

Введение Ионные жидкости (ИЖ) - новый класс веществ, физико-химическими свойствами которых можно управлять варьированием молекулярным строением катиона и аниона. В связи с чем появляется огромное количество новых соединений, синтезирование которых не представляет особого труда, однако их широкое использование ограничено знаниями физико-химических свойств. За последний десяток лет существенно расширился круг работ, опубликован ряд статей и обзоров, созданы базы данных по свойствам ИЖ и их смесей [1-6]. Особый интерес к ИЖ в химической технологии обусловлен перспективами использованием их в качестве разделяющих агентов, например, азеотропных смесей, что связано с их высокой селективностью в силу ионного характера и очень малым давлением насыщенных паров [7-8]. Целью данного исследования являлось изучение возможности разделения азеотропной смеси этанол-вода при атмосферном давлении в присутствии ИЖ, а также выявление закономерностей и степени влияния молекулярного строения ИЖ на условия фазового равновесия. Были рассмотрены имидазольные ИЖ с различными радикалами в катионе и различными анионами. В качестве радикалов использовались метильная, этильная, бутильная, гексильная и октильная группы. Использование радикалов с четным количеством углеродов, начиная с этильной группы, объясняется образованием энергетически невыгодной структуры ИЖ в случае нечетного количества углеродов в радикале. Наиболее перспективным методом для исследования парожидкостного равновесия представляется метод групповых составляющих UNIFAC (UNIQuac Functional-group Activity Coefficients). Выбор данного метода обусловлен его предсказательной способностью ранее экспериментально не изученных систем. Используемый метод был реализован в программе MATHCAD. Метод UNIFAC Модель UNIFAC представляет собой универсальное псевдохимическое уравнение для расчета коэффициентов активности компонентов раствора на основе данных о функциональных группах, из которых состоят молекулы веществ. Это позволяет предсказывать условия фазового равновесия пар-жидкость, жидкость-жидкость для систем ранее не изученных экспериментально [9]. В модели UNIFAC составляющие коэффициента активности обусловлены различием в размерах молекул и наличием различных групп атомов, которые носят название соответственно конфигурационной (C) и остаточной (R) составляющих[10]: (1) Обе части выражения (1) основаны на уравнении UNIQUAC. Привлекательность данного метода состоит в том, что свойства соединений удастся определить через ограниченное число параметров, характеризующих вклады отдельных групп. В конфигурационную составляющую входят геометрические параметры: группового объема  $R_k$  и поверхности  $Q_k$ , а в остаточную, кроме  $Q_k$  - энергетические параметры группового взаимодействия. Метод групповых составляющих UNIFAC требует особого подхода к разбиению молекулы на группы с учетом их взаимодействия. Данное утверждение в особенности относится к ИЖ. В литературе показано, что ионная пара в ИЖ

имеет сильное электростатическое взаимодействие, поэтому необходимо рассматривать скелет катиона и аниона вместе [11]. Так, например, например, ионная жидкость [Bmim][DMP] состоит из одной группы CH<sub>3</sub>, трех CH<sub>2</sub> групп, и одной [mim][BF<sub>4</sub>] группы. В данной работе разделение на группы производилось аналогично работе [12]. Параметры групп приведены в табл. 1, 2 [13].

Таблица 1 - Параметры группового объема R<sub>k</sub> и поверхности Q<sub>k</sub>

Группа	Подгруппа	R <sub>k</sub>	Q <sub>k</sub>
1	CH <sub>2</sub>	0.9011	0.0000
2	CH <sub>3</sub>	0.6744	0.0000
3	CH <sub>2</sub>	0.4469	0.0000
4	CH	0.2195	0.0000
5	C	0.8480	0.0000
6	O	0.5400	0.0000
7	H	0.2280	0.0000
8	OH	0.9011	0.0000
9	H <sub>2</sub> O	0.6744	0.0000
10	N	0.4469	0.0000
11	O	0.2195	0.0000
12	C	0.8480	0.0000
13	O	0.5400	0.0000
14	H	0.2280	0.0000

Таблица 2 - Параметры взаимодействия групп для модели UNIFAC

m	n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	
1	2	400.89	-200.71	-60.36	145.80	506.67	392.88	1	2	3	5	965.96	9.67	6617.00	180.41	-746.52
1	3	1108.57	-13.77	242.88	588.74	131.24	-408.00	1	2	3	7	405.39	34.90	40.42	284.37	-305.24
1	4	-335.22	1	2	3	8	620.77	32.30	21.98	445.48	-469.50	-659.24				

Результаты Проверка на адекватное воспроизведение результатов расчетов производилась сравнением с экспериментальными данными по фазовому равновесию [13] для трехфазной системы этанол - вода - [Emim][BF<sub>4</sub>]. Максимальная относительная ошибка по концентрации спирта в паровой фазе, определенная следующим образом: (1) где  $\alpha$  - экспериментальные и рассчитанные данные соответственно, составила 6,89 % при содержании 10 мол. % ИЖ и 9,19 % - при 50 мол. % ИЖ. Далее были исследованы системы, для которых нет экспериментальных данных. На рис.1 представлена зависимость влияния аниона имидазольной ИЖ с катионом [Emim]<sup>+</sup> на азеотропную смесь этанол-вода при содержании ИЖ в растворе 10 мол. %, из которого видно, что наилучшего разделения можно достичь при использовании ИЖ с анионом [DMP]<sup>-</sup>, так как фактор разделения  $\alpha$ , характеризующий способность ИЖ разделять компоненты, выше единицы. Также из данного рисунка видно, что ИЖ [Emim][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] и [Emim][BTI] не влияют на азеотропную смесь этанол-вода, при их содержании в смеси 10 мол. %.  $\alpha$  рассчитывается по формуле (2): (2) где  $p_i$  - давление насыщенных паров чистого i-го, j-го компонентов,  $\gamma_i$  - коэффициенты активности i-го, j-го компонентов.

Рис. 1 - Влияние аниона имидазольной ИЖ с катионом [Emim]<sup>+</sup> на азеотропную смесь этанол-вода: - азеотропная смесь этанол-вода без ИЖ, - [Emim][BF<sub>4</sub>], - [Emim][BTI], - [Emim][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>], - [Emim][SCN], - [Emim][DMP], x - концентрация спирта в бинарном растворе без учета ионной жидкости Концентрация X, используемая на рис.1, рассчитывалась по следующему выражению: (3) где x<sub>1</sub> - мольная концентрация этилового спирта в смеси, x<sub>2</sub> - мольная концентрация воды в смеси. На рис.2 представлены зависимости влияния катиона имидазольной ИЖ с анионом [DMP]<sup>-</sup> на азеотропную смесь этанол-вода при содержании ИЖ в ней 10 мол.%. Как видно из рис.2, наилучшее разделение достигается при ИЖ с катионом [Mmim]<sup>+</sup>, как и на рис.3, в случае с ИЖ с

анионом[BF<sub>4</sub>]-. Тем самым можно сделать вывод, что чем меньше алкильная цепочка ИЖ, тем лучше она разделяет азеотропную смесь этанол-вода. При детальном исследовании влияния содержания ИЖ [Mmim][DMP] на равновесие системы этанол-вода, приведенного на рис.4, видно, что добавление даже 0,5 мол. % ИЖ позволяет избавиться от азеотропной точки. Рис. 2 - Влияние катиона имидазольной ИЖ с анионом [DMP]-на разделение азеотропной смеси этанол-вода: -[Mmim]+, - [Emim]+, - [Bmim]+, - [Nmim]+, - [Omim]+, - азеотропная смесь этанол-вода без ИЖ, X -концентрация спирта в бинарном растворе без учета ионной жидкости Рис. 3 - Влияние катиона имидазольной ИЖ с анионом [BF<sub>4</sub>]-на разделение азеотропной смеси этанол-вода:-[Mmim]+, - [Emim]+, - [Bmim]+, - [Nmim]+, - [Omim]+, - азеотропная смесь этанол-вода без ИЖ, X -концентрация спирта в бинарном растворе без учета ионной жидкости Заключение В данной работе проведено исследование влияния имидазольных ИЖ на парожидкостное равновесие при их добавлении в азеотропную смесь этанол - вода. Результаты показали, что чем меньше алкильная цепочка ИЖ, тем лучше она разделяет азеотропную смесь этанол-вода, что показывает средний фактор разделения, который уменьшается в ряду [Mmim]> [Emim]> [Bmim]> [Nmim]> [Omim]. Также исследовано влияние аниона ИЖ на разделение азеотропной смеси этанол-вода: средний фактор разделения уменьшается в ряду [DMP]>[BF<sub>4</sub>]> [SCN]>[CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]>[BTI]. Наилучшую разделяющую способность показала ИЖ [Mmim][DMP], так как даже при содержании 0,5 мол.% исчезает точка азеотропа, а минимальный фактор разделения достигает 1,89. Рис. 4 - Диаграмма фазового равновесия этанол-вода в присутствии ИЖ[Mmim][DMP] при ее различном содержании в смеси: -20мол.%, - 10мол.%, - 5 мол.%, - 3мол.%, - 2мол.%, - 1мол.%, - 0,5 мол.%, - 0 мол.%, x - содержание спирта в жидкой фазе, мол. %, y - содержание спирта в паровой фазе, мол. %