

А. Р. Габдрахманова, Л. Р. Минибаева, А. В. Малыгин,  
А. В. Клинов

## ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО СТРОЕНИЯ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ НА УСЛОВИЯ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ СМЕСИ ЭТАНОЛ-ВОДА

*Ключевые слова:* ионная жидкость, азеотропная смесь, фазовое равновесие жидкость-пар.

*Методом UNIFAC исследована возможность разделения азеотропной смеси этанол – вода с использованием ионной жидкости при атмосферном давлении.*

*Keywords:* ionic liquid, azeotropic mixture, phase equilibrium liquid-vapor.

*UNIFAC method investigated the possibility of separating the azeotrope ethanol – water using ionic liquid at atmospheric pressure.*

### 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]:

$$\ln \gamma_i = \gamma_i^C + \gamma_i^R \quad (1)$$

Обе части выражения (1) основаны на уравнении UNIQUAC. Привлекательность данного метода состоит в том, что свойства соединений удается 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  $a_{mn}, a_{nm}$ .

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, ионная жидкость [Bmim][DMP] состоит из одной группы  $\text{CH}_3$ , трех  $\text{CH}_2$  групп, и одной [mim][ $\text{BF}_4$ ] группы. В данной работе разделение на группы производилось аналогично работе [12].

Параметры групп приведены в табл. 1, 2 [13].

**Таблица 1 - Параметры группового объема  $R_k$  и поверхности  $Q_k$**

|   | Главная группа                          | Подгруппа                               | $R_k$  | $Q_k$  |
|---|-----------------------------------------|-----------------------------------------|--------|--------|
| 1 | CH <sub>2</sub>                         | CH <sub>3</sub>                         | 0.9011 | 0.8480 |
|   |                                         | CH <sub>2</sub>                         | 0.6744 | 0.5400 |
|   |                                         | CH                                      | 0.4469 | 0.2280 |
|   |                                         | C                                       | 0.2195 | 0.0000 |
| 2 | OH                                      | OH                                      | 1.0000 | 1.2000 |
| 3 | H <sub>2</sub> O                        | H <sub>2</sub> O                        | 0.9200 | 1.4000 |
| 4 | [mim][BTI]                              | [mim][BTI]                              | 8.3145 | 7.3920 |
| 5 | [mim][DMP]                              | [mim][DMP]                              | 6.2609 | 4.9960 |
| 6 | [mim][BF <sub>4</sub> ]                 | [mim][BF <sub>4</sub> ]                 | 6.5669 | 4.0050 |
| 7 | [mim][CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ] | [mim][CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ] | 9.5357 | 5.0550 |
| 8 | [mim][SCN]                              | [mim][SCN]                              | 6.6175 | 3.4169 |

**Таблица 2 - Параметры взаимодействия групп для модели UNIFAC ( $a_{mn} \neq a_{nm}$ )**

| m | n | $a_{mn}$ | $a_{nm}$ |
|---|---|----------|----------|
| 1 | 4 | 400.89   | 145.80   |
| 2 |   | -200.71  | 506.67   |
| 3 |   | -60.36   | 392.88   |
| 1 | 5 | 965.96   | 180.41   |
| 2 |   | 9.67     | -746.52  |
| 3 |   | 6617.00  | -        |
|   |   |          | 1154.30  |
| 1 | 6 | 1108.57  | 588.74   |
| 2 |   | -13.77   | 131.24   |
| 3 |   | 242.88   | -408.00  |
| 1 | 7 | 405.39   | 284.37   |
| 2 |   | 34.90    | -305.24  |
| 3 |   | 40.42    | -335.22  |
| 1 | 8 | 620.77   | 445.48   |
| 2 |   | 32.30    | -469.50  |
| 3 |   | 21.98    | -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:

$$\sigma = \frac{y_{\text{эксп}} - y_{\text{расч}}}{y_{\text{эксп}}} \cdot 100\% \quad (1)$$

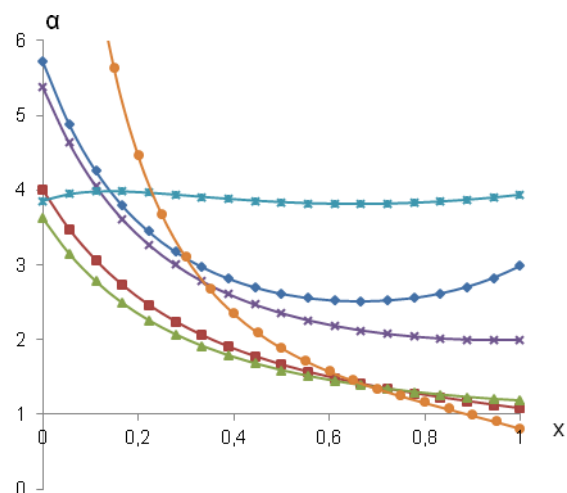
где  $y$  – экспериментальные и рассчитанные данные соответственно, составила 6,89 % при содержании 10 мол. % ИЖ и 9,19 % - при 50 мол. % ИЖ.

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):

$$\alpha = \frac{\gamma_i \cdot P_i(T)}{\gamma_j \cdot P_j(T)} \quad (2)$$

где  $P_i(T)$ ,  $P_j(T)$  – давление насыщенных паров чистого  $i$ -го,  $j$ -го компонентов,  $\gamma_i$ ,  $\gamma_j$  – 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:

$$X = \frac{x_1}{x_1 + x_2} \quad (3)$$

где  $x_1$  – мольная концентрация этилового спирта в смеси,  $x_2$  – 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>]<sup>-</sup>. 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.

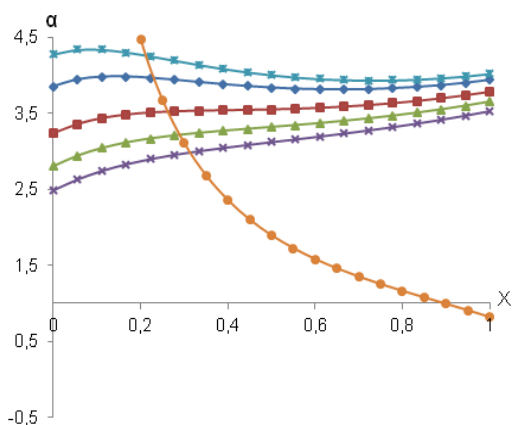


Рис. 2 - Влияние катиона имидазольной ИЖ с анионом [DMP]<sup>-</sup> на разделение азеотропной смеси этанол-вода: — [Mmim]<sup>+</sup>, — [Emim]<sup>+</sup>, — [Bmim]<sup>+</sup>, — [Nmim]<sup>+</sup>, — [Omim]<sup>+</sup>, — азеотропная смесь этанол-вода без ИЖ, X — концентрация спирта в бинарном растворе без учета ионной жидкости

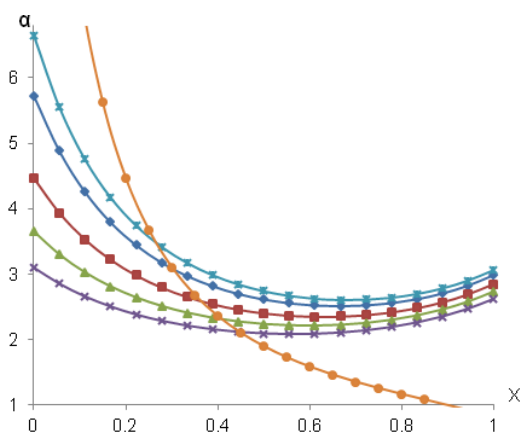


Рис. 3 - Влияние катиона имидазольной ИЖ с анионом [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> на разделение азеотропной смеси этанол-вода: — [Mmim]<sup>+</sup>, — [Emim]<sup>+</sup>, — [Bmim]<sup>+</sup>, — [Nmim]<sup>+</sup>, — [Omim]<sup>+</sup>, — азеотропная смесь этанол-вода без ИЖ, X — концентрация спирта в бинарном растворе без учета ионной жидкости

### Закключение

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.

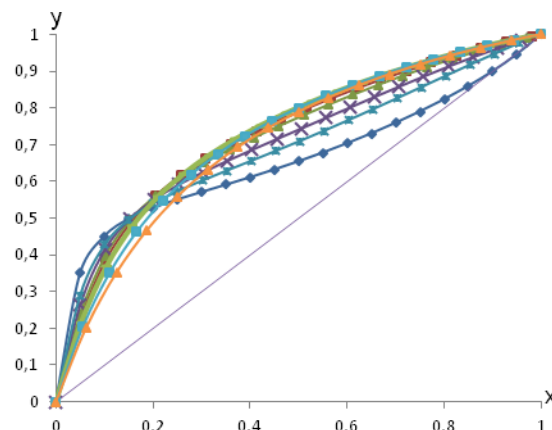


Рис. 4 - Диаграмма фазового равновесия этанол-вода в присутствии ИЖ[Mmim][DMP] при ее различном содержании в смеси: — 20мол.%, — 10мол.%, — 5 мол.%, — 3мол.%, — 2мол.%, — 1мол.%, — 0,5 мол.%, — 0 мол.%, x — содержание спирта в жидкой фазе, мол. %, y — содержание спирта в паровой фазе, мол. %

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-03-00251а.

### Литература

1. А.Р. Габдрахманова, А.Ф. Ягфарова, Л.Р. Минибаева, Вестник Казанского технол. ун-та, **16**, 8, 211-213 (2013)
2. А.Р. Фазлыев, А.Ф. Ягфарова, А.Р. Габдрахманова, Л.Р. Минибаева, А.В.Малыгин, А.В. Клинов, Вестник Казанского технол. ун-та, **16**, 13, 35-37 (2013).
3. А.Р. Фазлыев, Л.Р. Минибаева, А.Ф. Ягфарова, А.Р. Габдрахманова, А.В.Малыгин, А.В. Клинов, Вестник Казанского технол. ун-та, **16**, 18, 108-109 (2013).
4. А.Р. Габдрахманова, Л.Р. Минибаева, А.В. Клинов, Вестник Казанского технол. ун-та, **16**, 23, 37-38 (2013).
5. <http://ilthermo.boulder.nist.gov/>
6. <http://www.ddbst.com/ionic-liquids.html>
7. С.А.Решетов, А.К. Фролкова, Вестник МИТХТ, **4**, 3, 27-44 (2009)
8. С.А.Решетов, А.К. Фролкова, А.А. Музыка, Вестник МИТХТ, **4**, 6, 34-40 (2009)
9. Е.В. Новиков, Тверской государственный университет, диссертация, 137 с. (1998)
10. С. Уэйлес, Фазовое равновесие в химической технологии: в 2-х ч. Ч. 1. Пер. сангл. — М.: Мир, 1989. — 304 с.
11. Zhigang Lei, Jiguo Zhang, Qunsheng Li, Biaohua Chen, Ind. Eng. Chem. Res., **48**, 5, 2697-2704 (2009)
12. Qunsheng Li, Fengying Xing, Zhigang Lei, Baohua Wang, Qiulian Chang, J. Chem. Eng. Data **53**, 1, 275-279 (2008)
13. Carsten Jork, Matthias Seiler, York-Alexander Beste, Wolfgang Arlt, J. Chem. Eng. Data, **49**, 4, 852-857 (2004)