

## ПРИМЕНЕНИЕ ИМИДАЗОЛИНИЕВОЙ СОЛИ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ АЗЕОТРОПНОЙ СИСТЕМЫ АЦЕТОН–МЕТАНОЛ

© 2021 г. А. Н. Евдокимов<sup>a,\*</sup>, А. В. Курзин<sup>a</sup>, М. А. Феофанова<sup>b</sup>,  
Ю. И. Софронова<sup>b</sup>, В. Б. Франчук<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>b</sup> Тверской государственный университет, Тверь, Россия

<sup>c</sup> Российский научный центр “Прикладная химия”, Санкт-Петербург, Россия

\*e-mail: eanchem@mail.ru

Поступила в редакцию 13.08.2020 г.

После доработки 13.08.2020 г.

Принята к публикации 14.09.2020 г.

Обсуждено применение одного из селективных методов разделения жидких смесей, основанного на использовании солей, — так называемого метода солевой ректификации. Для этой цели впервые использован один из представителей органических солей — соль имидазолиния. Для разделения использована неводная азеотропная система ацетон–метанол. В качестве имидазолиниевой соли выбран хлорид 1,3-бис(2,4,6-триметилфенил)имидазолиния. Равновесие жидкость–пар в тройной системе имидазолиниевая соль–ацетон–метанол исследовано в модифицированном приборе Отмера при давлении 101.3 кПа и концентрациях соли от 0.1 до 0.5 моль кг<sup>-1</sup>. Состав жидкой и паровой фаз определен газохроматографическим методом анализа. Установлено, что при концентрации имидазолиниевой соли 0.1 моль кг<sup>-1</sup> происходит разрушение азеотропа. Для описания парожидкостного равновесия использована электролитная модель NRTL.

**Ключевые слова:** равновесие жидкость–пар, имидазолиниевые соли, азеотропные системы, солевая ректификация, ацетон, метанол, NRTL

DOI: 10.31857/S004445372106011X

Азеотропные смеси относятся к распространенным побочным продуктам тонкого и основного органического синтеза, одним из методов разделения которых — солевая ректификация [1]. Современное направление солевой ректификации — применение органических алкиламмониевых, алкил(арил)фосфониевых и алкилпиридиниевых солей, а также арилборатов [2–4]. Однако среди органических солей в последнее время в лабораторной практике наиболее часто используются имидазолиниевые соли, относящиеся к так называемым ионным жидкостям при комнатной температуре (RTIL) [5–15]. Опубликованных данных о парожидкостном равновесии в тройных системах “смешанный растворитель–соль имидазолиния” и о применении имидазолиниевых солей для разделения азеотропных смесей не обнаружено.

Цель работы — использовать имидазолиниевую соль для разделения двойной азеотропной смеси. В данной работе впервые рассматривается возможность применения имидазолиниевой соли (на примере хлорида 1,3-бис(2,4,6-триметилфе-

нил)имидазолиния) для разделения азеотропной смеси (на примере системы ацетон–метанол). Выбор указанной соли объясняется тем, что она является товарным реактивом одной из немногих имидазолиниевых солей. Бинарная система ацетон–метанол, содержащая 87.9 мас. % ацетона и имеющая температуру кипения 55.7°C при атмосферном давлении, выбрана как наиболее изученная с точки зрения ее разделения под действием электролитов различных типов. Ранее было изучено влияние неорганических [16–18] и органических [2, 4] солей, в том числе ионных жидкостей [6–15], на парожидкостное равновесие в системе ацетон–метанол, и установлены минимальные концентрации электролитов для разрушения азеотропы. Для описания фазовых равновесий в трехкомпонентных растворах, содержащих смешанный растворитель и электролит, используются различные модели растворов. Наиболее часто для корреляции экспериментальных данных по парожидкостному равновесию в тройных системах соль–ацетон–метанол [2, 4, 6,

**Таблица 1.** Равновесие жидкость–пар в системе ацетон (1)–метанол (2)–хлорид 1,3-бис(2,4,6-триметилфенил)имидазолиния (3) при 101.3 кПа

$x_1$	$y_1$	$T, K$	$x_1$	$y_1$	$T, K$
$m_3 = 0.000$ моль $кг^{-1}$			$m_3 = 0.100$ моль $кг^{-1}$		
0	0	337.95	0.093	0.226	334.45
0.093	0.186	334.85	0.190	0.372	332.15
0.190	0.320	332.80	0.287	0.462	330.90
0.287	0.415	331.25	0.406	0.592	329.90
0.406	0.510	330.05	0.502	0.630	329.30
0.502	0.583	329.50	0.566	0.690	328.85
0.566	0.625	329.10	0.685	0.801	328.55
0.685	0.707	328.65	0.759	0.810	328.40
0.759	0.763	328.60	0.895	0.902	328.75
0.895	0.880	328.80			
1.000	1.000	329.35			
$m_3 = 0.300$ моль $кг^{-1}$			$m_3 = 0.500$ моль $кг^{-1}$		
0.093	0.301	335.50	0.093	0.511	336.80
0.190	0.508	332.85	0.190	0.602	334.95
0.287	0.610	331.55	0.287	0.699	333.05
0.406	0.703	330.30	0.406	0.811	331.15
0.502	0.784	329.70	0.502	0.825	330.45
0.566	0.902	329.35	0.566	0.916	330.05
0.685	0.927	328.95	0.685	0.935	329.50
0.759	0.958	328.85	0.759	0.970	328.95
0.895	0.975	329.50	0.895	0.984	329.15

**Таблица 2.** Параметры модели NRTL для системы ацетон–метанол–хлорид 1,3-бис(2,4,6-триметилфенил)имидазолиния

Компонент		$\alpha_{ij}$	$\Delta g_{ij}$	$\Delta g_{ji}$
$i$	$j$		Дж моль $^{-1}$	
Ацетон	Метанол	0.3 [18]	924.2 [18]	863.1 [18]
Ацетон	Соль	0.324	14854.08	-6521.31
Метанол	Соль	0.022	8422.15	-32016.50

**Таблица 3.** Температура в системах ацетон–хлорид 1,3-бис(2,4,6-триметилфенил)имидазолиния ( $T_a$ ) и метанол–хлорид 1,3-бис(2,4,6-триметилфенил)имидазолиния ( $T_m$ ) при 101.3 кПа

$x_2$	$T_a, K$	$T_m, K$
0.050	329.35	338.15
0.070	329.45	338.50
0.090	330.55	339.20
0.100	331.15	339.90
0.120	332.30	341.25
0.140	333.10	342.55
0.150	333.95	345.15
0.200	335.20	346.95
0.250	336.10	347.20
0.300	337.60	347.85

7, 9, 11–13, 15, 16, 18] использована модель NRTL [19].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ацетон (99.5%) и метанол (99.6%) абсолютизировали по опубликованным методикам [20] и хранили над молекулярными ситами 3 Å. Хлорид 1,3-бис(2,4,6-триметилфенил)имидазолиния (Sigma–Aldrich, 95%) использовали без дополнительной очистки, проверив только соответствие измеренной температуры плавления соли 283–284°C заявленному интервалу (280–286°C). Смеси метанола, ацетона и имидазолиниевой соли соответствующих составов готовили гравиметрическим методом, погрешность измерения массы не превышала 1 мг. Концентрацию имидазолиниевой соли выражали в единицах моляльной концентрации (моль  $кг^{-1}$ ), как это обычно делается для тройных систем “смешанный растворитель–неорганическая соль (или органическая соль, не являющаяся ионной жидкостью при комнатной температуре)”. Парожидкостное равновесие изучали в модифицированном приборе Отмера, использованном нами ранее при определении фазового равновесия и давления пара в двойных и тройных системах, содержащих соли тетраалкиламмония [21, 22]. Точность определения температуры 0.05 К (Hewlett-Packard Quartz Thermometer 2804A), давления пара 0.1 кПа (640 IAPC, MKS Instruments). Температуру фазового равновесия в системе снимали после 60 мин ее постоянства. Молярные доли растворителей (без учета содержания соли) в газовой фазе ( $y_i$ ) определяли с помощью газовой хроматографии методом анализа равновесного пара (объем пробы пара 0.5 мкл) на хроматографе Agilent 7890A (условия: пламенно-ионизационный детектор, капиллярная колонка DB-WAX (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм); температура испарителя, камеры и детектора 160, 120 и 250°C соответственно. Газ-носитель – аргон, скорость потока 30 см $^3$  мин $^{-1}$ . Калибровку газового хроматографа проводили по приготовленным гравиметрически смесям метанола и ацетона).

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментальные данные о парожидкостном равновесии в системах ацетон–метанол и ацетон–метанол–хлорид 1,3-бис(2,4,6-триметилфенил)имидазолиния при 101.3 кПа и трех различных моляльных концентрациях соли приведены в табл. 1. Установлено, что при концентрации имидазолиниевой соли 0.100 моль  $кг^{-1}$  происходит разрушение азеотропа. Параметры модели NRTL, использованные для корреляции экспериментальных данных о парожидкостном равновесии в изучаемой системе, представлены в табл. 2. Некоторые из них взяты из [18], осталь-

ные параметры рассчитаны на основании собственных экспериментальных данных о температурах в системах ацетон–хлорид 1,3-бис(2,4,6-триметилфенил)имидазолия и метанол–хлорид 1,3-бис(2,4,6-триметилфенил)имидазолия при 101.3 кПа (табл. 3). Среднее абсолютное отклонение между расчетными и экспериментальными данными по содержанию растворителя в паровой фазе ( $\delta y$ ) и температурам ( $\delta T$ ) в трехкомпонентной системе составили 0.005 и 0.3 К соответственно.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ципарис И.Н., Добросердов Л.Л., Коган В.Б. Солевая ректификация. Л.: Химия, 1969. 164 с.
2. Курзин А.В., Евдокимов А.Н., Антипина В.Б., Павлова О.С. // Журн. прикл. химии. 2007. Т. 80. № 12. С. 1970.
3. Kurzin A.V., Evdokimov A.N., Antipina V.B., Feofanova M.A. // J. Chem. Eng. Data. 2016. V. 61. № 3. P. 1131. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.5b00770>
4. Франчук В.Б. Фазовые равновесия в системах на основе солей с объемными органическими ионами: Дис. ... канд. хим. наук. СПб.: СПбГТУРП, 2008. 132 с.
5. Клинов А.В., Малыгин А.В., Мунисбаева Л.Р., Хайруллина А.Р. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 6. С. 979.
6. Li W., Du Y., Li J. et al. // Fluid Phase Equilib. 2018. V. 459. P. 10. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2017.11.035>
7. Chen X., Yang B., Abdeltawab A.A. et al. // J. Chem. Eng. Data. 2015. V. 60. № 3. P. 612. <https://doi.org/10.1021/je5007373>
8. Yu G., Liu X., Zhang X. et al. // J. Mol. Model. 2017. V. 23. № 3. Article 74. <https://doi.org/10.1007/s00894-017-3218-y>
9. Orchillés A.V., Miguel P.J., Vercher E., Martínez-Andreu A. // J. Chem. Eng. Data. 2007. V. 52. № 1. P. 141. <https://doi.org/10.1021/je0603170>
10. Matsuda H., Liebert V., Tochigi K., Gmehling J. // Fluid Phase Equilib. 2013. V. 340. P. 27. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2012.12.006>
11. Orchillés A.V., Miguel P.J., Llopis F.J. et al. // J. Chem. Eng. Data. 2011. V. 56. № 12. P. 4430. <https://doi.org/10.1021/je200305n>
12. Li W., Sun D., Zhang T. et al. // Fluid Phase Equilib. 2014. V. 383. P. 182. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2014.10.011>
13. Orchillés A.V., Miguel P.J., González-Alfaro V. et al. // J. Chem. Eng. Data. 2012. V. 57. № 2. P. 394. <https://doi.org/10.1021/je200972w>
14. Mortaheb H.R., Mokhtarani B., Shafiee N., Sharifi A. // J. Solution Chem. 2018. V. 47. № 12. P. 2007. <https://doi.org/10.1007/s10953-018-0827-8>
15. Li W., Sun D., Zhang T. et al. // J. Chem. Eng. Data. 2014. V. 59. № 12. P. 3975. <https://doi.org/10.1021/je500418f>
16. Iliuta M.C., Thyrión F.C. // Fluid Phase Equilib. 1995. V. 103. № 2. P. 257. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(94\)02586-P](https://doi.org/10.1016/0378-3812(94)02586-P)
17. Yan W., Topphoff M., Zhu M., Gmehling J. // J. Chem. Eng. Data. 1999. V. 44. № 2. P. 314. <https://doi.org/10.1021/je980159f>
18. Vercher E., Orchillés A.V., Miguel P.J. et al. // Fluid Phase Equilib. 2006. V. 250. № 1-2. P. 131. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2006.09.007>
19. Mock B., Evans L.B., Chen C.-C. // AIChE J. 1986. V. 32. № 10. P. 1655. <https://doi.org/10.1002/aic.690321009>
20. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография. М.: Мир, 1976. 541 с.
21. Kurzin A.V., Evdokimov A.N., Antipina V.B., Pavlova O.S. // J. Chem. Eng. Data. 2009. V. 54. № 3. P. 1049. <https://doi.org/10.1021/je800557h>
22. Kurzin A.V., Evdokimov A.N., Antipina V.B. et al. // J. Chem. Eng. Data. 2008. V. 53. № 1. P. 207. <https://doi.org/10.1021/je700512a>