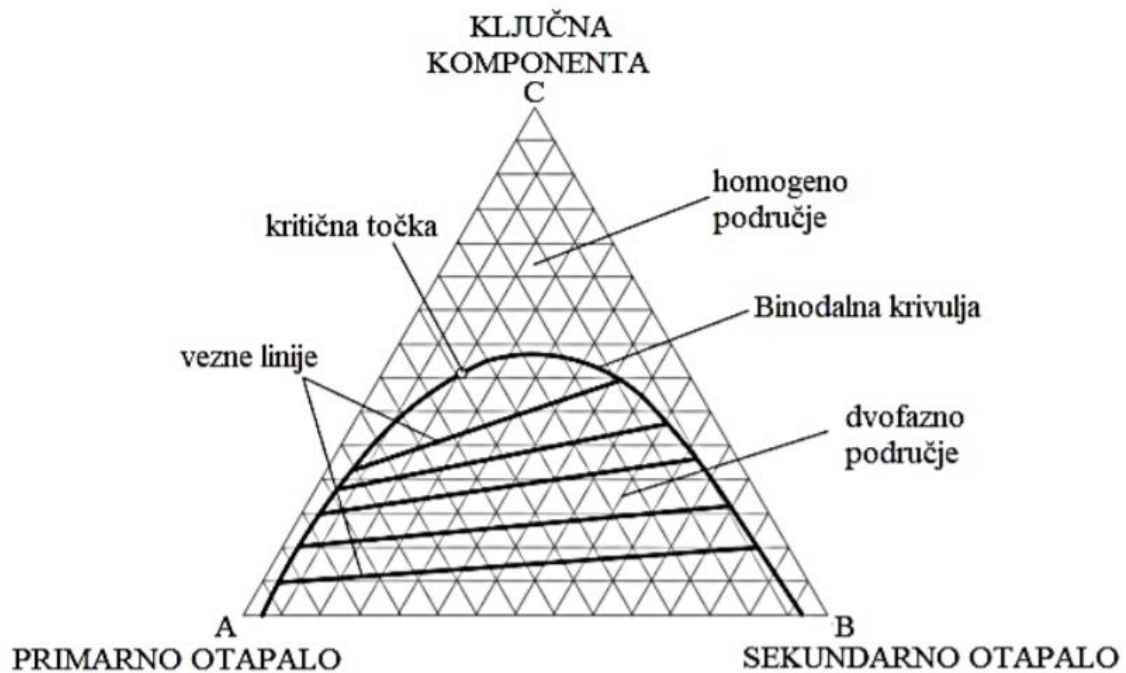
2.6.2. Ravnoteža kapljevina-kapljevina

Za opis procesa ekstrakcije potrebno je poznavanje ravnoteže kapljevina-kapljevina. Najjednostavniji slučaj jest trokomponentni dvofazni sustav, najčešće prikazan trokutnim dijagramom.



Slika 11. primjer trokomponentne smjese u trokutnom dijagramu [5]

Na slici 11. prikazan je primjer jednakostraničnog trokutnog dijagrama. Svaki vrh trokuta odgovara jednoj od čistih komponenti sustava, A , B i C . Bilo koja točka na stranicama trokuta predstavlja neku binarnu smjesu, koja se sastoji od komponentata vrhova koji čine stranicu. Uz to, bilo koja točka unutar trokuta predstavlja neku trokomponentnu smjesu. Sastavi binarnih i tercijarnih smjesa se izražavaju u molnim ili masenim udjelima. [6]



Slika 12. Trokutni dijagram dvofaznog trokomponentnog sustava [9]

U trokutnom dijagramu prikazane su sve komponente koje su prisutne kod ekstrakcije. Pri tom je ključna komponenta *vrh C*, primarno otapalo *vrh A*, a sekundarno otapalo *vrh B* (slika 12.). Binodalna krivulja (ravnotežna krivulja) dijeli trokut u dva dijela: ispod binodalne krivulje je dvofazno heterogeno područje, a iznad nje je homogeno jednofazno područje. Binodalnu krivulju se može konstruirati metodom zamućenja. U otopinu koja sadrži samo komponente A i C se dodaje komponenta B sve do pojave zamućenja, odnosno do stvaranja nove faze. Točku koja odgovara tom sastavu ucrtava se u dijagram, a povezivanjem više takvih točaka dobiva se binodalna krivulja. Vezne linije ili spojne linije povezuju sastave dviju kapljevutih faza, odnosno sastave rafinatne i ekstraktne faze koji su u međusobnoj ravnoteži. One se određuju eksperimentalno, tako da se napravi smjesa unutar heterogenog područja. Nakon miješanja, doći će do razdvajanja rafinatne i ekstraktne faze, čiji sastavi leže na određenoj veznoj liniji. U kritičnoj točki su ravnotežni sastavi tih dviju faza jednaki.

2.6.3. Odabir otapala

Glavni faktor za uspješnu provedbu ekstrakcije je upravo odabir optimalnog sekundarnog otapala, prilikom čega trebaju biti zadovoljeni određeni uvjeti.

Najbitnija svojstva otapala su:

- Dobra topljivost ključne komponente u sekundarnom otapalu
- Visoka selektivnost
- Što manja mješljivost s primarnim otapalom
- Jednostavna provedba regeneracije otapala
- Velika razlika gustoća ekstraktne i rafinatne faze radi lakšeg odvajanja i smanjenja mogućnosti stvaranja emulzije
- Odgovarajuća napetost površine. Ako je prevelika, dolazi do formiranja većih kapljica, što otežava prijenos tvari, a ako je premala, dolazi do formiranja manjih kapljica, koje imaju tendenciju stvaranja emulzije.
- Mala viskoznost, što smanjuje otpore prijenosu tvari
- Nizak tlak para kako bi se izbjegli gubitci radi hlapivosti
- Toplinska i kemijska stabilnost; sekundarno otapalo mora biti stabilno pri radnoj temperaturi i ne smije doći do kemijske reakcije s ostalim komponentama
- Dostupnost, niska cijena
- Nekorozivno, netoksično i sigurno za rad i okoliš

Ni jedno otapalo neće u potpunosti zadovoljiti sve navedene uvjete. Stoga je potrebno prikupiti informacije o svojstvima odabranih otapala, koja se zatim prikazuju u matrici. Svakom svojstvu je dan određen faktor, čiji iznos korespondira njenoj važnosti. Optimalno otapalo će imati najveću sumu svih faktora. [6] [10]

2.6.4. Primjena ekstrakcije

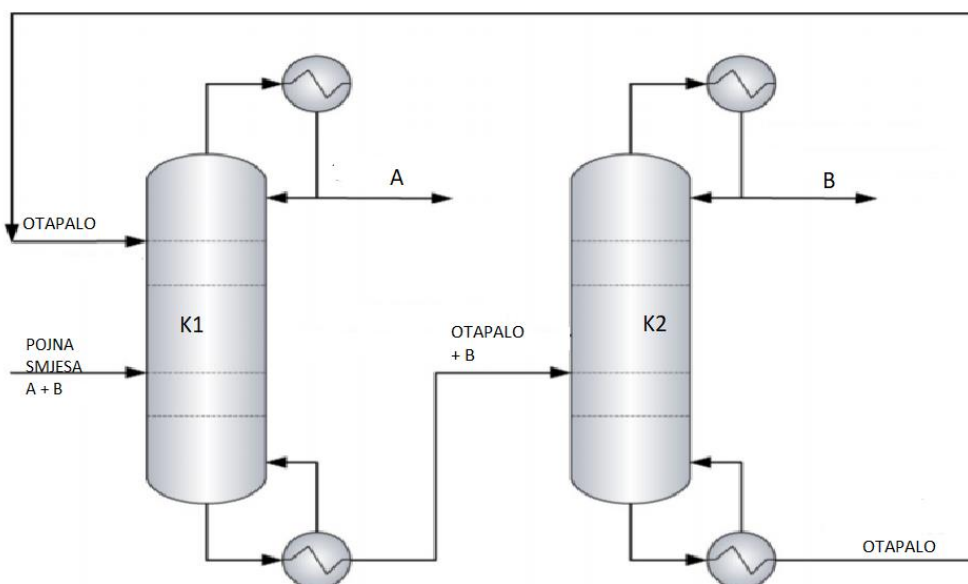
Ekstrakcija se primjenjuje kada nije moguća provedba destilacije. To se odnosi na slučajeve gdje želimo separirati smjese koje sadrže:

- komponente niskih hlapivosti,
- komponente bliskih hlapivosti,
- azeotropne smjese,

- smjese koje sadrže jako male količine ključne komponente, jer u tom slučaju bi destilacija bila preskupa. [10]

2.7. Primjer razdvajanja azeotropne smjese

Komponente A i B tvore azeotropnu smjesu, i imaju bliska vrelišta. Ekstrakcijska destilacija kreće u prvoj koloni, K1. U ekstrakcijsku kolonu ulazi pojna smjesa (A + B) i selektivno otapalo (na vrhu). Iz ekstrakcijske kolone izlazi destilat koji sadrži pročišćenu lakše hlapivu komponentu (A), a donji produkt sadrži otapalo i teže hlapivu komponentu (otapalo + B). Donji produkt iz K1 ulazi u rekuperacijsku kolonu K2. U drugoj koloni teže hlapiva komponenta izlazi kao destilat, a donji produkt je regenerirano otapalo koje se opet vraća u ekstrakcijsku kolonu. [6]



Slika 13. Shema ekstrakcijske destilacije dvokomponentne azeotropne smjese [11]

2.8. NISKOTEMPERATURNNA EUTEKTIČKA OTAPALA

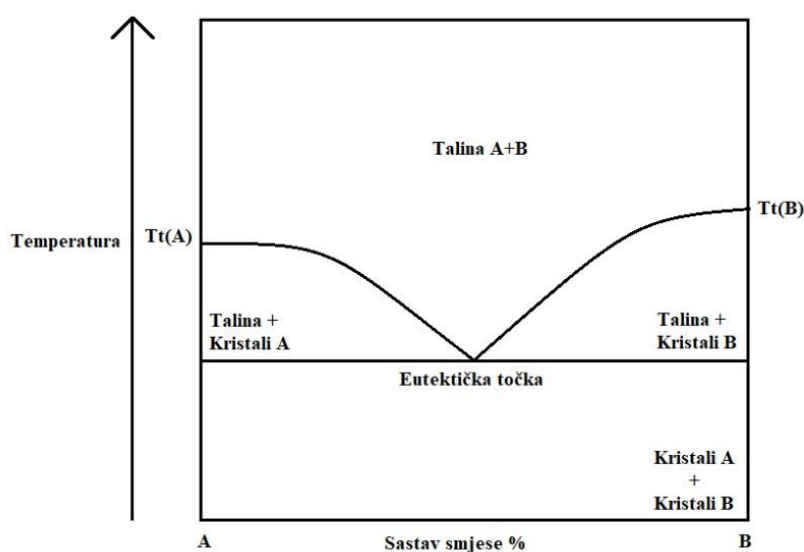
2.8.1. "Potreba za novim otapalima"

U okviru napretka tzv. "zelene kemije" posebno mjesto zauzimaju otapala. Otapala generalno imaju široku primjenu u tehnološkim i znanstvenim područjima, sa procijenjenom svjetskom

potrošnjom preko 30 milijuna metričkih tona godišnje. Većina tih otapala su obuhvaćena u bazi podataka iz Popisa toksičnih ispuštanja (TRI, *eng. Toxic Release Inventory*), te većina organskih otapala dobivena su iz prerade benzina. Vidljivo je da daljnje korištenje otapala koja su štetna i generiraju velike količine otpada i drugih štetnih nusprodukata nije održiva. Sve ovo upućuje na veliku potrebu za pronalaskom boljih alternativa, koje su više ekološki prihvatljive. Kriteriji za te alternativna otapala su visoki, počevši od netoksičnosti otapala, otapalo ujedno treba biti dostupno, jeftino za proizvest, biorazgradivo, obnovljivo, itd. U skupinu alternativnih otapala pripadaju i niskotemperaturna eutektička otapala.

2.8.2. Definicija DES-a

Niskotemperaturna eutektična otapala definirana su kao mješavina najmanje dvije komponente, od kojih je jedna donor vodikove veze (HBD), a druga akceptor (HBA). Miješanjem komponenata u određenom omjeru formira se kapljevinu znatno niže temperature taljenja (slika 14.).



Slika 14. Fazni dijagram binarne eutektičke smjese

Interakcije između akceptora (HBA) i donora (HBD) su uglavnom vodikove veze, a također se mogu pojaviti elektrostatičke i van der Waals-ove interakcije. S obzirom na postojanje mnogih vrsta HBA-ova i HBD-ova, posljednja istraživanja upućuju na mogućnost sinteze preko milijun različitih DES-ova. Uz to, većina DES-a imaju kvaterne amonijeve soli kao akceptore, dok su najčešći donori amidi, amini, urea, tiourea, alkoholi, karboksilne kiseline, voda i fenol. [12]

Putem generalne formule $R_1R_2R_3R_4N^+X^-Y^-$, 2007. godine Abbott i suradnici prvi put definiraju DES-ove. Uz to, klasificiraju ih u četiri grupacije (Tablica 1.)

Tablica 1. DES klasifikacija prema vrsti halidne soli [13]

DES TIP	Y
TIP I	$Y=MCl_x$, M=Zn, Sn, Fe, Al, Ga
TIP II	$Y= MCl_x \times y H_2O$, M= Cr, Co, Cu, Ni, Fe
TIP III	$Y=R_5Z$; Z= -CONH ₂ , -COOH, -OH

Također, definiran je i četvrti tip DES-a, koji se sastoji od metalnih klorida (npr. $ZnCl_2$) pomiješanih s različitim HBD-ovima, kao što su urea ili etilen glikol. [14]

DES-ovi imaju fizikalna svojstva slična ionskim kapljevina (IL), ali je potrebno naglasiti da su oni dvije različite klase otapala. IL-ovi se tvore isključivo od ionskih vrsta, i kapljvine su pri temperaturama nižim od 100°C. [15]

2.8.3. Svojstva DES-ova

Među bitnim karakteristikama DES-ova, kao i kod IL-ova, je njihova niska hlapivost, te nezapaljivost. No, bitna prednost DES-a je njihova jednostavna priprema. Reagensi korišteni za njihovu pripremu su jeftini, lako dostupni i većina ih ima nisku razinu toksičnosti. [15] Postoje tri načina pripreme DES-a, uz određene modifikacije. Za Pripravu prvog DES-a, 2003. od strane Abbotta, korištena je metoda zagrijavanja i miješanja do konačnog stanja homogene kapljvine. 2009. godine razvijena je metoda liofilizacije (eng. "freeze-drying"), te 2013. godine metoda otapanja-isušivanja. [12] Zbog velikog broja mogućih donora i akceptora vodikove veze, svojstva DES-a se lako mogu promijeniti i modificirati za željenu primjenu. Kao što je već navedeno, svi DES-ovi imaju nižu temperaturu taljenja od njihovih pojedinačnih komponenti. Upravo to sniženje tališta proizlazi iz jačine vodikove veze između HBD-a i HBA-a, jer vodikove veze smanjuju energiju rešetke. Promjenom molarnog omjera i vrste reagensa doći će do različitih depresija tališta.[12] Tako je uočen trend kod miješanja uree s različitim amonijevim solima kao HBA-ima u istom molarnom omjeru (2:1). Tališta dobivenih DES-a kreću od -38°C do 113°C, a smanjenje tališta s obzirom na različit HBA ide u nizu:

$F^- > NO_3^- > Cl^- > BF_4^-$. Ovaj trend isto sugerira na korelaciju tališta i jačine vodikove veze. Iako većina DES-a imaju tališta niža od 150 °C, za industriju su pogodniji DES-ovi kapljeviteg stanja pri sobnim temperaturama. Takvih je i dalje limitiran broj. Zato je bitno spomenuti da kolin klorid i urea u molarnom omjeru 1:2 mogu tvoriti DES tališta 12°C. Osim uree, korištenjem raznih poliola i karboksilnih kiselina (npr. Malonska kiselina) je isto moguće dobiti "kapljevite" DES-ove. Abbott i suradnici predložili suda talište formiranog DES-a ovisi o energiji rešetke. Uz to predlažu kako promjena entropije uzrokovana stvaranjem kapljevite faze isto ima utjecaj na talište DES-a.

Osim tališta, gustoća je važno svojstvo na koje se treba osvrnuti. Većina DES-a imaju gustoću veću od 1000 kg/m³. Gustoća DES-a je ovisna o rasporedu molekula i načinu pakiranja. Različite smjese će očito rezultirati i različitim gustoćama, ali i molarni omjer komponenata bitno utječe na gustoću. Razlika u gustoći pojedinih komponenata DES-a i samog DES-a je fenomen vrijedan spomena. Za primjer smjese ZnCl₂-urea u omjeru 1:3,5 dobiveni DES ima veću gustoću od uree. Moguće objašnjenje za to je "teorija rupa". Miješanjem ZnCl₂ i uree došlo je do smanjenja praznog prostora, i posljedično, povećanja gustoće.[10] Povišenje temperature generalno uzrokuje sniženje gustoće, ali eksperimentalne metode dobivanja gustoće DES-ova kao funkciju temperature su i dalje u razvoju. [12] [14]

Viskoznost DES-ova, kao i IL-ova, je relativno visoka. Većina ima viskoznost veću od 0,1 Pa s, što predstavlja prepreku za industrijsku primjenu. Smatra se da su veliki iznosi viskoznosti DES-ova povezani s formiranjem mreže vodikovih veza između komponenata, što rezultira smanjenjem pokretljivosti molekula. Osim vodikovih veza, bitne su elektrostatičke i van der Waalove sile koje mogu pridonijeti povišenju viskoznosti. Smanjenje viskoznosti moguće je povišenjem temperature ili dodatkom vode, s time da prevelika količina vode može dovesti do pucanja vodikovih veza u DES-u.[12] [14]

U usporedbi s drugim vrstama otapala, DES-ovi su pokazali obećavajuća svojstva, te širok spektar primjene. Njihova primjena istaknuta je u mnogim područjima kao što su kataliza, organska sinteza, pročišćavanje biodizela, elektrokemija, analitička kemija (najviše u ekstrakcijama), itd. [14]

2.8.4. Primjena DES-a za separaciju azeotropnih smjesa

Razvoj novih metoda i tehnologija podrazumijeva smanjenje energetske potrošnje i štetnih ekoloških utjecaja. Tako i separacijski procesi, koji su česta pojava u industriji, zahtijevaju inovacije. Metode separacije azeotropa uključuju selektivno otapalo, odnosno dodatak treće komponente u sustav. Prve vrste otapala su bila hlapiva organska otapala (VOS), čija primjena je trajala dugi niz godina. Zbog njihovih brojnih nedostataka, počevši od toksičnosti, preko zapaljivosti, pa sve do malog stupnja regeneracije, zamjenjuju ih ionske kapljevine (IL). Ionske kapljevine su se pokazale kao dobra otapala u procesima ekstrakcije, ekstrakcijske destilacije, te membranskih procesa, a uz to su pogodnija za okoliš. Prednosti IL-a su daleko veće od VOS-a, no njihov najveći nedostatak je zahtjevna i skupa sinteza. DES-ovi dijele mnoga fizikalno-kemijska svojstva s IL-ima, uz drastično jeftiniju i jednostavniju pripravu. Iz tog razloga, sve više se istražuje njihova uporaba u separaciji azeotropnih smjesa. Specifično, za smjesu etanol-*n*-heksan, većina istraživanja bazirana su na ekstrakciji, primjenom različitih tipova DES-a. Proučavani su različiti donori i akceptori vodikove veze pri različitim molnim omjerima, uz naglasak na korištenje kolin-klorida kao HBA. Eksperimentalni podaci pokazuju veliku uspješnost u primjeni DES-ova za ekstrakciju sustava etanol-*n*-heksan. Pri istraživanju različitih kiselina kao donora kombiniranih s kolin-kloridom u istom omjeru, otapalo sastava malonska kiselina: kolin-klorid (1:1) se pokazalo najboljim. Sharepour i suradnici su čak i naveli superiornost ispitivanih DES-a nad određenim ispitivanim IL-ovima. [16] Slično istraživanje, provedeno od strane E. J. Sa i suradnika, pokazalo je najveću uspješnost primjenom DES-a ChCl:etilen glikol (1:2). [17] Uz sva proučena istraživanja, vidljivo je da je većina korištenih DES-ova prigodna za ekstrakciju sustava etanol-*n*-heksan, uz velik potencijal za "scale-up" u industrijskoj primjeni. [16] [17] [18] Što se tiče primjene DES-ova za ekstrakcijsku destilaciju, većina istraživanja bazirana su na binarnim sustavima koji uključuju vodu. B. Sharma i suradnici su proučavali dehidraciju ekstrakcijskom destilacijom acetonitrila pomoću mješavine octene kiseline i tetrametilamonij-klorida odn. GTM-a (3:1), Zaključili su da je GTM (3:1) prigodno otapalo, koji bolje uklanja azeotropnu točku sustava od ostalih konvencijskih otapala i IL-ova. [19] X. Shang i suradnici su analizirali ekstrakcijsku destilaciju sustava etanol-voda uz ChCl:Urea (1:2). Uspoređivali su navedeni DES sa glicerolom, koji se često koristi za separaciju navedenog sustava, i zaključili da je Ch Cl:Urea (1:2) bolje selektivno otapalo. [20]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. SVRHA RADA

Svrha ovog rada je istražiti učinkovitost separacije azeotropne smjese *n*-heksan-etanol ekstrakcijskom destilacijom i ekstrakcijom pomoću niskotemperaturnog eutektičkog otapala. Mjerenja su provedena pri stalnom omjeru azeotropne smjese, s promjenom dodane količine pomoćne komponente u sustavu.

3.2. POTREBNE KEMIKALIJE

Popis korištenih kemikalija dan je u tablici 2. *n*-heksan i etanol, korišteni su bez prethodne obrade. Kolin klorid i glicerol sušeni su pod vakuumom pri 60 °C tijekom 8 sati.

Tablica 2. Popis kemikalija

Kemikalija	Proizvođač	Čistoća (maseni %)	CAS broj	Molna masa (g mol ⁻¹)
n-heksan	Carlo ErbaReagenti	95	110-54-3	86,18
etanol	Gram-Mol d.o.o.	99,98	64-17-5	46,07
kolin klorid	AcrosOrganics	99	67-48-1	139,62
glicerol bezvodni	Lach-Ner	>99	56-81-5	92,10

3.3. DESTILACIJA

3.3.1. Atmosferska destilacija

Priprema se 800 g početne pojne smjese sastava $x(n\text{-heksan})=0,5$ i $x(\text{etanol})=0,5$. Smjesa se prebacuje u tikvicu za destilaciju i polagano zagrijava do vrenja. Proces destilacije je šaržni i pri atmosferskom tlaku. Na tikvicu je priključen jedan termometar, koji je uronjen u smjesu, za praćenje temperature donjeg produkta. Drugi termometar je postavljen ispod hladila, za praćenje temperature destilata. Od trena pojave refluksa, očitavaju se vrijednosti temperatura s oba termometra svakih deset minuta. Proces se odvija sve dok se temperatura destilata i temperatura donjeg produkta ne ustale. Nakon ustaljenja, destilacija se završava, odnosno, prestaje zagrijavanje tikvice, te se uzima uzorak destilata za analizu plinskom kromatografijom.



Slika 15. Destilacijska kolona za šaržnu destilaciju

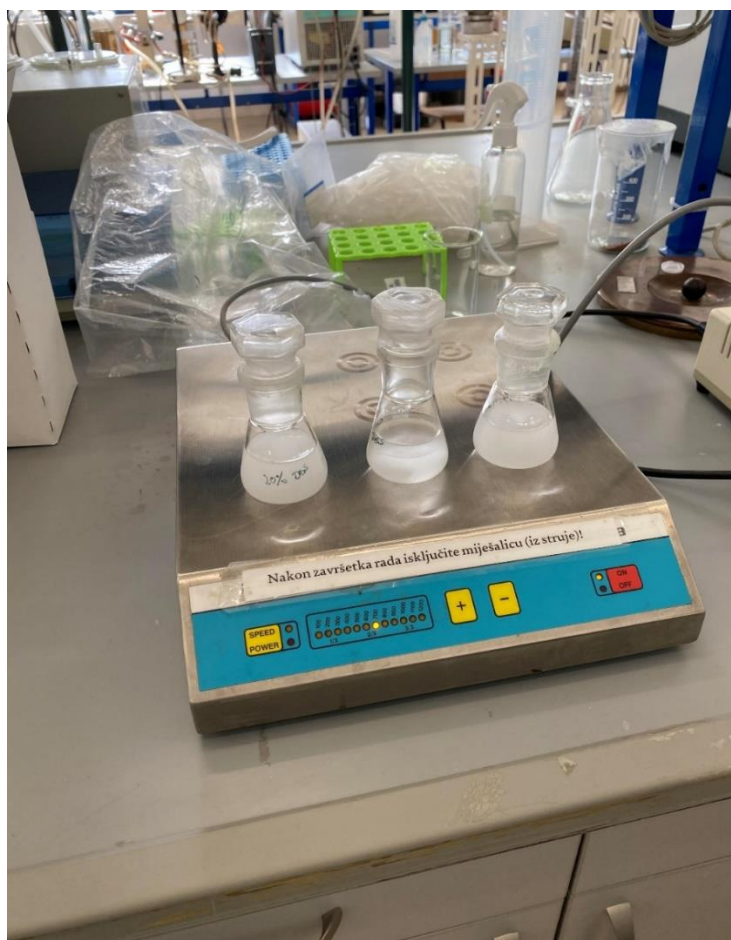
3.3.2. Ekstrakcijska destilacija

Provedene su tri ekstrakcijske destilacije. Za svaku je pripremljena ista početna smjesa koja sadrži 400 g *n*-heksana i 400 g etanola, odnosno $x(\text{etanol})=0,50$ i $x(\textit{n-heksan})=0,50$. U svaku početnu smjesu dodana je različita količina DES-a; u prvu je dodano 1% masenog udjela smjese, u drugu 3%, a u treću 5%. Postupak je za sve smjese isti i sve destilacije se provode šaržno, pri atmosferskom tlaku. Smjesa se premješta u tikvicu za destilaciju, te se polagano zagrijava do vrenja. Od trena pojave refleksa, očitavaju se vrijednosti temperatura s oba termometra svakih deset minuta. Proces se odvija sve dok se temperatura destilata i temperatura donjeg produkta ne ustale. Nakon ustaljenja, destilacija se završava, odnosno, prestaje zagrijavanje tikvice, te se uzima uzorak destilata za analizu plinskom kromatografijom .

3.4. EKSTRAKCIJA

Priprema se 160 g pojne smjese sastava $x(\textit{n-heksan})=0,50$ te $x(\text{etanol})=0,50$. Dobivena smjesa premješta se u tri Erlenmeyer-ove tikvice, te se u svaku dodaje DES za tri solvent odnosa: 0,25:1, 0,67:1 i 1,5:1. U svaku tikvicu stavlja se magnet, te se pripravljene smjese miješaju na magnetskoj miješalici 2 sata (slika 16.). Broj okretaja miješalice iznosi 700 o min^{-1} . Nakon miješanja, smjese se prebacuju u lijevke za odjeljivanje, gdje stoje preko noći kako bi se faze

razdvojile. Uzimaju se uzorci ekstraktne i rafinatne faze za analizu plinskom kromatografijom i uzorci za određivanje udjela DES-a. Hlapive komponente su isparene sušenjem i koncentracija DES-a je određena gravimetrijski. Sušenje traje cca 1-2 sata pri 100°C.



Slika 16. Provedba ekstrakcije na magnetskoj miješalici

3.5. KARAKTERIZACIJA UZORKA

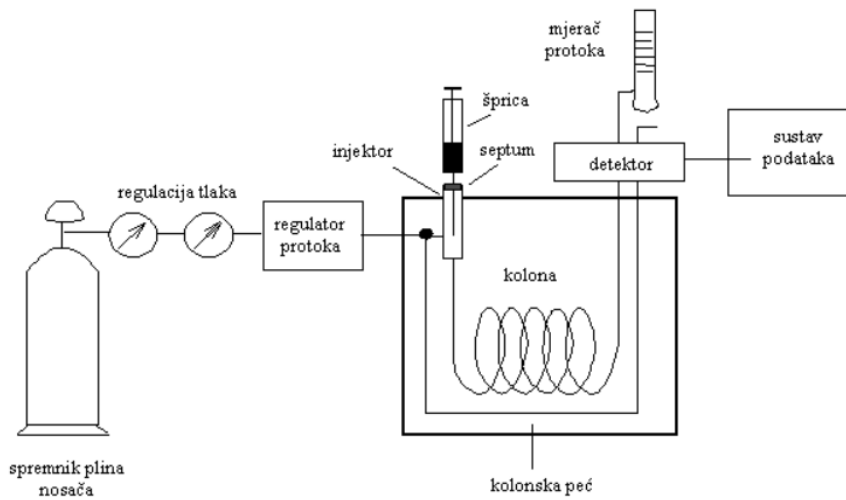
3.5.1. "Headspace" plinska kromatografija s detekcijom plamene ionizacije

Plinska kromatografija (GC) je analitička metoda koja se koristi za određivanje sastava uzorka. Plinoviti uzorak je injektiran u instrument, te je uz pomoć inertnog "plina nosača" preveden do cijevi za separaciju. Najčešći nosači su pročišćeni helij, dušik ili vodik. Komponente uzorka separirane su u koloni, te nakon toga ulaze u detektor. U ovoj analizi korišten je detektor plamene ionizacije (FID). Pri ulasku u detektor, svaki organski analit prolazi kroz plamen dobiven izgaranjem vodika, pri čemu dolazi do ionizacije ugljikovih atoma. Nastali ioni prolaze kroz elektrode detektora, gdje pritom zbog svog naboja, proizvode određeni električni signal. Za uzorkovanje je korištena "headspace" metoda. Ova tehnika podrazumijeva uzimanje uzorka

parne faze koja se nalazi direktno iznad kondenziranog uzorka. Time se omogućava smanjenje pogreške analize, uz očuvanje reprezentativnosti uzorka. [21] [22] [23]



Slika 17. Shimadzu GC-2010 uređaj [22]



Slika 18. Shema plinskog kromatograma [24]

4. REZULTATI I RASPRAVA

U ovom radu istražena je mogućnost primjene niskotemperaturnog eutektičkog otapala za razdvajanje binarne azeotropne smjese *n*-heksana i etanola procesima ekstrakcijske destilacije i ekstrakcije. Korišteno je eutektičko otapalo kolin klorid – glicerol u molnom omjeru 1:2.

Rezultati su podijeljeni u dvije grupe:

- Separacija smjese *n*-heksana i etanola destilacijom
 - Atmosferska destilacija
 - Ekstrakcijska destilacija uz niskotemperaturno eutektičko otapalo
- Separacija smjese *n*-heksana i etanola ekstrakcijom pomoću niskotemperaturnog eutektičkog otapala

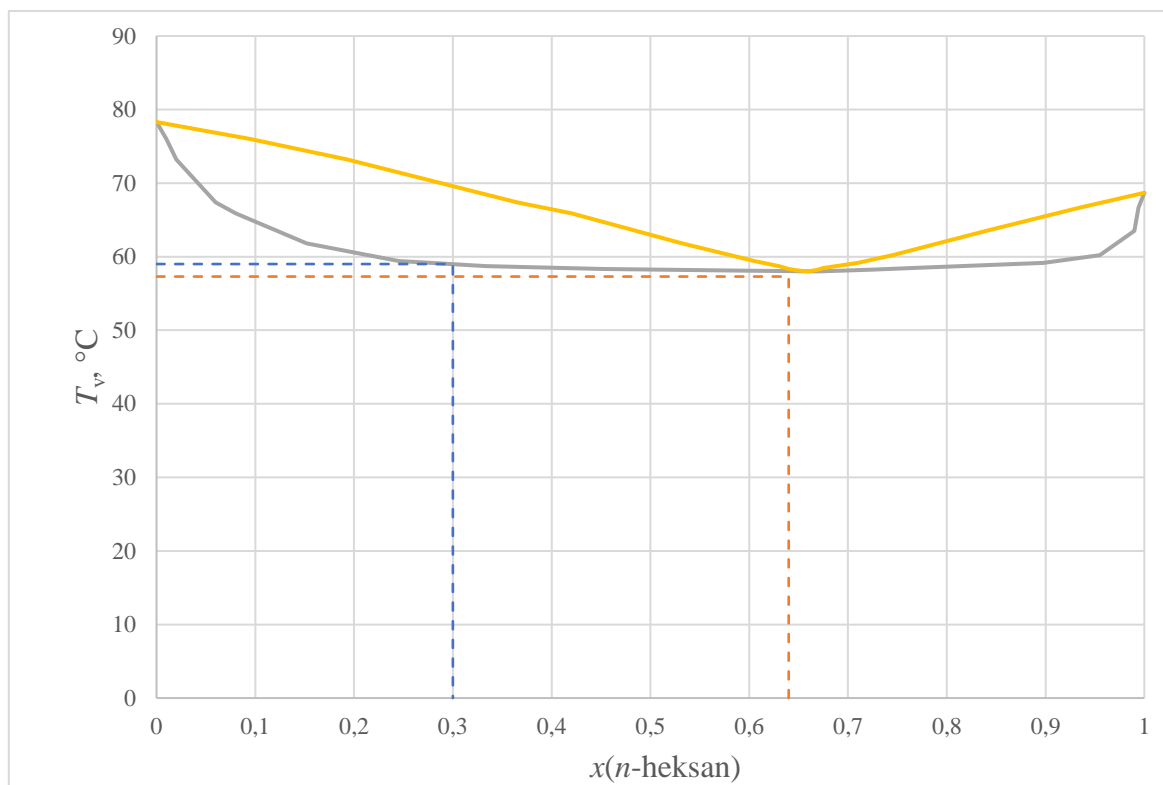
4.1. Separacija etanola i *n*-heksana destilacijom

4.1.1. Atmosferska destilacija

Kako bi se mogla utvrditi uspješnost ekstrakcijske destilacije uz niskotemperaturno eutektičko otapalo, kolin klorid – glicerol (1:2), separacija azeotropne smjese *n*-heksana i etanola provedena je atmosferskom destilacijom. Nakon postizanja stacionarnog stanja, zabilježene su temperature gornjeg i donjeg produkta (tablica 3.). Temperature upućuju na nešto veći udio *n*-heksana u destilatu, što je i očekivano s obzirom na to da je *n*-heksan lakše hlapiva komponenta ($T_v(n\text{-heksan}) = 69,0\text{ }^\circ\text{C}$, $T_v(\text{etanol}) = 78,4\text{ }^\circ\text{C}$). Temperature su nešto niže od literaturnih (slika 19.), ali može se procijeniti da je udio *n*-heksana u donjem produktu oko 0,3 a u destilatu oko 0,64.

Tablica 3. Temperature destilata i donjeg produkta pojne smjese kod atmosferske destilacije

	$T_v, \text{ }^\circ\text{C}$
Destilat	57,3
Donji produkt	59,0



Slika 19. Dijagram vrenja smjese *n*-heksana i etanola (*Dortmund Data Bank*) [25]

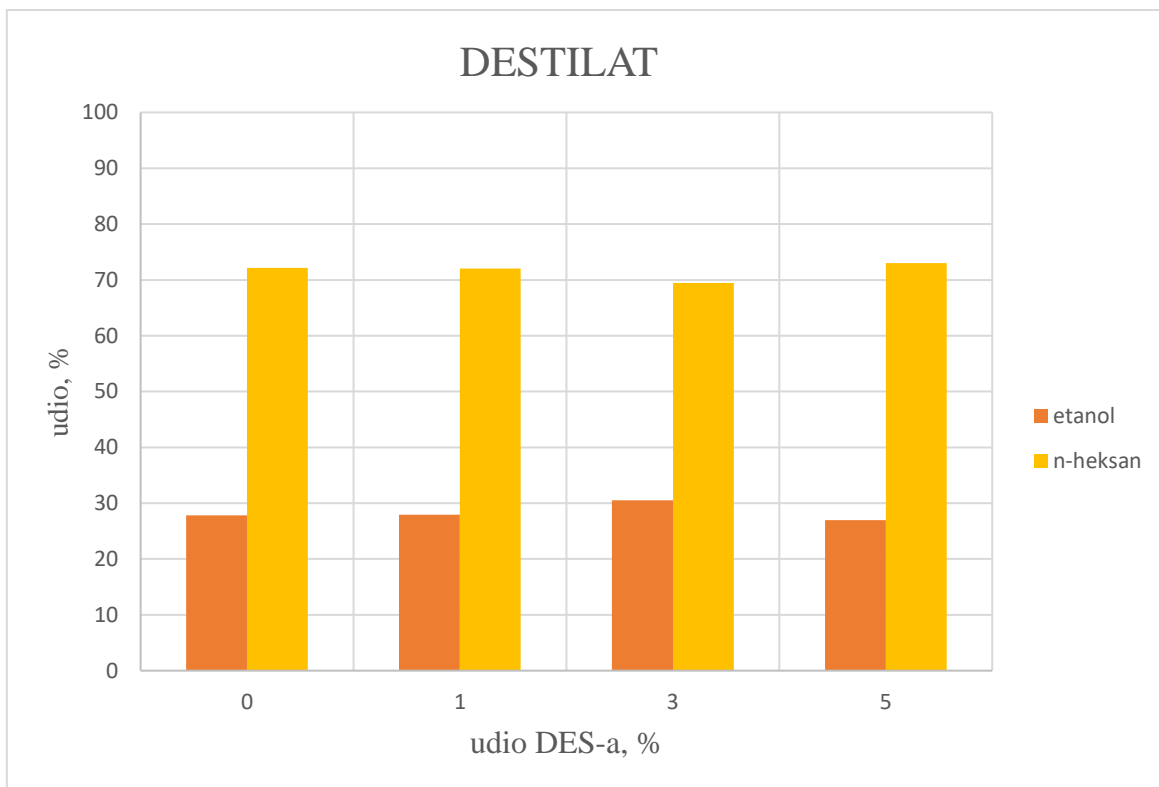
4.1.2. Ekstrakcijska destilacija

Ekstrakcijska destilacija provedena je uz dodatak 1, 3 i 5 % niskotemperaturnog eutektičkog otapala, kolin klorid : glicerol (1:2). U tablici 4 prikazane su izmjerene temperature destilata i donjeg produkta nakon postizanja stacionarnog stanja tijekom ekstrakcijske destilacije. Tek pri dodatku 5 % niskotemperaturnog eutektičkog otapala uočava se blagi porast temperatura oba produkta što upućuje na pomak azeotropne točke. Naime, dodatak niskotemperaturnog eutektičkog otapala, koje je nehlapivo, rezultira porastom temperature vrenja pri istim udjelima *n*-heksana i etanola zbog čega se i eutektička točka pomiče prema većim udjelima *n*-heksana u smjesi. [26] Porast temperature destilata pri tome ne znači veći udio etanola u smjesi. Manji udjeli DES-a nisu dovoljni za porast temperature vrenja kao niti za poboljšanje učinkovitosti separacije azeotropne smjese. Pokušalo se provesti eksperiment uz dodatak 10 % DES-a. Međutim, vrenje je bilo intenzivno i vrlo nestabilno pa se eksperiment nije proveo do kraja.

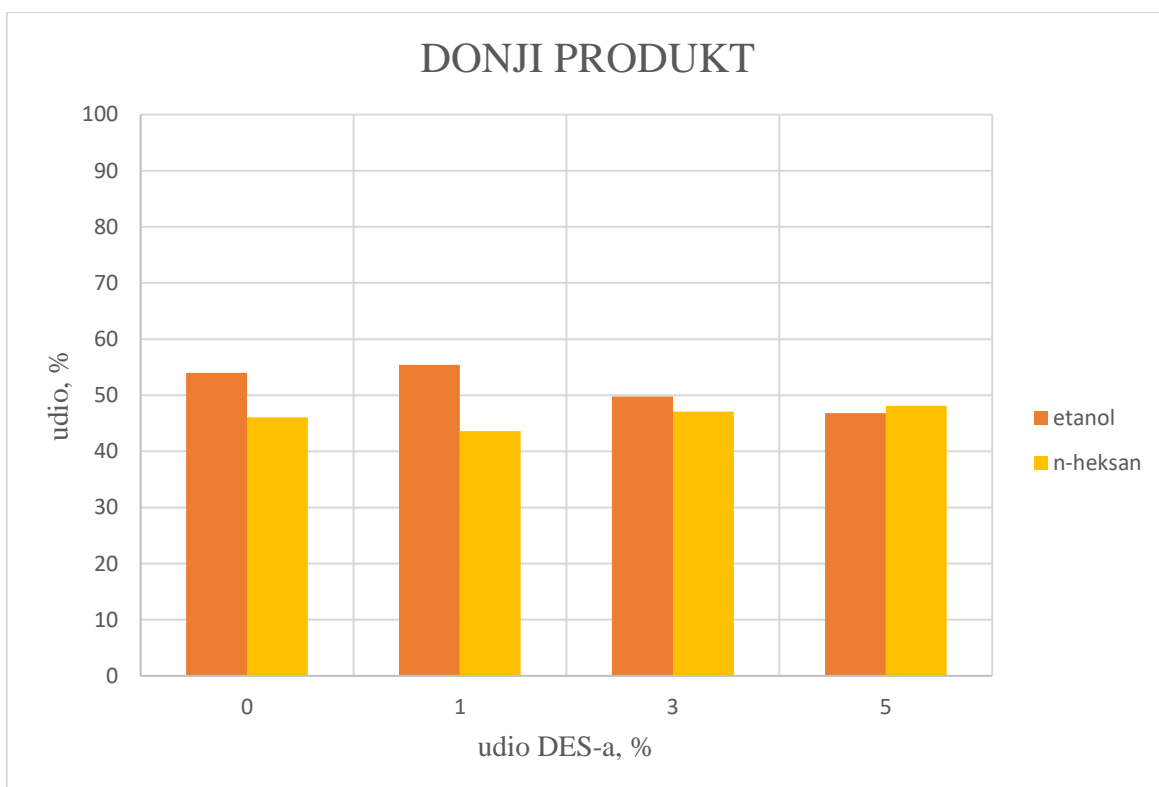
Tablica 4. Temperature destilata i donjeg produkta za različite udjele DES-a kod ekstrakcijske destilacije

DES=1%	DES=3%	DES=5%			
	$T_v, ^\circ\text{C}$	$T_v, ^\circ\text{C}$	$T_v, ^\circ\text{C}$	$T_v, ^\circ\text{C}$	
Destilat	57,2	Destilat	57,1	Destilat	58,1
Donji produkt	59,0	Donji produkt	59,0	Donji produkt	59,5

Na slikama 20. i 21. prikazani su rezultati GC analize destilata i donjeg produkta. S obzirom na to da DES nije hlapiva tvar, nije prisutan u destilatu. Dodatak selektivnog otapala nije imao velikog utjecaja naudio *n*-heksana u destilatu, kao što je vidljivo na slici 20. Naime, dodatkom 1% i 3% DES-a vidljiv je pad udjela *n*-heksana u odnosu na rezultate dobivene atmosferskom destilacijom. Dodatkom 5% DES-a uočen je blagi porast udjela *n*-heksana u destilatu. Kako raste udio DES-a u pojedinom eksperimentu, uočava se smanjenje koncentracije etanola uz blagi porast koncentracije *n*-heksana u donjem produktu. Odstupanje od očekivanih rezultata vjerojatno je posljedica velike hlapivosti komponenata. Etanol je za razliku od *n*-heksana dobro topiv u primijenjenom DES-u pa je očekivana bolja separacija.



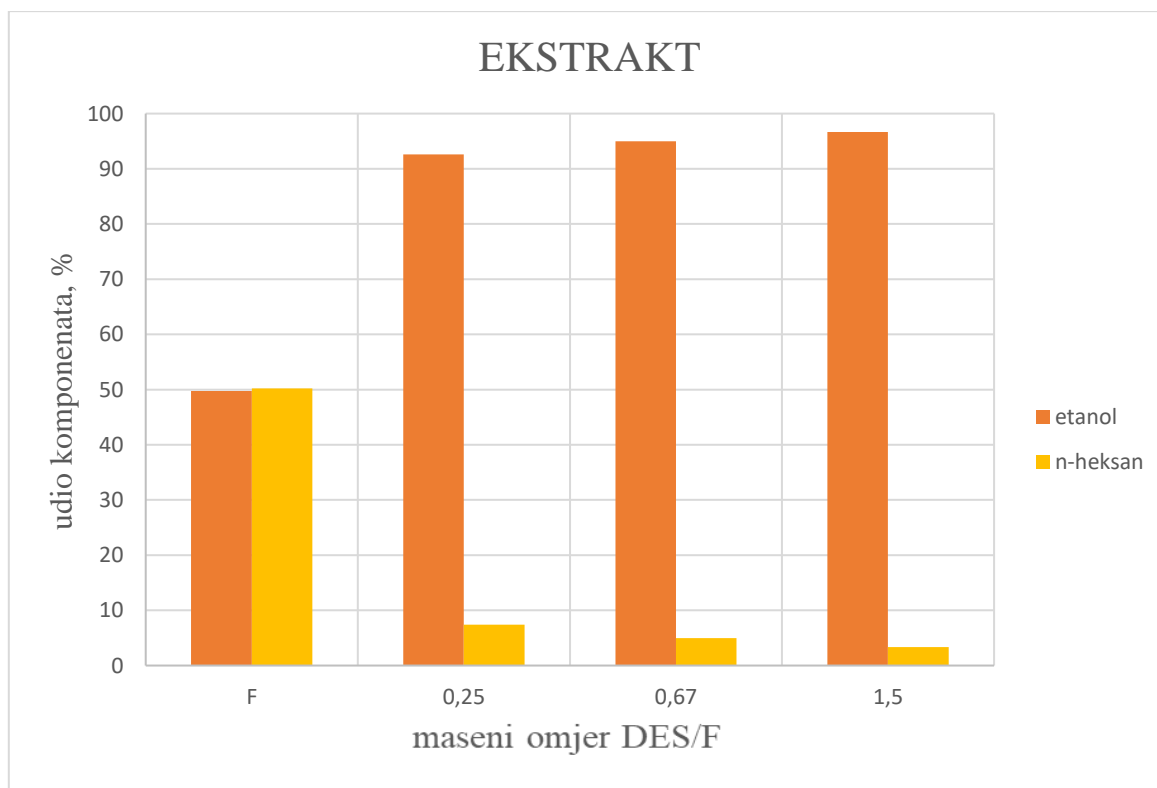
Slika 20. Utjecaj dodatka DES-a na udio komponenata u destilatu



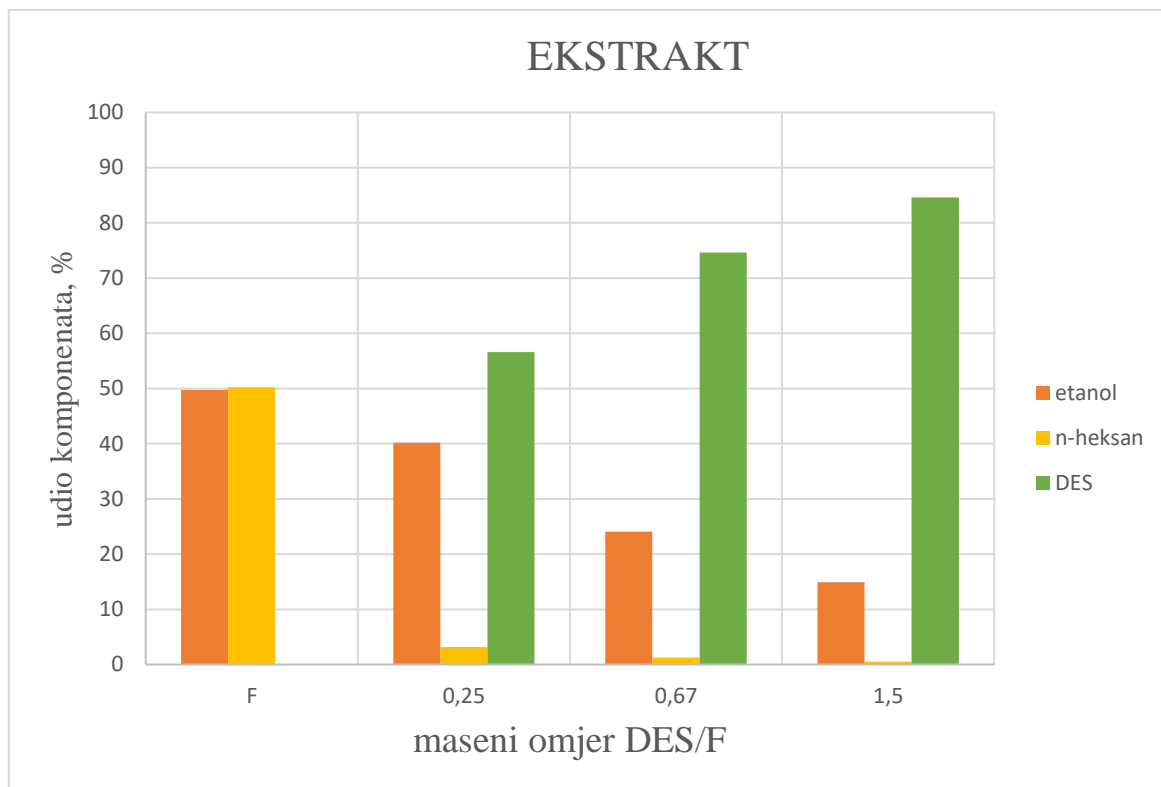
Slika 21. Utjecaj dodatka DES-a na udio komponenata u donjem produktu

4.2. Separacija etanola i *n*-heksana ekstrakcijom

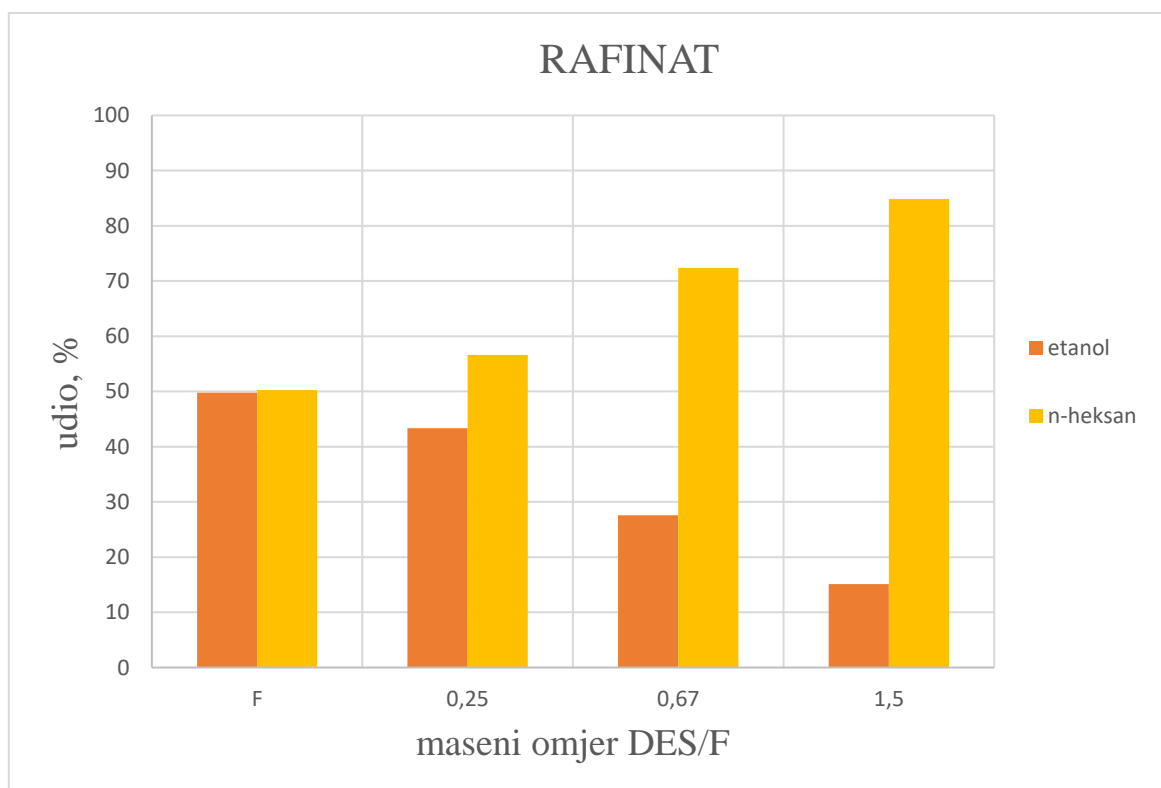
S obzirom da ekstrakcijskom destilacijom nije postignuta bolja separacija etanola i *n*-heksana, ispitana je mogućnost separacije smjese ekstrakcijom. Šaržna ekstrakcija azeotropne smjese *n*-heksana i etanola pomoću odabranog otapala provedena je pri različitim omjerima DES/pojna smjesa, a dobiveni rezultati prikazani su na slikama 22., 23., 24. i 25. Koncentracija hlapivih komponenti u obje faze određena je plinskom kromatografijom a udio DES-a gravimetrijski. Na slikama 22. i 24. prikazani su samo rezultati GC analize pri čemu je zanemaren udio DES-a u smjesi. S porastom masenog omjera otapala i smjese etanola i *n*-heksana uočava se porast koncentracije etanola i opadanje koncentracije *n*-heksana u ekstraktnoj fazi. S druge strane, koncentracija *n*-heksana raste a etanola opada u rafinatnoj fazi. Taj rezultat je očekivan zbog dobre topljivosti etanola u DES-u. Na slikama 23. i 25. prikazane su koncentracije svih komponenata u ekstraktnoj i rafinatnoj fazi. Prividno smanjenje koncentracije etanola u ekstraktnoj fazi posljedica je sve većeg udjela DES-a u trokomponentnoj smjesi. Gravimetrijski je potvrđena i mala topljivost DES-a u *n*-heksanu. Topljivost je djelomično posljedica prisutnosti etanola u rafinatnoj fazi. Kako u rafinatnoj fazi raste udio *n*-heksana s porastom masenog omjera otapala i pojne smjese, to je manja topljivost DES-a.



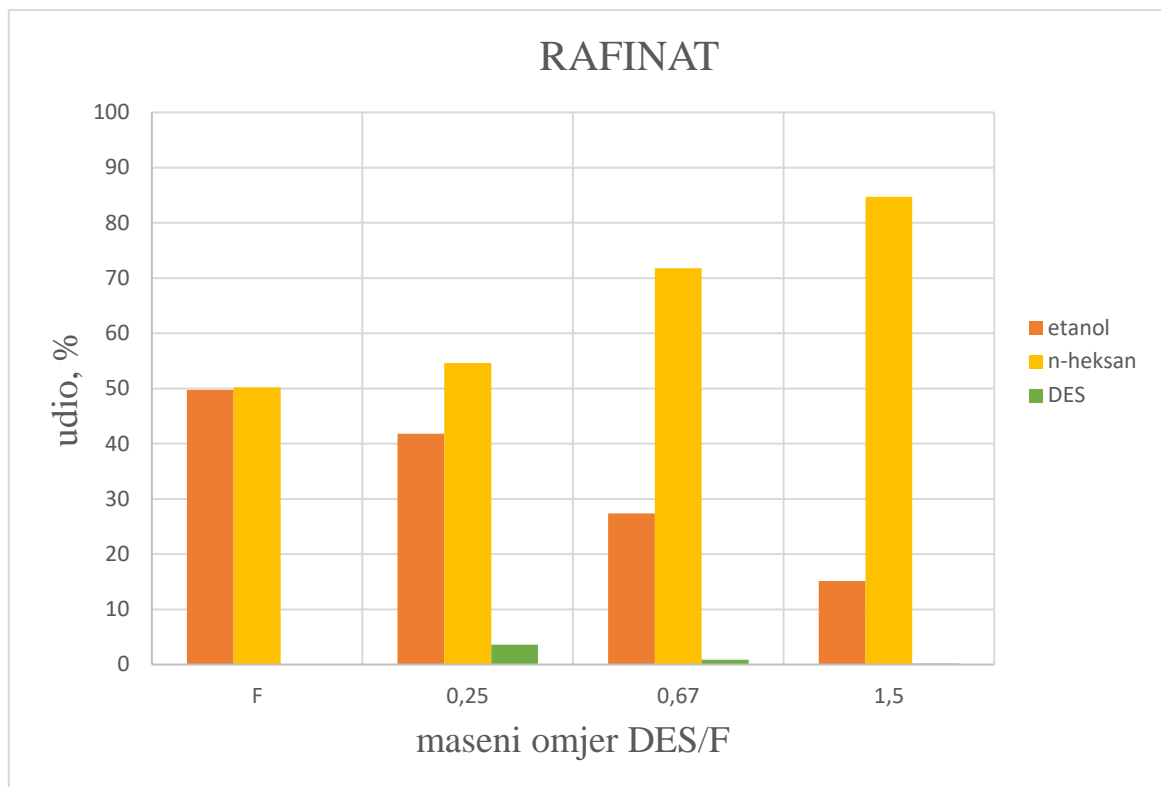
Slika 22. Utjecaj masenog omjera DES:pojna smjesa na udio etanola i *n*-heksana u ekstraktnoj fazi



Slika 23. Utjecaj masenog omjera DES:pojna smjesa na udio svih komponenata u ekstraktnoj fazi



Slika 24. Utjecaj masenog omjera DES:pojna smjesa na udio etanola i n-heksana u rafinatnoj fazi



Slika 25. Utjecaj masenog omjera DES:pojna smjesa na udio svih komponenata u rafinatnoj fazi

Usporedbom dviju provedenih metoda separacije azeotropne smjese *n*-heksana i etanola može se zaključiti da je znatno veći stupanj separacije ostvaren ekstrakcijom kapljevina – kapljevina nego ekstrakcijskom destilacijom . Ovi rezultati su u skladu s literaturom [9], gdje je isto tako zaključeno da je za isti sustav ekstrakcija pogodnija metoda od ekstrakcijske destilacije.

5. ZAKLJUČAK

Svrha ovog rada bila je istražiti mogućnost primjene niskotemperaturnog eutektičnog otapala (kolin klorid – glicerol, molni udio 1:2) za separaciju binarne azeotropne smjese etanola i *n*-heksana u procesima ekstrakcijske destilacije i ekstrakcije. Otapalo je odbrano s obzirom na znatno bolju topljivost etanola u odnosu na *n*-heksan. Eksperimentalni podaci dokazuju kako je ekstrakcija uspješna uz dodatak odabranog DES-a. S obzirom da s porastom masenog odnosa otapala i pojne smjese opada koncentracija zaostalog otapala u rafinatnoj fazi moguće je ostvariti i znatno učinkovitiju separaciju etanola i *n*-heksana. Ekstrakcijska destilacija se nije pokazala uspješnom metodom, uz zanemariv utjecaj dodatka DES-a na udio *n*-heksana u destilatu. Za bolje razumijevanje vladanja sustava tijekom ekstrakcijske destilacije potrebno je eksperimentalno odrediti ravnotežu para – kapljevina istraživane smjese etanola i *n*-heksana uz dodatak različite količine otapala.

6. POPIS SIMBOLA

IL – ionska kapljevina, eng. *ionic liquid*

DES – niskotemperaturno eutektičko otapalo, eng. *deep eutectic solvent*

VOS – hlapivo organsko otapalo, eng. *volatile eorganic solvent*

HBD – donor vodikove veze, eng. *hydrogen bond donor*

HBA – akceptor vodikove veze, eng. *hydrogen bond acceptor*

ChCl – kolin klorid, eng. *choline chloride*

Gly – glicerol, eng. *Glycerol*

GC – plinska kromatografija, eng. *Gass chromatography*

FID – detektor plamene ionizacije, eng. *Flame ionisation detector*

7. LITERATURA

- [1] Sander, A., Jedinične operacije u ekoinženjerstvu I dio, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2011., str. 153-160, 163.
- [2] Sander, A., nastavni materijali za destilaciju, [file:///C:/Users/lazan/Downloads/Destilacija%20-%201.%20Ravnate%20C5%BEa%20para-kapljevina%20\(2\).pdf](file:///C:/Users/lazan/Downloads/Destilacija%20-%201.%20Ravnate%20C5%BEa%20para-kapljevina%20(2).pdf), pristupljeno 16.07.2021
- [3] Sander, A., nastavni materijali za destilaciju <https://moodle.srce.hr/2020-2021/mod/lesson/view.php?id=1703777&pageid=28496> , pristupljeno 18.9.2021.
- [4] Macan, J., Dolar, D., Brnardić, I., Fizikalna kemija–laboratorijske vježbe, interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2012., str. 30-32.
- [5] Rogošić, M., Kemijsko-inženjerska termodinamika (nastavni tekstovi), Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2021., str 260, 266, 358.
- [6] Sattler, K., Feindt, H. J., Thermal separation processes: principles and design, John Wiley & Sons., 2008., str. 23-26, 125-128, 400.
- [7] Kiss, A. A., Distillation Extractive Distillation. Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering, 2013.
- [8] Sander, A., nastavni materijali za ekstrakciju, <https://moodle.srce.hr/2020-2021/mod/lesson/view.php?id=1703778&pageid=28502> , pristupljeno 21.7.2021.
- [9] Župan, M., Primjena niskotemperaturnih eutektičkih otapala u razdvajanju azeotropnih smjesa, Završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2020.
- [10] Sander, A., nastavni materijali za ekstrakciju, <https://moodle.srce.hr/2020-2021/mod/resource/view.php?id=1703692> , pristupljeno 27.7.2021
- [11] Quijada-Maldonado, E., Wytze Meindersma, G., de Haan, A. B., Ionic liquid effects on mass transfer efficiency in extractive distillation of water–ethanol mixtures, Computers & chemical engineering, **71** (2014) 210-219.
- [12] Socas-Rodriguez, B., Santana-Mayor, A., Herrera-Herrera, A. V., Rodriguez-Delgado, M. A., Deep eutectic solvents (chapter 5) u: Green Sustainable Process for Chemical and

Environmental Engineering and Science Ionic Liquids as Green Solvents (ed. Inamuddin, Abdullah M. Asiri and Suvardhan Kanchi), Elsevier B. V., 2020., str. 123-177.

[13] Abbott, A. P., Barron, J. C., Ryder, K. S., Wilson, D., Eutectic-Based Ionic Liquids with Metal-Containing Anions and Cations, *Chem. - A European Journal*, **13** (2007) 6495–6501.

[14] Zhang, Q., De Oliveira Vigier, K., Royer, S., Jérôme, F., Deep Eutectic Solvents: Syntheses, Properties and Applications. *Chem. Soc. Rev.*, **41** (2012) 7108–7146.

[15] Smith, E. L., Abbott, A. P., Ryder, K. S., Deep eutectic solvents (DESs) and their applications. *Chemical reviews*, **114**, (2014) 11060-11082.

[16] Sharepour, F., Bakhshi, H., Rahimnejad, M., . Separation of ethanol azeotropic mixture using deep eutectic solvents in liquid-liquid extraction process, *Journal of Molecular Liquids*, **338**, (2021) 116637.

[17] Sa, E. J., Lee, B., Park, B. H., Extraction of ethanol from mixtures with n-hexane by deep eutectic solvents of choline chloride+ levulinic acid,+ ethylene glycol, or+ malonic acid. *Journal of Molecular Liquids*, **316** (2020) 113877.

[18] Hadj-Kali, M. K. i suradnici , Liquid-liquid separation of azeotropic mixtures of ethanol/alkanes using deep eutectic solvents: COSMO-RS prediction and experimental validation, *Fluid Phase Equilibria*, **448** (2017) 105-115.

[19] 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) 185-193.

[20] Shang, X., Ma, S., Pan, Q., Li, J., Sun, Y., Ji, K., Sun, L., Process analysis of extractive distillation for the separation of ethanol–water using deep eutectic solvent as entrainer. *Chemical Engineering Research and Design*, **148** (2019) 298-311.

[21] <https://www.peakscientific.com/discover/news/how-does-an-fid-work/>, pristupljeno 12.09.2021.

[22] <https://www.shimadzu.hr/plinska-kromatografija>, pristupljeno 12.09.2021.

[23] Harries, M. E., Bruno, T. J., Headspace Analysis: Static (chapter), u: *Encyclopedia of Analytical Science (Third Edition)* (ed. P. Worsfold, A. Townshend, C. Poole, M. Miro), Elsevier B. V., 2019., str. 385-390.

[24] http://free-zg.t-com.hr/Svjetlana_Luterotti/09/091/0912.htm, pristupljeno 19.9.2021.

[25] <http://www.ddbst.com/en/EED/VLE/VLE%20Ethanol%3BHexane.php>, pristupljeno 17.9.2021.

[26] Peng, Y., Lu, X., Liu, B., & Zhu, J., Separation of azeotropic mixtures (ethanol and water) enhanced by deep eutectic solvents, *Fluid Phase Equilibria*, **448** (2017) 128-134.

8. ŽIVOTOPIS

Osnovni podaci:

Ime i Prezime: Antonia Lazić

██

██

██

Obrazovanje:

2017.- Fakultet Kemijskog Inženjerstva i Tehnologije, Zagreb

2013.-2017. Prirodoslovna škola Vladimira Preloga, Zagreb

2005.-2013. Osnovna škola Marin Držić, Zagreb

Stručna praksa: Koestling d.d.

Jezici:

Engleski jezik: iskusni korisnik; C2 razina