

 **Processing '22**

ZBORNİK RADOVA

**35. Međunarodni kongres
o procesnoj industriji**

Holiday Inn, Beograd

1–3. jun 2022.



SET
SAMIT ENERGETIKE TREBINJE

ZBORNİK RADOVA

pisanih za 35. Međunarodni kongres o procesnoj industriji
PROCESING '22



2022

ZBORNİK RADOVA
pisanih za 35. Međunarodni kongres o procesnoj industriji
PROCESING '22

Holiday Inn, Beograd

Izdavač

Savez mašinskih i elektrotehničkih
inženjera i tehničara Srbije (SMEITS)
Društvo za procesnu tehniku
Kneza Miloša 7a/II,
11000 Beograd

**Predsednik Društva za procesnu tehniku
pri SMEITS-u**

prof. dr Aleksandar Jovović, dipl. inž.

Urednici

Prof. dr Dušan Todorović, dipl. inž.
Prof. dr Miroslav Stanojević, dipl. inž.
Prof. dr Aleksandar Jovović, dipl. inž.

Tiraž

150 primeraka

CD umnožava

Paragon, Beograd

ISBN

978-86-85535-12-3

Godina izdavanja

2022.



Društvo za procesnu tehniku
pri SMEITS-u



Katedra za procesnu tehniku
Mašinskog fakulteta u Beograd



Samit energetike Trebinje
Trebinje

CIP - Каталогизација у публикацији

Народна библиотека Србије, Београд

621(082)(0.034.2)

66.01(082)(0.034.2)

МЕЂУНАРОДНИ конгрес о процесној индустрији ПРОЦЕСИНГ (35 ; 2022 ; Београд)

Zbornik radova [pisanih za] 35. Međunarodni kongres o procesnoj industriji, PROCESING '22, 1-3. jun 2022, Beograd [Elektronski izvor] / [organizator Savez mašinskih i elektrotehničkih inženjera i tehničara Srbije (SMEITS), Društvo za procesnu tehniku] ; [urednici Dušan Todorović, Miroslav Stanojević, Aleksandar Jovović]. - Beograd : Savez mašinskih i elektrotehničkih inženjera i tehničara Srbije (SMEITS), Društvo za procesnu tehniku, 2022 (Beograd : Paragon). - 1 elektronski optički disk (CD-ROM) ; 12 cm

Sistemski zahtevi: Nisu navedeni. - Radovi na srp. i engl. jeziku. - Nasl. sa naslovne strane dokumenta. - Tiraž 150. - Bibliografija uz svaki rad. - Abstracts.

ISBN 978-86-85535-12-3

а) Машинство -- Зборници б) Процесна индустрија -- Зборници

COBISS.SR-ID 78806281

ANALIZA RAZLIČITIH MOGUĆNOSTI ZA ODREĐIVANJE RAVNOTEŽNIH LINIJA KOD RAVNOTEŽE TEČNOST-TEČNOST

ANALYSIS OF DIFFERENT POSSIBILITIES FOR DETERMINING TIE LINES IN LIQUID-LIQUID EQUILIBRIA

Zoran SIMIĆ*¹, Mirjana KIJEVČANIN², Ivona RADOVIĆ²

¹ Inovacioni centar Tehnološko-metalurškog fakulteta, Beograd,

² Univerzitet u Beogradu, Tehnološko Metalurški Fakultet, Beograd

<https://doi.org/10.24094/ptk.022.319>

Zbog globalnog trenda povećanja zagađenosti životne okoline teži se ka tome da se u različitim granama hemijske industrije implementiraju zeleni rastvarači, koji bi zamenili štetne industrijske rastvarače. Kako 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. Podaci o rastvorljivosti komponenata su od velikog značaja za procese separacije (naročito ekstrakciju) koji se primenjuju u hemijskoj industriji. Ravnotežne linije predstavljaju veoma bitan termodinamički podatak koji se, u zavisnosti od same prirode komponenti koje ulaze u sastav smeše, u velikom procentu dobijaju hromatografskom analizom. S obzirom da je hromatografska analiza metoda koju ne može svaka laboratorija da priušti, kako zbog visoke cene aparata tako i zbog visokih troškova korišćenja, u ovom radu biće prikazane neke od alternativnih mogućnosti za određivanje ravnotežnih linija kod ravnoteže tečnost-tečnost. Na primeru ternarnog sistema voda+dimetil adipat+2-propanol biće prikazano određivanje ravnotežnih linija preko indeksa refrakcije i preko gustine smeše. Ove analitičke metode često se koriste u različitim granama industrije. Na osnovu dobijenih rezultata izvršeno je međusobno poredjenje rezultata dobijenih preko ove tri metode.

Ključne reči: ravnoteža tečnost-tečnost; hromatografija; indeks refrakcije; gustina; zelena hemija

Due to the global trend of increasing environmental pollution, green solvents are being implemented in various branches of the chemical industry to, which would replace standard industrial solvents with harmful characteristics. In order to examine the possibilities of using green solvents, the possibility of appropriate replacement and process design, it is necessary to determine thermodynamic data such as liquid-liquid equilibria, i.e. tie lines in liquid-liquid extraction (LLE), and the corresponding binodal curve. Solubility of components are of great importance for the separation processes (especially for extraction) applied in the chemical industry. Tie lines are a very important thermodynamic data, which are mostly determined by chromatographic analysis depending on the nature of the components in the mixture. Tie lines are mostly determined by chromatographic analysis. Chromatographic analysis is one of the methods that not every laboratory can afford, due to the high cost of the apparatus and high operational costs. In this paper some of the alternative methods for determining tie lines in liquid-liquid equilibria are presented. On the example of the ternary system water+dimethyl adipate+2-propanol, the determination of tie lines via the refractive index and the density of the mixture are shown. These analytical methods are often used in various branches of industry. Based on the obtained results, a mutual comparison of the results obtained through these three methods is performed.

Key words: liquid-liquid equilibria; chromatography; refractive index; density; green chemistry

* Corresponding author, e-mail: zsimic@tmf.bg.ac.rs

1 Uvod

Separacioni procesi zasnovani na ravnoteži tečnost-tečnost(LLE) predstavljaju jedan od procesa koji se poslednjih godina sve više koriste u industriji. Veoma su pogodni jer predstavljaju proces u kome se koristi manje energije što predstavlja jedan od ciljeva današnjice zbog smanjenja količine energenata. Da bi se ispitale mogućnosti upotrebe odgovarajućih rastvarača i projektovanje procesa, neophodno je poznavanje termodinamičkih podataka kao što su podaci o ravnoteži u sistemu tečnost-tečnost, odgovarajuću binodalnu krivu i ravnotežne linije. Jedna od metoda koja se najčešće koristi prilikom određivanja ravnotežnih linija je gasna hromatografija¹⁻³.

2-propanol je važna organska sintetička sirovina i rastvarač koji se široko koristi u proizvodnji mnogih industrijski značajnih proizvoda i međuproizvoda. Najčešće 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 rastvarač i može se koristiti kao zamena za etanol^{4,5}. Izdvajanje i-propanola iz vodene faze je veoma važan proces, te se poslednjih godina istražuju mogućnosti kako bi se izdvajanje moglo ostvariti pomoću tečno-tečne ekstrakcije.

U ovom radu su određeni termodinamički podaci, odnosno podaci ravnoteže tečnost-tečnost, kao što su binodalna kriva i ravnotežne linije ternarnog sistema voda + 2-propanol + dimetil adipat(DMA). Gasna hromatografija je analitička metoda koje se u najvećem broju radova koristi za određivanje sastava faza, odnosno ravnotežnih linija. Cilj ovog rada je prikazati još neke mogućnosti određivanja ravnotežnih linija primenom nekih drugih metoda kao što su određivanje indeksa refrakcije i gustine smeše. Rezultati sastava smeše koja se nalazi u ravnoteži dobijeni preko indeksa refrakcije i gustine su upoređeni sa rezultatima dobijenih preko gasne hromatografije, koja predstavlja jednu od validnih metoda.

2 Eksperimentalni deo

Ekperimentalno 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 tehnike⁶. Eksperiment počinje pripremom binarnih smeša dve nemešljive komponente rafinat(voda) + rastvarač(dimetil adipat) u koničnom staklenom Pyrex sudu sa mešanjem na magnetnoj mešalici. Treća komponenta ekstrakt(2-propanol) se dodaje titriranjem, uz kontinualno mešanje, dok smeša ne postane homogena (nestanak turbidnosti). Sastav ternarne smeše u momentu kada postane bistra i transparentna tečnost pripada binodalnoj krivoj. Prilikom određivanja binodalne krive merenje indeksa refrakcije i gustina smeše za svaku tačku na temperaturi od 298.15K i atmosferskom pritisku.

Za određivanje ravnotežnih linija, ternarne smeše A (rafinat) + B (ekstrakt) + C (rastvarač) poznatog sastava (Tabela 1) napravljene su u oblasti nemešljivosti (oblast ispod binodalne krive). Smeša je energično mešana na mešalici uniTexer 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 (koji u svom sastavu imaju sve tri komponente) u ravnoteži određivani su na tri načina: preko gasne hromatografije, indeksa refrakcije i gustine smeše.

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 ± 0.03 K. Kalibracija aparature je izvođena dnevno korišćenjem Milipor vode.

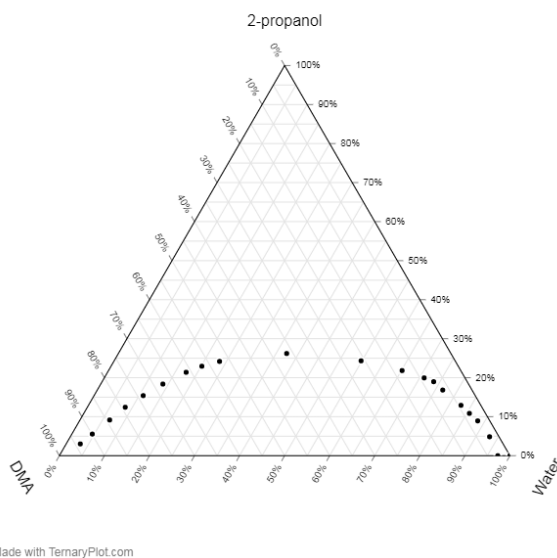
Hromatografska merenja su radjena na gasnom hromatografu Clarus 680 GC sa HS turbomatrix 40 autosemplerom i flame ionization detektorom, proizvođača opreme PerkinElmer.

Sadržaj vode je određivan preko dobro poznate Karl Fisher metode na instrumentu Karl Fisher titratoru Titro Line 7500 KF.

3 Rezultati i diskusija

U ovom radu ispitivana ravnoteža tečnost tečnost na atmosferskom pritisku i temperaturi od 298.15K na sistemu voda + 2-propanol + dimetil adipat. Određena je binodalna kriva za navedeni sistem dok su ravnotežne linije dobijene na tri načina: gasnom hromatografijom, preko indeksa refrakcije a zatim optimizacijom parametara jednačina, pomoću gustina smeša.

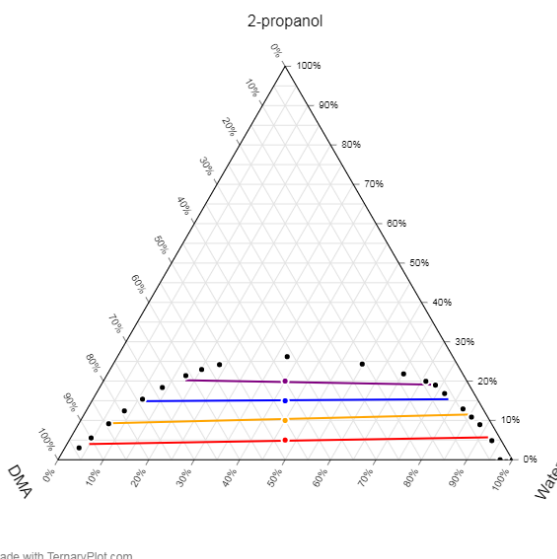
Prema navedenoj metodi zamućenja dobijene su tačke binodalne krive za sistem voda + 2-propanol + dimetil adipat prikazane na slici 1.



Slika 1. Eksperimentalne tačke binodalne krive sistema voda + 2-propanol + dimetil adipat

Sastavi faza četiri ispitivane smeše (Tabela 1) nakon razdvajanja dobijeni su na tri načina:

1. Primenom gasne hromatografije dobijene su ravnotežne linije prikazane na slici 2.



Slika 2. Ravnotežne linije sistema voda + 2-propanol + dimetil adipat dobijene preko gasne hromatografije

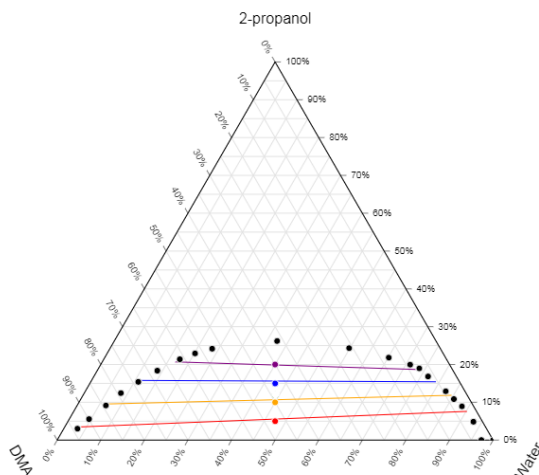
2. Iz podataka za indeks refrakcije i primenom sledećih jednačina, a na osnovu masenih udela komponenata u smeši (w)⁸ :

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

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

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

Optimizacijom parametara $A - I$ dobijene su ravnotežne linije koje su prikazane na slici 3.



Made with TernaryPlot.com

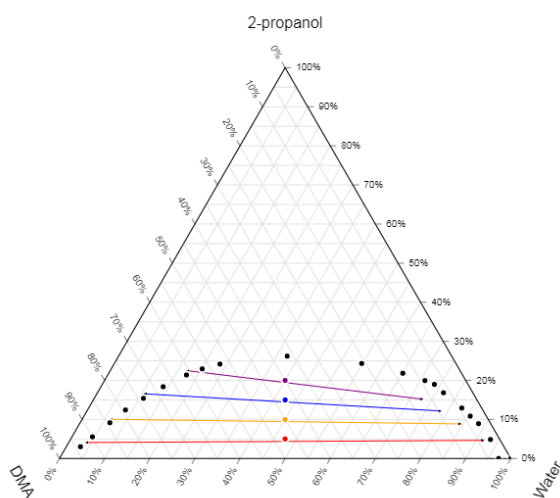
Slika 3. Ravnotežne linije sistema voda + 2-propanol + dimetil adipat dobijene preko indeksa refrakcije

3. Karl fisher metodom je dobijen sadržaj vode u gornjoj i donjoj fazi sve četiri smeše w_1 Iz podataka za gustinu i primenom sledećih jednačina:

$$w_3 = \frac{\rho_{sm} - w_1\rho_v - \rho_{2p} + \rho_{2p}w_1}{\rho_{DMA} \left(1 - \frac{\rho_v}{\rho_{DMA}}\right)} \quad (4)$$

$$w_2 = 1 - w_1 - w_3 \quad (5)$$

dobijene su ravnotežne linije koje su prikazane na slici 4.



Made with TernaryPlot.com

Slika 4. Ravnotežne linije sistema voda + 2-propanol + dimetil adipat dobijene preko gustine smeša

Tabela 1. Početni sastavi smeše za određivanje ravnotežnih linija.

	w_1	w_2	w_3
Smeša 1	0.3997	0.1998	0.4005
Smeša 2	0.4250	0.1499	0.4251
Smeša 3	0.4499	0.1002	0.4499
Smeša 4	0.4750	0.0501	0.4750

Nakon dobijenih ravnotežnih linija primenom ove tri metode, upoređeni su rezultati dobijenih masenih udela gornje (lakše) i donje (teže) faze za sve 4 smeše.

U tabeli 2 prikazano je srednje odsutapanje masenih udela svake komponente za donju i gornju fazu sve 4 smeše, dobijenih merenjem gustine i merenjem indeksa refrakcije. Poređenje je vršeno u odnosu na rezultate dobijene gasnom hromatografijom.

Tabela 2. Odstupanja rezultata merenja sastava smeša dobijena metodom indeksa refrakcije i gustine u odnosu na rezultate dobijene gasnom hromatografijom

	Indeks refrakcije / Gasna hromatografija			Gustina/ Gasna hromatografija		
	Srednje odstupanje, %	Maksimalno odstupanje, %	Minimalno odstupanje, %	Srednje odstupanje, %	Maksimalno odstupanje, %	Minimalno odstupanje, %
2-propanol	0.60	1.90	0.02	1.85	3.86	0.05
DMA	0.71	1.62	0.2	1.85	3.86	0.05
Voda	1.03	1.65	0.05	-	-	-

Dobijeni rezultati merenja sastava smeša metodom indeksa refrakcije pokazala su veoma mala odstupanja u odnosu na merenja dobijena gasnom hromatografijom i u proseku iznose 0.78%, dok su kod merenja dobijena poreko gustine smeše odstupanja nešto veća i iznose 1.85 %. Utvrđeno je da se analitička metoda indeksa refrakcije može koristiti kao takva za dobijanje ravnotežnih linija, dok se metoda preko gustine može koristiti više kao skrining metoda.

4 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 451-03-68/2020-14/200135).

5 References

- [1] M. Männistö, J. Pokki, Ville Alopaeus, The J. of Chem. Thermodyn. 119 (2018) 61-75
- [2] M.D. Saquete, A. Font, J. García-Cano, I. Blasco J. Chem. Eng. Data 63 (2018) 3733–3743
- [3] A. Aljimaz, M. Fandary, Alkandary, J. Chem. Eng. Data 45 (2000) 301-303
- [4] A. Pereiro, J. Araújo, J. Esperança, I. Marrucho, L. Rebelo, J. Chem. Thermodyn., 46 (2012) 2-28.
- [5] <http://ba.hfchemicals.com/info/the-role-and-use-of-isopropyl-alcohol-25237813.html>
- [6] Najdanović-Višak V, Rodriguez A, Višak ZP, et al. Co-solvent effects in LLE of 1-hydroxyethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids + 2-propanol + dichloromethane or 1,2-dichloroethane. Fluid Phase Equilib. 2007;254:35-41. doi:10.1016/j.fluid.2007.02.020.
- [7] F. S. Oliveira, A. B. Pereiro, L. P. N. Rebelo and I. M. Marrucho, Green Chem., 15, 1326 (2013)

