

Odabir otapala za separaciju homogenih azeotropa

Dolinar, Paola

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:540372>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-28**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Paola Dolinar

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2023.

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

Kandidatkinja Paola Dolinar

Predala je izrađen završni rad dana: 18. rujna 2023.

Povjerenstvo u sastavu:

prof. dr. sc. Aleksandra Sander, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije
dr. sc. Ana Petračić, znanstveni suradnik, Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
izv. prof. dr. sc. Igor Dejanović, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije
doc. dr. sc. Matija Cvetnić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije (zamjena)

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

Završni ispit održat će se dana: 22. rujna 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE SVEUČILIŠNI
PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Paola Dolinar

ODABIR OTAPALA ZA SEPARACIJU HOMOGENIH
AZEOTROPA

ZAVRŠNI RAD

Mentor: prof. dr. sc. Aleksandra Sander

Članovi ispitnog povjerenstva::

prof. dr. sc. Aleksandra Sander

dr. sc. Ana Petračić

izv. prof. dr. sc. Igor Dejanović

Zagreb, rujan 2023.

SAŽETAK:

Osnovni cilj ovoga rada je usporediti učinkovitost različitih otapala za separaciju dvokomponentne azeotropne smjese etanola i vode procesom ekstrakcijske destilacije. Za separaciju dvokomponentne azeotropne smjese kao pomoćna komponenta koristi se glicerol i niskotemperaturno eutektičko otapalo pripravljeno od kolin klorida i glicerola u molnom omjeru 1:2. Eksperimentalno je određena baždarna krivulja ovisnosti indeksa loma o koncentraciji etanola u smjesi s vodom koja se koristila za mjerenje koncentracije dvokomponentnih smjesa. Također se provela vakuum destilacija kako bi se odredio utjecaj tlaka na učinkovitost separacije smjese etanola i vode. Pri tlaku od 0,25 bara dobiven je destilat s najvećim udjelom etanola. Za približno jednaku učinkovitost procesa ekstrakcijske destilacije smjese etanola i vode potrebno je 5 % glicerola ili 15 % odabranog niskotemperaturnog eutektičkog otapala.

Ključne riječi: azeotropna smjesa, ekstrakcijska destilacija, glicerol, niskotemperaturno eutektičko otapalo

ABSTRACT:

The aim of this paper is to compare the effectiveness of different solvents for the separation of a binary azeotropic mixture of ethanol and water by extractive distillation. For the separation of the binary azeotropic mixture, glycerol and deep eutectic solvent prepared from choline chloride and glycerol in a molar ratio of 1:2 are used as an auxiliary component. The calibration curve of the dependence of the refractive index on the concentration of ethanol in a mixture with water was experimentally determined, which was used to measure the concentration of binary mixtures. Vacuum distillation was carried out to determine the effect of pressure on the separation efficiency of the ethanol-water mixture. At a pressure of 0.25 bar, the distillate with the highest ethanol content was obtained. For an approximately equal efficiency of the extractive distillation process for the ethanol-water mixture, 5% glycerol or 15% of the selected deep eutectic solvent is required.

Keywords: azeotropic mixture, extractive distillation, glycerol, deep eutectic solvent

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO	2
2.1. DESTILACIJA	2
2.1.1. TLAK PARA I VRELIŠTE	3
2.1.2. KOEFICIJENT RASPODJELE	3
2.1.3. RELATIVNA HLAPIVOST	3
2.1.4. RAVNOTEŽA PARA-KAPLJEVINA	4
2.2. VRSTE SMJESA	5
2.2.1. IDEALNE SMJESE	5
2.2.2. REALNE SMJESE	5
2.3. AZEOTROPNA DESTILACIJA	8
2.3.1. HOMOGENA AZEOTROPNA DESTILACIJA	9
2.3.2. HETEROGENA AZEOTROPNA DESTILACIJA	10
2.4. EKSTRAKCIJSKA DESTILACIJA	11
2.4.1. ODABIR OTAPALA	12
2.5. DESTILACIJA UZ PROMJENU TLAKA	14
2.6. NISKOTEMPERATURNNA EUTEKTIČKA OTAPALA	15
2.6.1. PRIPRAVA NISKOTEMPERATURNOG EUTEKTIČKOG OTAPALA	16
2.6.2. TALIŠTE	17
2.6.3. GUSTOĆA	18
2.6.4. VIZKOZNOST	18
2.6.5. VODLJIVOST	19
3. EKSPERIMENTALNI DIO	20
3.1. SVRHA RADA	20
3.2. POTREBNE KEMIKALIJE	20
3.3. PRIPRAVA NISKOTEMPERATURNOG EUTEKTIČKOG OTAPALA	21
3.4. KARAKTERIZACIJA UZORKA	22
3.4.1. ODREĐIVANJE INDEKSA LOMA	22
3.5. DESTILACIJA	23
3.5.1. ATMOSFERSKA DESTILACIJA	23
3.5.2. VAKUUM DESTILACIJA	24
3.5.3. EKSTRAKCIJSKA DESTILACIJA	24
4. REZULTATI I RASPRAVA	25
4.1. ODREĐIVANJE KONCENTRACIJE	26
4.2. SEPARACIJA AZEOTROPNE SMJESE	27
4.2.1. ATMOSFERSKA DESTILACIJA	27
4.2.2. VAKUUM DESTILACIJA	28
4.2.3. EKSTRAKCIJSKA DESTILACIJA UZ GLICEROL	29
4.2.4. EKSTRAKCIJSKA DESTILACIJA UZ NISKOTEMPERATURNNO EUTEKTIČKO OTAPALO	30

5. ZAKLJUČAK.....32

6. POPIS SIMBOLA33

7. LITERATURA.....34

1. UVOD

U posljednja dva desetljeća značajno je porastao interes za smanjenjem potrošnje energije i štetnih utjecaja na okoliš. Fosilna goriva smatraju se ekološkim problemom, te im je potrebno naći zamjenu. Nastoje se razvijati tehnologije za proizvodnju energije iz obnovljivih izvora te ekološki prihvatljivi načini skladištenja nastalog otpada. Za provedbu separacijskih procesa, kao što je separacija azeotropne smjese, potrebno je koristiti velike količine energije jer se separacija ne može provesti jednostavnom destilacijom. U potrazi za novim načinima separacije razvijaju se nove tehnike kao što su ekstrakcijska destilacija, destilacija pri sniženom tlaku, ekstrakcija i druge. Neke nove tehnike zahtijevaju dodavanje pomoćne komponente u dvokomponentnu smjesu. Odabir otapala je iznimno važan proces, te treba zadovoljiti određene kriterije i načela zelene kemije.

U potrazi za novim ekološki prihvatljivim otapalima predstavljena su niskotemperaturna eutektička otapala (DES) od strane Abbota i suradnika 2003. godine. To su otapala koja nastaju miješanjem akceptora vodikove veza (HBA) s donorom vodikove veze (HBD) ili Lewisovom kiselinom, pri čemu dolazi do znatnog sniženja točke taljenja u odnosu na pojedinačne komponente. Zbog mogućnosti mnogih kombinacija HBA i HBD njihova fizikalno-kemijska svojstva mogu biti prilagođena za određenu namjenu. Eutektička otapala su privlačna alternativa organskim otapalima i ionskim kapljevina. Njihova najvažnija karakteristika je nizak tlak pare. Također su nezapaljiva, netoksična, biorazgradiva, jednostavno se pripremaju te imaju nisku cijenu proizvodnje. Navedena svojstva čine ih pogodnim otapalima za primjenu u katalizi, organskoj sintezi, elektrokemiji, ekstrakciji i drugima. [1]

Cilj ovog rada je usporediti učinkovitost otapala glicerola i DES-a, koji je pripremljen miješanjem kolin klorida i glicerola u molnom omjeru 1:2, za separaciju azeotropne smjese etanola i vode ekstrakcijskom destilacijom.

2. OPĆI DIO

2.1. DESTILACIJA

Destilacija je toplinski separacijski postupak kojim se dvije ili više komponenti smjese pročišćavaju ili razdvajaju na temelju različite hlapivosti, odnosno različitih temperatura vrenja. Temelji se na isparavanju kapljevite smjese, a zatim kondenziranju nastale pare. Dobiveni kondenzat to jest destilat sadrži veći udio lakše hlapive komponente, dok preostala kapljevita smjesa sadrži veći udio teže hlapive komponente. Temperatura vrenja ovisi o sastavu komponenata kapljevite smjese. Destilacija ovisi o svojstvima tlaka para kapljevite smjese.

Primjena destilacije seže u Aristotelova doba. On je procesom destilacije pretvarao morsku u pitku vodu. Destilacija se smatra jednim od najstarijih separacijskih procesa. Najčešće se primjenjuje u naftno petrokemijskoj industriji. Usprkos potrošnji velike količine energije za njeno provođenje, destilacija je prvi izbor za separaciju kapljeviti smjesa. U slučaju nemogućnosti razdvajanja kapljevite smjese destilacijom, potrebno je koristiti neki drugi separacijski proces.

Destilacija ne može razdvojiti kapljevit smjesu u sljedećim slučajevima:

- Smjese vode i polarnih organskih ili anorganskih komponenti
- Smjese s preklapanjem intervala vrelišta komponenti
- Smjese s malom relativnom hlapivost ($\alpha < 1,2$)
- Smjese jako i slabo zasićenih komponenti
- Smjese izomera

U industriji destilacija se koristi za separaciju:

- alifatskih i aromatskih ugljikovodika
- ravnolančanih od razgranatih ugljikovodika
- olefina i alkana
- vode i alkohola

2.1.1. Tlak para i vrelište

Tlak para kapljevine je ravnotežni tlak molekula koje ulaze i izlaze na površinu kapljevine pri određenoj temperaturi. Tlak para raste dovođenjem energije to jest raste s porastom temperature. Do vrenja dolazi kada se tlak pare kapljevine izjednači s okolišnim tlakom. Vrelište je temperatura pri kojoj tvar prelazi iz kapljevitog u plinovito agregatno stanje. Temperatura vrenja ovisi o hlapivosti kapljevine. Kapljevine koje imaju visoki tlak para su ujedno i hlapivije te vriju pri nižim temperaturama. [2]

2.1.2. Koeficijent raspodjele

Koeficijent raspodjele komponente i definiran je omjerom ravnotežnih koncentracija (molni udio) komponente u parnoj i kapljevitog fazi. Iznos K_i ovisi o temperaturi i tlaku, to jest koncentraciji.

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

x_i - udio komponente i u kapljevitini

y_i – udio komponente i u pari

2.1.3. Relativna hlapivost

Relativna hlapivost prikazuje koliko je lako provesti separaciju kapljevitih smjese. Definirana je kao mjera razlike hlapivosti između dvije komponente, to jest njihovih temperatura vrelišta. Relativna hlapivost komponenti i i j definirana je:

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

Kapljevite smjese sa relativnom hlapivosti blizu 1 je teško separirati destilacijom. Komponente smjese imaju bliske temperature vrenja. Što je vrijednost relativne hlapivosti veća to je lakše separirati komponente kapljevitih smjese. [2]

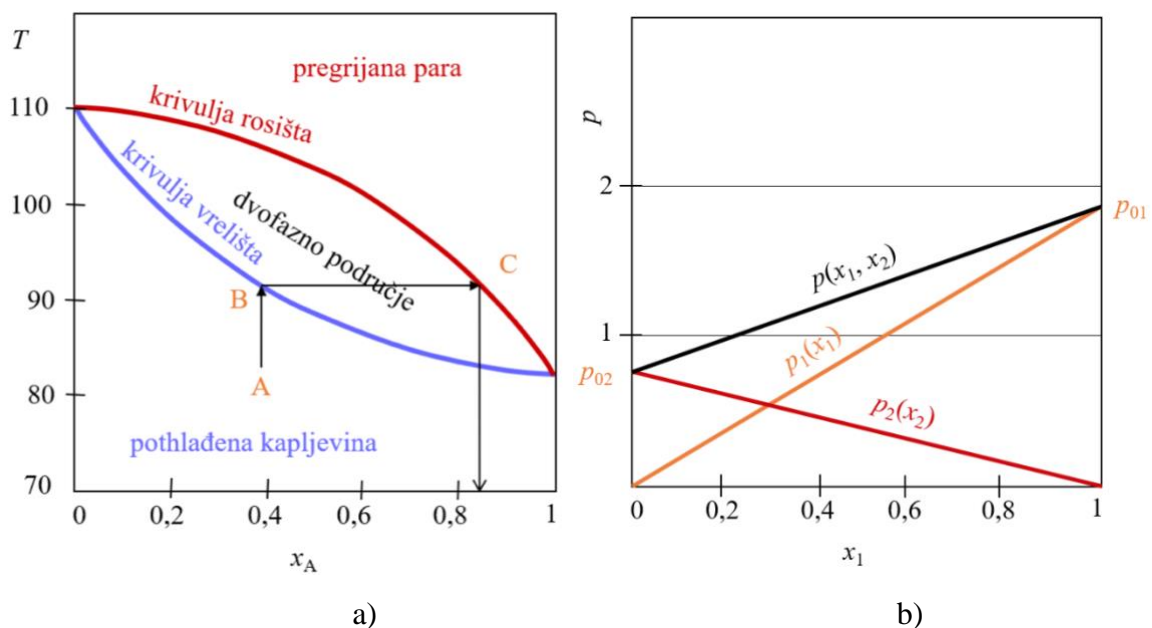
2.1.4. Ravnoteža para-kapljevina

Ravnateža para-kapljevina je fazna ravnateža između parne i kapljevite faze. Ta ravnateža se grafički može prikazati za neki dvokomponentni sustav uz pomoć ravnatežnih i faznih dijagrama.

Ravnatežni dijagram prikazuje ovisnost sastava parne faze o sastavu kapljevite faze u ravnateži pri stalnom tlaku ili temperaturi. Smjesa se lakše separira kada je ravnatežna krivulja para-kapljevina udaljenija od dijagonale.

Fazni dijagrami prikazuju ovisnost dviju varijabli dvokomponentnog sustava dok je treća varijabla konstantna.

Dijagram tlaka daje grafički prikaz ovisnosti parcijalnih tlakova za obje komponente i ukupni tlak u ovisnosti o sastavu kapljevini pri stalnoj temperaturi. Dijagram vrenja prikazuje ovisnost temperature o sastavu kapljevine pri stalnom tlaku. [2]



Slika 1. a) Dijagram vrenja za idealne smjese, b) Dijagram tlaka za idealne sustave [2]

2.2. VRSTE SMJESA

2.2.1. Idealne smjese

Kapljevite smjese u ovisnosti o mješljivosti i efektu miješanja dijele se na idealne i realne smjese.

Komponente u idealnim smjesama se miješaju u svim molnim omjerima. Tijekom miješanja nema promjene volumena ni promjene topline sustava. Privlačne sile između istovrsnih vrsta molekula jednake su privlačnim silama raznovrsnih molekula. Idealne smjese se sastoje od komponenata koje su kemijski i strukturno slične. Raoultov zakon vrijedi za idealne smjese:

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

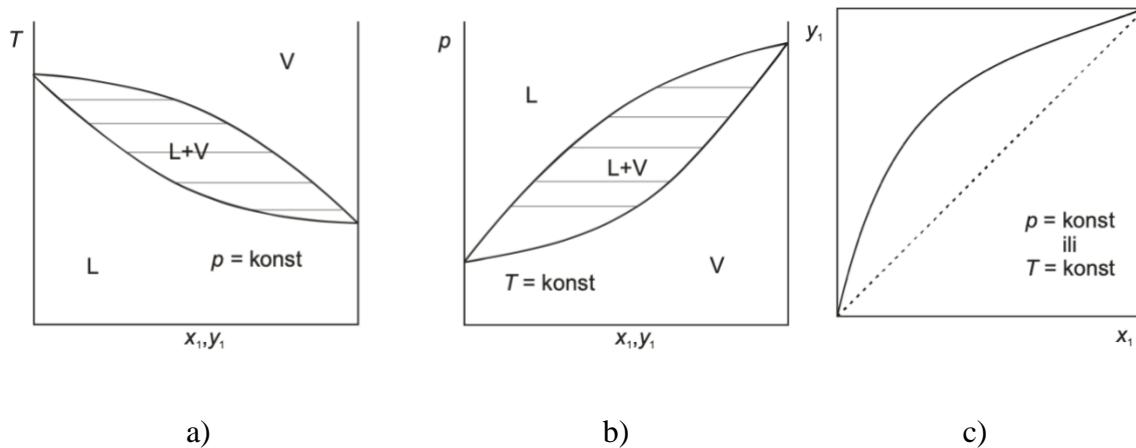
Parcijalni tlak, p_i komponente i u parnoj fazi u ravnoteži proporcionalan je molnom udjelu, x_i te komponente u kapljevinu. Tlak para čiste komponente je $p_{0,i}$. [2]

2.2.2. Realne smjese

Realne smjese se definiraju kao smjese s manjim ili većim odstupanjem od idealnih uvjeta. U realnim smjesama prilikom miješanja dvije kapljevite faze dolazi do trošenja ili oslobađanja energije. Kod realnih smjesa privlačne sile između raznovrsnih vrsta molekula nisu jednake.

Prema mogućnosti razdvajanja kapljevutih faza jednostavnom destilacijom dijele se na zeotropne i azeotropne smjese. [2]

Zeotropne smjese su dvokomponentne smjese kojima se vrelište svih sastava nalazi između vrelišta čistih komponenata. Sastav kapljevite faze nije jednak sastavu parne faze ni pri kojim uvjetima. S povećanjem udjela teže hlapive komponente raste vrelište smjese. Zeotropne smjese se mogu razdvojiti destilacijom na čiste komponente. Na Slici 2. a) i b) prikazani su fazni dijagrami zeotropne smjese koju je destilacijom jednostavno separirati. Područje označeno slovom L prikazuje pothlađene kapljevine, dok područje označeno slovom V prikazuje pregrijanu paru. Područje L+V je dvofazno područje koje je ujedno i nestabilno. Nalazi se između krivulje rosišta i krivulje vrelišta. [4] [5]



Slika 2. a) Dijagram vrenja, b) Dijagram tlaka pare, c) y-x dijagram zeotropne smjese [5]

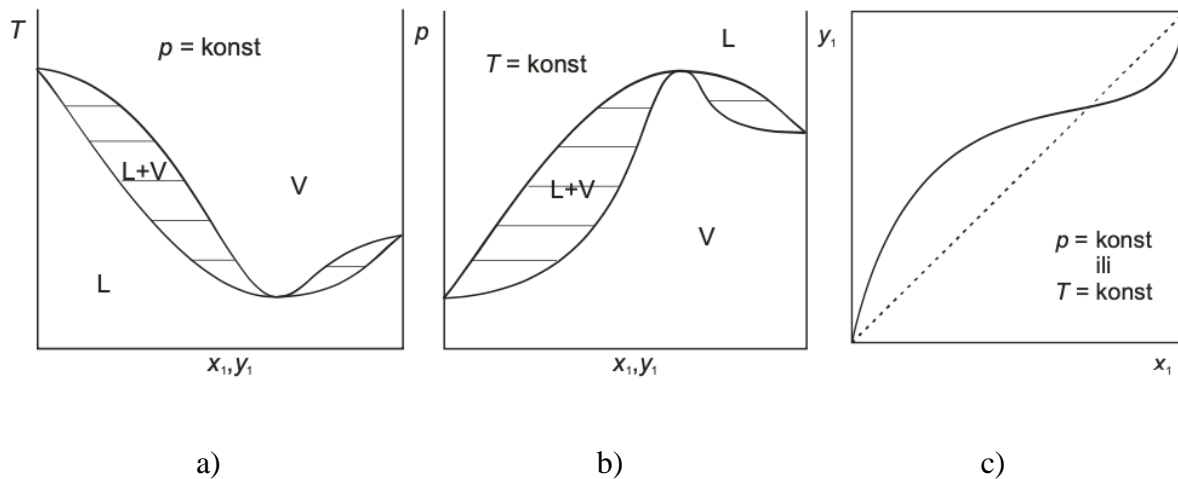
Azeotropne smjese su dvokomponentne smjese koje za određene sastave imaju vrelište veće ili manje od vrelišta čistih komponenata. Nastaju kao posljedica međudjelovanja između različitih molekula. Jednostavnom destilacijom nije moguće u potpunosti razdvojiti smjesu na čiste komponente. Azeotropna točka je točka u kojoj su ravnotežni sastavi parne i kapljevite faze isti. U toj točki se dodiruju krivulja rosišta i krivulja vrelišta, no ne pripada čistim komponentama. Relativna hlapivost jednaka je 1.

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

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

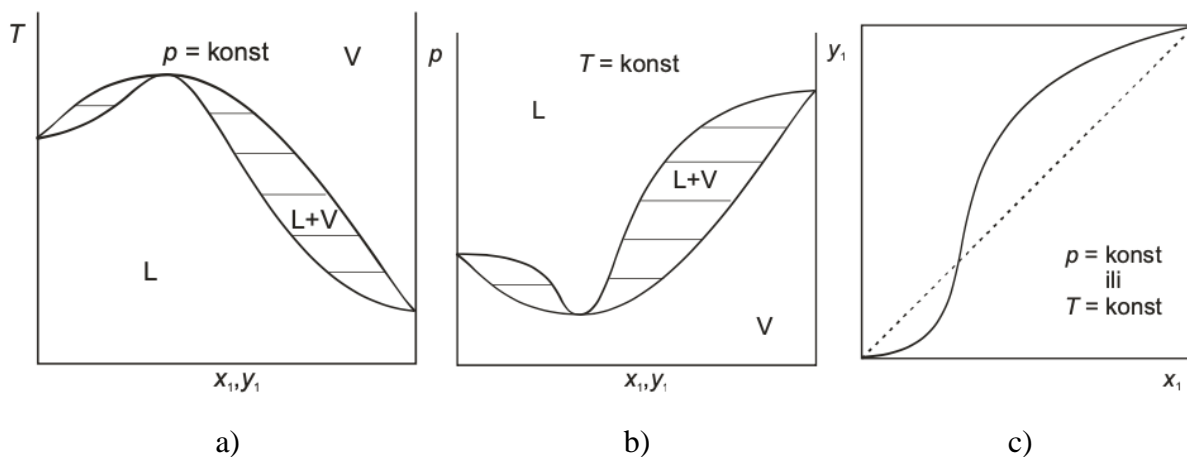
Azeotropne smjese se dijele na homogene i heterogene smjese. Ovisno o komponentama homogene smjese postoje pozitivna i negativna devijacija od Raoultova zakona. [2]

Kada su u smjesi privlačne sile između raznovrsnih molekula manje od privlačnih sila između istovrsnih molekula, tada su molekule povezane slabijim silama od onih u čistoj kapljevini. Kod stalnih temperatura dolazi do endotermne ekspanzije volumena i povišenja tlaka pare za vrijeme miješanja. Dolazi do pozitivnog odstupanja od Raoultova zakona što rezultira minimalnim vrelištem i maksimalnim tlakom pare. [3]



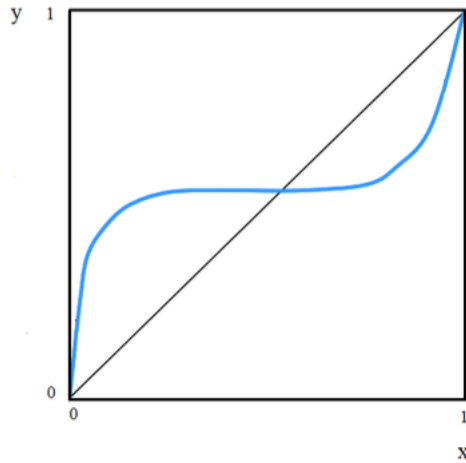
Slika 3. a) Dijagram vrenja, b) Dijagram tlaka pare, c) y-x pozitivna devijacija Raoultova zakona [5]

Kada su u smjesi privlačne sile između raznovrsnih molekula veće od privlačnih sila između istovrsnih molekula, tada su molekule povezane jačim silama od onih u čistoj kapljevinu. Tijekom miješanja kod stalnih temperatura dolazi do egzotermne kontrakcije volumena i smanjenja tlaka pare, odnosno povišenja temperature vrelišta. Prilikom negativne devijacije postiže se maksimalno vrelište i minimalan tlak pare. [2]



Slika 4. a) Dijagram vrenja, b) Dijagram tlaka pare, c) y-x negativne devijacija Raoultova zakona [5]

Heterogeni azeotrop karakterizira ravnotežni platou u području azeotropne točke. Njegova parna faza je u ravnoteži s dvije kapljevite faze, dok je kod homogenih azeotropa parna faza u ravnoteži s jednom kapljevitom fazom. Dvije kapljevite faze su veoma različitog sastava te ih je moguće razdvojiti u dvije destilacijske kolone. [2]

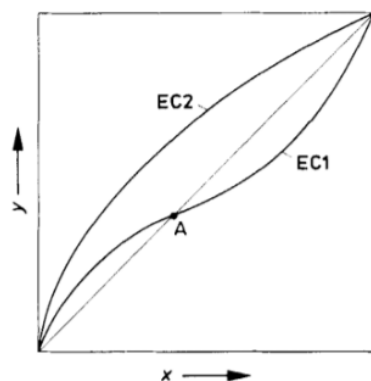


Slika 5. y-x dijagram heterogene azeotropne smjese

2.3. AZEOTROPNA DESTILACIJA

Azeotropna destilacija tehnika je odvajanja koja se koristi za odvajanje komponenata azeotropne smjese.

Odabrana pomoćna komponenta dodaje se dvokomponentnoj smjesi tako da tvori homogeni azeotrop s jednom ili obje komponente izvorne smjese ili heterogeni azeotrop s komponentama u smjesi. Vrelište pomoćne komponente mora biti u istom rasponu kao i komponente dvokomponentne smjese. U uvjetima provedbe procesa, pomoćna komponenta bi se trebala miješati s obje izvorne komponente. [7]



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

2.3.1. Homogena azeotropna destilacija

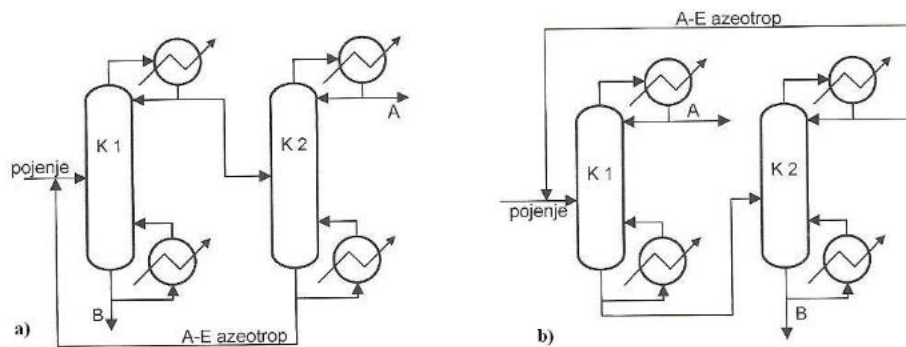
Homogena azeotropna destilacija je destilacija kojoj je potrebno dodati pomoćnu komponentu dvokomponentnom sustavu kako bi se komponente separirale. Nova komponenta je u potpunosti mješljiva s izvornim dvokomponentnim sustavom.

Za azeotrope s minimalnim vrelištem (slika 7.a)) potrebno je odabrati novu komponentu koja ima najniže vrelište ili vrelište između vrelišta izvornih komponenata. Dodana komponenta čini azeotrop s minimalnim vrelištem s teže hlapivom izvornom komponentom ili ternarni azeotrop s minimalnim vrelištem. Teže hlapiva komponenta izvorne smjese i dodana komponenta izdvajaju se kao produkt na dnu prve kolone, a lakše hlapiva komponenta izvorne smjese izdvaja se kao destilat u drugoj koloni.

Za azeotrope s maksimalnim vrelištem (slika 7.b)) dodana komponenta stvara azeotrop s minimalnim vrelištem s izvornom komponentom višeg vrelišta ili azeotrop s maksimalnim vrelištem s izvornom komponentom nižeg vrelišta. Izvorna komponenta s nižim vrelištem izdvaja se kao destilat u prvoj koloni, a izvorna komponenta s višim vrelištem izdvaja kao produkt na dnu druge kolone.

Najveći problem je odabir prikladnog otapala, pomoćne komponente, koje mora zadovoljiti niz zahtjeva. Kada dvokomponentna smjesa ima azeotrop s visokim vrelišem pomoćna komponenta mora zadovoljiti zahtjev da ima ili više vrelišta ili stvara novi azeotrop s visokim vrelištem s jednom izvornom komponentnom. Kada dvokomponentna smjesa ima azeotrop s

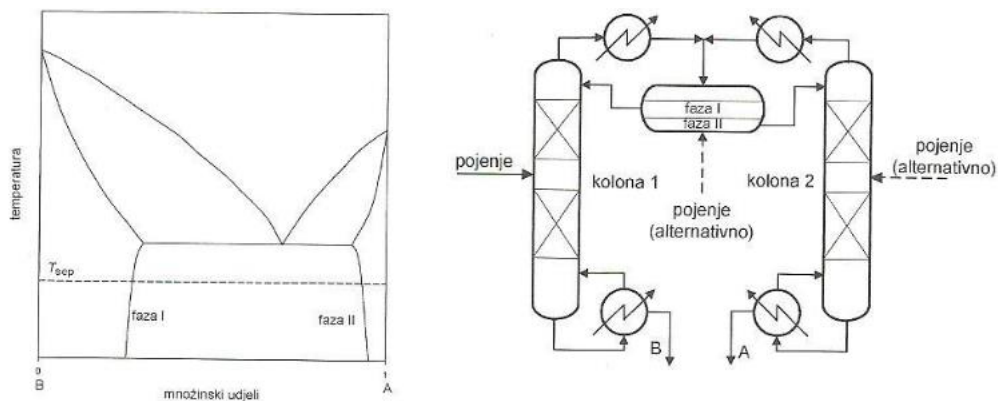
niskim vrelišem pomoćna komponenta mora zadovoljiti zahtjev da ima ili najniže vrelište ili stvara novi azeotrop s niskim vrelištem s jednom izvornom komponentnom. [7]



Slika 7. a) Destilacijska shema za azeotrope s minimalnim vrelištem b) Destilacijska shema za azeotrope s minimalnim vrelištem [7]

2.3.2. Heterogena azeotropna destilacija

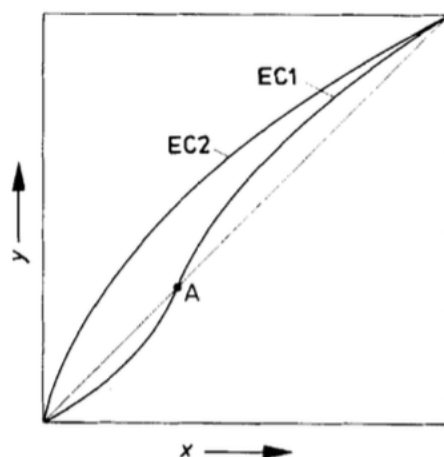
Heterogena azeotropna destilacija je destilacija kojoj se dodaje pomoćna komponenta kako bi se stvorio heterogeni azeotrop s jednom od komponenti dvokomponentnog sustava. Temelji se na ravnoteži trofaznog sustava para-kapljevina-kapljevina. Provođenjem destilacije nastaju dvije kapljevite faze, lakša i teža faza, koje se razdvajaju u dvije destilacijske kolone. [7]



Slika 8. Destilacija dvokomponentne smjese s heterogenim azeotropom minimalnog vrelišta [7]

2.4. EKSTRAKCIJSKA DESTILACIJA

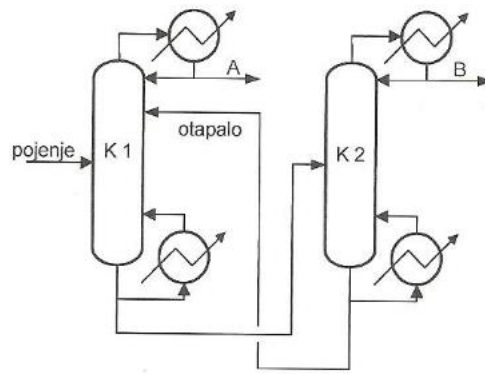
Ekstrakcijska destilacija tehnika je razdvajanja koja uključuje dodavanje treće komponente u azeotropnu smjesu kako bi se omogućilo odvajanje dviju komponenata. Vrelište pomoćne komponente, odnosno otapala mora biti veće od vrelišta komponenata azeotropne smjese i mora biti mješljivo sa smjesom koja se separira.



Slika 9. Utjecaj pomoćne komponente na azeotropnu točku u procesu ekstrakcijske destilacije [6]

Ekstrakcijska destilacija se primjenjuje u petrokemijskoj i kemijskoj procesnoj industriji kako bi se razdvojili spojevi s bliskim vrelištem ili azeotropi kod kojih je jednostavna destilacija preskupa ili nemoguća za provesti. Primjenjiva je na sustave čije komponente sadrže jednu ili više različitih funkcionalnih skupina.

Tijekom postupka ekstrakcijske destilacije ne stvara se novi azeotrop. Proces razdvajanja temelji se na selektivnom djelovanju otapala na komponente dvokomponentnog sustava. Na taj način dolazi do promjene koeficijenta aktivnosti u kapljevitj fazi i ujedno se njihova relativna hlapivost povećava. Tijekom destilacije, komponenta s najvećom hlapljivošću lako će ispariti kao gornji proizvod. Ostatak su otapalo i druga komponenta u dvokomponentnoj smjesi. Budući da otapalo ne tvori azeotrop s drugom komponentom, također se lako može separirati. [6][7]



Slika 10. Shema ekstrakcijske destilacije dvokomponentne smjese [7]

2.4.1. Odabir otapala

Otapalo ima veliku važnost u izvedbi ekstrakcijske destilacije i njenoj ekonomičnosti. Potrebno je provesti simulacije i proračune na temelju kojih se određuje najprikladnije otapalo.

Prema Sattleru potrebna svojstva otapala su:

- Izaziva promjenu relativne hlapljivosti komponenata izvorne smjese
- Visoka učinkovitost i selektivnost
- Potpuna mješljivost s komponentama smjese na radnoj temperaturi
- Lako odvajanje od komponenti smjese
- Niska entalpija isparavanja
- Toplinska stabilnost
- Ne smije biti toksično, nisko zagađenje okoliša
- Povoljna fizikalno-kemijska svojstva
- Nehrdajuće
- Dobra dostupnost
- Niska cijena [6]

Za razliku od Sattlera, Seader i sur. predlažu postupke za odabir otapala koji se zasnivaju na identifikaciji i izboru funkcionalnih skupina ili skupina spojeva te identifikaciji i usporedbi pojedinačnih kandidata za otapalo. [7]

1) Izbor funkcionalnih skupina ili skupina spojeva:

Potrebno je identificirati funkcionalne skupine ili skupine spojeva sa svojstvima koja imaju željeni selektivni utjecaj na ključne komponente u smjesi.

- Homologi niz

Izbor otapala iz homolognog niza s visokim vrelištem za laku i tešku komponentu izvorne smjese. Homolozi imaju tendenciju stvaranja idealnih otopina te vrlo rijetko stvaraju azeotrop.

- Robbinsova tablica

Robbins je sastavio tablicu očekivanih odstupanja od Raoultovog zakona zbog interakcije skupina. Odabiru se kandidati za otapala koji će dati pozitivno (ili bez odstupanja) od Raoultova zakona za komponentu koju se želi izdvojiti u destilatu ekstraktivne kolone i negativno odstupanje (ili bez odstupanja) za drugu komponentu.

- Svojstva H-veze

Kandidati za otapalo biraju se iz skupina koje imaju vjerojatnost stvaranja H-veza s komponentom koja se izdvaja na dnu kolone s otapalom ili kidanje H-veza za komponentu koja se izdvaja kao destilat. Kidanje ili stvaranje H-veza najčešće je vezano za pozitivno i negativno odstupanje od Raoultovog zakona.

- Polarnost

Odabire se otapalo iz kemijskih skupina koje su polarnije ili manje polarne od komponenti izvorne smjese. Polarnosti između komponenata u smjesi i otapala navodi kao uzrok odstupanja od Raoultovog zakona. [7]

2) Identifikacija pojedinačnih kandidata za otapalo

Identificiraju se otapala koja zadovoljavaju kriterij i međusobno uspoređuju.

- Vrelište

Vrelište otapala mora najmanje biti 30 – 40 °C više od vrelišta komponenta izvorne smjese kako bi se osiguralo da otapalo zaostaje u donjem produktu (ne nalazi se u destilatu). Uz takve razlike u temperaturi vrenja otapalo neće stvarati azeotrope.

- Selektivnost kod beskonačnog razrjeđenja

Definirana je kao omjer koeficijenata aktivnosti kod beskonačnog razrjeđenja dviju komponentata u otapalu. To je gornja granica učinkovitosti otapala jer utjecaj otapala ima tendenciju porasta selektivnosti s koncentracijom otapala.

- Eksperimentalno određivanje relativne hlapivost

Eksperimentalno se određuje relativna hlapivost iz omjera 1:1 izvornih komponentata i 1:1 do 3:1 omjera otapalo-izvorna komponenta. [7]

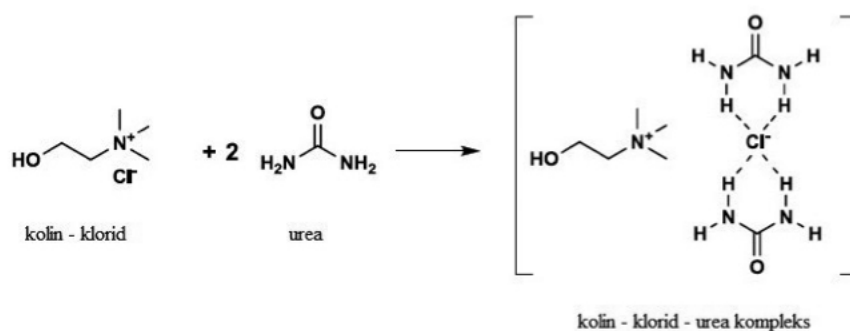
2.5. DESTILACIJA UZ PROMJENU TLAKA

Destilacija uz promjenu tlaka temelji se na promjeni položaja azeotropne točke u ovisnosti o tlaku. Separacija se provodi na dva različita tlaka ili mijenjanjem tlaka dok se ne pomakne ili u potpunosti ukloni azeotropna točka. Komponente smjese potpuno se miješaju te stvaraju azeotrop s minimalnim ili maksimalnim vrelištem. Kod destilacije uz promjenu tlaka azeotrop je uspješno separiran kada je njegov sastav promijenjen za barem 5 %, po mogućnosti 10 % i više, u području promjene tlaka koja ne iznosi više od 10 bara . [7]

2.6. NISKOTEMPERATURNNA EUTEKTIČKA OTAPALA

Niskotemperaturna eutektička otapala (DES) su smjese dobivene miješanjem akceptora vodikovih veza s donorom vodikovih veza ili Lewisovim kiselinama. Komponente se međusobno povezuju vodikovim vezama te tvore otapalo koje ima nižu temperaturu taljenja od pojedinačnih komponenti, tj. veliku depresiju točke tališta. [1]

Prvi koju su istraživali DES bili su Abbott i suradnici 2003. godine. Proučavali su eutektičku smjesu kolin klorida i uree. Talište komponenata je 302 °C za kolin klorid i 133 °C za ureu, dok je za eutektik (kolin klorid:urea; 1:2) talište 12 °C. Sniženje točke tališta posljedica je formiranih vodikovih veza, pri čemu jedna komponenta, urea, osigurava sposobnost doniranja vodikove veze, a druga komponenta osigurava sposobnost prihvaćanja vodikove veze putem svog kloridnog aniona. [8]



Slika 11. Priprava kolin klorida i uree u molnom omjeru 1:2

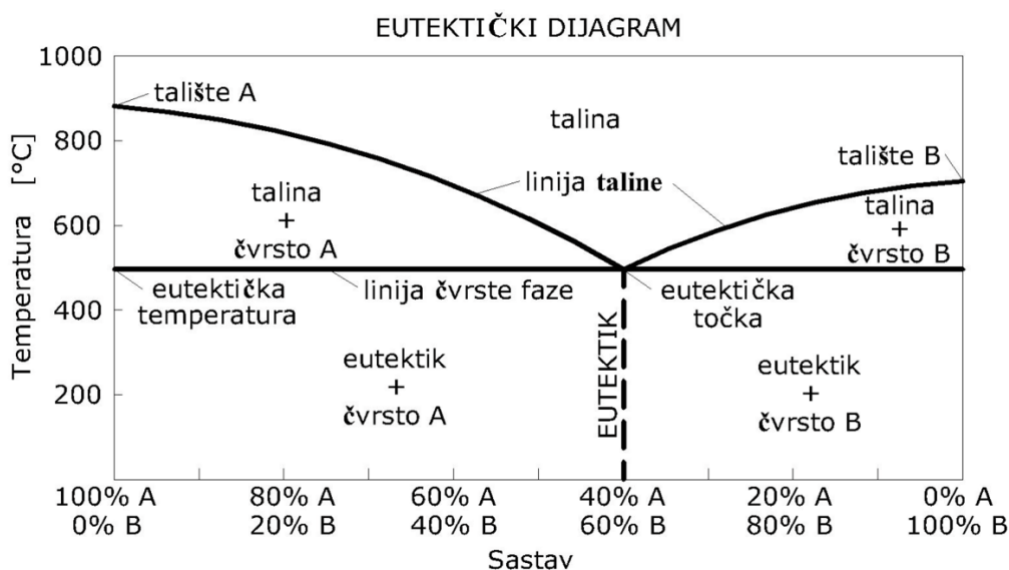
Godine 2007. definirali su DES pomoću opće formule $R_1R_2R_3R_4N^+X^-Y^-$, te su klasificirani u četiri tipa.

Tablica 1. DES klasifikacija prema vrsti halidne soli

DES TIP	Y
TIP 1	$Y=MCl_x$, $M=Zn, Sn, Fe, Al, Ga$
TIP 2	$Y= MCl_x \times y H_2O$, $M= Cr, Co, Cu, Ni, Fe$
TIP 3	$Y=R_5Z$; $Z= -CONH_2, -COOH, -OH$

2.6.2. Talište

Kao što je prethodno navedeno, DES se formira miješanjem dviju tvari koje mogu stvoriti novu kapljevitu fazu povezivanjem vodikovim vezama. Novu fazu karakterizira niža točka tališta od pojedinačnih sastojaka kao što je prethodno navedeno na primjeru kolin klorida i uree. Značajno snižavanje točke tališta proizlazi iz jačine interakcije između halidnog aniona i komponente donora vodikove veze, zato što vodikova veza ima mogućnost smanjenja energije rešetke.



Slika 13. Primjer faznog dijagrama dvokomponentne eutektičke smjese [9]

Za sve dosad istražene DES-ove njihova točka tališta je ispod 150 °C, no broj njih koji su u kapljevitom stanju na sobnoj temperaturi je ograničen. Urea i 2,2,2-trifluoroacetamid tvore kapljeviti DES s kolin kloridom na sobnoj temperaturi, zato što imaju lako formiraju mrežu vodikovih veza. Kada se karboksilne kiseline ili polioli dobiveni iz šećera koriste kao HBD, također se mogu dobiti kapljeviti DES na sobnoj temperaturi. Točka tališta ovisi o izboru i molnom omjeru HBA i HBD. Na primjer, kada se urea odabere kao HBD i pomiješa s različitim amonijevim solima kao HBA u molnom omjeru 2 : 1, dobiveni DES pokazuju veliki raspon točka tališta od -38 °C do 113 °C. Kada se pomiješaju soli kolina (HBA) i urea (HBD) točke tališta smanjuju se redom $F^- > NO_3^- > Cl^- > BF_4^-$, što ukazuje na korelaciju s jačinom vodikove veze.

2.6.3. Gustoća

Gustoća je jedno od najvažnijih fizikalnih svojstava otapala. Njene vrijednosti za DES, na sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku, se nalaze u rasponu od 1,11 g/cm³ do 1,35 g/cm³ što znači da DES ima veću gustoću od vode koja iznosi 1 g/cm³. [8] Razlika u gustoći DES-a ovisi o njihovoj različitoj molekularnoj organizaciji ili pakiranju. Vrijednost gustoće DES-a ovisi o pojedinim komponentama i molnom omjeru u kojem su korištene za njegovu pripravu. Generalno, porastom temperature smanjuje se vrijednosti gustoće.

Fenomen koji objašnjava činjenicu da je gustoće DES-a veće od gustoća čistih HDB-a naziva se teorijom rupa. DES-ovi su karakterizirani rupama ili praznim mjestima. Prilikom miješanja ZnCl₂ s ureom prosječni radijus otvora se smanjuje, što rezultira blagim povećanjem gustoće DES u usporedbi s gustoćom čiste uree. Molni omjer organske soli i HBD također ima učinak na gustoće DES-a. Dodavanjem veće količine kolin klorid glicerolu smanjenje se gustoće DES-a, što se može objasniti slobodnim volumenom. [1]

2.6.4. Viskoznost

Viskoznost je ključno svojstvo koje utječe na pokretljivost eutektičkih otapala, te je povezano s njihovom električnom vodljivošću. Viskoznost se znatno smanjuje s povećanjem temperature. [8]

Na sobnoj temperaturi većina DES-a pokazuje relativno visoku viskoznost, veću od 0,1 Pa s. Visoke vrijednosti viskoznosti DES-a mogu se objasniti time što se komponente povezuju vodikovim vezama, čime se smanjuje pokretljivost slobodnih vrsta unutar DES-a. Također, na veliku viskoznost utječu velike veličine iona, vrlo mali volumen šupljina većine DES-a, elektrostatičke ili van der Waalove interakcije. Na viskoznost utječe kemijska priroda komponenti DES-a, temperatura i sadržaj vode.

Na primjeru kolin klorida zapaženo je da povećanjem njihovog molnog omjera pri stalnoj temperaturi dolazi do smanjenja viskoznosti DES-a. Pri 20 °C, viskoznosti smjesa kolin klorid i glicerol u molnom omjeru 1 : 4 iznosi 0,503 Pa s, za molnim omjer 1 : 3 iznosi 0,450 Pa s, a za molnim omjer 1 : 2 iznosi 376 Pa s. Glicerol ima snažnu kohezivnu energiju zbog prisutnosti

vodikovih veza. No dodatkom kolin klorida dolazi do djelomičnog pucanja vodikovih veza što rezultira smanjenjem viskoznosti. [1]

2.6.5. Vodljivost

Zbog relativno visoke viskoznosti, većina DES-a pokazuje slabu ionsku vodljivost. Na sobnoj temperaturi ona je manja od 2 mS/cm. Vodljivost DES-a se značajno povećava kako temperatura raste zbog smanjenja viskoznosti DES-a. S obzirom da promjena molnog omjera organske soli i HBD značajno utječu na viskozitet DES-a, ona također utječe na vodljivost DES-a. [1]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. SVRHA RADA

Svrha ovog rada je istražiti učinkovitost pojedinih separacijski metoda na separaciju azeotropne smjese etanola i vode pri stalnom omjeru $x(\text{etanola}) = 0,70$ i $x(\text{voda}) = 0,30$. Metode koje su se provodile su atmosferska destilacija, ekstrakcijska destilacija te vakuum destilacija. Za ekstrakcijsku destilaciju koristila su se dva različita otapala; glicerol te niskotemperaturno eutektičko otapalo s kolin kloridom i glicerol u molnom omjeru $\text{ChCl}:\text{Gly} = 1:2$.

3.2. POTREBNE KEMIKALIJE

Kemikalije korištene za izvedbu eksperimentalnog dijela rada navede su u tablici 2.

Tablica 2. Popis kemikalija

Naziv	Proizvođač	Maseni udio (%)	Molna masa (g mol^{-1})	CAS broj
etanol bezvodni	Lach-Ner	99,98	64-17-5	46,07
destilirana voda	-	-	7732-18-5	18,02
glicerol bezvodni	Lach-Ner	>99	56-81-5	92,10
kolin klorid	Acros Organics	99	67-48-1	139,62

3.3. PRIPRAVA NISKOTEMPERATURNOG EUTEKTIČKOG OTAPALA

Kolin klorid i glicerol potrebno je sušiti u vakuum sušioniku pri temperaturi od 60 °C kroz 24 sata kako bi se uklonila prisutna voda, slika 14. Osušene komponente se miješaju u molnom omjeru 1:2 u vakuum rotacijskom isparivaču pri temperaturi od 60 °C i tlaku od 40 mbara do postizanja homogene kapljevine, slika 15.



Slika 14. Vakuum sušionik



Slika 15. Vakuum rotacijski isparivač

3.4. KARAKTERIZACIJA UZORKA

3.4.1. Određivanje indeksa loma

Refraktometrijskom metodom određen je maseni udio etanola u smjesi. Refraktometar je uređaj kojim se određuje indeks loma, slika 16. Indeks loma je omjer brzina kojima svjetlost prolazi kroz zrak i kroz kapljevinu. Uzrok loma svjetlosti promjena je njezine brzine pri prelasku iz jednog optičkog sredstva u drugo optičko sredstvo. Promjena temperature utječe na indeks loma, stoga je prije provođenja mjerenja potrebno termostatirati refraktometar. [4]



Slika 16. Exacta Optech Abbe refraktometar model RMI

Pripremljeno je 9 homogenih otopina etanola i vode sa udjelima u rasponu od 10 do 90% u staklenim bočicama. U još dvije bočice dodane su čiste komponente. Za pripremljenih 11 otopina potrebno je odrediti indeks loma na refraktometru koji je prethodno termostatiran na 25 °C. Baždarni dijagram prikazuje ovisnost indeksa loma o koncentraciji lakše hlapive komponente, u ovom slučaju etanola.

3.5. DESTILACIJA

3.5.1. Atmosferska destilacija

Priprema se 1 L početne smjese sastava $x(\text{etanola}) = 0,70$ i $x(\text{voda}) = 0,30$ u menzuri. Početna smjesa se premješta u tikvicu za destilaciju i zagrijava do vrenja. Destilacija se provodi pri atmosferskom tlaku. Za vrijeme destilacije prati se temperatura pare (destilata) pomoću termometra koji se nalazi ispod hladila, i temperatura donjeg produkta pomoću termometra koji je uronjen u tikvicu u smjesu. Nakon pojave refleksa na hladilu čeka se ustaljenje temperature destilata i donjeg produkta na oba termometra. Temperatura se zapiše te se zagrijavanje zaustavlja kako bi se uzeli uzorci destilata i donjeg produkta za određivanje indeksa loma.



Slika 17. Destilacijska kolona za šaržnu destilaciju

3.5.2. Vakuum destilacija

Pojna smjesa i aparatura korištena za provođenje atmosferske destilacije koristi se i za vakuum destilaciju. Potrebno je zatvoriti sve otvore na koloni. Aparatura za destilaciju priključuje se na vakuum pumpu koji izvlači zrak iz nje i stvara podtlak. Provođa se pri tlaku od 0,25 bara. Postupak uzimanja uzorka destilata i donjeg produkta te određivanje indeksa loma isti je postupku kod atmosferske destilacije.

3.5.3. Ekstrakcijska destilacija

Ekstrakcijska destilacija provedena je s dva različita otapala; glicerol i niskotemperaturno eutektičko otapalo (DES) s kolin kloridom i glicerolom u molnom omjeru 1:2. Postupak destilacije jednak je za oba otapala. Koristi se aparatura jednaka onoj za atmosfersku destilaciju.

Priprema se pojna smjesa sastava $x(\text{etanola}) = 0,70$ i $x(\text{voda}) = 0,30$. Destilacija se provodi s tri različite količine glicerola ili DES-a; prvo se provodi s 5% masenog udjela smjese, zatim s 10% te s 15%. Pripremljena smjesa premješta se u tikvicu za destilaciju u kojoj se zagrijava do vrenja. Destilacija se provodi pri atmosferskom tlaku. Nakon pojave refluksa na hladilu čeka se ustaljenje temperature destilata i donjeg produkta na oba termometra. Temperatura se zapiše te se zagrijavanje zaustavlja kako bi se uzeli uzorci destilata i donjeg produkta za određivanje indeksa loma.

4. REZULTATI I RASPRAVA

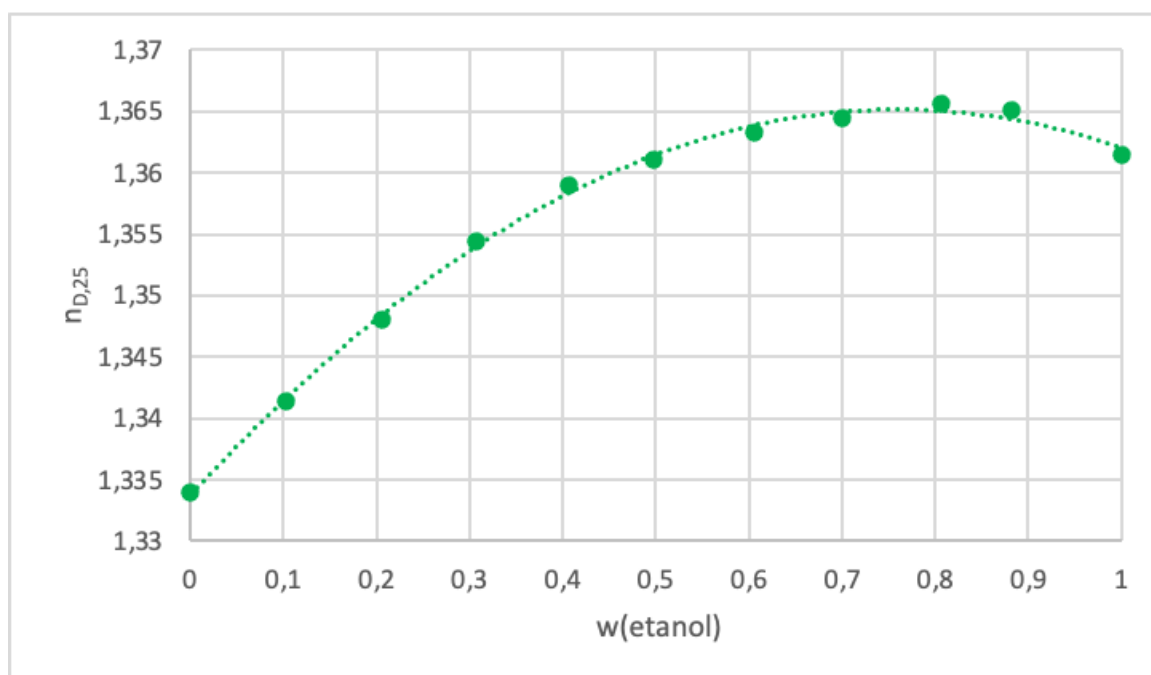
U ovom radu provedene su četiri metode separacije azeotropne smjese etanola i vode.

Dobiveni rezultati prikazani su za svaku metodu, te se dijele na:

- Atmosferska destilacija
- Vakuum destilacija pri tlaku od 0,25 bara
- Ekstrakcijska destilacija uz glicerol
- Ekstrakcijska destilacija uz niskotemperaturno eutektičko otapalo

4.1. ODREĐIVANJE KONCENTRACIJE

Prije provođenja destilacija potrebno je odrediti baždarnu krivulju koja prikazuje ovisnost indeksa loma o koncentraciji etanola u smjesi s vodom. Na temelju dobivene baždarne krivulje, prikazane na slici 18., određivat će se koncentracija etanola za četiri odabrane metode separacije azeotropne smjese.



Slika 18. Baždarni dijagram ovisnosti indeksa loma o koncentraciji etanola u smjesi s vodom

Ovisnost indeksa loma o masenom udjelu etanola u smjesi dana je sljedećim izrazom:

$$n_{D,25} = -0,0544 x^2 + 0,0827 x + 1,3337 \quad (6)$$

4.2. SEPARACIJA AZEOTROPNE SMJESE

4.2.1. Atmosferska destilacija

Atmosferska destilacija provodi se kako bi se mogao odrediti utjecaj promjene tlaka i dodatka pomoćne komponente (glicerola i DES-a) na položaj azeotropne točke. Separacija azeotropne smjese $x(\text{etanol}) = 0,70$ i $x(\text{voda}) = 0,30$ provedena je destilacijom pri atmosferskom tlaku sve do uspostave stabilne temperature destilata i donjeg produkta. Zabilježene temperature prikazane su u tablici 3. Vrijednosti indeksa loma za destilat i donji produkt prikazane su u tablici 3.

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

	$T_v, \text{ }^\circ\text{C}$	$n_{D,25}$	$x(\text{etanol})$
<i>Pojna smjesa</i>	-	1,3643	0,7
<i>Destilat</i>	77,7	1,3645	0,885
<i>Donji produkt</i>	80	1,3640	0,615

4.2.2. Vakuum destilacija

Vakuum destilacija provodila se pri sniženom tlaku od 0,25 bara kako bi se utvrdio utjecaj tlaka na učinkovitost separacije smjese etanola i vode. Nakon uspostave stabilnih temperatura destilata i donjeg produkta, uzorci su uzeti kako bi se odredili indeksi loma čije su vrijednosti zabilježene u tablici 4.

Tablica 4. Temperatura i sastav destilata, donjeg produkta i pojne smjese pri vakuum destilaciji od 0,25 bara

	$T_v, ^\circ\text{C}$	$n_{D,25}$	$x(\text{etanol})$
<i>Pojna smjesa</i>	-	1,3448	0,655
<i>Destilat</i>	41	1,3640	0,910
<i>Donji produkt</i>	50	1,3638	0,605

Iz tablica 3. i 4. uočava se razlika u temperaturama destilata i donjeg produkta za različite tlakove. Pri sniženom tlaku temperature vrenja su niže te udio etanola u donjem produktu opada, a u destilatu raste. Može se zaključiti da je došlo do pomaka azeotropne točke u područje viših koncentracija etanola.

4.2.3. Ekstrakcijska destilacija uz glicerol

Za ekstrakcijsku destilaciju potrebna je pomoćna komponenta. U pojnu smjesu dodaje se 5, 10 i 15% glicerola kao dodatak. Sva mjerenja provedena su pri atmosferskom tlaku. Za sva tri mjerenja u pojnim smjesama maseni udio etanola je 0,70. U tablici 5. prikazani su indeksi loma, temperature i sastavi za provedena mjerenja.

Tablica 5. Temperatura i sastav destilata, donjeg produkta i pojne smjese za različite udjele glicerola u ekstrakcijskoj destilaciji

		$T_v, ^\circ\text{C}$	$n_{D,25}$	$x(\text{etanol})$
<i>Glicerol=5%</i>	Destilat	77,6	1,3641	0,905
	Donji produkt	81	-	-
<i>Glicerol=10%</i>	Destilat	77,6	1,3650	0,830
	Donji produkt	84	-	-
<i>Glicerol=15%</i>	Destilat	77,6	1,3645	0,880
	Donji produkt	86	-	-

Dodatkom većeg udjela glicerola raste temperatura vrenja donjeg produkta, dok temperatura destilata ostaje nepromijenjena. Do porasta temperature vrenja donjeg produkta dolazi zbog sve većeg udjela glicerola u trokomponentnoj smjesi. Najveći udio etanola u destilatu dobiven je pri najmanjem udjelu dodanog glicerola. Dobiveni se rezultati razlikuju od očekivanih. Rezultati koje su dobili Zhang i suradnici [10] pokazuju da za isti sastav pojne smjese dodavanjem glicerola dolazi do porasta temperature vrenja te udjela etanola u parnoj fazi. Glicerol uklanja azeotrop etanol-voda te potiče dehidraciju etanola. Do odstupanja od očekivanih rezultata vjerojatno dolazi zbog formiranja složene mreže vodikovih veza, ne samo između glicerola i vode već i glicerola i etanola. Veći broj vodikovih veza, zahtjeva više energije za njihovo pucanje, čime separacija etanola postaje otežana.

4.2.4. Ekstrakcijska destilacija uz niskotemperaturno eutektičko otapalo

Ekstrakcijska destilacija provedena je uz dodatak 5, 10 i 15% niskotemperaturnog eutektičkog otapala, koje je pripravljeno od kolin klorida i glicerola u molnom omjeru 1:2. Za sva tri mjerenja u pojnim smjesama maseni udio etanola je 0,700. U tablici 6. prikazani su dobiveni rezultati.

Tablica 6. Temperatura i sastav destilata, donjeg produkta i pojne smjese za različite udjele DES-a u ekstrakcijskoj destilaciji

		$T_v, ^\circ C$	$n_{D,25}$	$x(\text{etanol})$
$DES=5\%$	Destilat	78	1,3645	0,880
	Donji produkt	81	-	-
$DES=10\%$	Destilat	78	1,3644	0,890
	Donji produkt	81,5	-	-
$DES=15\%$	Destilat	79	1,3640	0,905
	Donji produkt	82	-	-

Uočava se blagi rast temperature destilata i donjeg produkta s porastom udjela DES-a u trokomponentnoj smjesi. To ukazuje na pomak azeotropne točke. Niskotemperaturna eutektička otapala su nehlapljiva, stoga ih destilat ne može sadržavati već samo etanol i vodu. Dodatkom većeg udjela DES-a raste udio etanola u destilatu. Ovi rezultati su u skladu s literaturom [11] [12]. Li i suradnici su zapazili da za isti sastav pojne smjese dodavanjem DES-a dolazi do blagog rasta temperature vrenja i većeg udjela etanola u parnoj fazi. Također, takva zapažanja imali su Souza i suradnici koji su na temelju ravnoteže para-kapljevina pokazali da DES povećava relativnu hlapivost etanola prema vodi te može ukloniti azeotropnu točku. Eksperimenti koji su proveli Li i suradnici te Souza i suradnici dokazali su da je kolin klorid i glicerol u molnom omjeru 1:2 uspješno otapalo za ekstrakcijsku destilaciju dvokomponentne smjese etanola i vode.

Na temelju rezultata prikazanih u tablicama 5 i 6 pokazalo se da je za sustav etanol-voda bolje otapalo glicerol jer je manji udio glicerola potreban za postizanje istog udjela etanola u destilatu. Li i suradnici dobili su obrnute rezultate. Njihovi rezultati pokazuju da se azeotrop etanola i vode uklanja već pri molnom udjelu DES-a od 0,028, dok je za uklanjanje tog istog

azeotropa potrebno minimalno 0,047 glicerola. Razlog tome mogu biti različiti sastavi pojne smjese što utječe i na interakcije između komponenata.

5. ZAKLJUČAK

U ovom radu istražen je utjecaj metode provedbe destilacije za separaciju dvokomponentne azeotropne smjese etanola i vode pri stalnom sastavu $x(\text{etanola}) = 0,70$ i $x(\text{voda}) = 0,30$. Sve istražene metode povećavaju učinkovitost separacije etanola i vode, na što ukazuju veći udjeli etanola u destilatu u odnosu na atmosfersku destilaciju. Najveća čistoća destilata dobila se radom pri tlaku od 0,25 bara. Ekstrakcijska je destilacija provedena s glicerolom i niskotemperaturnim eutektičkim otapalom (kolin klorid – glicerol; 1:2). Porast udjela DES-a, za razliku od glicerola, pozitivno utječe na pomak azeotropne točke. Za ekstrakcijsku destilaciju glicerol se pokazao kao učinkovitija pomoćna komponenta zbog manjeg utroška za dobivanje destilata iste čistoće.

6. POPIS SIMBOLA

HBD – donor vodikove veze, eng. hydrogen bond donor

HBA – akceptor vodikove veze, eng. hydrogen bond acceptor

DES – niskotemperaturno eutektičko otapalo, eng. deep eutectic solvent

ChCl – kolin klorid, eng. choline chloride

Gly – glicerol, eng. glycerol

$n_{D,25}$ – indeks loma pri 25 °C

x – maseni udio

x_i – množinski udio komponente i u kapljevini

y_i – množinski udio komponente i u pari

7. LITERATURA

[1] 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.

[2] Sander, A., nastavni materijali za destilaciju,
<https://moodle.srce.hr/2021-2022/mod/lesson/view.php?id=2483245&pageid=50198> (pristup 15. srpnja 2023.)

[3] Sander, A., nastavni materijali za destilaciju,
<https://www.fkit.unizg.hr/download/repository/destilacija%5B1%5D.pdf> (pristup 15. srpnja 2023.)

[4] Macan, J., Dolar, D., Brnardić, I., Fizikalna kemija–laboratorijske vježbe, interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2012., str. 31, 88,89

[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. 37-43.

[7] Beer, E., Destilacija, HDKI/Kemija u industriji, Zagreb, 2006., str. 225-256.

[8] Marcus, Y., Deep eutectic solvents, Springer, 2019., str. 3, 13, 57, 65

[9] <https://hr.wikipedia.org/wiki/Eutektik> (pristup 3. rujna 2023.)

[10] Zhang, L., Yang, B., Zhang, W., Vapor–Liquid Equilibrium of Water + Ethanol + Glycerol: Experimental Measurement and Modeling for Ethanol Dehydration by Extractive Distillation, J. Chem. Eng. Data 2015, 60, 6, 1892–1899

[11] Li, P., Wu, Y., Hao, X., Zhang, L., Performance of the Glycerol–Choline Chloride Deep Eutectic Solvent as an Entrainer for Separation of Ethanol and Water, J. Chem. Eng. Data 2021, 66, 8, 3101–3106

[12] Souza, G., Silva, L., Martinez P., Vapour-liquid equilibria of systems containing deep eutectic solvent based on choline chloride and glycerol, *J. Chem. Thermodynamics* 158 (2021) 106444