

# PRIMENA RAVNOTEŽE TEČNOST-TEČNOST TERNARNIH VODENIH RASTVORA U SEPARACIONIM PROCESIMA

## LIQUID-LIQUID EQUILIBRIUM OF THE TERNARY WATER SOLUTIONS SYSTEM IN SEPARATION PROCESSES

Zoran SIMIĆ\*, Mirjana KIJEVČANIN, Ivona RADOVIĆ

Tehnološko Metalurški Fakultet Univerziteta u Beogradu, Beograd, Srbija

*Zbog globalnog trenda povećanja potrošnje energenata, kao i njihove cene, teži se ka tome da se ispituju nove mogućnosti zamene klasičnih energetski zahtevnih separacionih procesa zasnovanih na isparavanju lakše isparljivih komponenata, na procese separacije zasnovanih na ravnoteži tečnost-tečnost (LLE), odnosno na ekstrakciji komponenata iz tečnih rastvora. Pored toga što bi ovaj postupak podrazumevao smanjenu upotrebu različitih izvora energije, on bi uključio i zamenu standardnih industrijskih rastvarača sa karakteristikama štetnim po životnu sredinu, novim, zelenim rastvaračima. U ovom radu biće prikazan način korišćenja ravnoteže tečnost-tečnost na separacione procese, na primeru ternarnog sistema voda + i-propanol + dimetil adipat, a kroz određivanje binodalnih krivih i ravnotežnih linija na atmosferskom pritisku i temperaturi od 298.15K.*

**Ključne reči:** Ravnoteža tečnost-tečnost (LLE); binodalna kriva; ternarni dijagram; vodeni rastvori; zelena hemija

*Due to the global trend of increasing energy consumption, as well as their prices, the aim is to examine the possibilities of replacing energy-intensive classical separation processes based on evaporation of more volatile components, to separation processes based on liquid-liquid equilibria (LLE), i.e. extraction of components from liquid solutions. Beside that this procedure would involve the reduced use of various energy sources, it would also include the replacement of standard industrial solvents with harmful characteristics for the environment, new green solvents. This paper will show the method of using liquid-liquid equilibrium on the example of the ternary system water + i-propanol + dimethyl adipate through the determination of binodal curves and tie lines at atmospheric pressure and temperature of 298.15 K.*

**Key words:** Liquid-liquid equilibrium (LLE); binodal curve; ternary diagram; aqueous solutions; green chemistry

### 1 Uvod

Poslednjih godina sve više se govori o štednji električne energije kako zbog povećanja troškova korišćenja tako i zbog smanjenja količine energenata. Da bi se se prevazišao ovaj problem u industrijskim procesima neophodno je okrenuti se nekim novim procesima u kojima se koristi manje energije, odnosno raditi na povećanju energetske efikasnosti procesa. Jedan od energetski zahtevnih procesa je i separacija rastvora zasnovana na ravnoteži tečnost-tečnost (LLE). Takođe, zamena klasičnih, toksičnih organskih rastvarača novim zelenim rastvaračima je jedan od industrijskih trendova. Da bi se ispitale mogućnosti upotrebe zelenih rastvarača, mogućnosti adekvatne zamene i projektovanje procesa, neophodno je poznavanje termodinamičkih podataka kao što su podaci za ravnotežu tečnost-tečnost (LLE), odgovarajuću binodalnu krivu i ravnotežne linije.

I-propanol je važna organska sintetička sirovina i rastvarač koji se široko koristi u proizvodnji mnogih industrijski značajnih proizvoda i međuproizvoda<sup>1</sup>. Uglavnom se koristi kao sredstvo za dehidraciju i sredstvo za čišćenje u farmaceutskoj, kozmetičkoj, polimernoj i elektronskoj industriji. Takođe u laboratorijama se koristi kao i referentni material za hromatografiju. U mnogim industrijskim procesima, izopropil alkohol se koristi kao jeftiniji rastvarač i ekstraktant i može se koristiti kao zamena etanolu<sup>2</sup>. Izdvajanje i-propanola iz vodene faze je veoma važan proces, te se

\* Corresponding author, e-mail: apopovic@politehnika.edu.rs

poslednjih godina istražuju mogućnosti kako bi se izdvajanje moglo ostvariti pomoću ekstrakcije tečnost-tečne.

U ovom radu su određeni termodinamički podaci, odnosno podaci ravnoteže tečnost-tečnost, kao što su binodalna kriva i ravnotežne linije ternarnog sistema voda + i-propanol + dimetil adipat(DMA) i ispitivana je mogućnost ekstrakcije i-propanola iz vodene faze pomoću dimetil DMA, s obzirom na veoma malu rastvorljivost DMA u vodi a veliku u alkoholu. Dodatna prednost ovakvog sistema predstavlja činjenica da DMA na osnovu svojih pozitivnih karakteristika na životnu sredinu spada u grupu zelenih hemikalija.

## 2 Eksperimentalni deo

Eksperimentalno merenje ravnoteže tečno-tečno (LLE) ternarnih sistema je izvedeno na 298.15 K i 0.1 MPa. Eksperiment ima dve faze: (i) određivanje fazne granice, tj. binodalne krive i (ii) određivanje koegzistirajućih LLE linija, takozvanih ravnotežnih linija (tie-lines).

Binodalne krive su određene pomoću sintetičkog metoda zamućenja korišćenjem ujedno i titracione tehnike<sup>3</sup>. Eksperiment počinje pripremom binarnih smeša dve nemešljive komponente (rafinat + rastvarač) u koničnom staklenom Pyrex sudu sa mešanjem. Treća komponenta (ekstrakt) se dodaje titriranjem, uz kontinualno mešanje, dok smeša ne postane homogena (nestanak turbidnosti). Sastav ternarne smeše u momentu kada postane čista i transparentna tečnost pripada binodalnoj krivoj.

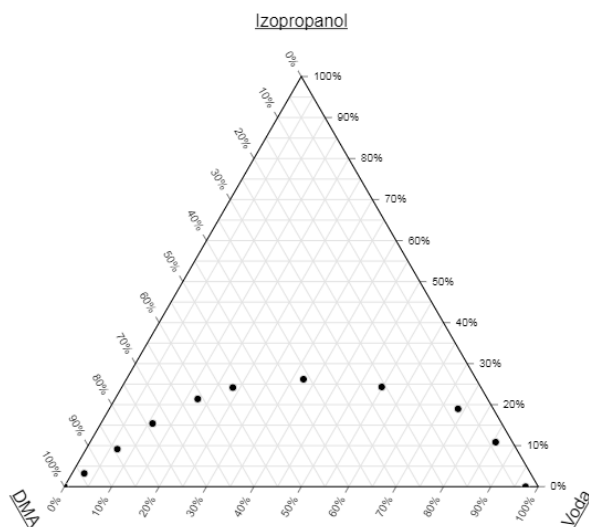
Za određivanje ravnotežnih linija, ternarne smeše A (rafinat) + B (ekstrakt) + C (rastvarač) poznatog sastava napravljene su u oblasti nemešljivosti (oblast ispod binodalne krive). Smeša je energično mešana oko sat vremena i ostavljena da se faze uravnoteže u periodu od 24 sata u termostatskom kupatilu na 298.15 K. Kao rezultat, dobijene su dve faze u ravnoteži, gornja faza (rafinat) i donja faza (ekstrakt). Uzorci su uzeti iz obe faze. Sastavi dve faze u ravnoteži određivani su preko indeksa refrakcije.

Indeks refrakcije  $n_D$  je meren na automatskom refraktometru (model Anton Paar RXA 156), koji radi na talasnoj dužini 589 nm. Tokom merenja temperatura uzorka je održavana konstantnom pomoću ugrađenog termostata tačnosti  $\pm 0.03$  K. Kalibracija aparature je izvođena dnevno korišćenjem Milipor vode.

Detaljan opis Anton Paar DMA 5000 i Anton Paar RXA 156 instrumenata, kao i princip po kome funkcioniše merenje gustine i indeksa refrakcije dat je u literaturi<sup>4</sup>.

## 3 Rezultati i diskusija

Prema navedenoj metodi zamućenja dobijene su tačke binodalne krive za sistem voda + i-propanol + dimetil adipat prikazane na slici 1.



**Slika 1.** Eksperimentalne tačke binodalne krive sistema voda + i-propanol + dimetil adipat

Nakon određivanja binodalne krive meren je indeks refrakcije za svaku tačku na temperaturi od 298.15K i atmosferskom pritisku.

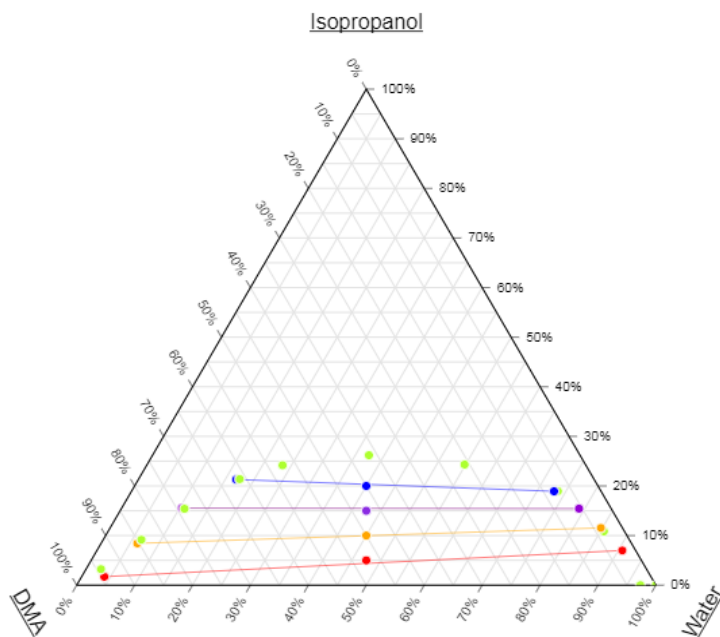
Sastavi faza četiri ispitivane smeše nakon razdvajanja dobijeni su iz podataka za indeks refrakcije i primenom sledećih jednačina, a na osnovu masenih udela komponenata u smeši ( $w$ )<sup>5</sup>:

$$n_D = Aw_1 + Bw_1^2 + Cw_2 + Dw_2^2 + Ew_3 + Fw_3^2 \quad (1)$$

$$w_3 = G \exp |Hw_1^{0.5} + Iw_1^3| \quad (2)$$

$$w_2 = 1 - w_1 - w_3 \quad (3)$$

Optimizacijom parametara A - I dobijene su ravnotežne linije koje su prikazane na slici 2.



**Slika 2.** Ravnotežne linije sistema voda + i-propanol + dimetil adipat

*Tabela 1. Početni sastavi smeše za određivanje ravnotežnih linija.*

	$w_1$	$w_2$	$w_3$
Smeša 1	0.4000	0.2000	0.4000
Smeša 2	0.4250	0.1500	0.4250
Smeša 3	0.4500	0.1000	0.4500
Smeša 4	0.4750	0.0500	0.4750

*Tabela 2. Izačunati maseni udeli vode, izopropanola i dimetil adipata u donjoj i gornjoj fazi dobijeni optimizacijom parametara.*

	Donja faza			Gornja faza		
	$w_1$	$w_2$	$w_3$	$w_1$	$w_2$	$w_3$
Smeša 1	0.1689	0.2131	0.6180	0.7321	0.1899	0.0816
Smeša 2	0.1040	0.1554	0.7406	0.7919	0.1547	0.0557
Smeša 3	0.0627	0.0843	0.8530	0.8481	0.1156	0.0373
Smeša 4	0.0392	0.0171	0.9437	0.9077	0.0700	0.0231

## 4 Zaključak

U ovom radu je ispitivana ravnoteža tečnost tečnost na atmosferskom pritisku i temperaturi od 298.15 K na sistemu voda + i-propanol + dimetil adipat. Određena je binodalna kriva za navedeni sistem, dok su ravnotežne linije dobijene preko indeksa refrakcije.

Ispitivana je mogućnost ekstrakcije i-propanola iz vodenih rastvora pomoću zelenog rastvarača dimetil adipata na osnovu prethodno utvrđene dobre mešljivosti dimetil adipata sa izopropanolom i veoma male rastvorljivosti u dimetil adipata u vodi. Utvrđeno je da se i-propanol delimično ravnomerno raspoređuje u obe faze trokomponentne smeše navedenog sistema.

### 4.1 Finansiranje

Autori se zahvaljuju finansijskoj podršci koju su dobili od strane istraživačkog fonda Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja, Republike Srbije i Tehnološko metalurškog fakulteta, Univerziteta u Beogradu (br. ugovora 451-03-9/2021-14/200135).

## 5 Literatura

- [1] **A. Pereiro, J. Araújo, J. Esperança, I. Marrucho, L. Rebelo, J.** Chem. Thermodyn. 46 (2012) 2-28.
- [2] \*\*\* <http://ba.hfchemicals.com/info/the-role-and-use-of-isopropyl-alcohol-25237813.html>, pristup: 29.04.2021.
- [3] **V. Najdanović-Višak, A. Rodriguez, Z.P. Višak, J.N. Rosa, C.A.M. Afonso, M.N. da Ponte, L.P.N. Rebelo,** Fluid Phase Equilib. 254 (2007) 35-41.
- [4] **Radović I.** Doktorska disertacija. Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu; 2008.
- [5] **F. S. Oliveira, A. B. Pereiro, L. P. N. Rebelo and I. M. Marrucho,** Green Chem., 15 (2013) 1326-1330.