

Primjena niskotemperaturnih eutektičkih otapala u razdvajanju azeotropnih smjesa

Župan, Mirela

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:655617>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-17**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Mirela Župan

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Mirela Župan

PRIMJENA NISKOTEMPERATURNIH EUTEKTIČKIH
OTAPALA U RAZDVAJANJU AZEOTROPNIH SMJESA

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Aleksandra Sander

Članovi ispitne komisije:

prof. dr. sc. Aleksandra Sander

prof. dr. sc. Jasna Prlić Kardum

izv. prof. dr. sc. Igor Dejanović

Zagreb, rujan 2020.

*Ovaj rad izrađen je na Zavodu za mehaničko i toplinsko procesno inženjerstvo,
Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu, akademske godine
2019./2020.*

Zahvaljujem svojoj mentorici prof. dr. sc. Aleksandri Sander na uloženom vremenu, trudu i strpljenju pri izradi i pisanju ovog rada. Također, veliko hvala na svim stručnim savjetima i pomoći.

Zahvaljujem se asistentici Ani Petračić i tehničaru Željku Pavlinu na pomoći tijekom eksperimentalnog dijela rada.

Veliko hvala mojoj obitelji, prijateljima i kolegama, posebice majci Kati, na svojoj podršci, ljubavi i razumijevanju kroz čitavo vrijeme studiranja.

SAŽETAK

Procesi razdvajanja azeotropnih smjesa od velikog su industrijskog interesa. Njihova provedba iziskuje velike količine energije, dok su otapala korištena u tu svrhu vrlo štetna za okoliš. S ciljem smanjenja potrošnje energije i poticanja održivog razvoja, otkrivena su eutektička otapala koja su ekološki prihvatljiva te jednostavna za pripremu.

U ovom je radu istražena mogućnost razdvajanja binarne azeotropne smjese *n*-heksana i etanola procesima ekstrakcije i ekstrakcijske destilacije, primjenom niskotemperaturnog eutektičkog otapala. Korišteno otapalo u eksperimentu je kolin klorid – glicerol (molni omjer 1:2). Eksperimentalno je određena ravnoteža kapljevina – kapljevina kvazi-trokomponentnog sustava kolin klorid - glicerol – etanol – *n*-heksan pri atmosferskom tlaku i temperaturi od 25 °C. Također je istraženo kako rad pod sniženim tlakom utječe na sastav produkata dobivenih šaržnom destilacijom. Svim istraženim metodama dobiva se destilat koji sadrži veći udio *n*-heksana. ¹H NMR spektroskopija može se koristiti za procjenu sastava produkata.

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

ABSTRACT

Separation processes of azeotropic mixtures are of great industrial interest. Their implementation requires large amounts of energy, while the solvents used for this purpose are very harmful to the environment. In order to reduce the amount of energy used and encourage sustainable development, eutectic solvents have emerged because they are environmentally friendly and easy to prepare.

In this paper, the possibility of separating a binary azeotropic mixture of *n*-hexane and ethanol was investigated by extraction and extractive distillation processes, using a deep eutectic solvent. The solvent used in the experiment was choline chloride - glycerol (molar ratio 1:2). The liquid - liquid equilibrium of the quasi-three-component system choline chloride - glycerol - ethanol - *n*-hexane was determined experimentally at atmospheric pressure and temperature of 25 °C. It was also investigated how reduced pressure affects the composition of products obtained by batch distillation. All the investigated methods yield a distillate containing a higher proportion of *n*-hexane. ¹H NMR spectroscopy can be used to assess product composition.

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

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO	2
2.1. KAPLJEVITE SMJESE	2
2.1.1. Idealne i realne smjese	2
2.1.2. Zeotropne i azeotropne smjese.....	3
2.2. DESTILACIJA	4
2.2.1. Tlak para i vrelište	5
2.2.2. Relativna hlapivost.....	5
2.2.3. Ravnoteža para-kapljevina.....	5
2.2.4. Separacija azeotropnih smjesa	8
2.2.4.1. Destilacija pri sniženom tlaku	9
2.2.4.2. Azeotropna destilacija	9
2.2.4.3. Ekstrakcijska destilacija	10
2.2.4.3.1 Izbor otapala	10
2.2.4.3.2. Primjer separacije dvokomponentne smjese.....	12
2.3. EKSTRAKCIJA	12
2.3.1. Izbor otapala.....	14
2.3.2. Koeficijent raspodjele i selektivnost	14
2.3.3. Ravnoteža kapljevina-kapljevina	15
2.4. NISKOTEMPERATURNNA EUTEKTIČKA OTAPALA.....	16
2.4.1. Svojstva.....	17
2.4.2. Primjena DESa za separaciju azeotropnih smjesa	18
3. EKSPERIMENTALNI DIO	19
3.1. SVRHA RADA	19
3.2. POTREBNE KEMIKALIJE.....	19
3.3. PRIPRAVA NISKOTEMPERATURNOG EUTEKTIČKOG OTAPALA	19
3.4. ODREĐIVANJE RAVNOTEŽE KAPLJEVINA-KAPLJEVINA	20
3.4.1. Binodalna krivulja.....	20

3.4.2. Vezne linije	20
3.5. DESTILACIJA	21
3.5.1. Atmosferska destilacija	21
3.5.2. Vakuum destilacija.....	22
3.5.3. Ekstrakcijska destilacija.....	22
3.6. EKSTRAKCIJA	22
3.7. KARAKTERIZACIJA UZORKA.....	23
3.7.1. Određivanje indeksa loma.....	23
3.7.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom, FTIR	23
3.7.3. Spektroskopija protonske nuklearne magnetske rezonancije, ¹ H NMR	24
4. REZULTATI	26
4.1. ODREĐIVANJE RAVNOTEŽE KAPLJEVINA-KAPLJEVINA	27
4.1.1. Određivanje koncentracije	27
4.1.2. Određivanje binodalne krivulje.....	28
4.1.3. Određivanje veznih linija.....	29
4.2. SEPARACIJA SMJESE <i>n</i> -HEKSANA I ETANOLA EKSTRAKCIJOM.....	30
4.3. SEPARACIJA SMJESE <i>n</i> -HEKSANA I ETANOLA DESTILACIJOM.....	32
4.3.1. Atmosferska destilacija	32
4.3.2. Vakuum destilacija.....	33
4.3.3. Ekstrakcijska destilacija.....	35
4.4. KARAKTERIZACIJA PRODUKATA.....	35
4.4.1. FTIR analiza.....	35
4.4.2. ¹ H NMR analiza	36
5. RASPRAVA	37
6. ZAKLJUČAK.....	40
7. POPIS SIMBOLA	41
8. LITERATURA	42
ŽIVOTOPIS.....	43

1. UVOD

Jedan od najvećih problema današnjice je pitanje kako smanjiti potrošnju energije i štetan učinak na okoliš kako u industriji tako i na cjelokupnoj globalnoj razini. Industrijski separacijski procesi kao npr. razdvajanje azeotropnih smjesa, iziskuju velike količine energije jer takve sustave nije moguće razdvojiti običnom destilacijom. Za razdvajanje tih smjesa razvijen je niz postupaka kao što su azeotropna destilacija, ekstrakcijska destilacija, destilacija pri sniženom tlaku, ekstrakcija kapljevina-kapljevina itd. Većina ovih postupaka zahtjeva dodavanje treće komponente u smjesu kako bi se iskoristila razlika u hlapivosti odnosno topljivosti.

Godinama su se u tu svrhu koristila razna hlapiva organska otapala (*Volatile Organic Solvent, VOS*), no ona zbog svoje toksičnosti, zapaljivosti i velikih gubitaka prilikom regeneracije, nisu ekonomski i ekološki prihvatljiva. Tada se kao zamjenu za organska otapala razmatra primjena ionskih kapljevina (*Ionic Liquids, IL*) koja su potencijalno učinkovitija zbog svojeg niskog tlaka para i dobrih fizikalno-kemijskih svojstava te manje štetna za okoliš. Bez obzira na to, njihova visoka cijena povezana sa složenim postupkom sinteze kao i dalje prisutna toksičnost, usmjerava istraživanja na pronalazak nove vrste otapala.

Nova generacija otapala koja se pojavljuju nazvana su niskotemperaturna eutektička otapala (*Deep Eutectic Solvents, DES*). DES su mješavina akceptora (HBA) i donora (HBD) vodikove veze koji imaju znatno nižu točku taljenja od pojedinačnih komponenti. DES kao i IL imaju nizak tlak para, ali je priprema mnogo jeftinija i jednostavnija, tako da njihova uporaba povećava. Netoksičnost i biorazgradivost ističu eutektička otapala kao ekološki prihvatljiva čime se široko primjenjuju za razdvajanje ciljanih komponenti iz čvrstih ili kapljevutih smjesa. [1]

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

2. OPĆI DIO

2.1. KAPLJEVITE SMJESE

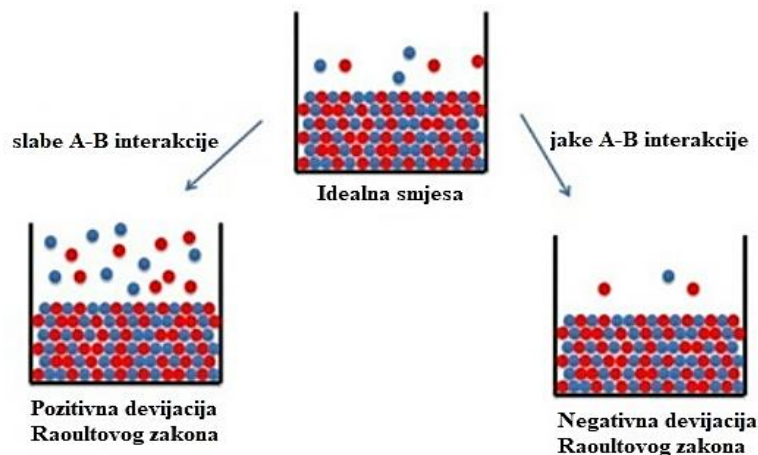
2.1.1. Idealne i realne smjese

S obzirom na mješljivost i efekte miješanja (volumen, toplina) različitih vrsta kapljevina razlikujemo idealne i realne smjese (Slika 1.)

U idealnim smjesama, komponente se miješaju u svim molarnim omjerima. Privlačne sile između različitih vrsta molekula jednake su privlačnim silama između istovrsnih molekula. Prilikom miješanja ne dolazi do promjene volumena niti do promjene topline sustava. Za idealne smjese vrijedi Raoultov zakon:

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

prema kojem je parcijalni tlak, p_i komponente i u plinskoj fazi u ravnoteži proporcionalan molarnom udjelu, x_i te komponente u kapljevitoj fazi. Tlak para čiste komponente, $p_{0,i}$ ovisi o ravnotežnoj temperaturi.



Slika 1. Prikaz Raoultovog zakona za idealnu i realnu smjesu [2]

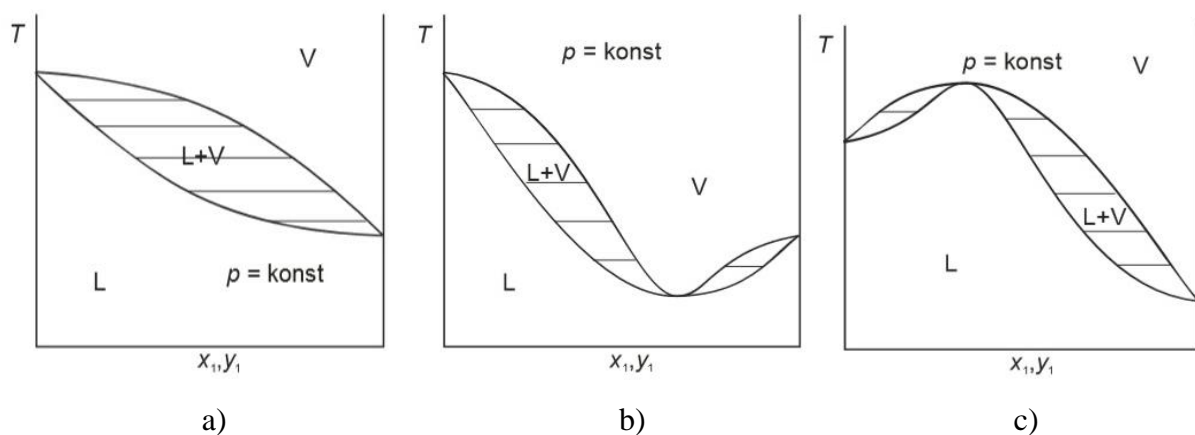
Za realne smjese, privlačne sile između istovrsnih i različitih molekula se razlikuju. Molekule se smatraju istovrsne ako su im veličina, struktura i kemijska svojstva slična. Ako su u smjesi privlačne sile između različitih vrsta molekula manje od sila između istovrsnih molekula, tada su molekule povezane manjom privlačnom silom od one u čistoj kapljevini. Tijekom miješanja dolazi do endotermne ekspanzije volumena i porasta tlaka pare. Time je prisutno pozitivno odstupanje od Raoultovog zakona s izraženim maksimalnim tlakom para i minimalnom temperaturom vrenja.

Ako su privlačne sile između različitih molekula veće od sila između istovrsnih molekula, molekule su jače povezane u smjesi od onih u čistoj kapljevitini. To dovodi do egzotermne kontrakcije volumena i smanjenja tlaka pare. U smjesi je tada prisutno negativno odstupanje od Raoultovog zakona sa minimumom krivulje tlaka para i maksimumom temperature vrenja. [3]

2.1.2. Zeotropne i azeotropne smjese

S obzirom na mogućnost razdvajanja kapljevitih smjesa jednostavnom destilacijom, smjese dijelimo na zeotropne i azeotropne. Idealne smjese su uvijek zeotropne, dok realne mogu biti zeotropne i azeotropne.

Zeotropna smjesa podrazumijeva kapljevitom smjesu čija su vrelišta između vrelišta čistih komponenti tog sustava (Slika 2). Takva se smjesa u potpunosti može razdvojiti na čiste komponente procesom destilacije.



Slika 2. Dijagram vrenja (a) zeotropne smjese, (b) i (c) azeotropne smjese s pozitivnim i negativnim odstupanjem

Zbog različitih međudjelovanja između molekula, dolazi do pojave azeotropa tj određenog sastava dvokomponentne smjese čije je vrelište više ili niže od vrelišta čistih komponenti. (pozitivna i negativna devijacija Raoultovog zakona). Krivulje promjene parcijalnih tlakova ili temperature sa koncentracijom i ravnotežni dijagrami ukazuju na postojanje minimuma ili maksimuma. Azeotropne smjese zbog toga nije moguće u potpunosti separirati destilacijom jer se višestrukom destilacijom sastav produkta približava sastavu azeotropa. [4] [5]

U azeotropnoj točki, ravnotežni sastav parne i kapljevite faze je isti:

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

Relativna hlapivost azeotropne smjese je jednaka je 1:

$$\alpha_{az} = \left(\frac{y_1 \cdot x_2}{x_1 \cdot y_2} \right)_{az} = 1 \quad (3)$$

2.2. DESTILACIJA

Destilacija je toplinski separacijski proces u kojem se na temelju različitih temperatura vrenja, odnosno hlapivosti, razdvajaju dvo- ili višekomponentne smjese. Zagrijavanjem kapljevite smjese, nastala para se hladi i kondenzira, pri čemu kondenzat sadrži više lakše hlapive komponente, dok u zagrijavanoj smjesi istovremeno raste udio teže hlapive komponente. Vrelište kapljevine će se mijenjati ovisno o koncentraciji komponenata u smjesi tj. svojstvima tlaka para kapljevite smjese.

Destilacija je jedan od najstarijih industrijskih procesa. Unatoč velikim količinama energije koju je potrebno uložiti za njezinu provedbu, destilacija je i danas jedan od najčešćih separacijskih procesa te je obično prvi izbor kada je potrebno razdvojiti neku kapljevituu smjesu. Ukoliko nakon provedene destilacije separacija nije zadovoljavajuća, postupak se ponavlja više puta kako bi se dobio produkt željene čistoće. [5]

Destilacija se ne provodi u sljedećim slučajevima:

- Ako je razlika u relativnoj hlapivosti komponenti vrlo mala
- Ako smjesa sadrži malu količinu komponente visokog vrelišta koju je potrebno odvojiti
- Ako je jedna od komponenata termički nestabilna (i pri niskim temperaturama)
- Ako je smjesa korozivna ili jako prlja opremu [6]

Ako iz određenih razloga smjesu nije moguće separirati destilacijom, potrebno je odabrati drugi separacijski proces (ekstrakcija, adsorpcija, membranski procesi itd.)

2.2.1. Tlak para i vrelište

Tlak para kapljevine pri određenoj temperaturi predstavlja ravnotežni tlak molekula koje ulaze i izlaze na površinu kapljevine. Tlak para raste s porastom temperature i karakterističan je za svaku kapljevinu pri konstantnoj temperaturi. Vrelište kapljevine je temperatura na kojoj se tlak para kapljevine izjednači s atmosferskim tlakom. Kapljevine koje imaju visok tlak para su više hlapive i time vriju pri nižim temperaturama.

2.2.2. Relativna hlapivost

Koliko je jednostavno separirati kapljevitu smjesu definira se relativnom hlapivosti. To je mjera razlike hlapivosti između dviju komponenata tj između njihovih temperatura vrenja. Relativna hlapivost između komponenata i i j definira se izrazom:

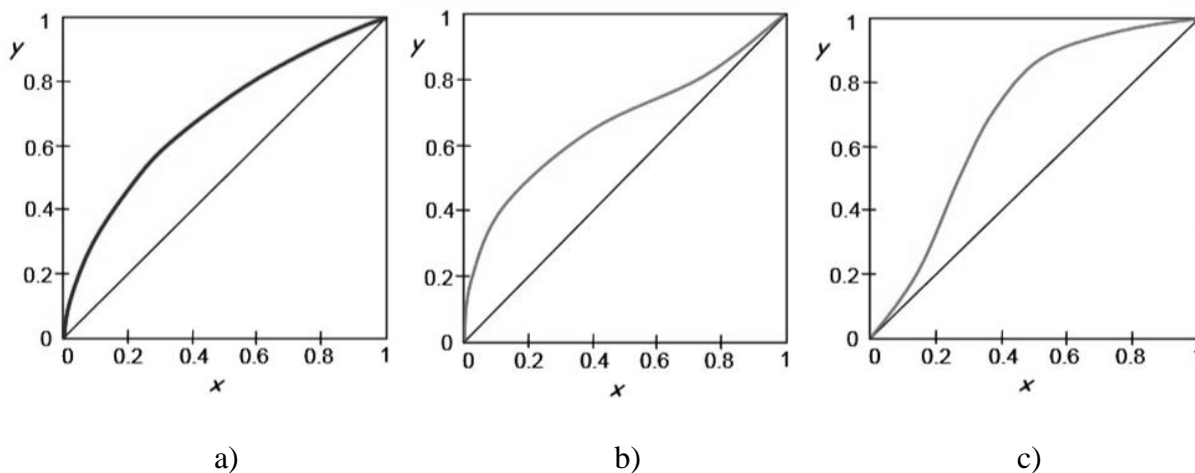
$$\alpha_{ij} = \frac{\left(\frac{y_i}{x_i}\right)}{\left(\frac{y_j}{x_j}\right)} \quad (4)$$

Lakša faza je parna faza čiji se udio označava sa y , dok je teža faza kapljevita faza te se njezin udio označava sa x . Komponenta koja ima niže vrelište je lakša komponenta. Ako je vrijednost relativne hlapivosti bliska 1, takve je smjese vrlo teško razdvojiti destilacijom. Komponente su tada sličnih karakteristika tlaka para, odnosno bliskih temperatura vrenja. U tom je slučaju potrebno primijeniti neki drugi separacijski proces. [5]

2.2.3. Ravnoteža para-kapljevina

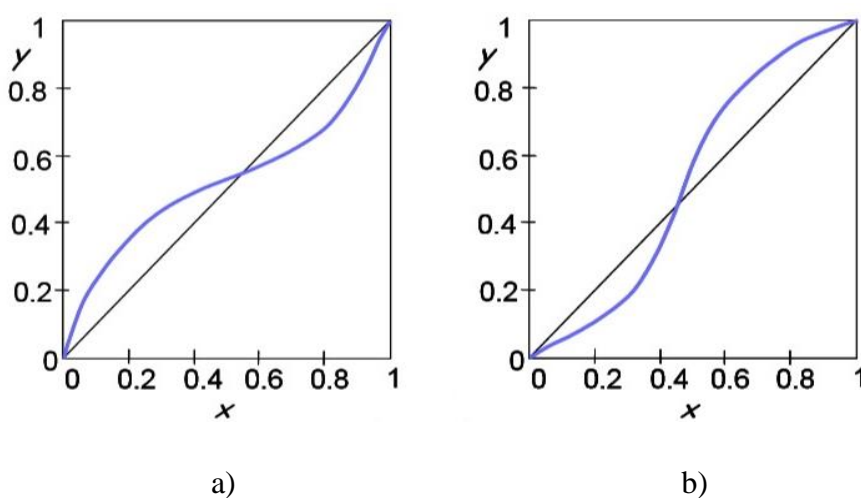
Destilacija se temelji na ravnoteži para-kapljevina pa je njeno poznavanje potrebno za proračune i dimenzioniranje destilacijske opreme. Za neki dvokomponentni sustav, ravnoteža između parne i kapljevite faze prikazuje se ravnotežnim i faznim dijagramima. Oni daju grafički prikaz međusobne ovisnosti triju varijabli binarnog sustava (sastav, temperatura i tlak).

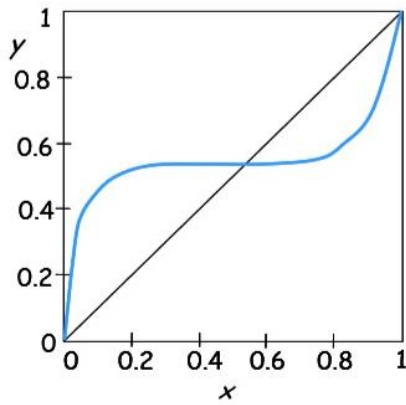
Ravnotežni dijagram prikazuje ravnotežni sastav parne faze kao funkciju sastava kapljevite faze pri konstantnom tlaku ili temperaturi (Slika 3). Smjese čije je ponašanje blisko idealnom lako se separiraju. Realne smjese je puno teže razdvojiti destilacijom.



Slika 3. Ravnotežni dijagram pri $p = \text{konst}$ ili $T = \text{konst}$ za: (a) idealnu smjesu, (b) i (c) realne smjese

Kada se sastavi faza u ravnoteži ne razlikuju tj kada je $x_i = y_i$, sustav se nalazi u azeotropnoj točki. U toj točki ravnotežne krivulje azeotropnih smjesa presijecaju dijagonalu. S obzirom na mješljivost komponenata u kapljevitoj fazi, razlikujemo homogeni i heterogeni azeotrop. Za azeotrop kažemo da je homogen ako u ravnoteži sa parnom fazom postoji samo jedna kapljevita faza. Prvi će homogeni azeotrop na slici 4.a imati minimalno vrelište u azeotropnoj točki, dok će drugi imati maksimalno vrelište u azeotropnoj točki. Heterogeni azeotrop prepoznajemo po karakterističnom ravnotežnom platou u ravnotežnom dijagramu. Takav azeotrop tvori dvije kapljevite faze u ravnoteži sa parnom fazom. Te je dvije faze moguće separirati u dvije destilacijske kolone jer su najčešće znatno različitog sastava.

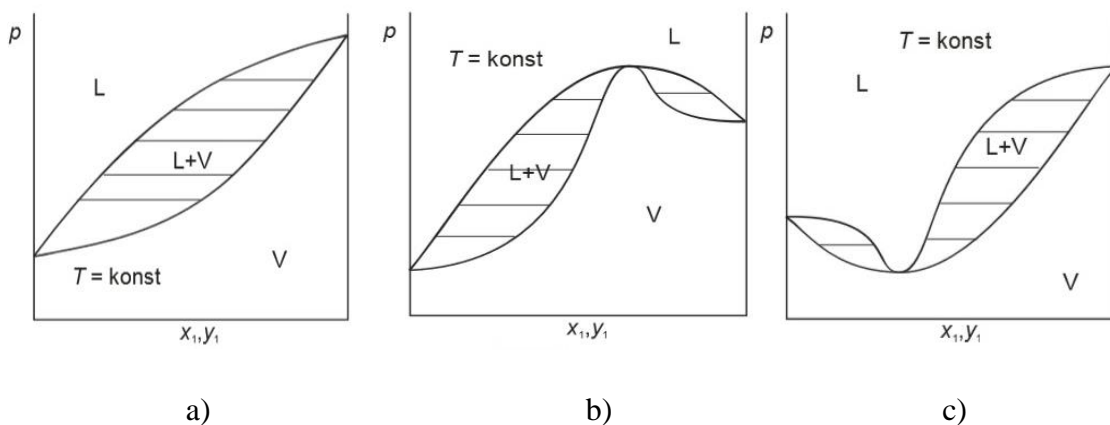




c)

Slika 4. Ravnotežni dijagram (a) i (b) homogenih azeotropna, (c) heterogenog azeotropna

Fazni dijagrami prikazuju ovisnost dviju varijabli nekog sustava dok je treća definirana i ne mijenja se. Dijagram vrenja daje grafički prikaz ovisnosti ravnotežnog sastava komponenti o temperaturi pri konstantnom tlaku (Slika 2). Područje stabilne pare označeno je sa V, a područje stabilne kapljevine sa L. Područje L+V je nestabilno i u njemu egzistiraju kapljevitna i parna faza. Nestabilno područje omeđeno je s gornje strane sa krivuljom rosišta a s donje strane sa krivuljom vrelišta, koje spajaju ravnotežne sastave parne odnosno kapljevitne faze. Vezne linije unutar nestabilnog područja povezuju sastave pare i kapljevine u ravnoteži. Dijagram tlaka prikazuje kako se ravnotežni sastav komponenti mijenja ovisno o promjeni tlaka u sustavu pri konstantnoj temperaturi (Slika 5).



Slika 5. Dijagram tlaka (a) zeotropne smjese, (b) i (c) azeotropne smjese s pozitivnim i negativnim odstupanjem

Ovisno o kakvoj se smjesi i sustavu radi, poznavajući njegova ravnotežna stanja možemo predvidjeti ponašanje smjese te odabrati odgovarajući proces kako bi dobili željene produkte.

Za proces destilacije, uobičajeni radni tlak je 0,5-5 bara pri čemu se kapljevita faza tretira kao realna, a njeno ponašanje opisuje Raolotovim zakonom, dok se plinska faza tretira kao idealna a ponašanje opisuje Daltonovim zakonom:

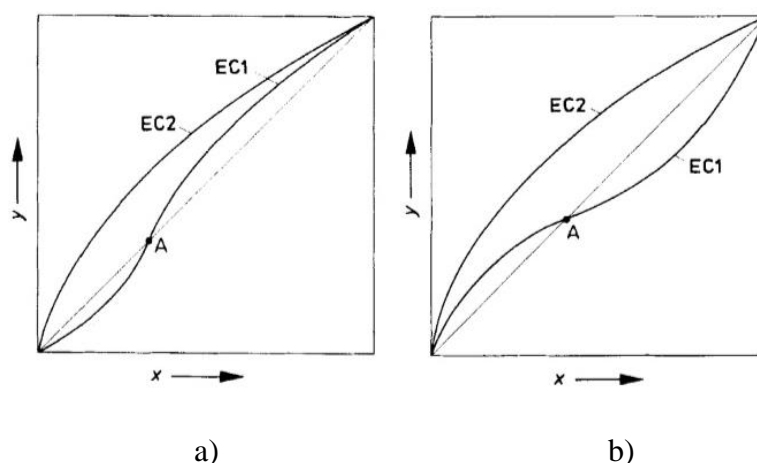
$$p_i = y_i \cdot p , \quad (5)$$

gdje je tlak plinske smjese jednak zbroju parcijalnih tlakova koji čine tu smjesu. [4] [5]

2.2.4. Separacija azeotropnih smjesa

Separacija komponenata čija je relativna hlapivost bliska jedinici iziskuje posebne postupke koji zahtijevaju složenu izvedbu postrojenja i povećanu potrošnju energije. Zbog nemogućnosti separacije azeotropnih smjesa jednostavnom destilacijom, promjenom radnih uvjeta (p i T) kao i dodatkom treće komponente u sustav, sastav azeotropa može se prilagoditi, pa čak i u potpunosti nestati. Na taj način činimo separaciju mogućom.

Azeotropnu točku iz dvokomponentne smjese možemo ukloniti dodatkom treće komponente. Ukoliko dodana komponenta ne tvori azeotrop ni sa jednom od komponenata u sustavu, govorimo o ekstrakcijskoj destilaciji (Slika 6a). Temperatura vrenja pomoćne komponente mora biti značajno veća od vrelišta komponenata u osnovnoj smjesi te mora biti mješljiva sa smjesom. Ako dodana komponenta tvori azeotrop nižeg vrelišta sa jednom od komponenata iz smjese, govorimo o azeotropnoj destilaciji (Slika 6b). Vrelište dodane komponente mora biti u rasponu vrelišta početne smjese.

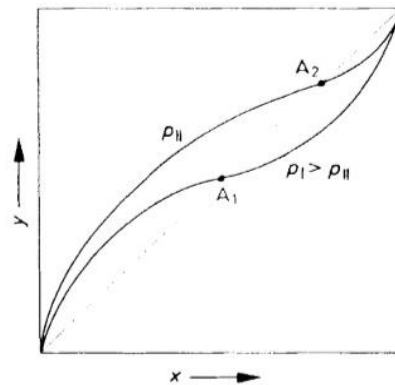


Slika 6. Ravnotežni dijagram uklanjanja azeotropa dodatkom treće komponente: (a) ekstrakcijskom destilacijom, (b) azeotropnom destilacijom

Ukoliko nije moguće niti jednim postupkom destilacije razdvojiti azeotropnu smjesu, tada se upotrebljavaju neki drugi separacijski procesi kao što su ekstrakcija, adsorpcija, membranski procesi itd. [3] [6]

2.2.4.1. Destilacija pri sniženom tlaku

Ako je azeotropna točka vezana samo za određeni raspon tlaka ili temperature, smanjenjem radnog tlaka možemo utjecati na pomak azeotropne točke u sustavu. Taj se postupak može provesti destilacijom na dva nivoa tlaka (u dvije kolone) ili mijenjanjem tlaka dok azeotrop ne nestane. Sastav azeotropa pomaknut je prema većem udjelu čistih komponenata (Slika 7.), a za isti sastav kapljevine, udio komponente u pari se povećava. Kod šaržnih procesa, destilacija se može provesti tako da kolona prvo radi na tlaku p_1 , gdje je azeotropna smjesa destilat, a dnu se izdvaja jedna od komponenata. Nakon završetka destilacije početne šarže, kolona destilira azeotrop nastao destilacijom na tlaku p_1 , sada na tlaku p_2 , pri čemu je $p_1 > p_2$. Sada je produkt na dnu druga komponenta smjese, a destilat azeotrop koji se dodaje početnoj šarži. Destilacija pri sniženom tlaku provodi se ako se sastav azeotropa mijenja barem za 5 % (poželjno 10 % i više) u području promjene tlaka od 10 bara. [3] [6]



Slika 7. Ravnotežni dijagram pomicanja azeotropa sniženjem radnog tlaka

2.2.4.2. Azeotropna destilacija

Kod azeotropnih smjesa, dodatkom treće komponente (otapala) stvara se azeotrop poželjan za željenu separaciju. U novonastalom trokomponentnom sustavu otapalo može dati homogeni azeotrop s jednom ili obje komponente izvorne smjese, ili može stvoriti heterogeni azeotrop s komponentama u smjesi. Izbor odgovarajuće azeotropne destilacije ovisi o smjesi koju razdvajamo i o tome kakve produkte želimo dobiti.

Homogena azeotropna destilacija temelji se na ravnoteži para-kapljevina, a separacija uključuje niz jednostavnih destilacija s povratnim tokovima. U azeotrop s minimalnim vrelištem treba dodati otapalo koje tvori novi minimalni azeotrop s teže hlapivom komponentom ili ternarni azeotrop s minimalnim vrelištem. U oba slučaja na dnu kolone se izdvaja teže hlapiva komponenta, a destilat je azeotrop lakše hlapive komponente i otapala. U azeotrop s maksimalnim vrelištem, dodano otapalo treba stvarati maksimalni azeotrop s teže hlapivom komponentom ili minimalni azeotrop s lakše hlapivom komponentom. Tada se kao destilat izdvaja lakše hlapiva komponenta, a donji produkt su azeotrop teže hlapive komponente i otapala. Ovaj tip destilacije je vrlo čest, no međutim nalaženje i raspoloživost specifičnih otapala za azeotrope s minimalnim i maksimalnim vrelištem nije uvijek velika, što može rezultirati poskupljenje procesa a ponekad i nemogućnost separacije.

Heterogena azeotropna destilacija zasniva se na ravnoteži trofaznog sustava para-kapljevina-kapljevina, gdje se dodano otapalo puno lakše separira. Ovakve smjese obično tvore dvije kapljevite faze različitog sastava, gdje se svaka od njih razdvaja u zasebnoj destilacijskoj koloni. [6]

2.2.4.3. Ekstrakcijska destilacija

Prema definiciji, ekstrakcijska destilacija je proces parcijalnog isparavanja u prisutnosti topivog otapala visokog vrelišta. Koristi se u kemijskoj procesnoj industriji za separaciju smjesa čije su komponente bliskog vrelišta te azeotropa kod kojih je obična destilacija ekonomski neisplativa. Otapalo se dodaje azeotropnoj ili neazeotropnoj smjesi s ciljem promjene hlapivosti komponenata bez stvaranja novog azeotropa. Proces separacije temelji se selektivnom djelovanju otapala na izvorne komponente u smjesi, pri čemu tako mijenja njihove koeficijente aktivnosti u kapljevitoj fazi tako da se njihova relativna hlapivost poveća. Ekstrakcijska destilacija primjenjiva je za sustave čije komponente imaju jednu ili više funkcionalnih skupina koje su različite.

2.2.4.3.1 Izbor otapala

Kako utjecaj otapala ima vrlo veliku važnost u efikasnosti, isplativosti i sigurnosti provedbe ekstrakcijske destilacije, potrebno je precizno procijeniti i proračunati koje je otapalo najprikladnije za određeni sustav. [7]

U prvom dijelu identificiraju se funkcionalne skupine ili skupine spojeva čija bi svojstva mogla imati željeni selektivni utjecaj na određene komponente u smjesi:

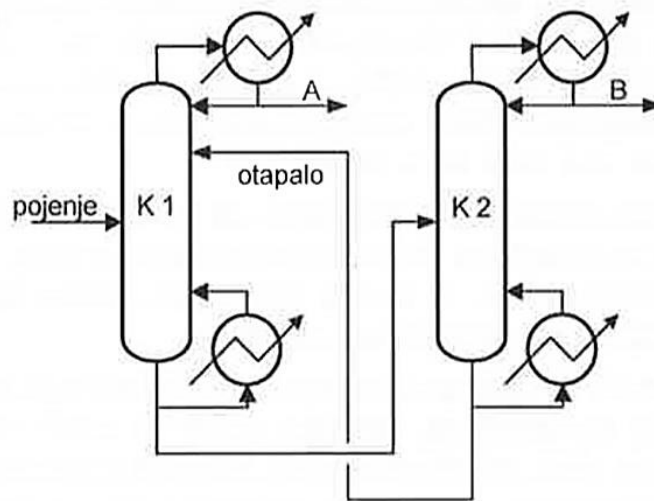
- *Homologni niz* Izbor otapala iz homolognog niza koje je visokog vrelišta u odnosu na komponente iz smjese, gdje prednost imaju homolozi teške komponente jer na taj način povećavaju relativnu hlapivost smjese. Homolozi općenito teže stvaranju idealnih otopina te vrlo rijetko tvore novi azeotrop.
- *Tablica odstupanja* Zatim se iz tablica očekivanih odstupanja od Raoultovog zakona, odabiru moguća otapala koja će djelovati pozitivno, negativno ili bez odstupanja, ovisno koju je komponentu primarno izdvojiti iz smjese.
- *Svojstva H-veze* Također, prednost imaju otapala koja tvore H-veze s komponentom koja se izdvaja na dnu kolone zajedno s otapalom ili gdje dolazi do kidanja H-veza za komponentu koja se izdvaja kao destilat. Hoće li otapalo biti pogodno za kidanje ili stvaranje H-veza najčešće je vezano za pozitivno i negativno odstupanje od Raoultovog zakona.
- *Polarnost* Nadalje, potrebno je odabrati otapalo na temelju različite polarnosti u odnosu na komponente izvorne smjese, pri čemu se upravo razlika u polarnosti između komponenata u smjesi i otapala navodi kao uzrok odstupanja od Raoultovog zakona.

U drugom dijelu identificiraju se svojstva pojedinačnih otapala.

- *Vrelište* otapala mora biti 30 – 40 °C više od vrelišta komponenta u smjesi kako bi se osigurala relativna nehlapivost otapala i da time najvećim dijelom egzistira u kapljevitoj fazi.
- *Selektivnost pri beskonačnom razrjeđenju* je omjer koeficijenata aktivnosti pri beskonačnom razrjeđenju dviju komponenata u nekom otapalu. To svojstvo je određeno kao gornja granica učinkovitosti otapala jer utjecaj otapala ima tendenciju porasta selektivnosti s koncentracijom otapala. Koeficijenti aktivnosti kod beskonačnog razrjeđenja mogu se odrediti koristeći postupke kao što su UNIFAC, ASOG ili naći u literaturi.
- *Eksperimentalno određivanje relativne hlapivosti* iz omjera 1:1 komponenata početne smjese i 1:1 do 3:1 omjera otapalo-ključne komponente. [6]

2.2.4.3.2. Primjer separacije dvokomponentne smjese

Komponente u smjesi (A i B) su ili vrlo bliskih vrelišta ili stvaraju azeotrop s minimalnim vrelištem. Proces razdvajanja započinje u ekstrakcijskoj koloni, K1 (Slika 8). U kolonu ulaze pojna smjesa i otapalo iz rekuperacijske kolone, K2. Kao destilat izdvaja se lakše hlapiva komponenta, a donji produkt se odvodi u rekuperacijsku kolonu. U drugoj koloni se iz donjeg produkta rekuperira otapalo, a teže hlapiva komponenta je destilat. Otapalo se uvodi u ekstrakcijsku kolonu nekoliko stupnjeva ispod vrha, ali iznad pojne smjese. Kako je vrelište otapala puno više od vrelišta ostalih komponenata u smjesi, njegova koncentracija u kapljevine je relativno visoka duž cijele kolone. Komponenta A izdvaja se kao čista, a otapalo koje je gotovo potpuno nehlapivo u uvjetima ekstrakcijske kolone, dovoljno je osigurati samo par stupnjeva iznad ulaska rekuperiranog otapala da se otapalo izdvoji iz destilata. [6]



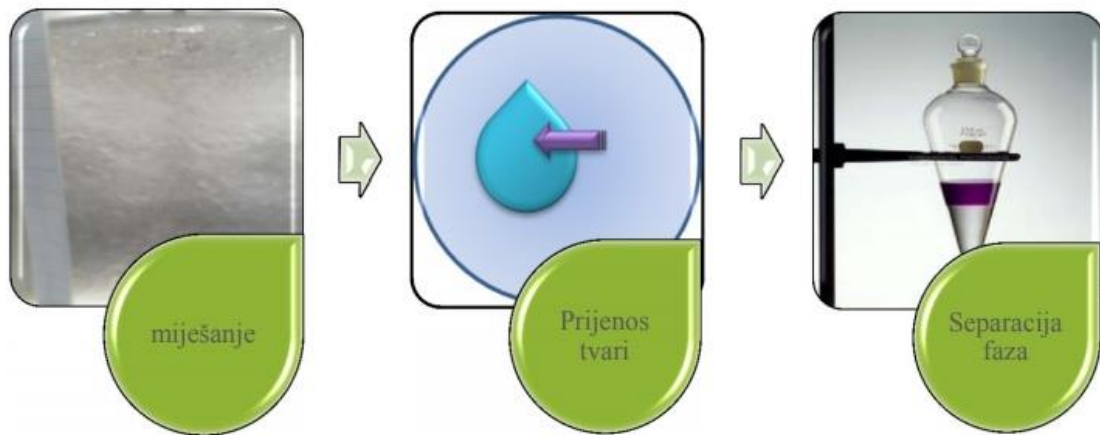
Slika 8. Shema ekstrakcijske destilacije dvokomponentne smjese

2.3. EKSTRAKCIJA

Prema definiciji, ekstrakcija je separacijski proces selektivnog otapanja, pranja ili ispiranja određene tvari iz čvrste ili kapljevite smjese dodatkom selektivnog otapala. Kapljevinska ekstrakcija temelji se na kontaktu kapljevite smjese sa selektivnim otapalom. Pojna smjesa koja sadrži primarno otapalo i ključnu komponentu predstavlja jednu fazu, dok sekundarno (selektivno) otapalo predstavlja drugu fazu. Razdvajanje se temelji na nejednolikoj raspodjeli ključne komponente između međusobno nemješljivih kapljevine.

Proces ekstrakcije može se podijeliti u tri faze, (Slika 9):

- 1) Miješanje pojne smjese sa selektivnim otapalom i prijenos tvari
- 2) Separacija smjese u dvije nemješljive faze
- 3) Regeneracija selektivnog otapala



Slika 9. Ekstrakcija kapljevina-kapljevina

Dovođenjem u kontakt kapljevite smjese i odabranog selektivnog otapala, dolazi do međufaznog prijenosa tvari. Zbog razlike u topljivosti, ključna se komponenta razdvaja između dvije faze i prelazi iz primarnog u sekundarno otapalo uz određeni stupanj separacije. Nakon postizanja ravnoteže, faze se separiraju na temelju različitih gustoća. Gornja rafinatna faza sadrži primarno otapalo, zaostalu količinu ključne komponente i selektivno otapalo u tragovima, dok donja ekstraktna faza sadrži sekundarno otapalo, ključnu komponentu i primarno otapalo u tragovima. Za razliku od ostalih separacijskih procesa, ekstrakcijom ne možemo izravno dobiti čiste komponente, već je selektivno otapalo potrebno regenerirati pri čemu se ključna komponenta izdvaja, što zahtjeva dodatne procese.

U usporedbi sa ostalim separacijskim procesima, gdje se favorizira onaj proces koji iziskuje najmanju potrošnju energije, za ekstrakciju se odlučujemo:

- Kada su komponente koje razdvajamo toplinski osjetljive ili međusobno reagiraju pri visokim temperaturama i time daju nepoželjne produkte
- Kada komponente u smjesi imaju bliske temperature vrenja ili tvore azeotrop
- Kada je vrelište komponenata vrlo visoko ili vrlo nisko pa se rektifikacija mora izvesti pod vakuumom ili niskim temperaturama
- Kada je koncentracija ključne komponente vrlo niska pa je razdvajanje destilacijom jako skupo [3] [5]

2.3.1. Izbor otapala

Jedan od glavnih zadataka prilikom optimiziranja procesa ekstrakcije je odabir odgovarajućeg otapala koje će zadovoljavati svojstva potrebna za određenu separaciju. Od posebne važnosti su selektivnost, regeneracija, koeficijent raspodjele i gustoća.

Svojstva koja mora zadovoljavati izabrano otapalo:

- Visoka selektivnost
- Dobra topljivost ključne komponente
- Što manja mješljivost između otapala
- Jednostavna i laka regeneracija otapala iz ekstraktne faze
- Velika razlika gustoća
- Mala viskoznost kako bi smanjio otpor prijenosu tvari
- Nizak tlak para na radnoj temperaturi kako bi smanjili gubitke isparavanjem
- Toplinska i kemijska stabilnost
- Dostupnost, niska cijena koštanja
- Nekorozivno, sigurno za rad i okoliš

Odabrano selektivno otapalo nikad ne posjeduje sve kriterije koje iziskuje ekstrakcija te je potrebno procijeniti koja su primarna svojstva koja mora posjedovati za određeni sustav koji želimo separirati.

Kao selektivno otapalo za razdvajanje azeotropne smjese *n*-heksana i etanola, u ovom je radu odabrano eutektičko otapalo.

2.3.2. Koeficijent raspodjele i selektivnost

Koliko je uspješna separacija procesom ekstrakcije govore koeficijent raspodjele i selektivnost. Koeficijent raspodjele, *D* se definira se kao omjer ravnotežnih koncentracija promatrane komponente u ekstraktnoj fazi, i koncentracije u rafinatnoj fazi:

$$D \equiv \left(\frac{Y}{X}\right)_{eq} \quad (6)$$

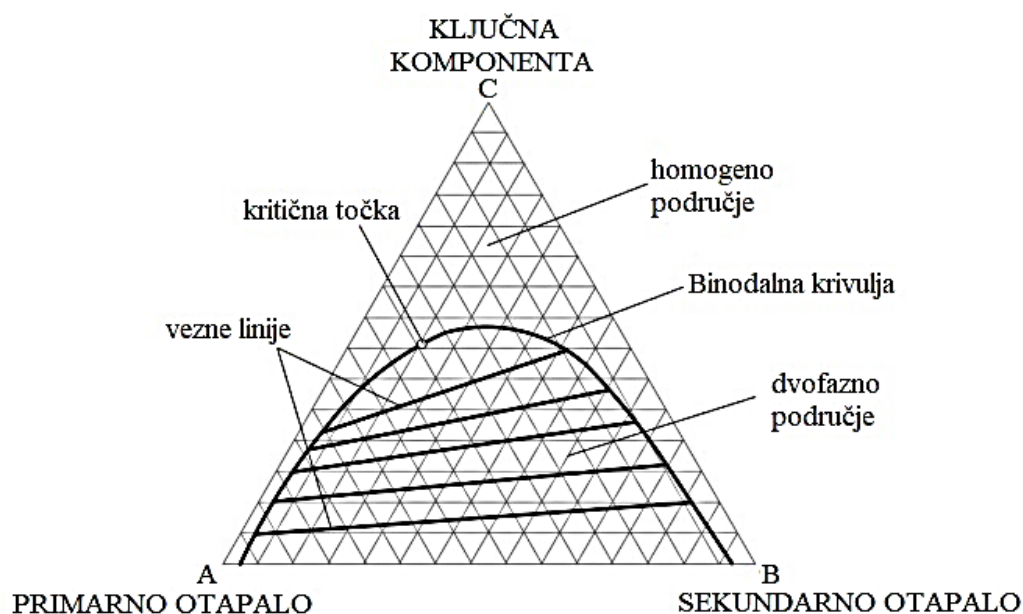
Nakon postizanja ravnoteže, raspodjela komponenata između faza može se definirati relativnim koeficijentom raspodjele, α kojeg zovemo još i selektivnost. To je važan parametar koji opisuje stupanj separacije u jednom ekstrakcijskom stupnju.

$$\alpha \equiv \left(\frac{Y_A/X_A}{Y_B/X_B} \right)_{eq} \equiv \left(\frac{Y_A/Y_B}{X_A/X_B} \right)_{eq} = \frac{D_A}{D_B} \quad (7)$$

Koeficijent raspodjele i selektivnost su vrijednosti koje moraju biti veće od 1. Ukoliko su manje od 1, razdvajanje ekstrakcijom je znatno otežano. [5]

2.3.3. Ravnoteža kapljevin-kapjevina

Ravnateža kapljevin-kapjevina u trokomponentnim sustavima prikazuje se pomoću trokutnog dijagrama (Slika 10). Vrhovi jednakostraničnog trokuta odgovaraju čistim komponentama: primarno otapalo, sekundarno otapalo i ključna komponenta. Binodalna krivulja ili granica topljivosti dijeli dijagram na dva dijela, homogeno područje iznad i heterogeno područje ispod krivulje. Trokutni dijagram konstruira se iz eksperimentalnih podataka. Binodalnu krivulju za određeni sustav dobivamo metodom zamućenja gdje se u neku otopinu koja sadrži komponente A i C dodaje otapalo B, a zbog stvaranja nove faze dolazi do pojave zamućenja. Točku koja odgovara sastavu dobivenog ternarnog sustava možemo ucrtati u dijagram, a povezivanjem točaka dobivamo binodalnu krivulju.



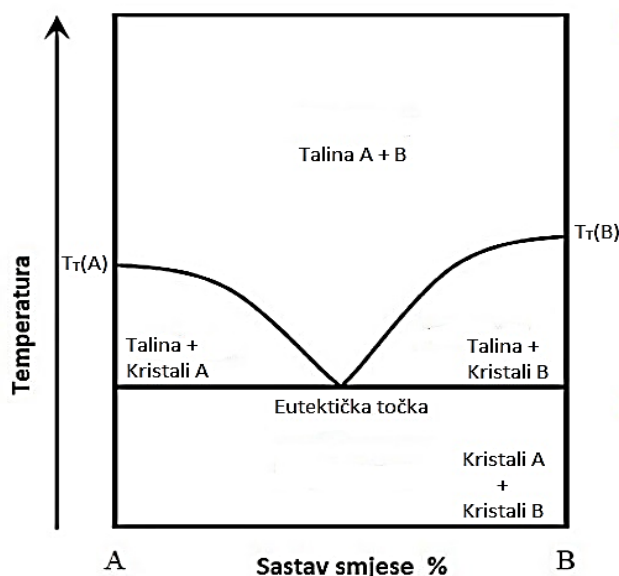
Slika 10. Trokutni dijagram – fazna ravnoteža kapljevin-kapjevina

Vezne linije unutar krivulje povezuju sastave rafinatne i ekstraktne faze u ravnoteži. Određujemo ih pripremom otopine sastava unutar heterogenog područja, gdje se u smjesu faza A i B dodaje komponenta C. Nakon miješanja, komponenta C se raspodjeli između faza tj. razdvaja na ravnotežne sastave rafinata i ekstrakta čiji sastavi slijede binodalnu krivulju.

Točka na binodalnoj krivulji u kojoj su sastav rafinata i ekstrakta jednaki naziva se kritična točka i u njoj egzistira samo jedna faza. Dobro poznavanje trokutnih dijagrama je od izuzetne važnosti prilikom odabira sekundarnog otapala za izdvajanje ključne komponente iz primarnog otapala.

2.4. NISKOTEMPERATURNA EUTEKTIČKA OTAPALA

Niskotemperaturna eutektička otapala (DES) definiraju se kao mješavina donora (HBD) i akceptora (HBA) vodikove veze, koji kada se pomiješaju u pravilnom omjeru, tvore kapljevinu znatno niže temperature taljenja u usporedbi s početnim komponentama (Slika 11). S obzirom da su DES novootkrivena vrsta otapala, daljnja istraživanja dati će precizniju definiciju te odrediti koja će svojstva određivati možemo li neko otapalo nazvati DES.



Slika 11. Fazni dijagram dvokomponentne eutektičke smjese

DES su prvi puta predstavljena od strane Abbotta i suradnika [8], gdje su miješanjem kvaternih amonijevih soli s različitim aminima dobili mješavine nižih temperatura tališta od tališta polaznih sastojaka smjese. Ovakvo ponašanje pripisano je stvaranju vodikovih veza uslijed interakcije između komponenata, što je smanjilo energiju rešetke sustava.

Najviše se proučavala smjesa kolin klorida (ChCl) i uree. Kada se te dvije komponente sa visokim talištima (302 °C za ChCl i 133 °C za ureu) pomiješaju u molarnom omjeru urea:ChCl = 2:1, to rezultira mješavinom eutektičkog sastava pri 12 °C, čime se uočava značajno smanjenje tališta. Otkriveno je kako niska razina simetrije kationa soli dovodi do

stvaranja smjesa s nižim talištem (analogno IL). Također, zaključeno je kako će otapala sposobna stvarati jake vodikove veze s kloridnim ionom pokazati visoku topljivost u DES-u, kao što su npr. etanol, voda; dok će topljivost otapala koja ne mogu formirati jake vodikove veze biti nemjerljiva npr. aceton, heksan, acetonitril.

2007. godine pojavljuje se klasifikacija DES-a u četiri različite obitelji [9][10]. Ta nova klasifikacija, predstavljena također od strane Abbotta i suradnika, definira DES preko opće formule $R_1R_2R_3R_4N^+X^-Y^-$, gdje je Y^- definiran kako je prikazano u Tablici 1. Postoji i DES tipa IV, gdje su HBA metalni halogenidi (npr. $ZnCl_2$), a HBD urea ili etilen glikol.

Tablica 1. DES klasifikacija prema vrsti halidne soli

DES Type	Y
Type I	MCl_x , M= Zn, Sn, Fe, Al, Ga
Type II	$MCl_x \cdot yH_2O$, M= Cr, Co, Cu, Ni, Fe
Type III	R_5Z , Z= $CONH_2$, $-COOH$, $-OH$

2.4.1. Svojstva

Jedna od glavnih karakteristika DES-a, kao i IL-a, je njihova niska hlapivost. No priprema DES-a je puno jeftinija i jednostavnija. DES možemo pripremiti na tri načina: metodom zagrijavanja, metodom mljevenja i sušenjem zamrzavanjem. Metoda zagrijavanja je najčešće korištena, gdje se početne komponente zagrijavaju na 40-80 °C i miješaju dok se ne stvori bistra kapljevina. Svojstva DES-a mogu se modificirati promjenom prirode HBD-a, kationa i aniona HBA te promjenom molarnog omjera HBD:HBA. Talište DES-a ovisi o prirodi HBD i HBA te molarnom omjeru između njih. Za industriju su poželjnija ona sa talištem nižim ili blizu sobne temperature. Nađeno je kako se za isti HBD, pomiješan sa HBA kolin-soli, talište smanjuje prema nizu: $F^- > NO_3^- > Cl^- > BF_4^-$, čime se uočava povezanost između tališta i jačine vodikove veze. Temperatura raspada zajedno sa talištem određuje radni raspon DES-a, pri čemu ona ponajviše ovisi o temperaturama raspada početnih komponenti i obično se kreće između 400-500 K. Gustoća DES-a vrlo je važno svojstvo za oblikovanje procesa i razvoj odgovarajućih jednadžbi stanja. Većina DES-a ima veću gustoću od vode i pokazuje vrijednosti između 1,0-1,35 g/cm³ na sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku. Najveći nedostatak DES-a za industrijske procese je njihova velika viskoznost. To je svojstvo moguće mijenjati povišenjem temperature ili povećanjem udjela vode, a prepisuje se širokoj mreži

vodikovih veza između svake komponente što je rezultat smanjene pokretljivosti slobodnih vrsta unutar DES-a.

Primjena DES-a ističe se u raznim područjima interesa kao što su organska sinteza, kataliza, obrada metala, različite tehnologije razdvajanja itd. U svrhu tehnologije razdvajanja, uporaba DES-a je proučavana za razdvajanje plinova, obradu biomase, obnavljanje metala te razdvajanje azeotropnih smjesa.

2.4.2. Primjena DESa za separaciju azeotropnih smjesa

Prisutnost azeotropa uobičajena je pojava u kapljevitim smjesama. Njihova separacija uz pomoć treće komponente često se koristi u industrijskim procesima. U prvu generaciju otapala korištenih u tu svrhu ubrajaju se hlapiva organska otapala (VOS) koja su pokazala niz nedostataka kao što su toksičnost, zapaljivost i složen postupak regeneracije. Njih su zamjenile ionske kapljevine (IL), koje svojim niskim tlakom para, smanjuju utjecaj procesa na okoliš. IL pokazuju vrlo dobra svojstva u procesima ekstrakcijske destilacije i kapljevineke ekstrakcije, no zbog njihove visoke cijene i složene sinteze, najčešće nisu ekonomski isplativa. DES u usporedbi sa IL imaju vrlo slična svojstva, ali mogu se pripremiti mnogo jednostavnije i jeftinije te na taj način smanjiti troškove postupka. Stoga DES pokazuju vrlo dobru perspektivu za razdvajanje azeotropa ekstrakcijskom destilacijom kao i ekstrakcijom kapljevine-kapjevina. Razvoj DES-a je u usponu. Svojim svojstvima uvelike privlače pažnju znanstvenika te se vjeruje kako imaju vrlo dobru perspektivu za primjenu u separacijskim procesima. [1]

Do sada su već brojni DES-ovi istraženi za procese razdvajanja binarnih azeotropnih smjesa. Za smjesu etanol/*n*-heksan, ispitana je separacija procesom ekstrakcije primjenom različitih tipova DES-a, te njihovih molnih omjera HBA:HBD. Eksperimentalno dobivene vrijednosti pokazuju najbolju uspješnost ekstrakcije za otapala: kolin klorid – urea (ChCl/Urea; 1:2), kolin klorid – 1,2 propandiol (ChCl/Prop; 1:4) i tetrabutilamonij bromid – levulinska kiselina (TBAB/LA; 1:2). Također, za ispitivanu pojnu smjesu (20 % masenog udjela etanola), najbolji koeficijent raspodjele postiže se korištenjem TBAB/LA (1:2), dok je vrijednost selektivnosti najviša za ChCl/urea (1:2). [11]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. SVRHA RADA

Svrha ovog rada je istražiti mogućnost primjene niskotemperaturnog eutektičkog otapala za razdvajanje azeotropne smjese *n*-heksana i etanola procesima ekstrakcije i ekstrakcijske destilacije. Odabrano je eutektičko otapalo s kolin kloridom kao akceptorom vodikove veze te glicerolom kao donorom vodikove veze, u molarnom omjeru $\text{ChCl}:\text{Gly} = 1:2$.

3.2. POTREBNE KEMIKALIJE

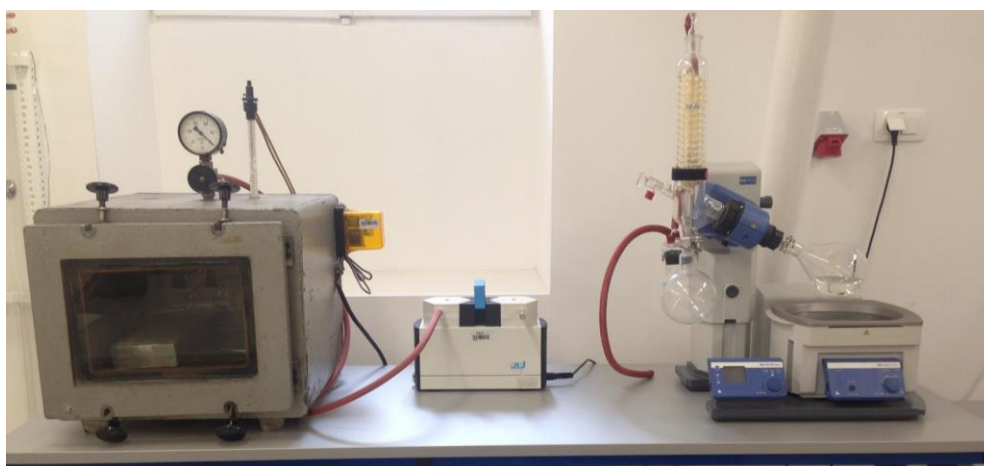
Popis korištenih kemikalija dan je u tablici 2. *n*-heksan i etanol, korišteni su bez prethodne obrade. Kolin klorid i glicerol sušeni su pod vakuumom pri 60 °C tijekom 8 sati.

Tablica 2. Popis kemikalija

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

3.3. PRIPRAVA NISKOTEMPERATURNOG EUTEKTIČKOG OTAPALA

Prethodno osušeni kolin klorid i glicerol pomiješaju se u definiranom molnom omjeru (1:2) u rotacijskom vakuum isparivaču pri 60 °C i 40 mbar do dobivanja homogene kapljevine.



Slika 12. Vakuum sušionik i rotacijski vakuum isparivač

Na slici 12. prikazan je vakuum sušionik u kojem su sušene kemikalije i rotacijski vakuum isparivač u kojem je pripravljeno otapalo.

3.4. ODREĐIVANJE RAVNOTEŽE KAPLJEVINA-KAPLJEVINA

3.4.1. Binodalna krivulja

U staklenu bočicu pripremi se kvazi-dvokomponentna smjesa *n*-heksana i DES-a koji zajedno tvore jednu fazu. Zatim se dokapava etanol uz snažno protresanje do pojave prvog zamućenja, koje je posljedica stvaranja nove faze. Nakon dodavanja bilo koje komponente, bočicu je potrebno izvagati. Sastav kvazi-trokomponentne smjese u točki zamućenja ucrtava se u trokutni dijagram. U istu se otopinu ponovno dodaje prvo *n*-heksan, zatim etanol, te se novi sastav smjese u točki zamućenja ucrtava u dijagram. Postupak se zatim ponavlja na način tako da se u kvazi-dvokomponentnu smjesu etanola i DES-a dodaje *n*-heksan do zamućenja. Povezivanjem svih točaka prvog zamućenja dobivamo binodalnu krivulju kvazi-trokomponentnog sustava. Konačni sastav svake od točaka, dobiva se izračunavanjem masenih udjela svih komponenti.

3.4.2. Vezne linije

U staklenim bočicama se pripreme otopine kvazi-trokomponentnog sustava čiji se sastavi nalaze u dvofaznom području dijagrama tj. ispod binodalne krivulje. Otopine se potom mučkaju na tresilici 24 sata pri atmosferskom tlaku i sobnoj temperaturi. Nakon toga potrebno ih je ostaviti da miruju kako bi se razbistrile i razdvojile na dvije faze koje su u međusobnoj ravnoteži, slika 13. Gornja rafinatna i donja ekstraktna faza se izdvoje pomoću injekcija te se svakoj od njih određuje indeks loma na refraktometru termostatiranom na 25 °C.



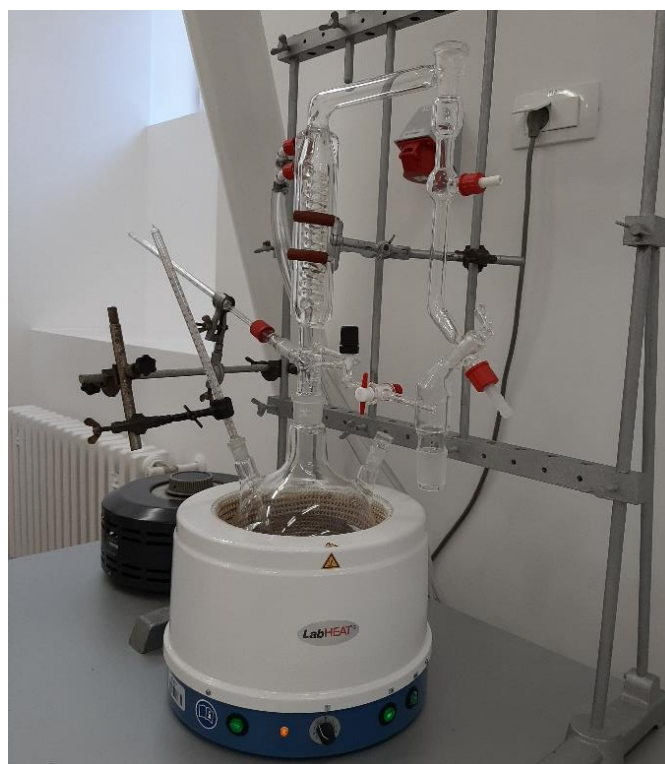
Slika 13. Otopine za vezne linije nakon mućkanja na tresilici

Udio pojedine komponente u svakoj fazi određuje se iz baždarnih dijagrama ovisnosti indeksa loma o masenom udjelu. Sastav svake od faza ucrtava se na binodalnoj krivulji, a povezivanjem faza u ravnoteži za svaku od otopina dobivamo vezne linije.

3.5. DESTILACIJA

3.5.1. Atmosferska destilacija

Početna pojna smjesa sastava $x(n\text{-heksan}) = 0,65$ i $x(\text{etanol}) = 0,35$ premješta se u tikvicu za destilaciju i polagano zagrijava do vrenja, slika 14. Destilacija se provodi šaržno i pri atmosferskom tlaku. Tijekom destilacije, temperatura donjeg produkta prati se na termometru uronjenom u smjesu, a temperatura destilata preko termometra smještenog ispod hladila. Nakon pojave refleksa, svakih 10 minuta bilježi se vrijednost temperature destilata i donjeg produkta. Destilacija se provodi dok se ne ustale temperature na oba termometra. Zagrijavanje se zatim prekida, te se uzimaju uzorci destilata i donjeg produkta za određivanje indeksa loma pomoću kojeg se određuje sastav pojedine komponente u uzorcima.



Slika 14. Destilacijska kolona za šaržnu destilaciju

3.5.2. Vakuum destilacija

Pojna smjesa pripremljena za atmosfersku destilaciju, kao i aparatura, koristi se i za provedbu vakuum destilacije. Nakon hlađenja pojne smjese, tikvica za destilaciju spaja se na vakuum a sve je otvore na koloni potrebno zatvoriti. Destilacija se provodi šaržno. Postupak zagrijavanja, uzimanja uzoraka te određivanje udjela pojedine komponente ponavlja kao i kod atmosferske destilacije.

3.5.3. Ekstrakcijska destilacija

Priprema se pojna smjesa sastava kao i kod atmosferske destilacije, $x(n\text{-heksan}) = 0,65$ i $x(\text{etanol}) = 0,35$. U pojnu smjesu dodaje se treća komponenta, DES u količini 10 % masenog udjela smjese. Tako pripremljena smjesa premješta se u tikvicu za destilaciju i polagano zagrijava do vrenja. Destilacija se provodi šaržno i pri atmosferskom tlaku. Nakon pojave refleksa i bilježenja temperatura destilata i donjeg produkta svakih 5 minuta, destilacija se prekida kada se uspostavi ravnoteža tj kada se vrijednosti temperatura ustale. Tada se uzima uzorak destilata za određivanje indeksa loma.

3.6. EKSTRAKCIJA

Pripremljena je pojna smjesa *n*-heksana i etanola u kojoj je maseni udio *n*-heksana 0,65 a etanola 0,35. Dobivena pojna smjesa miješa se sa DES-om u Erlenmeyerovim tikvicama za 4 solvent odnosa: 0,25:1, 0,50:1, 0,75:1 i 1:1. U svaku od otopina dodaje se magnet te se miješaju 2 sata na magnetskoj miješalici, slika 15. Nakon toga premještaju se u lijevke za odjeljivanje i ostavljaju da stoje preko noći kako bi se faze razbistrile i razdvojile. Iz lijevka je ispuštena donja ekstraktna faza te je pomoću injekcije uzet uzorak gornje rafinatne faze. Objema fazama se određuje indeks loma na refraktometru termostatiranom na 25 °C.



Slika 15. Provedba ekstrakcije na magnetskoj miješalici

3.7. KARAKTERIZACIJA UZORKA

3.7.1. Određivanje indeksa loma

Koncentracija pojedine komponente u smjesi *n*-heksana i etanola određena je korištenjem refraktometrijske metode. Ova metoda zasniva se na mjerenju indeksa loma gdje dolazi do loma zračenja prolaskom iz jedne u drugu sredinu različite gustoće. Lom nastaje zbog različite brzine prolaza zračenja kroz dvije sredine. Uređaj za mjerenje indeksa loma naziva se refraktometar te ga je prije mjerenja potrebno termostatirati jer vrijednosti indeksa loma ovise o temperaturi.

U staklenim bočicama pripremljeno je 10 homogenih otopina *n*-heksana i etanola sa udjelima u rasponu 10-90 %. Svakoj se otopini, kao i čistim komponentama, određuje indeks loma na refraktometru termostatiranom na 25 °C, slika 16. Kada se ovisnost indeksa loma o koncentraciji lakše hlapive komponente u smjesi tj *n*-heksana prikaže grafički, dobivamo baždarni dijagram.



Slika 16. Refraktometar, *Exacta Optech RMI Abbe refractometer*

3.7.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom, FTIR

Kvalitativna analiza produkata provedena je pomoću infracrvenog spektrofotometra s Fourierovom transformacijom signala. FTIR analiza temelji se na prolasku infracrvenog zračenja kroz uzorak te njegovom međudjelovanju s molekulama, pri čemu dio zračenja apsorbira uzorak, a dio prolazi kroz njega. Molekule apsorbiraju zračenje valnih duljina koje



Slika 17. Infracrveni spektrofotometar s Fourierovom transformacijom signala *Bruker Vertex 70*, ZAKTN, FKIT

odgovaraju vibracijskim energijama kemijskih veza, karakterističnim za vrstu veze i kemijsku skupinu koja vibrira. Rezultat analize je infracrveni spektar karakterističan za svaku molekulu. FTIR spektri uzoraka (bez posebne prethodne pripreme) snimljeni su u području valnih brojeva od 4000 do 650 cm^{-1} . Analiza je provedena na spektrofotometru *Bruker Vertex 70*, slika 17., koji je povezan sa računalom pomoću kojeg se upravlja uređajem.

3.7.3. Spektroskopija protonske nuklearne magnetske rezonancije, ^1H NMR

Spektroskopija nuklearne magnetske rezonancije je analitička metoda koja koristi magnetska svojstva jezgri pojedinih atoma kako bi se odredila fizička i kemijska svojstva molekule u kojoj se atomi nalaze. Princip metode zasniva se na vrtnji nabijene jezgre (^1H) koja stvara magnetsko polje i time omogućuje detaljne informacije o strukturi, dinamici i kemijskom okolišu molekule.

^1H NMR spektri snimljeni su za uzorke produkta (rafinatne faze) dobivene prilikom određivanja veznih linija. Analiza je provedena u INI-nom laboratoriju na spektrometru *Bruker Avance 300*, slika 18. ^1H NMR spektri uzoraka snimani su u deuteriranom kloroformu uz tetrametil silan (TMS) kao unutarnji standard.



Slika 18. ^1H NMR spektrometar *Bruker Avance 300*, (CIL, INA d.d.)

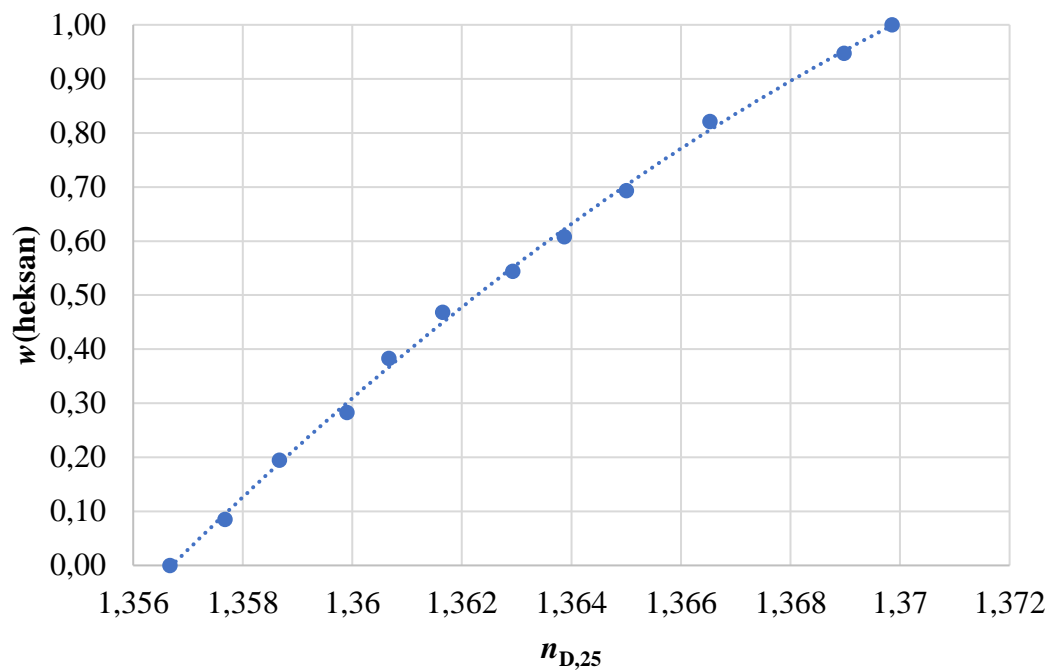
4. REZULTATI

Rezultati su podijeljeni u četiri osnovne skupine:

- Određivanje ravnoteže kapljevina-kapljevina za sustav: *n*-heksan - etanol - DES
- Separacija smjese *n*-heksana i etanola ekstrakcijom pomoću niskotemperaturnog eutektičkog otapala
- Separacija smjese *n*-heksana i etanola destilacijom
 - Atmosferska destilacija
 - Vakuum destilacija
 - Ekstrakcijska destilacija uz niskotemperaturno eutektičko otapalo
- Karakterizacija produkata
 - FTIR analiza
 - ¹H NMR analiza

4.1. ODREĐIVANJE RAVNOTEŽE KAPLJEVINA-KAPLJEVINA

4.1.1. Određivanje koncentracije

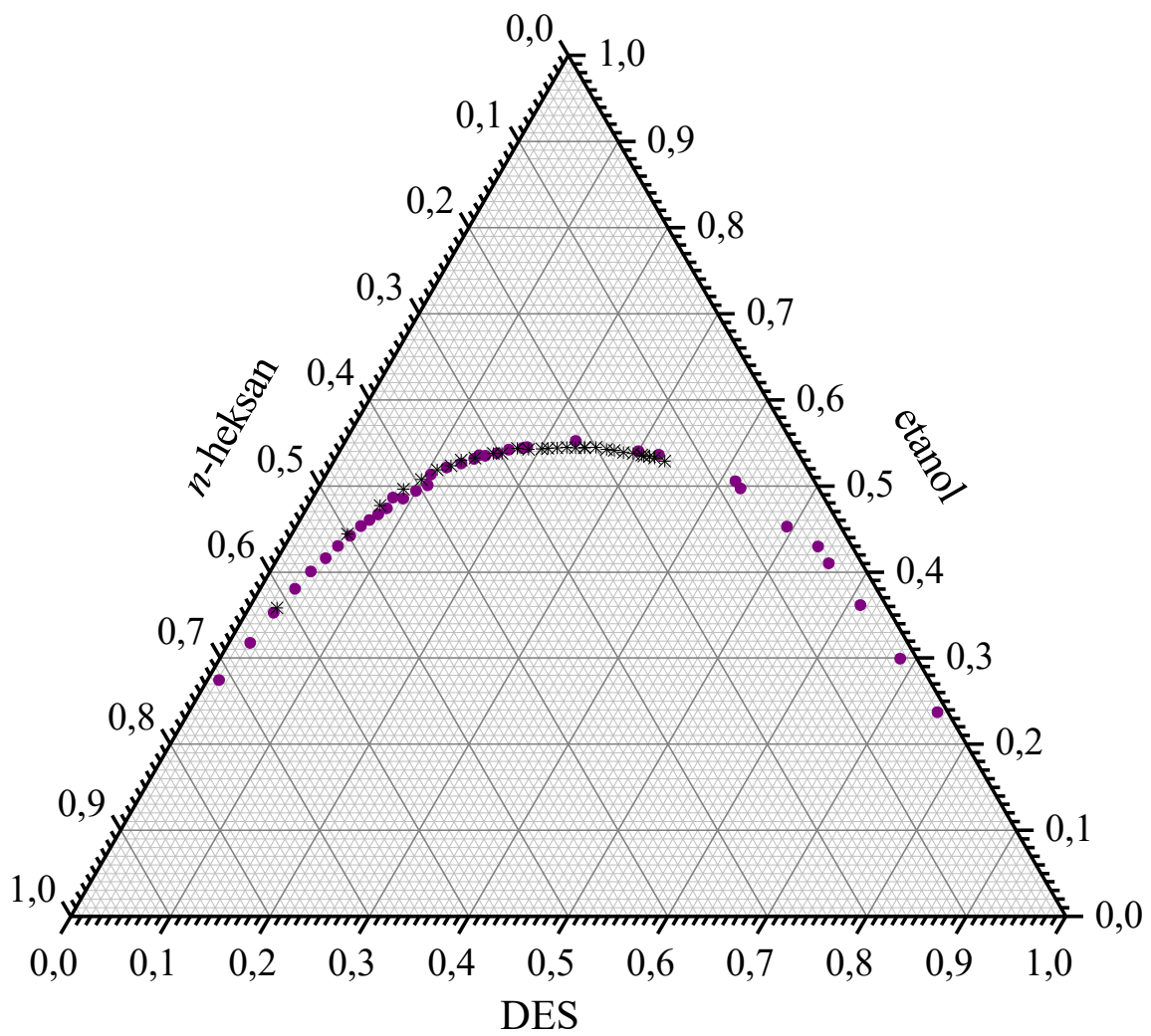


Slika 19. Baždarna krivulja: ovisnost koncentracije *n*-heksana u njegovoj smjesi s etanolom o indeksu loma

Ovisnost masenog udjela heksana u smjesi s etanolom o indeksu loma dana je sljedećom jednačinom:

$$x = -1816,4 \cdot n_{D,25}^2 + 5028,4 \cdot n_{D,25} - 3478,7 \quad (8)$$

4.1.2. Određivanje binodalne krivulje

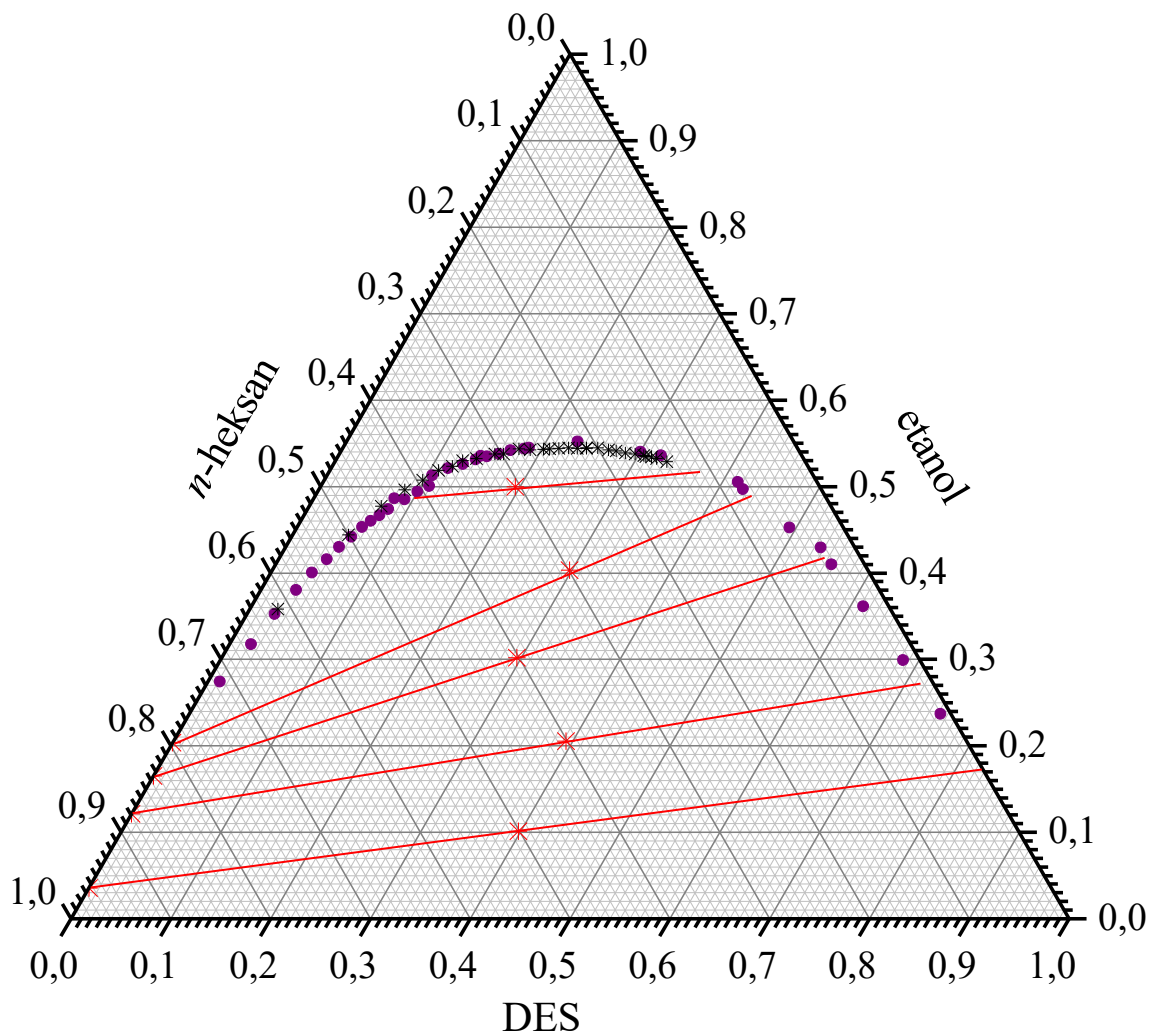


Slika 20. Binodalna krivulja za sustav *n*-heksan – etanol – DES

4.1.3. Određivanje veznih linija

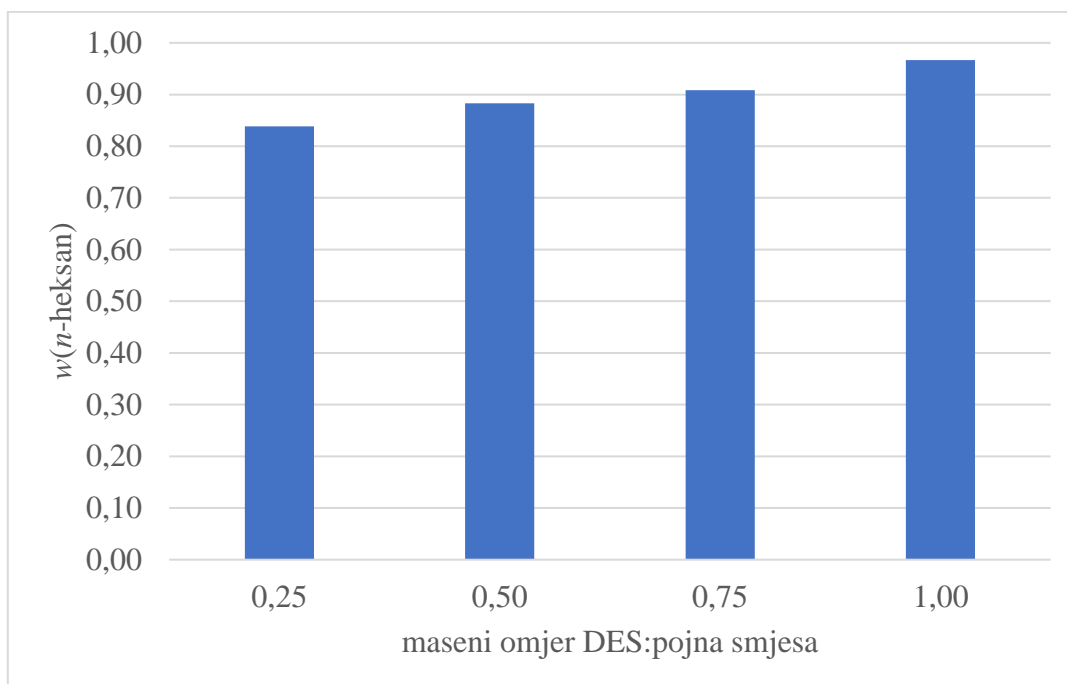
Tablica 3. Eksperimentalno određeni sastavi rafinatne i ekstraktne faze u ravnoteži (vezne linije)

<i>n</i> -heksan (1) – etanol (2) – DES (3)					
Rafinatna faza			Ekstraktna faza		
w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3
0,9645	0,0355	0	0	0,1725	0,8275
0,8787	0,1211	0	0,0130	0,2740	0,7130
0,8345	0,1655	0	0,0350	0,4200	0,5450
0,7964	0,2036	0	0,0735	0,4915	0,4350
0,4200	0,4890	0,0910	0,1100	0,5200	0,3700

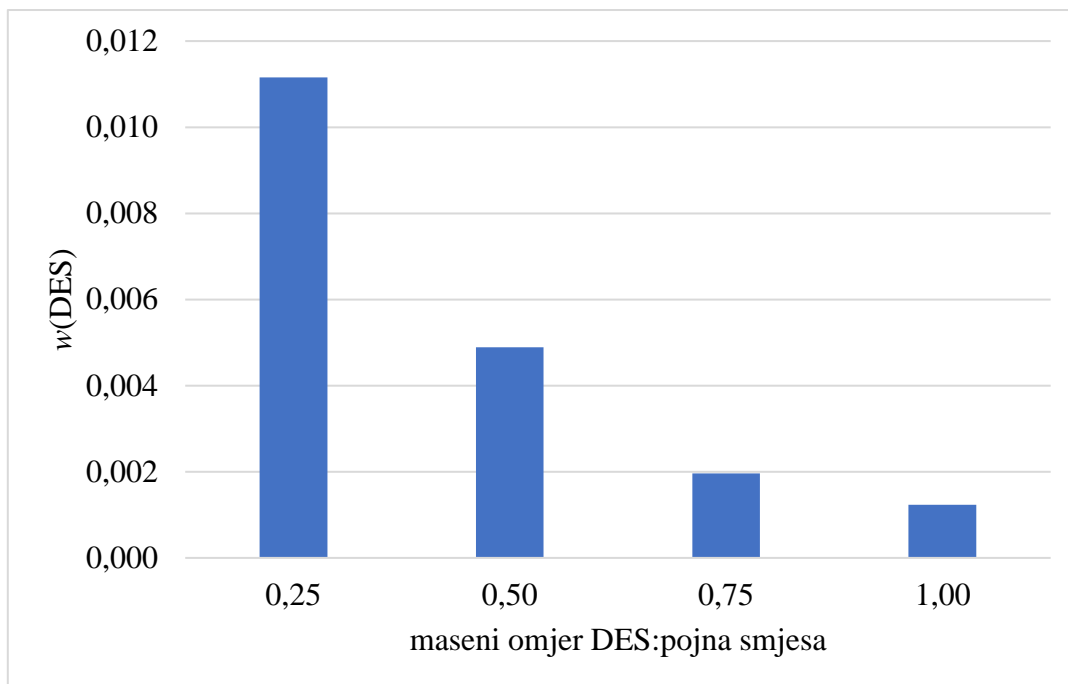


Slika 21. Binodalna krivulja za sustav *n*-heksan – etanol – DES s ucrtanim veznim linijama

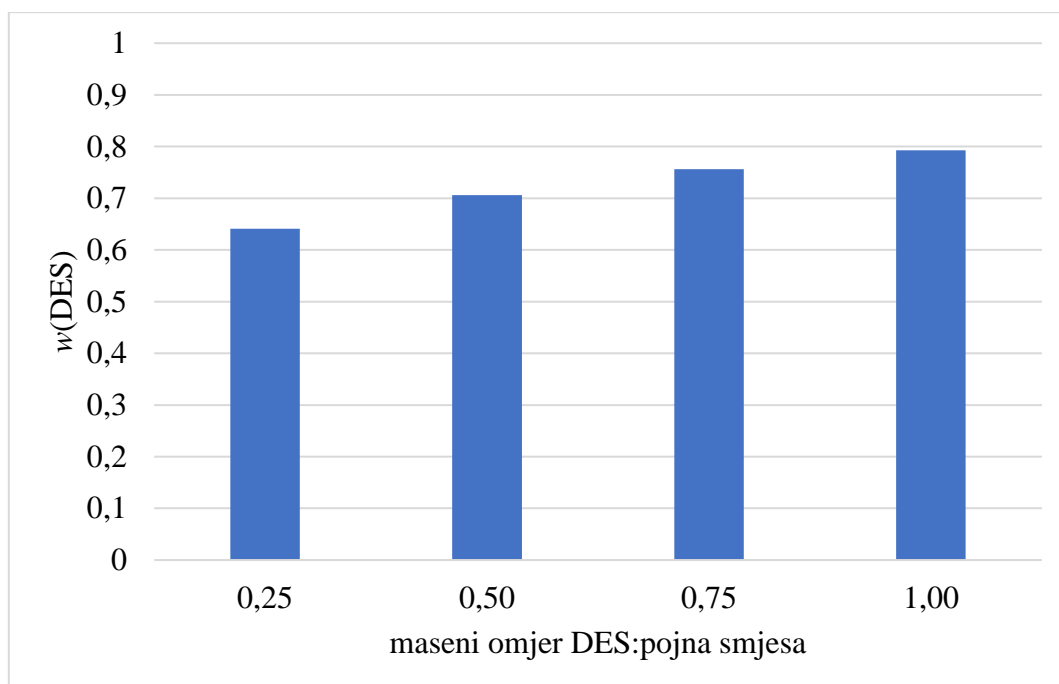
4.2. SEPARACIJA SMJESE *n*-HEKSANA I ETANOLA EKSTRAKCIJOM



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



Slika 23. Udio DES-a u rafinatnoj fazi



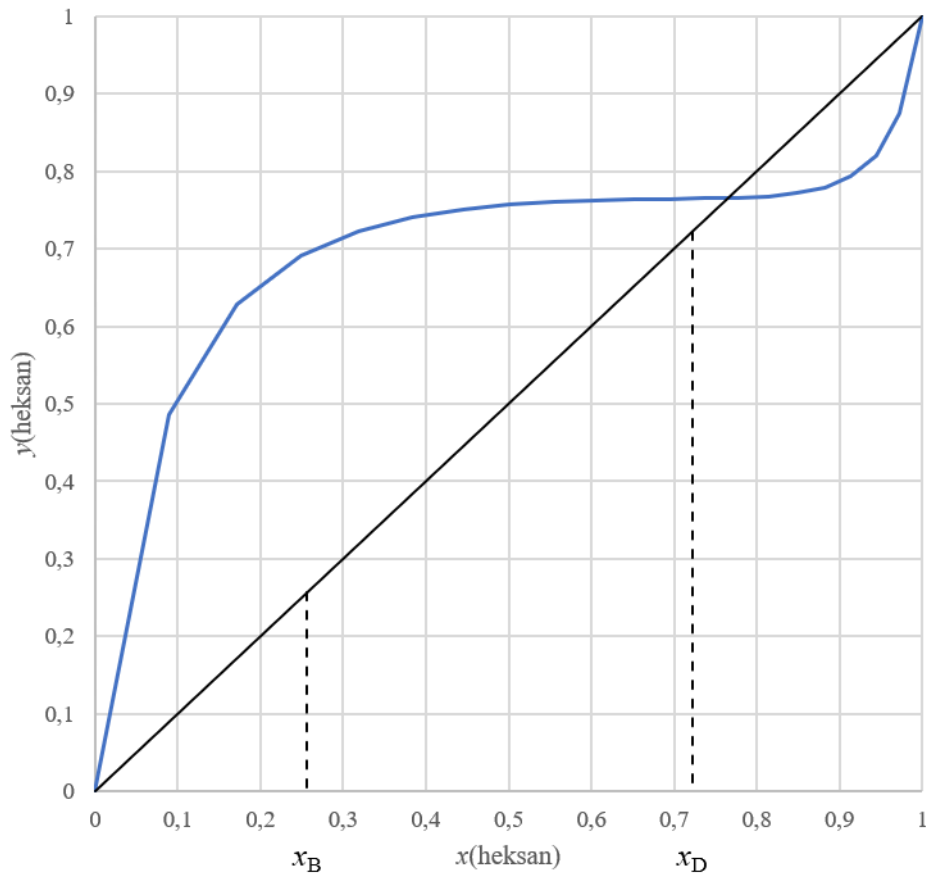
Slika 24. Udio DES-a u ekstraktnoj fazi

4.3. SEPARACIJA SMJESE *n*-HEKSANA I ETANOLA DESTILACIJOM

4.3.1. Atmosferska destilacija

Tablica 4. Indeks loma, temperatura i koncentracija *n*-heksana u pojnoj smjesi i produktima, $p = 1,0237$ bar

	$T_v, ^\circ\text{C}$	$x_{D,25}$	$x(n\text{-heksan})$
Pojna smjesa	-	1,3618	0,270
Destilat	58,5	1,3675	0,722
Donji produkt	62,5	1,3616	0,252

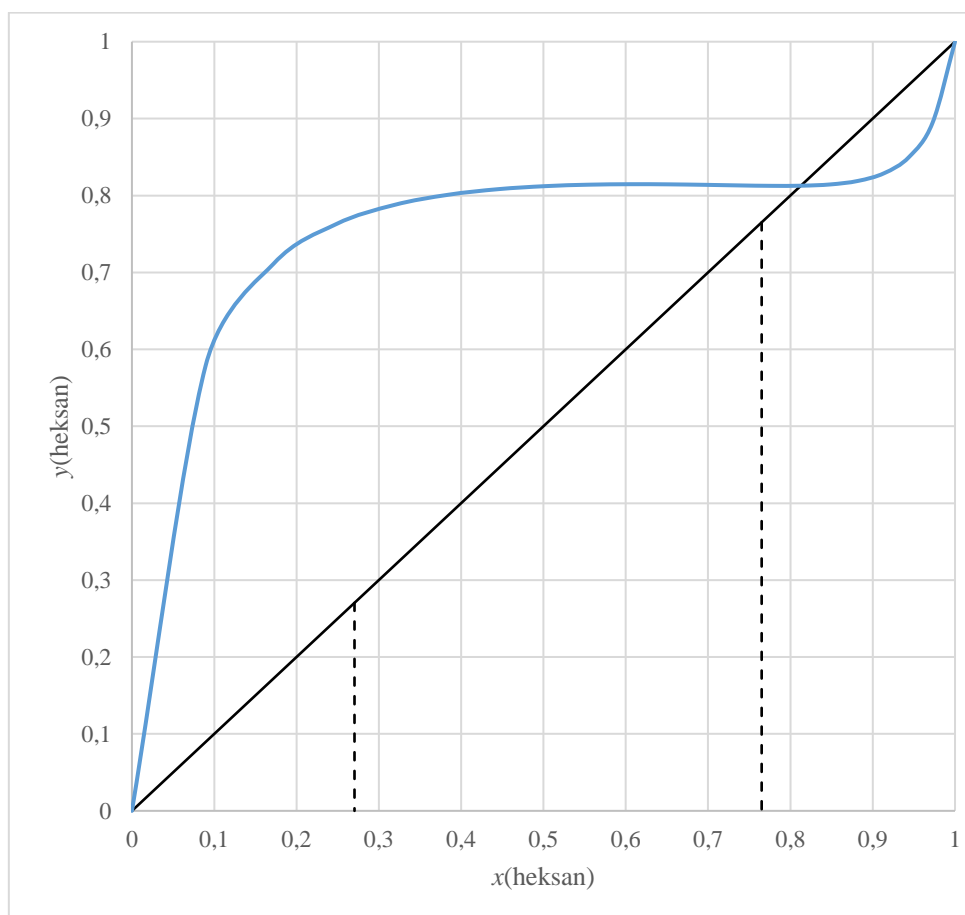


Slika 25. Ravnoteža para-kapljevina s ucrtanim sastavima gornjeg i donjeg produkta pri atmosferskom tlaku, $p = 1,0237$ bar

4.3.2. Vakuum destilacija

Tablica 5. Indeks loma, temperatura i koncentracija *n*-heksana u pojnoj smjesi i produktima, $p = 0,4$ bar

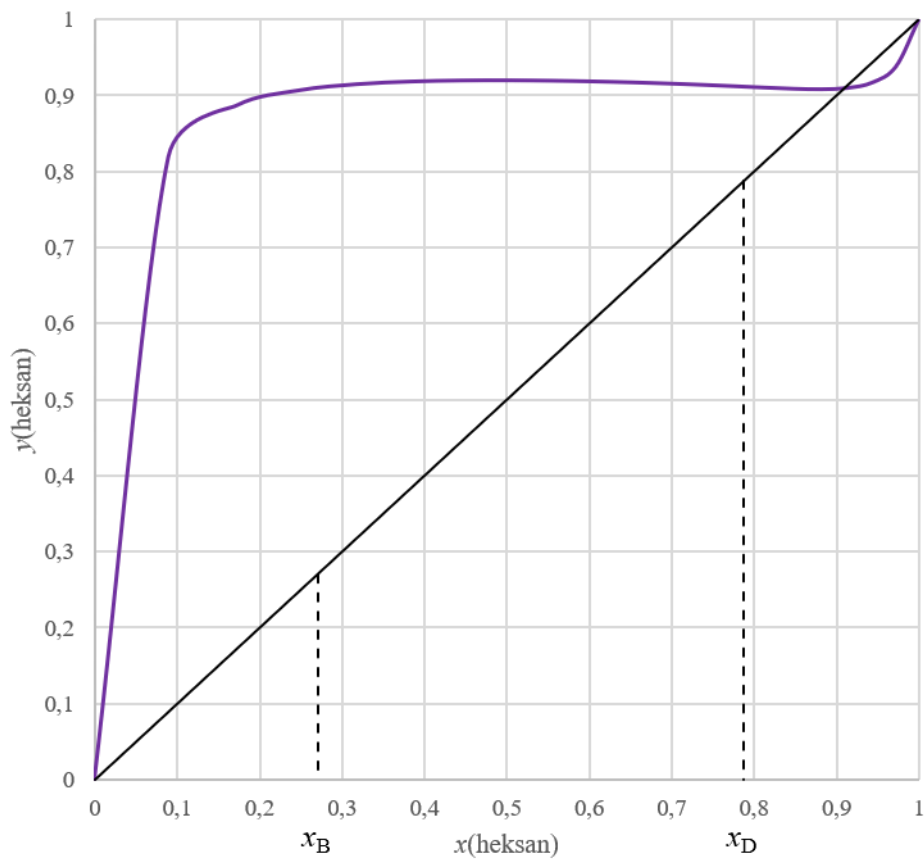
	$T_v, ^\circ\text{C}$	$x_{D,25}$	$x(n\text{-heksan})$
Pojna smjesa	-	1,3617	0,261
Destilat	35	1,3682	0,765
Donji produkt	41	1,3619	0,284



Slika 26. Ravnoteža para-kapljevina s ucrtanim sastavima gornjeg i donjeg produkta pri sniženom tlaku, $p = 0,4$ bar

Tablica 6. Indeks loma, temperatura i koncentracija *n*-heksana u pojnoj smjesi i produktima, $p = 0,2$ bar

	$T_v, ^\circ\text{C}$	$x_{D,25}$	$x(n\text{-heksan})$
Pojna smjesa	-	1,3618	0,270
Destilat	21,5	1,3681	0,787
Donji produkt	17,0	1,3613	0,229



Slika 27. Ravnoteža para-kapljevina s ucrtanim sastavima gornjeg i donjeg produkta pri sniženom tlaku, $p = 0,2$ bar

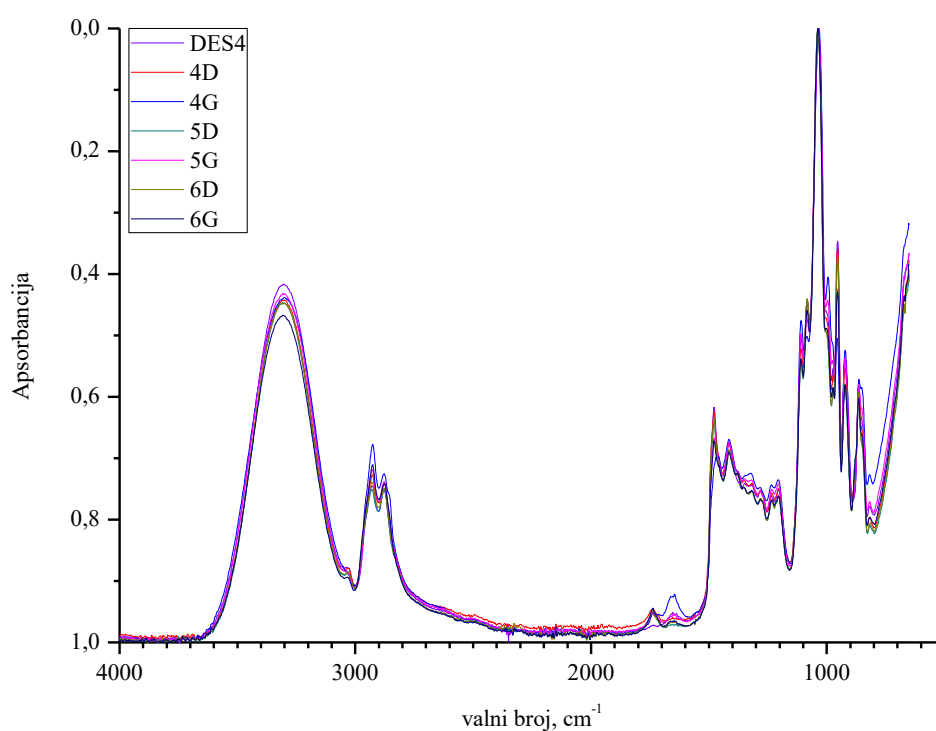
4.3.3. Ekstrakcijska destilacija

Tablica 7. Indeks loma, temperatura i koncentracija *n*-heksana u pojnoj smjesi i destilatu – ekstrakcijska destilacija uz 10 % DES i pri atmosferskom tlaku

	$T_v, ^\circ\text{C}$	$x_{D,25}$	$x(n\text{-heksan})$
Pojna smjesa	-	-	0,650
Destilat	57,5	1,3677	0,737
Donji produkt	59,0	-	-

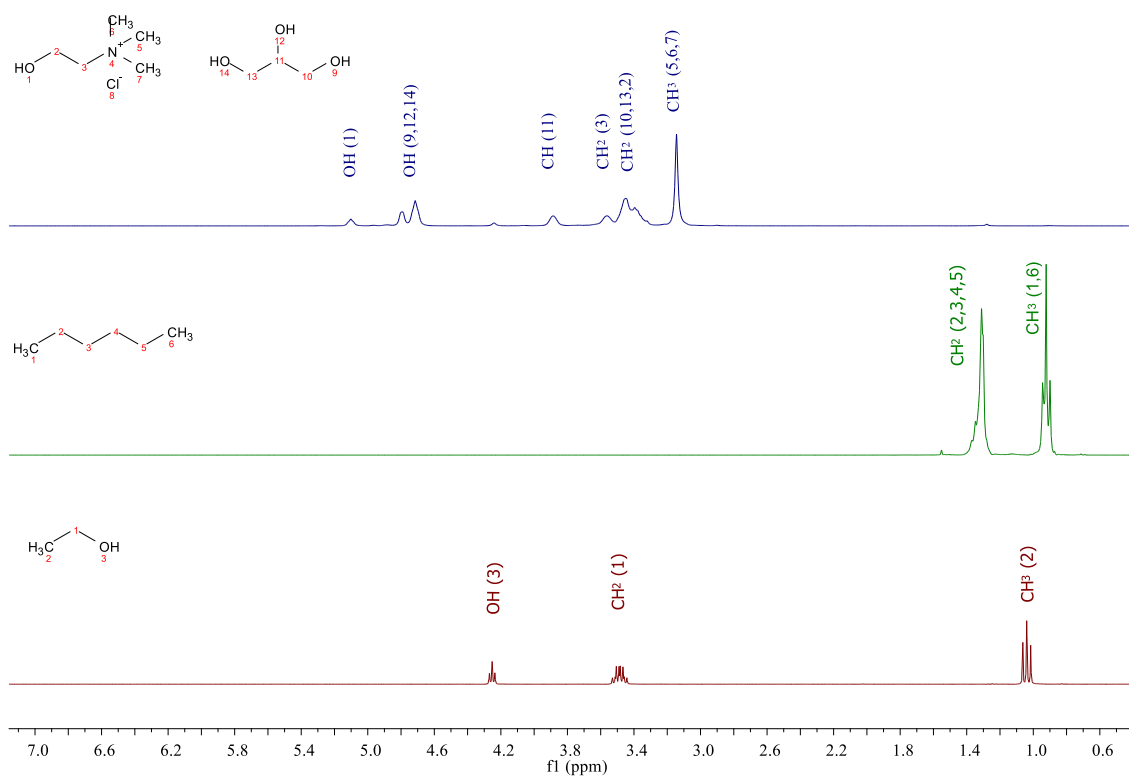
4.4. KARAKTERIZACIJA PRODUKATA

4.4.1. FTIR analiza

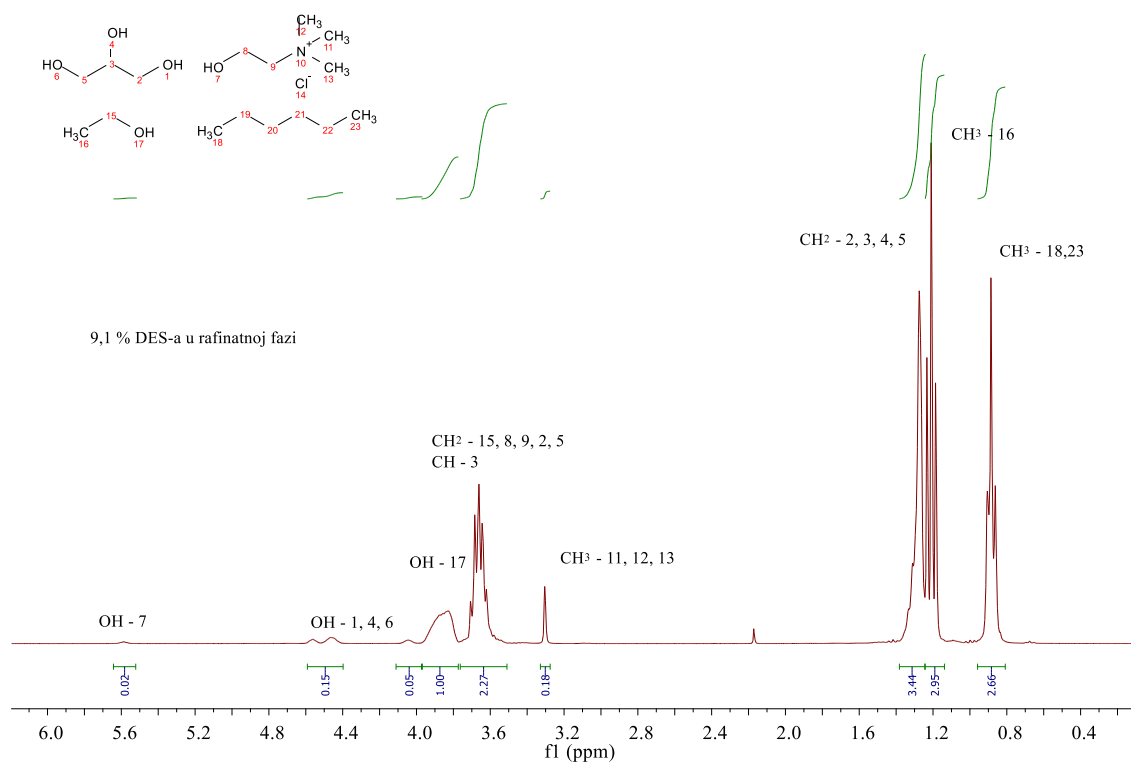


Slika 28. FTIR spektri otapala i ravnotežnih sastava rafinatne i ekstraktne faze (vezne linije)

4.4.2. ^1H NMR analiza



Slika 29. ^1H NMR spektri etanola, *n*-heksana i kolin klorid – glicerola (1:2)



Slika 30. ^1H NMR spektar rafinatne faze u ravnoteži (vezna linija)

5. RASPRAVA

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

Prije provedbe ekstrakcije i ekstrakcijske destilacije, određena je baždarna krivulja, koja prikazuje ovisnost koncentracije *n*-heksana u njegovoj smjesi s etanolom o indeksu loma. Ta ovisnost određena je jednadžbom (8) i prikazana na slici 19. Dobivena kvadratna jednadžba prati trend jednadžbe dobivene u literaturi [12], gdje je za isti sustav određen indeks loma pri istim uvjetima (25 °C i atmosferskom tlaku). Postojeća odstupanja mogu se pripisati radu sa lako hlapivim sustavom.

Kako bi se istražila mogućnost primjene odabranog otapala u procesu ekstrakcije, eksperimentalno je određena ravnoteža kapljevina-kapljevina za sustav *n*-heksan - etanol - DES. Na slici 20. prikazan je trokutni dijagram sa ucrtanim vrijednostima eksperimentalno dobivene binodalne krivulje za odabrani kvazi-trokomponentni sustav. Sastavi rafinatnih i ekstraktnih faza u ravnoteži prikazani su u tablici 4., dok su na slici 21. vidljive ucrtane vezne linije koje povezuju ravnotežne sastave faza. S obzirom da se na temelju binodalne krivulje zaključilo da su *n*-heksan i DES međusobno nemješljivi udio *n*-heksana u rafinatnoj fazi određen je mjerenjem indeksa loma. Međutim, za veznu liniju koja prolazi kroz sastav heterogene smjese koji sadrži 30,49 % *n*-heksana, 50,00 % etanola i 19,51 % DES-a, izmjerena vrijednost indeksa loma bila je prevelika (udio *n*-heksana bio je veći od 100%) pa se gravimetrijski odredio maseni udio DES-a u rafinatnoj fazi. Vezna linija provučena je kroz točku koja odgovara sastavu početne smjese te točku na binodalnoj krivulji u kojoj je udio DES-a u rafinatnoj fazi odgovarao eksperimentalno određenom (9,1 %). Vezne linije su pozitivnog nagiba, odnosno topljivost etanola je veća u DES-u nego u *n*-heksanu, što rezultira koeficijentom raspodjele većim od 1. Može se zaključiti da je odabrano otapalo pogodno za ekstrakciju etanola iz njegove smjese s *n*-heksanom.

Separacija azeotropne smjese *n*-heksana i etanola šaržnom ekstrakcijom pomoću odabranog otapala provedena je pri različitim masenim omjerima DES/pojna smjesa, a dobiveni su rezultati prikazani na slikama 22., 23. i 24. Udio *n*-heksana u rafinatnoj fazi određen je mjerenjem indeksa loma. Porastom masenog omjera DES:pojna smjesa, raste udio *n*-heksana u rafinatnoj fazi, slika 23. Što je više sekundarnog otapala, veća će se količina etanola moći

otopiti u otapalu do postizanja ravnoteže. Udio *n*-heksana veći je od njegovog udjela u azeotropnoj točki (pri atmosferskom tlaku: 77,6 %, maseni), pa se može zaključiti da je ekstrakcija pomoću odabranog DES-a pogodna metoda za separaciju smjese *n*-heksana i etanola. Kako bi se utvrdilo sadrži li rafinatna faza nakon provedene ekstrakcije sekundarno otapalo, uzorci rafinatnih faza osušeni su pri 100 °C te je gravimetrijski određen udio DES-a. Za sve provedene eksperimente, rafinatna je faza sadržavala određeni udio DES-a, slika 22. Porastom masenog omjera DES-a i pojne smjese sa 0,25 do 1,00 udio DES-a u rafinatnoj fazi opada sa 1,1 do 0,1 %. Udio DES-a određen je gravimetrijski i u ekstraktnoj fazi a dobiveni su rezultati prikazani na slici 23. Kako raste maseni omjer DES:pojna smjesa, tako se udio DES-a u ekstraktnoj fazi povećava.

Prije provođenja ekstrakcijske destilacije istraženo je kako promjena tlaka utječe na položaj azeotropne točke. Smjesa *n*-heksana i etanola separirana je šaržnom destilacijom pri atmosferskom i pri sniženom tlaku. Separacija se provodila do postizanja stalnih temperatura donjeg i gornjeg produkta. U tablici 4. prikazani su rezultati atmosferske ($p = 1,0237$ bar), a u tablicama 5. i 6. vakuum destilacije pri $p = 0,4$ bar i $p = 0,2$ bar. Iz slika 25., 26. i 27. može se uočiti kako se smanjenjem tlaka, za isti sastav pojne smjese, sastav azeotropa pomiče prema većem udjelu lakše hlapive komponente u smjesi. Što je tlak niži, to su i temperature vrelišta destilata i donjeg produkta niže. Također, kako tlak opada, udio *n*-heksana u destilatu raste, a u donjem produktu opada. Separacija vakuum destilacijom za smjesu *n*-heksana i etanola smatra se uspješnom, jer se sastav azeotropa mijenja za više od 5 % u području primijenjenih tlakova [6].

Na kraju je provedena ekstrakcijska destilacija uz 10 % masenog udjela DES-a pri atmosferskom tlaku a dobiveni su rezultati prikazani u tablici 6. te su uspoređeni sa rezultatima atmosferske destilacije. Dodatkom selektivnog otapala raste udio *n*-heksana u destilatu. S obzirom na nehlapivost DES-a, destilat dobiven ekstrakcijskom destilacijom sadrži samo *n*-heksan i etanol. Međutim, znatno veći stupanj separacije postignut je ekstrakcijom kapljevina – kapljevina, usprkos zanemarivo malog udjela DES-a u rafinatnoj fazi. Vakuum destilacijom pri odabranim tlakovima također su dobiveni produkti veće čistoće.

S obzirom da su rezultati pokazali da se DES u maloj mjeri otapa u rafinatnoj fazi, snimljeni su FTIR spektri rafinatne i ekstraktne faze dobivene prilikom eksperimentalnog određivanja veznih linija. Na slici 28. prikazani su spektri uzoraka rafinatne i ekstraktne faze za tri vezne linije te spektar čistog DES-a. Na svim spektrima prevladavaju pikovi karakteristični za DES

čime je dokazana djelomična topljivost DES-a u smjesi *n*-heksana i etanola. Pik karakterističan za DES pri 1640 cm^{-1} manjeg je intenziteta na spektrima smjesa *n*-heksanom i etanolom nego na spektru čistog DES-a.

Kako bi se utvrdilo može li se iz snimljenog ^1H NMR spektra procijeniti udio pojedinih komponenata u smjesi snimljen je spektar rafinatne faze dobivene prilikom određivanja veznih linija iz početne smjese sastava 30,49 % *n*-heksana, 50,00 % etanola i 19,51 % DES-a te spektri polaznih komponenata, *n*-heksana, etanola i DES-a. Na spektrima polaznih komponenata identificirani su pikovi koji odgovaraju pojedinim vodikovim atomima sa svrhom odabira pikova karakterističnih za pojedinu komponentu koji se ne preklapaju s nekim od pikova drugih komponenata, slika 29. Odabran je pik etanola pri 3,825 ppm (OH) te pik *n*-heksana pri 0,886 ppm (CH_3). Spektar je integriran te je vrijednost integrala podijeljena s poznatim brojem vodikovih atoma u odgovarajućoj skupini kako bi se dobila vrijednost koja odgovara jednom vodikovom atomu, slika 30. Uzevši da dobivena vrijednost predstavlja količinu pojedine komponente, uz poznatu molnu masu izračunata je masa pojedine komponente a udio DES-a određen je gravimetrijski. Procijenjeni udjeli *n*-heksana i etanola iznosili su 41,2 i 49,6 % što približno odgovara udjelima očitanim s binodalne krivulje te se može zaključiti da se sastavi komponenata u smjesi mogu procijeniti na temelju ^1H NMR spektara.

6. ZAKLJUČAK

Cilj ovog rada bio je istražiti mogućnost primjene niskotemperaturnog eutektičkog otapala (kolin klorid – glicerol, molni udio 1:2) u razdvajanju binarne azeotropne smjese *n*-heksana i etanola procesima ekstrakcije i ekstrakcijske destilacije. Određivanjem ravnoteže kapljevina-kapljevina potvrđeno je da je topljivost etanola veća u DES-u nego u *n*-heksanu, čime je odabrano otapalo primjenjivo za ekstrakciju etanola iz njegove smjese s *n*-heksanom. Udio *n*-heksana u rafinatnoj fazi veći je od njegovog udjela u azeotropnoj točki, pa se može zaključiti da je ekstrakcija pomoću odabranog DES-a pogodna metoda za separaciju smjese *n*-heksana i etanola. Snimljeni FTIR spektar rafinatne i ekstraktne faze nakon određivanja veznih linija potvrđuje djelomičnu topivost DES-a u smjesi *n*-heksana i etanola. Destilacija pri sniženom tlaku pokazala se uspješnom za dobiveni pomak azeotropne točke prema većem udjelu *n*-heksana u destilatu, u odnosu na njegov udio dobiven atmosferskom destilacijom. Pri atmosferskom tlaku, ekstrakcijskom destilacijom uz 10 % masenog udjela DES-a, raste udio *n*-heksana u destilatu u odnosu na destilaciju čiste pojne smjese *n*-heksana i etanola. Usprkos malom udjelu DES-a u rafinatnoj fazi, proces ekstrakcije pokazuje veći stupanj separacije u usporedbi sa ekstrakcijskom destilacijom, iako njome dobivamo destilat koji sadrži samo *n*-heksan i etanol. Također, vakuum destilacijom pri odabranim tlakovima dobiveni su produkti veće čistoće u odnosu na ekstrakcijsku destilaciju. ¹H NMR spektroskopija pokazala se kao povoljna metoda za procjenu sastava tj udjela komponenata dobivenih produkata.

7. POPIS SIMBOLA

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

IL – ionska kapljevina, eng. *ionic liquid*

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

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

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

FTIR – infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom, eng. *Fourier – transform infrared spectroscopy*

^1H NMR – protonska nuklearna magnetska rezonancija, eng. *proton nuclear magnetic resonance*

ChCl – kolin klorid, eng. *choline chloride*

Gly – glicerol, eng. *glycerol*

Prop – 1,2 propandiol, eng. *1,2 propanediol*

TBAB – tetrabutilamonij bromid, eng. *tetrabutylammonium bromide*

LA – levulinska kiselina, eng. *levulinic acid*

$n_{D,25}$ – indeks loma pri 25 °C

w – maseni udio

x_B – udio komponente u destilatu

x_D – udio komponente u donjem produktu

8. LITERATURA

[1] Rodriguez Rodriguez, N., Azeotrope breaking using deep eutectic solvents, Eindhoven: Technische Universiteit, Eindhoven, 2016., str 2-6., 27-32.

[2] <https://www.toppr.com/guides/chemistry/solutions/ideal-and-non-ideal-solutions/> (pristup 11. kolovoza 2020.)

[3] Sattler, K., & Feindt, H. J., Thermal separation processes: principles and design, John Wiley & Sons., 2008., str 37-43., 393-400.

[4] Rogošić, M., Kemijsko-inženjerska termodinamika, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2013., str 251-258.

[5] Sander, A., Jedinične operacije u ekoinženjerstvu: Toplinski separacijski procesi, interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2011., str 155-161.

[6] Beer, E., Destilacija, HDKI/Kemija u industriji, Zagreb, 2006., str 1-2., 215, 223-256.

[7] Medina-Herrera, N., Grossmann, I. E., Mannan, M. S., & Jiménez-Gutiérrez, A., An approach for solvent selection in extractive distillation systems including safety considerations. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(30) (2014) 12023-12031.

[8] Abbott, A. P.; Capper, G.; Davies, D. L.; Rasheed, R. K.; Tambyrajah, V. Novel Solvent Properties of Choline Chloride/urea Mixtures. *Chem. Commun. (Camb)*, No.1, (2003) 70–71.

[9] Abbott, A. P.; Barron, J. C.; Ryder, K. S.; Wilson, D. Eutectic-Based Ionic Liquids with Metal-Containing Anions and Cations. *Chem. - A Eur. J.*, 13(22) (2007) 6495–6501.

[10] Zhang, Q.; De Oliveira Vigier, K.; Royer, S.; Jérôme, F. Deep Eutectic Solvents: Syntheses, Properties and Applications. *Chem. Soc. Rev.*, 41(21) (2012) 7108–7146.

[11] Hadj-Kali, M. K., Hizaddin, H. F., Wazeer, I., Mulyono, S., & Hashim, M. A., 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.

[12] Martinez-Reina, M., & Amado-González, E., Refractive indices, densities and excess properties of binary mixtures of ethanol with hexane, heptane, octane and water at (293.15, 298.15, 303.15, and 308.15) K. *Bistua: Revista de la Facultad de Ciencias Básicas*, 8(2) (2010) 1-10.

ŽIVOTOPIS

Osnovni podaci:

Ime i prezime: Mirela Župan

██

██

██

Obrazovanje:

2015.- Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb

2011.-2015. VII. gimnazija, Zagreb

2003.-2011. Osnovna škola Ivan Cankar, Zagreb

Stručna praksa:

Institut Ruđer Bošković, Zavod za kemiju materijala, Zagreb

Jezici:

Engleski jezik – iskusni korisnik u govoru i pismu

Njemački jezik – temeljni korisnik