

ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ КАК РАЗДЕЛЯЮЩИЕ АГЕНТЫ

С.А. Решетов, профессор, А.К. Фролова, профессор

кафедра Химии и технологии основного органического синтеза

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: nsreshet@yandex.ru

В работе представлен обзор современных работ, посвященных экспериментальному исследованию и моделированию фазового равновесия жидкость-пар и жидкость-жидкость в бинарных и трехкомпонентных смесях, образованных ионными жидкостями с различными органическими веществами, и использованию ионных жидкостей в процессах разделения.

Ключевые слова: ионные жидкости, фазовое равновесие жидкость-пар и жидкость-жидкость, разделяющие агенты, экстрактивная ректификация, жидкостная экстракция.

За последние годы количество работ по исследованию свойств ионных жидкостей (ИЖ) и их применению значительно выросло. В работе Васершида и Велтона [1] приведен обзор работ в этой области по состоянию на 2003 год. Последующее пятилетие характеризуется все более усиливающимся интересом ученых к ионным жидкостям.

Ионными жидкостями принято называть сложные органические соли (вещества), молекулы которых, как правило, состоят из органического катиона и неорганического или органического аниона. Ионные жидкости обладают некоторым набором специфических физико-химических свойств, позволяющих выделить их в некоторое единое множество. Основные свойства этого множества:

- 1) высокая химическая и физическая стабильность;
- 2) низкая температура плавления (< 373 К);
- 3) большой температурный диапазон существования в жидком состоянии (ниже 373 К и до 730 К, во многих случаях);
- 4) ИЖ хорошие и избирательные растворители для широкого ряда полярных и неполярных органических, неорганических и полимерных материалов;
- 5) очень малое давление насыщенных паров и, как следствие, относительная простота регенерации;
- 6) невысокая склонность к возгоранию.

Виды ионных жидкостей

Катионы. В ряду наиболее распространенных ИЖ можно выделить следующие основные типы образующих их катионов (табл. 1): имидазольный, пиридиновый, пирролидиновый, пиперидиновый, холиновый, на базе органических соединений фосфора, азота (аммонийные) и некоторые другие.

Анионы. Количество возможных образующих ИЖ анионов существенно больше.

Например, это (табл. 2): гексафторфосфат (PF_6), тетрафторборат (BF_4), хлорид (Cl), ацетат (CH_3COO), метилсульфат (MeSO_4), этилсульфат (EtSO_4), бис(трифторметилсульфонил)имид ($(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$), диметилфосфат (Me_2P), метилсульфонат (CH_3SO_3), дицианамид ($\text{N}(\text{CN}_2)$), трифторметилсульфонат (CF_3SO_3), тиоцианат (NCS), тосилат ($\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{SO}_3$), ацетилсульфамат ($\text{C}_4\text{H}_4\text{NSO}_4$) и другие.

Выбор ИЖ для различных специфических задач может осуществляться путем комбинирования их из большого числа возможных катионов и анионов. Можно проводить и направленное комбинирование сочетаний катионов и анионов с целью получения ИЖ с нужными для потребителя прогнозируемыми свойствами.

Принятые обозначения

По сложившейся практике ИЖ принято сокращенно обозначать как сочетание заключенной в квадратные скобки краткой записи формулы катиона и аниона. У катиона первая буква в краткой записи соответствует первой букве названия группы R_1 (см. табл. 1), вторая буква в краткой записи соответствует второй букве названия группы R_2 , далее сокращенно указывается структурная база катиона. Например, $[\text{mbrugto}]^+$ – 1-метил-1-бутилпирролидиновый катион, $[\text{morip}]^+$ – 1-метил-1-октилпиперидиновый катион, $[\text{bmim}]^+$ – 1-бутил-3-метилимидазольный катион. Иногда вместо первой буквы названия группы R указывают число атомов углерода, входящих в эту группу. Так, краткая запись для 1-бутил-1-метилпирролидинового катиона $[\text{C}_4\text{mbrugto}]^+$. У катионов на базе фосфора (P) имеются четыре радикала R и часто в краткой записи в нижнем индексе после P указывается количество атомов углерода в R. Так, краткая запись для тригексилтетрадецилфосфорного

катиона будет [P₆₆₆₁₄]. У катионов на базе аммония также могут быть четыре радикала и в краткой записи сокращенно перечисляют их все. Например, катион – (2-деcanoилоксиэтил)диметилпентилоксиметиламмоний, краткая запись – [C₁₀OOEtMMC₅OMN]. Однако, у

аммонийных катионов три радикала часто повторяются (C_n(2-гидроксиэтил)диметил-аммоний). Поэтому в краткой записи аммонийный катион в этом случае обычно записывают в виде числа C_n в четвертом радикале – [C_n].

Таблица 1. Катионы ионных жидкостей.

№	Базовое имя катиона	Структура		Название	Обозначение
		Вариант I	Вариант II		
1	Имидазольный			1-этил-3-метилимидазол	[emim]
			R ₁ =C ₂ H ₅ R ₂ =CH ₃		
2	Пиридиновый			1-этил-пиридин	[Etpyr] [C ₂ pyr]
			R ₁ =C ₂ H ₅		
3	Пирролидиновый			1-метил-1-пропилпирролидин	[mpyrro]
			R ₁ =CH ₃ R ₂ =C ₃ H ₇		
4	Пиперидиновый			1-метил-1-этилпиперидин	[merip]
			R ₁ =CH ₃ R ₂ =C ₂ H ₅		
5	Холиновый			этилхолин или этил(2-гидроксиэтил)диметиламмоний	[N _{2112-OH}] [C ₂]
			R ₁ =C ₂ H ₅ R ₂ =C ₂ H ₄ OH R ₃ =R ₄ =CH ₃		
6	На базе фосфора			дигексил-пропилэтил-фосфор	[C ₆ C ₆ C ₃ C ₂ P] [P ₆₆₃₂]
			R ₁ =R ₄ =C ₆ H ₁₃ R ₂ =C ₂ H ₅ R ₃ =C ₃ H ₇		
7	Аммонийный (на базе азота)			(2-деcanoилоксиэтил)-диметилпентилоксиметиламмоний	[C ₁₀ OOEtC ₅ O MMMN]
			R ₁ =C ₂ H ₄ -O-C(=O)-C ₉ H ₁₉ R ₂ =R ₄ =CH ₃ R ₃ =CH ₂ -O-C ₅ H ₁₁		

Таблица 2. Анионы ионных жидкостей.

№	Структура	Название	Обозначение
1		гексафторфосфат	[PF ₆]
2		тетрафторборат	[BF ₄]
3	Cl ⁻	хлорид	[Cl]
4		ацетат	[Ac] [CH ₃ COO] [OAc]
5		метилсульфат	[MeSO ₄]
6		этилсульфат	[EtSO ₄]
7		бис(трифторметилсульфонил)имид	[Tf ₂ N]
8		диметилфосфат	[DMP]
9		метилсульфонат	[MeSO ₃]
10	N≡C-N ⁻ -C≡N	дицианамид	[(CN) ₂ N] [DCA]
11		трифторметилсульфонат	[TfO] [triflate]
12	N≡C-S ⁻	тиоцианат	[NCS]
13		тосилат	[TOS]
14		ацесульфамат	[Ace]

Краткая запись формулы аниона состоит, как правило, из буквенного или поэлементного обозначения обобщенной структурной формулы аниона. Существуют некоторые исключения. Так, для обозначения аниона бис(трифторметилсульфонил)имида используют запись [Tf₂N]⁻, для – трифторметилсульфоната [TfO]⁻. Приведем два примера краткой записи ИЖ: 1-(2-гидроксиэтил)-3-метил-имидазол тетрафторборат – [hydemim][BF₄], 1-метил-3-метилимидазол диметилфосфат – [mmim][DMP]. При написании краткой

записи ИЖ знаки зарядов аниона и катиона, как правило, опускаются.

Применение ионных жидкостей

Ионные жидкости обладают относительно невысокой вязкостью, высокой теплопроводностью, являются весьма хорошими и избирательными растворителями для широкого ряда органических, неорганических и полимерных материалов. Из-за своей полярности они являются хорошими растворителями для широкого круга каталитических систем и могут выступать собственно ката-

лизаторами или ингибиторами нежелательных реакций. Ионные жидкости могут использоваться как электролиты для батарей в фотохимии и электросинтезе, как разделяющие агенты в процессах экстракции, ректификации, абсорбции. ИЖ могут использоваться в производствах наноматериалов, полимер-гелевых мембран, как стационарная фаза для хроматографии, как жидкие кристаллы и другое.

Для широкомасштабного и успешного применения ИЖ необходимо интенсивное и систематическое исследование их физико-химических свойств. В течение последних нескольких лет исследование свойств ИЖ существенно расширились. Опубликован ряд статей и обзоров по таким свойствам чистых ИЖ и их смесей с другими веществами, как плотность [2–17], вязкость [2, 13–19], термическая стабильность [2, 20, 21], проводимость [2], токсичность [2] и другие.

Разделяющий агент при экстрактивной ректификации

Наш интерес при изучении ИЖ сосредоточен на использовании их как разделяющих агентов.

Одним из наиболее распространенных способов разделения азеотропных смесей с относительной летучестью, близкой к единице, и азеотропных смесей является экстрактивная ректификация [22]. При экстрактивной ректификации кроме подвергаемой разделению смеси в ректификационную колонну вторым потоком подается специально подобранный разделяющий агент, имеющий максимальную для данной системы температуру кипения. При этом осуществляется перекрестная по температуре потоков подача питания, то есть «горячий» (имеющий большую температуру кипения) поток поступает в колонну выше «холодного» (имеющего более низкую температуру кипения).

Используемый при этом разделяющий агент должен отвечать ряду общих требований [22]:

- 1) не образовывать гомо- и гетероазеотропов с компонентами исходной смеси;
- 2) иметь максимальную температуру кипения по сравнению с температурами кипения других компонентов;
- 3) легко регенерироваться из смесей с компонентами системы, подвергаемой разделению.
- 4) быть безопасным в обращении, доступным, относительно дешевым;
- 5) быть химически инертным по отношению к компонентам исходной смеси, не

склонным вызывать коррозию аппаратуры, не разлагаться при нагревании.

Ионные жидкости отвечают перечисленным выше требованиям.

Специфическим требованием к разделяющему агенту, обеспечивающим его селективность в процессе экстрактивной ректификации, является направленное изменение относительной летучести исходных компонентов. В последнее время методики подбора разделяющих агентов постоянно совершенствуются и базируются на термодинамических особенностях поведения компонентов разделяемой смеси в сечениях с постоянной концентрацией агента [161]. Подобные исследования для ИЖ представляются весьма перспективными.

Для ряда бинарных и трехкомпонентных смесей, в состав которых входят ИЖ, исследовались термодинамические и теплофизические свойства. Большой обзор таких свойств приведен в работе [4]. К этим свойствам можно отнести энтальпию смешения с органическими растворителями [23–26], растворимость газов в ИЖ (фазовое равновесие газ-жидкость) [27–38] и органических веществах (фазовое равновесие твердое-жидкость) [4, 39–44], коэффициенты активности при бесконечном разбавлении [4, 20, 24, 43, 45–51], фазовое равновесие жидкость-пар и жидкость-жидкость.

В 2003 году IUPAC был инициирован проект онлайн-банка данных об ИЖ со свободным доступом в него. В [52] представлен продукт, являющийся реализацией этого проекта «NIST ILTermo Database» (NIST – Национальный Институт Стандартов и Технологии США). Банк данных содержит информацию о широком круге опубликованных данных о методах синтеза, структуре, свойствах чистых ИЖ и групповых свойствах смесей, содержащих ИЖ. На все приведенные в банке данных свойства имеются литературные ссылки. Поиск в нем возможен как по названию ИЖ (в том числе и по катиону и аниону), так и конкретному свойству или литературной ссылке.

Исследования фазового равновесия жидкость-пар

Для расчета процесса экстрактивной ректификации, в котором ИЖ используются в качестве разделяющего агента, необходимо располагать информацией о фазовом равновесии жидкость-пар в бинарных и тройных смесях с ИЖ. Некоторое количество таких данных опубликовано за последние годы. Арлт с соавторами [53–55] впервые исполь-

зовали ИЖ в качестве разделяющих агентов для разделения азеотропных смесей. В [19, 56–62] они же исследовали влияние различных ИЖ на фазовое равновесие жидкость-пар в азеотропных смесях этанол – вода, ацетон – метанол, тетрагидрофуран – вода, метанол – триметилборат и смеси с малой относительной летучестью компонентов 1-гексен – гексан и метилциклогексан – толуол, вода – уксусная кислота.

В работах Кима с соавторами [63, 64] исследовано фазовое равновесие жидкость-пар в бинарных системах, образованных различными ИЖ с водой и трифторэтанолом. Равновесие с водой рассматривалось также в [65, 66]. Большое количество бинарных систем, образованных ИЖ с некоторыми углеводородами, спиртами, эфирами, альдегидами, кетонами, ароматическими углеводородами, эфирами и аминами, исследовано группой Хайнца и Веревкина в [67–72].

В работах Гмелина с соавторами исследовалось фазовое равновесие жидкость-пар как в бинарных, так и трехкомпонентных смесях, образованных ИЖ с алканами, алкенами, циклоалканами и циклоалкенами, ароматическими углеводородами, спиртами, кетонами, эфирами и водой [23, 24, 73–75]. Так, например, в работе [24] оценено влияние различных количеств ИЖ [hmin][Tf₂N] (потенциального разделяющего агента) на фазовое равновесие жидкость-пар в бинарной смеси метилциклогексан – толуол.

Фазовое равновесие жидкость-пар и жидкость-жидкость-пар в системах с ИЖ и фторуглеводородами рассмотрены в [76, 77]. В работах [78–81] Курзин, Евдокимов и другие исследовали влияние различных органических солей как потенциальных разделяющих агентов на фазовое равновесие жидкость-пар в азеотропных системах метанол – толуол, 1,4-диоксан – вода, ацетон – метанол. На основании данных по фазовому равновесию были оценены необходимые для разделения азеотропных смесей количества потенциальных разделяющих агентов (ИЖ). В [82] рассмотрено фазовое равновесие воды с ИЖ на базе холина.

Влияние ИЖ [emim][TfO] на фазовое равновесие в системах ацетон – метанол, вода – 1-пропанол, метилацетат – метанол, этилацетат – этанол рассмотрено в [83–86] Орчилесом с соавторами. Две последние системы могут быть продуктами реакции этерификации, и разработка новых методов их разделения задача весьма актуальная.

В [87] рассмотрено влияние ИЖ на бинарную смесь изопропанол – вода. В работах [88–90] Калваром с соавторами исследовано влияние различных ИЖ на фазовое равновесие жидкость-пар в азеотропной системе этанол – вода. В [91–93] аналогичный анализ для девяти ИЖ проведен Зангом и соавторами для систем 1-пропанол – вода и 2-пропанол – вода, этанол – вода. Для последней системы рекомендована ИЖ с ацетатным анионом ([emim][OAc]) в качестве разделяющего агента для промышленного применения. Минимальные количества таких ИЖ требуются для разделения азеотропной смеси этанол – вода ([OAc] < [Cl] < [N(CN)₂] < [BF₄]).

Работа по предсказанию фазового равновесия в бинарных системах с ИЖ представлена в [94]. В работах группы Ванга [95–99] проведено систематическое исследование фазового равновесия в бинарных системах, образованных водой, метанолом, этанолом с различными ИЖ на базе имидазольного катиона, и исследование влияния этих ИЖ на равновесие в системах вода – метанол, вода – этанол, метанол – этанол.

Большая часть работ по исследованию равновесия жидкость-пар в системах, содержащих ИЖ, ограничена только определением давления паров и (или) коэффициентов активности одного или двух органических веществ в ИЖ. В некоторых случаях исследование фазового равновесия жидкость-пар в бинарных системах проводилось при постоянном давлении [84–90, 93], при постоянной температуре [19, 23, 62, 69, 75, 77–79, 82], при постоянном составе жидкой фазы [96–99].

В ряде работ проводилось исследование фазового равновесия жидкость-пар в трехкомпонентных системах. Исследование последних, как правило, сопровождалось оценкой потенциального экстрактивного действия ИЖ как разделяющего агента при экстрактивной ректификации.

В работе [19] для оценки эффективности действия разделяющего агента предлагается использовать индекс селективности

$$S_{12} = \gamma_1 / \gamma_2 = (P_2^0 y_1 x_2) / (P_1^0 y_2 x_1),$$

где γ_1 и γ_2 – коэффициенты активности компонентов подвергаемой разделению пары, x – состав жидкой фазы, y – состав паровой фазы, P_i^0 – давление паров чистых веществ. При бесконечном разбавлении индекс селективности имеет вид

$$S_{12}^\infty = \gamma_1^\infty / \gamma_2^\infty$$

Так, в [62] показано, что при увеличении числа углеродных атомов в R_1 катиона ИЖ S^∞ в системе тетрагидрофуран – вода уменьшается. Однако эффективность разделяющего действия скорее зависит от вида аниона, чем катиона [62, 95]. В [92, 96] отмечено, что ИЖ по-разному действуют на органические растворители (спирты $C_1 - C_3$) и воду. Это объясняется тем, что «ионные» характеристики доминируют в воде и «молекулярные» характеристики превалируют в органических растворителях».

В [24, 90–94, 97–99] эффективность разделяющего агента оценивается по изменению фазового равновесия в базовой смеси при добавлении к ней различных количеств ИЖ, то есть фактически по изменению коэффициента относительной летучести α в базовой смеси, равного

$$\alpha_{12} = K_1/K_2 = y_1x_2/y_2x_1,$$

где K_1 и K_2 – константы фазового равновесия. В [92, 95, 99] последний коэффициент (α) используется напрямую для оценки селективного действия разделяющих агентов – ИЖ.

Авторы [84] справедливо отмечают, что в качестве разделяющих агентов часто используют неорганические соли (например, [100]) и обычные органические разделяющие агенты. Поэтому в [84] была предпринята попытка сравнить «солевое» воздействие органической и неорганической соли на азеотропную систему ацетон – метанол, а также оценить преимущества и недостатки ИЖ перед обычными органическими разделяющими агентами. Использование в качестве разделяющих агентов ИЖ может быть столь же эффективно для разделения азеотропных смесей, как и добавление эффективной неорганической жидкости. При этом концентрация ИЖ, растворимой в разделяемой смеси, может быть существенно выше, что создает дополнительные возможности. Кроме того коррозионное воздействие ИЖ на ректификационное оборудование, как правило, существенно меньше, чем у неорганических солей. Преимуществом ИЖ перед классическими органическими разделяющими агентами являются: а) их ионный характер, приводящий к большему разделительному эффекту, и б) давление паров, близкое к нулю, позволяющее более простую регенерацию разделяющего агента. Существенным недостатком ИЖ как разделяющих агентов является их достаточно высокая цена.

Отметим также, что в рассматриваемых работах сравнение разделяющих возмож-

ностей ИЖ происходит путем исследования физико-химических свойств образованных ИЖ смесей, без учета возможных сложностей на последующем этапе использования их в процессе экстрактивной ректификации.

Моделирование фазового равновесия жидкость-пар

Учтя тот факт, что ИЖ являются органическими солями и проявляют ионный характер, наиболее часто для моделирования фазового равновесия жидкость-пар в бинарных системах с ИЖ используются электролитные модели. Наибольшее использование получила предложенная в [101] Реноном и Праузитцом классическая модель NRTL, модернизированная в [102] для случая фазового равновесия растворитель-электролит и в [103, 104] расширенная для случая смешанный растворитель-электролит. Электролитный вариант модели NRTL используется в работах [19, 23, 56, 58, 60, 67–69, 71–73, 78–82, 84–86, 88–90, 92, 96–99]. В работах [19, 23, 73–75, 82] – электролитный вариант модели UNIQUAC [105], в [19, 73] – электролитный вариант модели Вильсона [106], в [19, 75] – модель UNIFAC [107] и в [24, 75] – mod. UNIFAC(Do). В [19, 62] также используется относительно новая групповая модель COSMO-RS [66, 108].

Фазовое равновесие жидкость-жидкость

Для построения стратегии разделения смеси существенным является вопрос о ее гомогенности или гетерогенности. В процессе жидкостной экстракции и ректификации гетерогенных смесей возможно использование в качестве гетерогенного разделяющего агента ИЖ. Для расчета таких процессов необходимо располагать информацией о фазовом равновесии жидкость-жидкость.

Нас могут интересовать следующие виды равновесия жидкость-жидкость. Фазовое равновесие в бинарных системах ИЖ – ИЖ, ИЖ – углеводород или вода, фазовое равновесие в тройных системах ИЖ – ИЖ – ИЖ, ИЖ – ИЖ – углеводород или вода, ИЖ – углеводород – углеводород или вода. В том числе равновесие ИЖ со спиртами, алканами, ароматическими углеводородами, водой, неорганическими солями и другими классами органических веществ.

При исследовании равновесия жидкость – жидкость с ИЖ важным является выявить влияние на равновесие аниона и катиона ИЖ, влияние величины (размера) алкильных цепей, входящих в состав катиона, влияние величины (размера) алкильных цепей, вхо-

дящих в состав растворителя, и для трехкомпонентных смесей влияние температуры на размер и форму гетерогенной области.

Из литературы известно довольно большое количество работ по исследованию фазового равновесия жидкость – жидкость в бинарных и трехкомпонентных смесях с ИЖ.

Эффективность используемой в качестве разделяющего агента ИЖ принято оценивать коэффициентом распределения β и селективностью S .

$$\beta = x_1^{\text{II}} / x_1^{\text{I}},$$

$$S = x_2^{\text{II}} x_1^{\text{I}} / x_2^{\text{I}} x_1^{\text{II}},$$

где x – концентрация вещества в мол. долях, I и II – индексы двух различных жидких фаз.

Фазовое равновесие различных ИЖ между собой

Большинство ИЖ хорошо растворимы друг в друге. Однако известны две работы [154, 160], в которых исследовано равновесие жидкость-жидкость между двумя и тремя ИЖ. При этом показано, что смеси ИЖ [ery][NTf₂] и [emim][NTf₂] с ИЖ [P₆₆₆₁₄][NTf₂] расслаиваются. При этом, чем больше длина радикала R₁ в катионе первой ИЖ, тем менее вероятно образование двухфазной системы. Так если система [emim][NTf₂] с [P₆₆₆₁₄][NTf₂] гетерогенна, то [bmim][NTf₂] с [P₆₆₆₁₄][NTf₂] – гомогенна.

Фазовое равновесие ИЖ с водой

Существуют два механизма взаимодействия ионных жидкостей с водой. Некоторые ИЖ обычно гидролизуются, в то время как другие растворяются обычным образом в воде и органических растворителях. Так, ИЖ, основанные на хлориде алюминия, обычно очень гигроскопичны и их исследование необходимо проводить в отсутствие влажности [110]. ИЖ с анионом [I₃] могут вызывать коррозию оборудования, и их применение в промышленности невозможно [111]. ИЖ типа [R₁R₂imi][PF₆] распадаются в присутствии воды, и при повышенных температурах с образованием фтористоводородной кислоты, что также ограничивает возможность использования таких ИЖ из-за проблем с оборудованием [111, 112].

ИЖ, анионом которых является [BF₄], обычно стабильны в условиях влажности и имеют относительно высокую растворимость в воде. ИЖ, имеющие в качестве аниона [PF₆] или [NTf₂], обычно малорастворимы в воде. Кроме того, изменение длины цепи 1-алкильной группы (R₁) катиона от 1 до 8 в [R₁mim][PF₆] сильно влияет на растворимость

ИЖ. ИЖ при R₁=CH₃ хорошо растворима в воде, а при R₁=C₈H₁₇ практически не растворима [110]. То же самое наблюдается и при растворении в воде [R₁R₂pyrro][NTf₂], [R₁R₂pip][NTf₂], [R₁R₂pip][N(CN)₂] [2, 113–115]. Степень влияния анионов на увеличение размера гетерогенной области в смеси ИЖ с водой при одинаковых катионах можно изобразить в виде последовательности: [BF₄] < [PF₆] < [NTf₂] < [Tf₃C].

Опубликовано несколько работ по фазовому равновесию жидкость-жидкость в водных двухфазных системах, содержащих ИЖ и неорганические соли [116, 117], ИЖ и сахарозу [118], ИЖ и фруктозу [119].

ИЖ образуют гетерогенные смеси со многими органическими веществами. В работах [44, 109, 110, 113–115, 120–127] исследовалось фазовое равновесие ряда ИЖ с *n*-пентаном, *n*-гексаном, *n*-гептаном, *n*-октаном, циклогексаном, бензолом, толуолом, этилбензолом, ксилолами, этанолом, 1-пропанолом, 1-бутанолом, 1-гексанолом, 1-октанолом, 1-додеканолом, 1,3-пропандиолом, 1,2-гександиолом, ацетоном, 2-бутанолом, 2-пентанолом, 3-пентанолом, 2-гексанолом, 4-гептанолом, дибутиловым эфиром, *трет*-бутилметилловым эфиром, *трет*-бутилэтиловым эфиром, тетрагидрофураном, диметилкарбонатом, диэтилкарбонатом, метилацетатом, этилацетатом.

Сравнение результатов растворимости ИЖ в типичных органических растворителях из различных публикаций позволяет сделать некоторые выводы. Область расслаивания увеличивается в следующем порядке: спирт < ароматический углеводород < циклоалкан < алкан. Во всех системах с ИЖ, основанными на имидазольном и аммонийном катионе, при увеличении длины алкильной цепи в катионе ИЖ растворимость увеличивается (гетерогенная область уменьшается). При увеличении длины алкильной цепи в растворителе гетерогенная область увеличивается. При одинаковом катионе гетерогенная область, образованная ИЖ с органическим растворителем (циклогексан, бензол, *n*-гексан, 1,3-пропандиол), у аниона [PF₆] > [BF₄] > [Tf₂N]. ИЖ с анионом [EtSO₄] менее вязкие, более гидролитически стабильные, более дружелюбные к окружающей среде, чем ИЖ с таким же катионом но анионами [Tf₂N], [PF₆], [BF₄]. Однако ИЖ с анионом [EtSO₄] менее термически стабильны.

Можно выделить три основных направления, для которых необходимы исследования фазового равновесия жидкость-

жидкость в трехкомпонентных смесях с ИЖ. Первое – извлечение серосодержащих органических соединений из продуктов нефтепереработки. Второе – разделение ароматических углеводородов и алканов. Третье – разделение спиртов и алканов, кетонов, хлорорганических соединений.

ИЖ как экстрагенты для разделения смесей тиофена с алканами или циклоалканами

Уменьшение содержания серы и серосодержащих органических соединений в топливе является частью экологического регулирования. Агентство по защите окружающей среды США установило с 1 декабря 2010 года норму содержания серы в дизельном топливе максимум 15 ppm. В Европейском Союзе в 2009 году норма содержания серы в бензине и дизельном топливе установлена менее чем 10 ppm. В связи с этим проблема извлечения серосодержащих соединений, в том числе тиофена, является крайне актуальной. Группа Арсе провела исследование фазового равновесия жидкость-жидкость в трехкомпонентных системах, образованных ИЖ [omim][BF₄], [omim][NTf₂], [emim][EtSO₄] с тиофеном и циклогексаном, метилциклогексаном, гексаном, гептаном, додеканом, гексадеканом [128–135]. Авторы рекомендуют указанные ИЖ как потенциально пригодные для разделения смесей тиофена с алканами и циклоалканами.

ИЖ как экстрагенты для разделения смесей алканы – ароматические углеводороды

Разделение ароматических углеводородов и алканов является проблемой, так как эти углеводороды имеют близкие температуры кипения и образуют азеотропные смеси. Подходящим процессом для разделения смесей алканов и ароматических углеводородов является [136] жидкостная экстракция в диапазоне 20-65% вес. ароматической составляющей, экстрактивная ректификация, в диапазоне 65-90% вес. ароматической составляющей, азеотропная ректификация при более высокой концентрации ароматической составляющей.

Обычно в качестве растворителей при жидкостной экстракции используются такие полярные растворители, как сульфолан, *N*-метилпирролидон, этиленгликоль, пропиленкарбонат и другие. Заменой этих растворителей могут быть ИЖ. Для определения термодинамических ограничений процесса и расчета экстракционного оборудования необхо-

дима информация о фазовом равновесии жидкость-жидкость в системах ароматический углеводород – алкан в присутствии ИЖ.

Такая информация приводится в работах [111, 137–141]. В качестве модельных пар ароматический углеводород – алкан исследовались пары:

гексан/бензол, гептан/бензол, гептан/толуол, гексадекан/бензол, октан/этилбензол, октан/*m*-ксилол, гексан/*m*-ксилол, гексан/*n*-ксилол, нонан/бензол и другие.

В качестве экстрагентов использовались ИЖ:

[bmpyr][BF₄], [emim][EtSO₄], [mmim][MetSO₄], [bmim][MetSO₄], [emim][OcSO₄], [omim][MDEGSO₄], [C₂][NTf₂], [C₄][BF₄], [C₆][BF₄] и некоторые другие.

В целом все ИЖ проявили себя хорошими экстрактивными агентами для разделения смесей алканов и ароматических углеводородов. Особо выделены ИЖ [bmpyr][BF₄], [emim][EtSO₄] и [C₂][NTf₂].

В ряде работ показано, что ИЖ могут иметь более высокую селективность при разделении ароматических углеводородов с алканами, чем сульфолан, *N*-метилпирролидон или (*N*-метилпирролидон + вода). Пример: система бензол/*n*-гексан [47] или система толуол/*n*-гептан и ИЖ [bmpyr][BF₄] [137]. Все это позволяет обосновать использование ИЖ в процессах экстракции и экстрактивной ректификации.

В работах [111, 137] рассмотрено влияние температуры на фазовое равновесие жидкость-жидкость в трехкомпонентных смесях ароматический углеводород – алкан – ИЖ. Были исследованы 6 систем при температурах 40 и 75°C и одна при 40 и 60°C. Существенного влияния температуры выявить не удалось. Можно лишь отметить, что при росте температуры гетерогенная область чуть уменьшается. Аналогичный результат наблюдается и в [142] для смеси бензол-циклогексан – ИЖ в диапазоне температур от 298.2 до 313.2 К.

ИЖ как экстрагенты для разделения смесей эфир органической кислоты-спирт

Особый интерес представляют работы по фазовому равновесию жидкость-жидкость в системах ИЖ–эфир органической кислоты–спирт. Во многих химических процессах возникает необходимость в разделении смеси эфир–спирт с получением чистых продуктов.

Одним из способов разделения может быть использование жидкостной экстракции.

трет-Амилэтиловый эфир (ТАЕЕ) может быть использован для повышения октанового числа бензиновых смесей и, соответственно, как заменитель метил-*трет*-бутилового эфира. Этанол используется при получении ТАЕЕ и находится в реакционной массе. Смесь этанола и ТАЕЕ может быть разделена с помощью жидкостной экстракции. В [143] в качестве возможного разделяющего агента рассматривается ИЖ [omim][Cl]. По полученным в работе значениям коэффициентов распределения β и селективности S можно сделать вывод, что [omim][Cl] является эффективным разделяющим агентом для смеси этанола и ТАЕЕ. В работе также показано, что [omim][Cl] более эффективен чем традиционный разделяющий агент – вода.

В работах [144, 145] для разделения продуктов реакции этерификации систем этанол – этилацетат и этилацетат – уксусная кислота был использован ряд ИЖ. Это – [emim][BF₄], [C₂OHmim][BF₄], [edmim][BF₄], [C₂OHdmim][BF₄], [Hmim][HSO₄], [emim][HSO₄], [bmim][HSO₄]. Во всех исследованных трехкомпонентных системах только бинарные составляющие, образованные ИЖ и этилацетатом, гетерогенны. Причем максимальный размер гетерогенной области и лучшие свойства как разделяющего агента наблюдаются для ИЖ [Hmim][HSO₄]. Следует отметить, что для проведения реакции этерификации требуется кислотный катализатор. В качестве такого катализатора может выступать анион ИЖ; таким образом, сочетание каталитических и разделительных возможностей ИЖ позволяет проводить процесс как совмещенный.

В работе [146] описано применение ИЖ [mmim][MeSO₄], [bmim][PF₆], [hmim][PF₆] для разделения азеотропной смеси этилацетат – 2-пропанол, образующейся при экстракции пищевых масел, жидкостной экстракцией. Следует отметить, что величина гетерогенной области существенно зависит от размера катиона ИЖ: чем больше R₁ в катионе, тем меньше размер гетерогенной области. Соответственно, лучшим экстрактивным агентом для смеси этилацетат – 2-пропанол является [mmim][MeSO₄]. Аналогичные результаты наблюдаются и для смеси этилацетат – этанол.

ИЖ как экстрагенты для разделения других смесей

В работе [147] рассмотрено использование ИЖ ([omim][Cl]) для извлечения спиртов из смеси с алканами.

Основанием для этого был переход на менее токсичные виды экстрагентов, в том числе в процессе Фишера-Тропша, где спирты получаются совместно с алканами. В целом, авторы указывают на эффективность использования ИЖ и отмечают, что селективность разделения понижается при уменьшении числа углеродных атомов в алкане. Кроме того выявлено, что, чем меньше число атомов углерода в молекуле спирта, тем больше размер гетерогенной области в тройной системе. В [148] рассмотрена возможность разделения азеотропных смесей алкан – этанол с помощью ИЖ [hmim][PF₆] и [omim][PF₆].

В [149] рассмотрено влияние состава имидазольного катиона ИЖ на разделения смеси 2-пропанол – дихлорметан (1,2-дихлорэтан). Отмечено, что присутствие гидроксильной или эфирной функциональных групп в имидазольном катионе ИЖ сильно увеличивает растворимость. При этом в концентрированном симплексе могут существовать две гетерогенные области.

Фазовое равновесие жидкость-жидкость-пар ИЖ с фторорганическими соединениями исследовалось в работах [76, 77, 150]. В [151] изучено фазовое равновесие жидкость-жидкость в трехкомпонентных смесях, образованных несколькими ИЖ с гексаном и винилпропионатом, 1-фенилэтилпропионатом, пропионовой кислотой, 1-фенилэтанолом.

Смеси различных спиртов и кетонов образуют азеотропы и являются распространенным продуктом. В качестве разделяющих агентов при экстрактивной ректификации таких смесей используют амилацетат, 2,2-диметилбутан, ацетонитрил и некоторые другие вещества [112]. Экстракция жидкость-жидкость может быть альтернативным процессом разделения таких смесей. В [112, 124] рассмотрено использование двух ИЖ [bmim][PF₆] и [mmim][MeSO₄] как потенциальных растворителей для процесса жидкостной экстракции смесей 2-бутанона с этанолом и 2-пропанолом. Учитывая данные по азеотропии, равновесию жидкость-жидкость в трехкомпонентных системах и данные о деградации аниона [PF₆] в присутствии воды и при нагревании, в целом лучшим экстрактивным агентом является ИЖ [mmim][MeSO₄].

Возможность разделения азеотропной смеси циклогексан – 2-бутанон с помощью экстракции с ИЖ [hmim][PF₆] и [omim][PF₆] рассмотрена в [152]. Подобные азеотропные смеси встречаются при очистке разветвленных полиолефинов. По результатам исследования фазового равновесия жидкость-

жидкость можно сделать вывод о том, что обе ИЖ могут быть использованы в качестве разделяющих агентов, но [hmim][PF₆] является несколько лучшим.

В [142] рассмотрена возможность использования ИЖ [mmim][DMP] и [emim][DEP] для разделения промышленной азеотропной смеси бензол – циклогексан.

В [153] проведено исследование фазового равновесия жидкость-жидкость в трехкомпонентных системах, образованных азеотропной смесью гексан – этилацетат и ИЖ [hmim][PF₆] и [omim][PF₆]. Показано, что первая из них является лучшим экстрагентом для разделения смеси гексан – этилацетат и что увеличение алкильной цепи в имидазольной ИЖ приводит к уменьшению гетерогенной области.

Моделирование фазового равновесия жидкость-жидкость в системах с ИЖ

Наиболее часто и достаточно успешно [77, 111, 113–116, 120–121, 124, 125, 127, 130–135, 137, 139–143, 145–148, 150–154] для корректировки и моделирования фазового равновесия жидкость-жидкость в бинарных и трехкомпонентных системах с ИЖ используется модель коэффициентов активности NRTL [101], в [114] электролитная модель NRTL [103, 104]. В работах [123, 126, 135, 144, 152, 153] с той же целью задействована модель UNIQUAC [105], а в [110, 123] – относительно новая групповая модель COSMO-RS [66, 108]. В работах [112, 117, 119, 146] корректировка данных по равновесию жидкость-жидкость в трехкомпонентных смесях проводится с помощью уравнения Отмера-Тобиаса, Хенка и Банкрофта [155, 156]. В [76, 77] для анализа данных по фазовому равновесию жидкость-жидкость-пар в системах ИЖ с фтор-органическими соединениями, кроме уравнения NRTL, использовано уравнение состояния типа Редлиха-Квонга [157, 159]. В [118] для анализа данных применено уравнение Мерчука [158].

Выводы

В последние годы опубликовано очень большое количество статей о свойствах и способах применения ИЖ. Наш интерес при изучении ИЖ сосредоточен на использовании

их в процессах разделения. В настоящее время очевидны два основных пути применения ИЖ в таких процессах: как разделяющих агентов в процессе экстрактивной ректификации и как экстрагента в экстракции жидкость-жидкость.

ИЖ как разделяющие агенты обладают некоторыми преимуществами перед традиционными. Главные из них: большая селективность в силу ионного характера; очень малое давление насыщенных паров и, как следствие, относительная простота регенерации; возможность выбора ИЖ для решения различных специфических задач путем комбинирования большого числа катионов и анионов.

В то же время выбор из огромного множества ионных жидкостей такой, которая наилучшим образом подходила бы для выполнения той или иной задачи, в том числе задачи разделения конкретной смеси, является одной из наиболее сложных проблем. Сегодня пока еще нет четкого понимания влияния на результаты разделения вида катиона и аниона ИЖ, длины алкильной цепи в ИЖ и разделяемых веществах, наличия тех или иных функциональных групп в ИЖ, собственно природы и вида исходных смесей, влияния на процесс внешних параметров. Изучению этих аспектов посвящено не более 15% рассмотренных нами работ. Несомненно, решение указанных и ряда других вопросов актуально и будет способствовать более широкому и квалифицированному вовлечению ИЖ в практику разделения сложных смесей.

Настоящий обзор научных публикаций дает представление, прежде всего, о современном состоянии исследований физико-химических свойств ИЖ. Почти треть рассмотренных нами первоисточников приходится на 2008 год. К сожалению, работы российских ученых в этой области, на наш взгляд, представлены весьма скромно, хотя их интерес к ИЖ возрастает. Здесь уместно сослаться на аналитический доклад с которым выступила чл.-корр. РАН Смирнова Н.А. перед научной и вузовской общественностью в Санкт-Петербургском технологическом университете весной 2008 года.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Wasserscheid, P. Ionic Liquids in Synthesis / P. Wasserscheid, T. Welton. – Weinheim : Wiley-VCH, 2003. – 705 p.
2. Salminen, J. Physicochemical properties and toxicities of hydrophobic piperidinium and pyrrolidinium ionic liquids / J. Salminen, N. Papaiconomou, R. Anand Kumar, J.-M. Lee, J. Kerr, J. Newman, J.M. Prausnitz // *Fluid Phase Equil.* – 2007. – Vol. 261. – P. 421-426.
3. Gardas, R.L. Densities and Derived Thermodynamic Properties of Imidazolium-, Pyridinium-, Pyrrolidinium-, and Piperidinium-Based Ionic Liquids / R.L. Gardas, H.F. Costa, M.G. Freire, P.J. Carvalho, I.M. Marrucho, I.M.A. Fonseca, A.G.M. Ferreira, J.A.P. Coutinho. // *J. Chem. Eng. Data.* – 2008. – Vol. 53, № 3. – P. 805-811.
4. Heintz, A. Recent developments in thermodynamic and thermophysics of non-aqueous mixtures containing ionic liquids. A review / A. Heintz // *J. Chem. Thermodynamics.* – 2005. – Vol. 37. – P. 525-535.
5. Navia, P. Excess Magnitudes for Ionic Liquid Binary Mixtures with a Common Ion / P. Navia, J. Troncoso, L. Romani // *J. Chem. Eng. Data.* – 2007. – Vol. 52, № 4. – P. 1369-1374.
6. Huo, Y. Densities of Ionic Liquids, 1-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate and 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate, with Benzene, Acetonitrile, and 1-Propanol at T = (293.15 to 343.15) K / Y. Huo, S. Xia, P. Ma // *J. Chem. Eng. Data.* – 2007. – Vol. 52, № 5. – P. 2077-2082.
7. Jacquemin, J. High-Pressure Volumetric Properties of Imidazolium-Based Ionic Liquids: Effect of Anion / J. Jacquemin, P. Husson, VOL. Mayer, I. Cibulka // *J. Chem. Eng. Data.* – 2007. – Vol. 52, № 5. – P. 2204-2211.
8. Gardas, R.L. Extension of the Ye and Shreeve group contribution method for density estimation of ionic liquids in a wide range of temperatures and pressures / R.L. Gardas, J.A.P. Coutinho // *Fluid Phase Equil.* – 2008. – Vol. 263. – P. 26-32.
9. Machida, H. Pressure-volume-temperature (PVT) measurements of ionic liquids ([bmim⁺][PF₆⁻], [bmim⁺][BF₄⁻], [bmim⁺][O₂SO₄⁻]) and analysis with the Sanchez-Lacombe equation of state / H. Machida, Y. Sato, R.L. Smith // *Fluid Phase Equil.* – 2008. – Vol. 264. – P. 147-155.
10. Jacquemin, J. Prediction of Ionic Liquids Properties. I. Volumetric Properties as a Function of Temperature at 0.1 MPa / J. Jacquemin, R. Ge, P. Nancarrow, D.W. Rooney, M.F. Costa Gomes, A.A.H. Padua, C. Hardacre // *J. Chem. Eng. Data.* – 2008. – Vol. 53, № 3. – P. 716-726.
11. Singh, T. Physical and excess properties of a room temperature ionic liquid (1-methyl-3-octylimidazolium tetrafluoroborate) with n-alkoxyethanols (C₁E_m, m = 1 to 3) at T = (298.15 to 318.15) K / T. Singh, A. Kumar // *J. Chem. Thermodynamics* – 2008. – Vol. 40. – P. 417-423.
12. Iglesias-Otero, M.A. Density and refractive index in mixtures of ionic liquids and organic solvents: Correlation and prediction / M.A. Iglesias-Otero, J. Troncoso, E. Carballo, L. Romani // *J. Chem. Thermodynamics* – 2008. – Vol. 40. – P. 949-956.
13. Gomez, E. Excess molar properties of ternary system (ethanol + water + 1,3-dimethylimidazoliummethylsulphate) and its binary mixtures at several temperatures / E. Gomez, B. Gonzalez, N. Calvar, A. Dominguez // *J. Chem. Thermodynamics* – 2008. – Vol. 40. – P. 1208-1216.
14. Gomez, E. Physical properties of the ternary system (ethanol + water + 1-butyl-3-methylimidazolium methylsulphate) and its binary mixtures at several temperatures / E. Gomez, B. Gonzalez, N. Calvar, A. Dominguez // *J. Chem. Thermodynamics.* – 2008. – Vol. 40. – P. 1274-1281.
15. Fernandez, A. Volumetric, Transport and Surface Properties of [bmim][MeSO₄] and [emim][EtSO₄] Ionic Liquids As a Function of Temperature / A. Fernandez, J. Garcia, J.S. Torrecilla, M. Oliet, F. Rodriguez // *J. Chem. Eng. Data.* – 2008. – Vol. 53, № 7. – P. 1518-1522.
16. Gonzalez, B. Synthesis and Physical Properties of 1-ethyl 3-methylpyridinium Ethylsulfate and Its Binary Mixtures with Ethanol and Water at Several Temperatures / B. Gonzalez, N. Calvar, E. Gomez, E.A. Masedo, A. Dominguez // *J. Chem. Eng. Data.* – 2008. – Vol. 53, № 8. – P. 1824-1828.
17. Muhamad, A. Thermophysical properties of 1-hexyl-3-methyl imidazolium based ionic liquids with tetrafluoroborate, hexafluorophosphate and bis(trifluoromethylsulfonyl)imide anions / A. Muhamad, M.I.A. Mutalib, C.D. Wilfred, T. Murugesan, A. Shafeed // *J. Chem. Thermodynamics.* – 2008. – Vol. 40. – P. 1433-1438.
18. Gardas, R.L. A group contribution method for viscosity estimation of ionic liquids / R.L. Gardas, J.A.P. Coutinho // *Fluid Phase Equil.* – 2008. – Vol. 266. – P. 195-201.
19. Lei, Z. Selection of entrainers in the 1-hexene/n-hexane system with a limited solubility / Z. Lei, W. Arlt, P. Wasserscheid // *Fluid Phase Equil.* – 2007. – Vol. 260. – P. 29-35.

20. Strechan, A.A. 1-butyl-3-methylimidazolium Tosylate Ionic Liquid: Heat Capacity, Thermal Stability, and Phase Equilibrium of Its Binary Mixtures with Water and Caprolactam / A.A. Strechan, Y.U. Paulechka, A.G. Kabo, A.V. Blokhin, G.J. Kabo // *J. Chem. Eng. Data.* – 2007. – Vol. 52, № 5. – P. 1791-1799.
21. Kroon, M.C. Quantum chemical aided prediction of the thermal decomposition mechanisms and temperatures of ionic liquids / M.C. Kroon, W. Buijs, C.J. Peters, G.-J. Witkamp // *Thermochim. Acta.* – 2007. – Vol. 465. – P. 40-47.
22. Коган В.Б. Азеотропная и экстрактивная ректификация / В.Б. Коган. – Л.: Химия, 1971. – 432 с.
23. Kato R. Measurement and correlation of vapor-liquid equilibria and excess enthalpies of binary systems containing ionic liquids and hydrocarbons / R. Kato, M. Krummen, J. Gmehling // *Fluid Phase Equil.* – 2004. – Vol. 224. – P. 47-54.
24. Liebert, V. Experimental and predicted phase equilibria and excess properties for systems with ionic liquids / V. Liebert, S. Nebig, J. Gmehling. // *Fluid Phase Equilibr.* – 2008. – Vol. 268. – P. 14-20.
25. Guan, W. Enthalpy of Solution of Amino Acid Ionic Liquid 1-Butyl-3-methylimidazolium Glycine / W. Guan, W.-F. Xue, N. Li, J. Tong // *J. Chem. Eng. Data.* – 2008. – V. 53, № 6. – P. 1401-1403.
26. Iglesias-Otero, M.A. Densities and Excess Enthalpies for Ionic Liquids + Ethanol or + Nitromethane / M.A. Iglesias-Otero, J. Troncoso, E. Carballo, L. Romani // *J. Chem. Eng. Data.* – 2008. – Vol. 53, № 6. – P. 1298-1301.
27. Husson-Borg, P. Solubilities of Oxygen and Carbon Dioxide in Butyl Methyl Imidazolium Tetrafluoroborate as a Function of Temperature and at Pressures Close to Atmospheric Pressure / P. Husson-Borg, V. Majer, M.F. Costa Gomes // *J. Chem. Eng. Data.* – 2003. – Vol. 48, № 3. – P. 480-485.
28. Kamps, A.P.-S. Solubility of CO₂ in the Ionic Liquid [bmim][PF₆] / A.P.-S. Kamps, D. Tuma, J. Xia, G. Maurer // *J. Chem. Eng. Data.* – 2003. – Vol. 48, № 3. – P. 746-749.
29. Kroon, M.C. High-Pressure Phase Behavior of Systems with Ionic Liquids: Part V. The Binary System Carbon Dioxide + 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate / M.C. Kroon, A. Shariati, M. Costantini, J. van Spronsen, G.-J. Witkamp, R.A. Sheldon, C.J. Peters // *J. Chem. Eng. Data.* – 2005. – Vol. 50, № 1. – P. 173-176.
30. Chen, Y. Solubility of CO₂ in imidazolium-based tetrafluoroborate ionic liquids / Y. Chen, S. Zhang, X. Yuan, Y. Zhang, X. Zhang, W. Dai, R. Mori // *Thermochim. Acta.* – 2006. – V. 441. – P. 42-44.
31. Kumelan, J. Solubility of H₂ in Ionic Liquid [bmim][PF₆] / J. Kumelan, A.P.-S. Kamps, D. Tuma, G. Maurer // *J. Chem. Eng. Data.* – 2006. – Vol. 51, № 1. – P. 11-14.
32. Hong, G. // Solubility of carbon dioxide and ethane in three ionic liquids based on the bis{(trifluoromethyl)sulfonyl}imide anion / G. Hong, J. Jacquemin, M. Deetlefs, C. Hardacre, P. Husson, M.F. Costa Gomes // *Fluid Phase Equil.* – 2007. – Vol. 257. – P. 27-34.
33. Yuan, X. Solubility of CO₂ in hydroxyl ammonium ionic liquids at elevated pressures / X. Yuan, S. Zhang, J. Liu, X. Lu // *Fluid Phase Equil.* – 2007. – Vol. 257. – P. 195-200.
34. Kumelan, J. Solubility of the single gases H₂ and CO in the Ionic Liquid [bmim][CH₃SO₄] / J. Kumelan, A.P.-S. Kamps, D. Tuma, G. Maurer // *Fluid Phase Equil.* – 2007. – Vol. 260. – P. 3-8.
35. Kumelan, J. Solubility of the Single Gases Methane and Xenon in the Ionic Liquid [bmim][CH₃SO₄] / J. Kumelan, A.P.-S. Kamps, D. Tuma, G. Maurer // *J. Chem. Eng. Data.* – 2007. – Vol. 52, № 6. – P. 2319-2324.
36. Shiflett, M.B. Phase behavior of {carbon dioxide + [bmim][Ac]} / M.B. Shiflett, D.J. Kasprzak, C.P. Junk, A. Yokozeki // *J. Chem. Thermodynamics.* – 2008. – Vol. 40. – P. 25-31.
37. Ventura, S.P.M. High pressure solubility data of carbon dioxide in (tri-iso-butyl(methyl)phosphonium tosylate + water) systems / S.P.M. Ventura, J. Pauly, J.L. Daridon, J.A.L. da Silva, I.M. Marrucho, A.M.A. Dias, J.A.P. Coutinho // *J. Chem. Thermodynamics.* – 2008. – Vol. 40. – P. 1187-1192.
38. Florusse, L.J. High-Pressure Phase Behavior of Ethane with 1-hexyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide / L.J. Florusse, S. Raeissi, C.J. Peters // *J. Chem. Eng. Data.* – 2008. – Vol. 53, № 6. – P. 1283-1285.
39. Domanska, U. Solubility of Benzimidazoles in Alcohols / U. Domanska, E. Bogel-Lukasik // *J. Chem. Eng. Data.* – 2003. – V. 48, № 4. – P. 951-956.
40. Domanska, U. Solubility of Imidazoles in Ethers / U. Domanska, M.K. Kozłowska // *J. Chem. Eng. Data.* – 2003. – Vol. 48, № 3. – P. 557-563.
41. Domanska, U. Solubility of Imidazoles, Benzimidazoles, and Phenylimidazoles in Dichloromethane, 1-Chlorobutane, Toluene, and 2-Nitrotoluene / U. Domanska, A. Pobudkowska // *J. Chem. Eng. Data.* – 2004. – Vol. 49, № 4. – P. 1082-1090.

42. Sifaoui, H. Solid-liquid equilibria of three binary systems: {1-Ethyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate + 2-phenylimidazole, or 4,5-diphenylimidazole or 2,4,5-triphenylimidazole} / H. Sifaoui, A. Ait-Kaci, A. Modarressi, M. Rogalski // *Thermochim. Acta.* – 2007. – Vol. 456. – P. 114-119.
43. Shevelyova, M.P. Solid-Liquid Equilibrium and Activity Coefficients for Caprolactam + 1-Hexyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide and Cyclohexanone Oxime + 1-Hexyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide / M.P. Shevelyova, D.H. Zaitsau, Y.U. Paulechka, A.V. Blokhin, G.J. Kabo, S.P. Verevkin, A. Heintz // *J. Chem. Eng. Data.* – 2007. – Vol. 52, № 4. – P. 1360-1365.
44. Domanska, U. Thermodynamic Phase Behavior of Ionic Liquids / U. Domanska, Z. Zolek-Tryznowska, M. Krolikowski // *J. Chem. Eng. Data.* – 2007. – Vol. 52, № 5. – P. 1872-1880.
45. Letcher, T.M. Activity coefficients at infinite dilution measurements for organic solutes in the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium 2-(2-methoxyethoxy) ethyl sulfate using g.l.c. at T = (298.15, 303.15, 308.15) K / T.M. Letcher, U. Domanska, M. Marciniak, A. Marciniak // *J. Chem. Thermodynamics.* – 2005. – Vol. 37. – P. 587-593.
46. Ge, M.-L. Activity Coefficients at Infinite Dilution of Alkanes, Alkenes, and Alkyl Benzenes in 1-Butyl-3-Methylimidazolium Trifluoromethanesulfonate Using Gas-Liquid Chromatography / M.-L. Ge, L.-S. Wang, M.-Y. Li, J.-S. Wu // *J. Chem. Eng. Data.* – 2007. – Vol. 52, № 6. – P. 2257-2260.
47. Mutelet, F. Measurements of activity coefficients at infinite dilution in 1-hexadecyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid / F. Mutelet, J.-N. Jaubert // *J. Chem. Thermodynamics.* – 2007. – Vol. 39. – P. 1144-1150.
48. Wang, J. Correlation of infinite dilution activity coefficient of solute in ionic liquids using UNIFAC model / J. Wang, W. Sun, C. Li, Z. Wang // *Fluid Phase Equil.* – 2008. – Vol. 264. – P. 235-241.
49. Domanska, U. Measurements of activity coefficients at infinite dilution of aromatic and aliphatic hydrocarbons, alcohols, and water in the new ionic liquid [EMIM][SCN] using GLC / U. Domanska, A. Marciniak // *J. Chem. Thermodynamics.* – 2008. – Vol. 40. – P. 860-866.
50. Letcher, T.M. Activity coefficients at infinite dilution measurements for organic solutes in the ionic liquid trihexyltetradecylphosphonium-bis-(2,4,4-trimethylpentyl)-phosphinate using g.l.c. at T = (303.15, 308.15, 313.15, and 318.15) K / T.M. Letcher, D. Ramjugernath, M. Laskowska, M. Krolikowski, P. Naidoo, U. Domanska // *J. Chem. Thermodynamics.* – 2008. – Vol. 40. – P. 1243-1247.
51. Yang X.-J. Activity Coefficient at Infinite Dilution of Alkanes, Alkenes, and Alkyl Benzenes in 1-Hexyl-3-methylimidazolium Trifluoromethanesulfonate Using Gas-Liquid Chromatography / X.-J. Yang, J.-S. Wu, M.-L. Ge, L.-S. Wang, M.-Y. Li. // *J. Chem. Eng. Data.* – 2008. – Vol. 53, № 5. – P. 1220-1222.
52. Dong, Q. ILTermo: A Free-Access Web Database for Thermodynamic Properties of Ionic Liquids / Q. Dong, C.D. Muzny, A. Kazakov, V. Diky, J.W. Magee, J.A. Widegren, R.D. Chirico, K.N. Marsh, M. Frenkel // *J. Chem. Eng. Data.* – 2007. – Vol. 52, №4. – P.1151-1159.
53. Lei, Z. Selection of entrainers in the 1-hexene/n-hexane system with a limited solubility / Z. Lei, W. Arlt, P. Wasserscheid // *Fluid Phase Equilibr.* – 2007. – Vol. 260. – P. 29–35.
54. Seiler, M. Separation of Azeotropic Mixtures Using Hyperbranched Polymers or Ionic Liquids / M. Seiler, C. Jork, A. Karvarnon, W., P. Arlt, R. Hirsch // *A.I.Ch.E.J.* – 2004. – Vol. 50. – P. 2439–2454.
55. Lei, Z. Predictive Molecular Thermodynamic Models for Liquids, Solid Salts, Polymers, and Ionic Liquids / Z. Lei, B. Chen, C. Li, H. Lin // *Chem. Rev.* – 2008. – Vol. 108. – P. 1419–1455.
56. Beste, Y. Extractive distillation with ionic liquids / Y. Beste, M. Eggersmann, H. Schoenmakers // *Chem. Eng. Tech.* – 2005. – Vol. 77. – P. 1800–1808.
57. Arlt, W. New classes of compound for Chemical and Process Engineering: ionic liquids and hyperbranched polymers / W. Arlt, M. Seiler, C. Jork // 6 Italian Conference on Chemical and Process Engineering. *Chem. Eng. Transactions.* – 2003. – Vol. 3. – P. 1257-1261.
58. Seiler, M. Separation of Azeotropic Mixtures Using Hyperbranched Polymers or Ionic Liquids / M. Seiler, C. Jork, A. Kavarnou, W. Arlt, R. Hirsch // *AIChE J.* – 2004. – V. 50. – P. 2439-2442.
59. Jork, C. Influence of Ionic Liquids on the Phase Behavior of Aqueous Azeotropic Systems / C. Jork, M. Seiler, Y.A. Beste, W. Arlt // *J. Chem. Eng. Data.* – 2004. – Vol. 49, № 3. – P. 852-857.
60. Beste, Y. Extractive distillation with ionic liquids / Y. Beste, M. Eggersmann, H. Schoenmakers // *Chem. Eng. Tech.* – 2005. – Vol. 77. – P. 1800-1806.
61. Lei, Z. Separation of 1-hexene and n-hexane with ionic liquids / Z. Lei, W. Arlt, P. Wasserscheid // *Fluid Phase Equil.* – 2006. – Vol. 241. – P. 290-299.
62. Jork, C. Tailor-made ionic liquids / C. Jork, C. Kristen, D. Pieraccini, A. Stark, C. Chiappe, Y.A. Beste., W. Arlt // *J. Chem. Thermodynamics.* – 2005. – Vol. 37. – P. 537-558.

63. Kim, K.-S. Refractive index and heat capacity of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, and vapor pressure of binary systems for 1-butyl-3-methylimidazolium bromide + trifluoroethanol and 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate + trifluoroethanol / K.-S. Kim, B.-K. Shin, H. Lee, F. Ziegler // *Fluid Phase Equil.* – 2004. – Vol. 218. – P. 215-220.
64. Kim, K.-S. Vapor Pressure 1-Butyl-3-methylimidazolium Bromide + Water, 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate + Water, and 1-(2-Hydroxyethyl)-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate + Water Systems / K.-S. Kim, S.-Y. Park, S. Choi, H. Lee // *J. Chem. Eng. Data.* – 2004. – Vol. 49, №6. – P.1550-1553.
65. Anthony, J.L. Solution Thermodynamic of Imidazolium-Based Ionic Liquids and Water / J.L. Anthony, E.J. Magginn, J.F. Brennecke // *J. Phys. Chem. B.* – 2001. – V. 105. – P. 10942.
66. Freire, M.G. Evaluation of COSMO-RS for the prediction of LLE and VLE of water and ionic liquids binary systems / M.G. Freire, S.P.M. Ventura, L.M.N.B. Santos, I.M. Marrucho, J.A.P. Coutinho // *Fluid Phase Equilib.* – 2008. – Vol. 268. – P. 74-84.
67. Verevkin, S.P. Thermodynamic properties of mixtures containing ionic liquids. Activity coefficients of aldehydes and ketones in 1-methyl-3-ethyl-imidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide using the transpiration method / S.P. Verevkin, T.V. Vasiltsova, E. Bich, A. Heintz // *Fluid Phase Equil.* – 2004. – Vol. 218. – P. 165-175.
68. Verevkin, S.P. Thermodynamic properties of mixtures containing ionic liquids / S.P. Verevkin, J. Safarov, E. Bich, E. Hassel, A. Heintz // *Fluid Phase Equil.* – 2005. – Vol. 236. – P. 222-228.
69. Vasiltsova, T.V. Thermodynamic properties of mixtures containing ionic liquids. 7. Activity Coefficient of Aliphatic and Aromatic Esters and Benzylamine in 1-Methyl-3-ethylimidazolium Bis(Trifluoromethylsulfonyl) Imide Using the Transpiration Method / T.V. Vasiltsova, S.P. Verevkin, E. Bich, A. Heintz, R. Bogel-Lukasik, U. Domanska // *J. Chem. Eng. Data.* – 2006. – Vol. 51, №1. – P. 213-218.
70. Heintz, A. Thermodynamic properties of mixtures containing ionic liquids. 8. Activity Coefficient at Infinite Dilution of Hydrocarbons, Alcohols, Esters, and Aldehydes in 1-Hexyl-3-methylimidazolium Bis(Trifluoromethylsulfonyl) Imide Using Gas-Liquid Chromatography / A. Heintz, S.P. Verevkin, D. Ondo // *J. Chem. Eng. Data.* – 2006. – Vol. 51. – P. 434-437.
71. Safarov, J. Vapor Pressures and Activity Coefficients of n-Alcohols and Benzene in Binary Mixtures with 1-Methyl-3-butylimidazolium Octyl Sulfate and 1-Methyl-3-octylimidazolium Tetrafluoroborate / J. Safarov, S.P. Verevkin, E. Bich, A. Heintz // *J. Chem. Eng. Data.* – 2006. – Vol. 51, – P. 518-525.
72. Heintz, A. Thermodynamic properties of mixtures containing ionic liquids. 8. Activity Coefficient at Infinite Dilution of Hydrocarbons, Alcohols, Esters, and Aldehydes in Trimethyl-butylammonium Bis(trifluoromethylsulfonyl) Imide Using Gas-Liquid Chromatography and Static Method / A. Heintz, T.V. Vasiltsova, J. Safarov, E. Bich, S.P. Verevkin // *J. Chem. Eng. Data.* – 2006. – Vol. 51, – P. 648-655.
73. Doker, M. Measurement and prediction of vapor-liquid equilibria of ternary systems containing ionic liquids / M. Doker, J. Gmehling // *Fluid Phase Equil.* – 2005. – Vol. 227. – P. 255-266.
74. Kato, R. Measurement and correlation of vapor-liquid equilibria of binary systems containing ionic liquids [EMIM][CF₃SO₂]₂N], [BMIM][CF₃SO₂]₂N], [MMIM][(CH₃)₂PO₄] and oxygenated organic compounds respectively in water / R. Kato, J. Gmehling // *Fluid Phase Equil.* – 2005. – Vol. 231. – P. 38-43.
75. Kato, R. Systems with ionic liquids: Measurement of VLE and γ^∞ data and prediction of their thermodynamic behavior using original UNIFAC, mod. UNIFAC(Do) and COSMO-RS(OI) / R. Kato, J. Gmehling // *J. Chem. Thermodynamics.* – 2005. – Vol. 37. – P. 603-619.
76. Shiflett, M.B. Vapor-Liquid- Liquid Equilibria of Hydrofluorocarbons + 1-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate / M.B. Shiflett, A. Yokozeki // *J. Chem. Eng. Data.* – 2006. – V. 51, №5. – P. 1931-1939.
77. Shiflett M.B. Binary Vapor-Liquid and Vapor-Liquid- Liquid Equilibria of Hydrofluorocarbons (HFC-125 and HFC-143a) and Hydrofluoroethers (HFE-125 and HFE-143a) with Ionic Liquid [emim][Tf₂N] / M.B. Shiflett, A. Yokozeki // *J. Chem. Eng. Data.* – 2008. – Vol. 53, №2. – P. 492-497.
78. Kurzin, A.V. Isothermal Vapor-Liquid Equilibrium Data for the System Methanol + Toluene + Triphenylbenzylphosphonium Chloride / A.V. Kurzin, A.N. Evdokimov, V.B. Antipina, O.S. Pavlova, V.E. Gusev // *J. Chem. Eng. Data.* – 2007. – Vol. 52, №6. – P. 2174-2176.
79. Kurzin, A.V. Vapor Pressures for 1,4-Dioxane + Tetrabutylammonium Nitrate, Water + Tetrabutylammonium Nitrate, and 1,4-Dioxane + Water + Tetrabutylammonium Nitrate / A.V. Kurzin, A.N. Evdokimov, V.B. Antipina, O.S. Pavlova, V.E. Gusev // *J. Chem. Eng. Data.* – 2008. – Vol. 53, №1. – P. 207-210.
80. Kurzin, A.V. Vapor-Liquid Equilibrium Data for the System Methanol + Toluene + Tetrabutylammonium Tetraphenylborate / A.V. Kurzin, A.N. Evdokimov, V.B. Antipina, O.S. Pavlova // *J. Chem. Eng. Data.* – 2008. – Vol. 53, № 6. – P. 1411-1413.

81. Курзин, А.В. Равновесие жидкость-пар в системе ацетон-метанол-N-бутилпиридиний гексафторфосфат / Курзин А.В., Евдокимов А.Н., Антипина В.Б., Павлова О.С. // Журн. прикл. химии. – 2007. – Т. 80, № 12. – С. 1970-1971.
82. Constantinescu, D. Viscosities, Vapor Pressures, and Excess Enthalpies of Choline Lactate + Water, Choline Glycolate + Water, and Choline Methanesulfonate + Water Systems / D. Constantinescu, K. Schaber, F. Agel, M.H. Klingele, J.S. Schubert // J. Chem. Eng. Data. – 2007. – Vol. 52, №4. – P. 1280-1285.
83. Orchilles, A.V. Isobaric Vapor-Liquid Equilibria for 1-Propanol + Water + 1-Ethyl-3-methylimidazolium Trifluoromethanesulfonate at 100 kPa / A.V. Orchilles, P.J. Miguel, E. Vercher, A. Martinez-Andreu // J. Chem. Eng. Data. – 2008. – Vol. 53, № 10. – P. 2426–2431.
84. Orchilles, A.V. Ionic Liquids as Entrainers in Extractive Distillation: Isobaric Vapor-Liquid Equilibria for Acetone + Methanole + 1-Ethyl-3-methylimidazolium Trifluoromethanesulfonate / A.V. Orchilles, P.J. Miguel, E. Vercher, A. Martinez-Andreu // J. Chem. Eng. Data. – 2007. – Vol. 52, №1. – P. 141-147.
85. Orchilles, A.V. Isobaric Vapor-Liquid Equilibria for Ethyl Acetate + Methanol + 1-Ethyl-3-methylimidazolium Trifluoromethanesulfonate at 100 kPa / A.V. Orchilles, P.J. Miguel, E. Vercher, A. Martinez-Andreu // J. Chem. Eng. Data. – 2007. – Vol. 52, №3. – P. 915-920.
86. Orchilles, A.V. Isobaric Vapor-Liquid Equilibria for Ethyl Acetate + Etanol + 1-Ethyl-3-methylimidazolium Trifluoromethanesulfonate at 100 kPa / A.V. Orchilles, P.J. Miguel, E. Vercher, A. Martinez-Andreu // J. Chem. Eng. Data. – 2007. – V. 52, №6. – P. 2325-2330.
87. Li, Q. Isobaric Vapor-Liquid Equilibria for Isopropanol + Water + 1-Ethyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate / Q. Li, F. Xing, Z. Lei, B. Wang, Q. Chang // J. Chem. Eng. Data. – 2008. – Vol. 53, №1. – P. 275-279.
88. Calvar, N. Vapor-Liquid Equilibria for Ternary System Ethanol + Water + 1-butyl-3-methylimidazolium Chloride and the Corresponding Binary Systems at 101,3 kPa / N. Calvar, B. Gonzalez, E. Gomez, A. Dominguez // J. Chem. Eng. Data. – 2006. – Vol. 51, №6. – P. 2178-2181.
89. Calvar, N. Study of the behaviour of the azeotropic mixture ethanol-water with imidazolium-based ionic liquids / N. Calvar, B. Gonzalez, E. Gomez, A. Dominguez // Fluid Phase Equilibr. – 2007. – Vol. 259. – P. 51-56.
90. Calvar, N. Vapor-Liquid Equilibria for Ternary System Ethanol + Water + 1-Ethyl-3-methylimidazolium Ethylsulfate and the Corresponding Binary Systems Containing the Ionic Liquid at 101,3 kPa / N. Calvar, B. Gonzalez, E. Gomez, A. Dominguez // J. Chem. Eng. Data. – 2008. – Vol. 53, №3. – P. 820-825.
91. Zhang, L. Isobaric Vapor-Liquid Equilibria for Water + 2-Propanol + 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate / L. Zhang, D.-S. Deng, J. Han, D.-X. Ji, J.-B. Ji // J. Chem. Eng. Data. – 2007. – Vol. 52, №1. – P. 199-205.
92. Zhang, L. Isobaric Vapor-Liquid Equilibria for Three Ternary Systems: Water + 2-Propanol + 1-Ethyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate, Water + 1-Propanol + 1-Ethyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate, Water + 1-Propanol + 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate / L. Zhang, J. Han, R. Wang, X. Qio, J. Ji // J. Chem. Eng. Data. – 2007. – Vol. 52, №4. – P. 1401-1407.
93. Ge, Y. Selection of ionic liquids as entrainers for separation of (water + ethanol) / Y. Ge, L. Zhang, X. Yuan, W. Geng, J. Ji // J. Chem. Thermodynamics. – 2008. – Vol. 40. – P. 1248-1252.
94. Benerjee, T. Prediction of Binary VLE for Imidazolium Based Ionic Liquid Systems Using COSMO-RS / T. Benerjee, M.K. Singh, A. Khanna // Ind. Eng. Chem. Res. – 2006. – Vol. 45. – P. 3207-3212.
95. Zhao, J. Isobaric vapor-liquid equilibria for ethanol-water system containing different ionic liquids at atmospheric pressure / J. Zhao, C.-C. Dong, C.-X. Li, H. Meng, Z.-H. Wang // Fluid Phase Equilibr. – 2006. – Vol. 242. – P. 147-153.
96. Zhao, J. Vapor pressure measurement for binary and ternary systems containing a phosphoric ionic liquid / J. Zhao, X.-C. Jiang, C.-X. Li, Z.-H. Wang // Fluid Phase Equilibr. – 2006. – Vol. 247. – P. 190-198.
97. Jiang, X.-C. Vapour pressure measurement for binary and ternary systems containing water methanol ethanol and an ionic liquid 1-ethyl-3-ethylimidazolium diethylphosphate / X.-C. Jiang, J.-F. Wang, C.-X. Li, L.-M. Wang, Z.-H. Wang // J. Chem. Thermodynamics. – 2007. – Vol. 39 – P. 841-846.
98. Wang, J.-F. Vapor pressure measurement for water, methanol, ethanol, and their binary mixtures in the presens of an ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium dimethylphosphate / J.-F. Wang, C.-X. Li, Z.-H. Wang, Z.-J. Li, Y.-B. Jiang // Fluid Phase Equilibr. – 2007. – Vol. 255. – P. 186-192.
99. Wang, J.F. Measurement and Prediction of Vapor Pressure of Binary and Ternary Systems Containing 1-Ethyl-3-methylimidazolium Ethyl Sulfate / J.F. Wang, C.X. Li, Z.H. Wang // J. Chem. Eng. Data. – 2007. – Vol. 52, №4. – P.1307-1312.

100. Vercher, E. Isobaric vapor-liquid equilibria for acetone + methanol + lithium nitrate at 100 kPa / E. Vercher, A.V. Orhilles, P.J. Miguel, V. Gonzalez-Alfaro, A. Martinez-Andreu // *Fluid Phase Equilibr.* – 2006. – Vol. 250. – P. 131-137.
101. Renon H. Local Composition in Thermodynamic Excess Function for Liquid Mixtures / H. Renon, J.M. Prausnitz // *AIChE J.* – 1968. – Vol. 14. – P. 135-144.
102. Chen, C.C. Local Composition Model for Excess Gibbs Energy of Electrolyte Systems. Part I. Single Solvent, Single Completely Dissociated Electrolyte Systems / C.C. Chen, H.I. Britt, J.F. Boston, L.B. Evans // *AIChE J.* – 1982. – Vol. 28. – P. 588-596.
103. Mock, B. Phase equilibria in multiple-solvent electrolyte systems: a new thermodynamic model / B. Mock, L.B. Evans, C.C. Chen // *Proc. Summer. Comput. Simul. Conf.* – 1984. – P. 558-62.
104. Mock, B. Thermodynamic Representation of Phase Equilibria of Multiple-Solvent Electrolyte Systems / B. Mock, L.B. Evans, C.C. Chen // *AIChE J.* – 1986. – Vol. 32. – P. 1655-1664.
105. Abrams, D.S. Statistical thermodynamic of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems / D.S. Abrams, J.M. Prausnitz // *AIChE J.* – 1975. – Vol. 21. – P. 116-128.
106. Wilson, G.M. Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Three Energy of Mixing / G.M. Wilson // *JACS*, – 1964, – Vol.86, № 2. – P. 127-130.
107. Fredenslund, A. Vapor-Liquid Equilibria Using UNIFAC / A. Fredenslund, J. Gmehling, P. Rasmussen -Amsterdam: Elsevier, 1977.
108. Evaluation of COSMO-RS for the prediction of LLE and VLE of water and ionic liquids binary systems / M.G. Freire [et al.] // *Fluid Phase Equilibr.* – 2008. – Vol. 268. – P. 74–84.
109. Heintz, A. Thermodynamic Properties of Mixtures Containing Ionic Liquids. 3. Liquid-Liquid Equilibria of Binary Mixtures of 1-ethyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide with Propan-1-ol, butan-1-ol, and Pentan-1-ol / A. Heintz, J.K. Lehmann, C. Wertz // *J. Chem. Eng. Data.* – 2003. – Vol. 48. – P.472-474.
110. Wu, C.-T. Liquid-Liquid Equilibria of Room-Temperature Ionic Liquids and Butan-1-ol / C.-T. Wu, K.N. Marsh, A.V. Deev, J.A. Boxall // *J. Chem. Eng. Data.* – 2003. – Vol. 48. – P.486-491.
111. Meindersma, G.W. Ternary Liquid-Liquid Equilibria for Mixtures of an Aromatic + an Aliphatic Hydrocarbon + 4-Methyl-N-butylpyridinium Tetrafluoroborate / G.W. Meindersma, A. Podt, A.B. de Haan // *J. Chem. Eng. Data.* – 2006. – Vol. 51, № 5. – P. 1814-1819.
112. Pereiro, A.B. Ternary Liquid-Liquid Equilibria Ethanol + 2-Butanone + 1-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate, 2-Propanol + 2-Butanone + 1-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate, and 2-Butanone + 2-Propanol + 1,3-Dimethylimidazolium Methyl Sulfate at 298.15 K. / A.B. Pereiro, A. Rodriguez // *J. Chem. Eng. Data.* – 2007. – Vol. 52. – P.2138-2142.
113. Domanska, U. Phase behaviour of 1-hexyloxymethyl-3-methyl-imidazolium and 1,3-dihexyloxymethyl-imidazolium based ionic liquids with alcohols, water, ketones and hydrocarbons: The effect of cation and anion on solubility / U. Domanska, A. Marciniak // *Fluid Phase Equilibr.* – 2007. – Vol. 260. – P. 9-18.
114. Chapeaux, A. Liquid Phase Behavior of Ionic Liquids with Water and 1-Octanol and Modeling of 1-Octanol/Water Partition Coefficients / A. Chapeaux, L.D. Simoni, M.A. Stadtherr, J.F. Brennecke // *J. Chem. Eng. Data.* – 2007. – Vol. 52. – P.2462-2467.
115. Domanska, U. Solubility of 1-Alkyl-3-ethylimidazolium-Based Ionic Liquids in Water and 1-Octanol / U. Domanska, A. Rekawek, A. Marciniak // *J. Chem. Eng. Data.* – 2008. – Vol. 53, № 5. – P. 1126-1132.
116. Zafarani-Moattar, M.T. Liquid-Liquid Equilibria of Aqueous Two-Phase Systems Containing 1-Butyl-3-methylimidazolium Bromide and Potassium Phosphate or Dipotassium Hydrogen Phosphate at 298.15 K / M.T. Zafarani-Moattar, S. Hamzehzadeh // *J. Chem. Eng. Data.* – 2007. – Vol. 52. – P.1686-1692.
117. Pei, Y. Liquid-Liquid Equilibria of Aqueous Biphasic Systems Containing Selected Imidazolium Ionic Liquids and Salts / Y. Pei, J. Wang, L. Liu, K. Wu, Y. Zhao // *J. Chem. Eng. Data.* – 2007. – Vol. 52. – P.2026-2031.
118. Wu, B. Aqueous Biphasic Systems of Hydrophilic Ionic Liquids + Sucrose for Separation / B. Wu, Y.M. Zhang, H.P. Wang // *J. Chem. Eng. Data.* – 2008. – Vol. 53, №4. – P. 983-985.
119. Zhang, Y. Aqueous biphasic systems composed of ionic liquid and fructose / Y. Zhang, S. Zhang, Y. Chen, J. Zhang // *Fluid Phase Equilibr.* – 2007. – Vol. 257. – P. 173-176.
120. Domanska, U. Liquid phase behaviour of 1-hexyloxymethyl-3-methylimidazolium-based ionic liquids with hydrocarbons: The influence of anion / U. Domanska, A. Marciniak // *J. Chem. Thermodynamics.* – 2005. – Vol. 37. – P. 577-585.
121. Domanska U. Experimental liquid-liquid Equilibria of 1-methylimidazole with hydrocarbons and ethers / U. Domanska, A. Marciniak // *Fluid Phase Equilibr.* – 2005. – Vol. 238. – P. 137-141.

122. Heintz, A. Thermodynamic Properties of Mixtures Containing Ionic Liquids. 3. LLE of Binary Mixtures of [C₂MIM][NTf₂] with Propan-1-ol, Butan-1-ol, Pentan-1-ol and [C₄MIM][NTf₂] with Cyclohexanol and 1,2-Hexanediol Including Studies of the Influence of Small Amounts of Water / A. Heintz, J.K. Lehmann, C. Wertz, J. Jacquemin // *J. Chem. Eng. Data.* – 2005. – Vol. 50. – P.956-960.
123. Sahandzhieva, K. Liquid-Liquid Equilibrium in Mixtures of Ionic Liquid 1-n-butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate and Alkanol / K. Sahandzhieva, D. Tuma, S. Breyer, A.P.-S. Kamps, G. Maurer // *J. Chem. Eng. Data.* – 2006. – Vol. 41. – P.1516-1525.
124. Pereira, A.B. Liquid-liquid equilibria of 1,3-dimethylimidazolium methyl sulfate with ketones, dialkyl carbonates and acetates / A.B. Pereira, J. Canosa, A. Rodriguez // *Fluid Phase Equilibr.* – 2007. – Vol. 254. – P. 150-157.
125. Shiflett, M.B. Liquid-Liquid Equilibria in Binary Mixtures of 1,3-Propanediol + Ionic Liquids [bmim][PF₆], [bmim][BF₄], and [emim][BF₄] / M.B. Shiflett, A. Yokozeki // *J. Chem. Eng. Data.* – 2007. – Vol. 52. – P.1302-1306.
126. Pereira, A.B. Experimental Liquid-Liquid Equilibria of 1-Alkyl -3-methyl imidazolium Hexafluorophosphate with 1-Alcohols / A.B. Pereira, A. Rodriguez // *J. Chem. Eng. Data.* – 2007. – Vol. 52. – P.1408-1412.
127. Domanska, U. Phase Equilibria of (1-ethyl-3-methylimidazolium Ethylsulfate + Hydrocarbon, + Ketone, and +Ether) Binary Systems / U. Domanska, M. Laskowska, A. Marciniak A. // *J. Chem. Eng. Data.* – 2008. – Vol. 53. – P. 498-502.
128. Alonso, L. Liquid-Liquid Equilibria for [C₈mim][NTf₂] + Thiophene + 2,2,4-Trimethylpentane or + Toluene / L. Alonso, A. Arce, M. Francisco, A. Soto // *J. Chem. Eng. Data.* – 2008. – Vol. 53. № 8. – P. 1750–1755.
129. Nie, Y. Extractive Desulfurization of Fuel Oil Using Alkylimidazole and Its Mixture with Dialkylphosphate Ionic Liquids / Y. Nie, C.-X. Li, Z.H. Wang // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2007. – Vol. 46. – P. 5108–5112.
130. Alonso, L. Liquid-Liquid Equilibria for Systems Composed by 1-Methyl-3-octylimidazolium Tetrafluoroborate Ionic Liquid, Thiophene, and n-Hexane or Cyclohexane / L. Alonso, A. Arce, M. Francisco, O. Rodriguez, A. Soto // *J. Chem. Eng. Data.* – 2007. – Vol. 52. – P.1729-1732.
131. Alonso, L. Measurement and Correlation of Liquid-Liquid Equilibria of Two Imidazolium Ionic Liquids with Thiophene and Methylcyclohexane / L. Alonso, A. Arce, M. Francisco, A. Soto // *J. Chem. Eng. Data.* – 2007. – Vol. 52. – P.2409-2412.
132. Alonso, L. (Liquid-liquid) Equilibria of [C₈mim][NTf₂] ionic liquid with a sulfur-component and hydrocarbons / L. Alonso, A. Arce, M. Francisco, A. Soto // *J. Chem. Thermodynamics.* – 2008. – Vol. 40. – P. 265-270.
133. Alonso, L. Phase behaviour of 1-methyl-1,3-octylimidazolium Bis[trifluoromethylsulfonyl]imide with thiophene and aliphatic hydrocarbons: The influence of n-alkane chain length / L. Alonso, A. Arce, M. Francisco, A. Soto // *Fluid Phase Equilibr.* – 2008. – Vol. 263. – P. 176-181.
134. Alonso, L. Solvent extraction of thiophene from n-alkanes (C₇, C₁₂, and C₁₆) using the ionic liquid [C₈mim][BF₄] / L. Alonso, A. Arce, M. Francisco, A. Soto // *J. Chem. Thermodynamics.* – 2008. – Vol. 40. – P. 966-972.
135. Alonso, L. Thiophene separation from aliphatic hydrocarbons using the 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate ionic liquid / L. Alonso, A. Arce, M. Francisco, A. Soto // *Fluid Phase Equilibr.* – 2008. – Vol. 270. – P. 97-102.
136. Weissrnel, K. *Industrial Organic Chemistry* / K. Weissrnel, H.-J. Arpe. -4th completely revised ed.-Weinheim, Dusseldorf: Wiley/VCH – 2003. – P. 313-336.
137. Meindersma, W. G. Ternary liquid-liquid equilibria for mixtures of toluene + n-heptane + an ionic liquid / W.G. Meindersma, A.J.G.Podt, A.B. de Haan // *Fluid Phase Equilibr.* – 2006. – Vol. 247. – P. 158-168.
138. Deenadayalu, N. Liquid-Liquid Equilibria for Ternary Mixtures (an Ionic Liquid + Benzene + Heptane or Hexadecane) at 298.2 K and Atmospheric Pressure / N. Deenadayalu, K.C. Ngcongco, T.M. Letcher, D. Ramjugernath // *J. Chem. Eng. Data.* – 2006. – Vol. 41. – P. 988-991.
139. Domanska, U. Separation of aromatic hydrocarbons from using ammonium ionic liquids C₂NTf₂ at T = 298.15 K / U. Domanska, A. Pobudkowska, M. Krolikowski // *Fluid Phase Equilibr.* – 2007. – Vol. 259. – P. 173-179.
140. Domanska, U. Effect of an Ionic Liquid (IL) Cation on Ternary System (UL + p-Xylene + Hexane) at T = 298.15 K / U. Domanska, A. Pobudkowska, Z. Zolek-Tryznowska // *J. Chem. Eng. Data.* – 2007. – Vol. 52. – P.2345-2349.

141. Maduro, R.M. Liquid-liquid equilibria of ternary systems 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate + aromatic + aliphatic / R.M. Maduro, M. Aznar // *Fluid Phase Equilibr.* – 2008. – Vol. 265. – P. 129-138.
142. Wang, R. Liquid-Liquid Equilibria for Benzene + Cyclohexane + 1-Methyl-3-methylimidazolium Dimethylphosphate or + 1-Ethyl-3-methylimidazolium Dimethylphosphate / R. Wang, J. Wang, H. Meng, C. Li, Z. Wang // *J. Chem. Eng. Data.* – 2008. – Vol. 53, № 5. – P. 1159-1162.
143. Arce, A. Experimental Determination of Liquid-Liquid Equilibrium Using Ionic Liquids: tert-Amil Ehtyl Ehter + Ethanol + 1-octyl-3-methylimidazolium Chloride System at 198.15 K / A. Arce, O. Rodriguez, A. Soto // *J. Chem. Eng. Data.* – 2004. – Vol. 49. – P. 514-517.
144. Naydenov, D. Ternary Liquid-Liquid Equilibria for Six Systems Containing Ethylacetate + Ethanol or Acetic Acid + an Imidazolium-Based Ionic Liquid with a Hydrogen Sulfate Anion at 313.2 K / D. Naydenov, H.-J. Bart // *J. Chem. Eng. Data.* – 2007. – Vol. 52. – P. 2375-2381.
145. Hu, X. Separation of Ethyl Acetate and Ethanol by Room Temperature Ionic Liquids with the Tetrafluoro Borate Anion / X. Hu, Y. Li, D. Cui, B. Chen // *J. Chem. Eng. Data.* – 2008. – Vol. 53. – P. 427-433.
146. Pereiro, A.B. Ternary (liquid-liquid) equilibria of the azeotrope (ethyl acetate + 2-propanol) with different ionic liquids at T = 298.15 K / A.B. Pereiro, A. Rodriguez // *J. Chem. Thermodynamics.* – 2007. – Vol. 39. – P. 1608-1613.
147. Letcher, T.M. Ternary Liquid-Liquid Equilibria for Mixtures of 1-methyl-3-octylimidazolium Chloride + an Alkanol + an Alkane at 298.2 K and 1 bar / T.M. Letcher, N. Deenadayalu, B. Soko, D. Ramjugernath, P.K. Naicker // *J. Chem. Eng. Data.* – 2003. – Vol. 48. – P. 904-907.
148. Pereiro, A.B. A study on the liquid-liquid equilibria of 1-alkyl-3- methylimidazolium hexafluorophosphate with ethanol and alkanes / A.B. Pereiro, A. Rodriguez // *Fluid Phase Equilibr.* – 2008. – Vol. 270. – P. 23- 29.
149. Najdanovic-Visak, V. Co-solvent effects in LLE of 1-hydroxyethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids + 2-propanol + dichloromethane or 1,2-dichloroethane / V. Najdanovic-Visak, A. Rodriguez, Z.P. Visak, J.N. Rosa, C.A.M. Afonso, M.N. da Ponte, L.P.N. Rebelo // *Fluid Phase Equilibr.* – 2007. – Vol. 254. – P. 35-41.
150. Shiflett, M.B. Liquid-Liquid Equilibria of Hydrofluoroethers and Ionic Liquid 1-Ethyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide / M.B. Shiflett, A. Yokozeki // *J. Chem. Eng. Data.* – 2007. – Vol. 52. – P.2413-2418.
151. Hernandez-Fernandez, F.J. Ternary liquid-liquid equilibria for mixtures of an ionic liquid + n-hexane + an organic compound involved in the kinetic resolution of rac-1-phenyl ethanol (rac-1-phenyl ethanol, vinyl propionate, rac-1-phenylethyl propionate or propionic acid) at 298.2 K and atmospheric pressure / F.J. Hernandez-Fernandez, A.P. de los Rios, D. Gomez, M. Rubio, F. Tomas-Alonso, G. Villora // *Fluid Phase Equilibr.* – 2008. – Vol. 263. – P. 190-198.
152. Pereiro, A.B. Measurement and correlation of (liquid + liquid) equilibrium of the azeotrope (cyclohexane + 2-butanone) with different ionic liquids at T = 298.15 K / A.B. Pereiro, A. Rodriguez // *J. Chem. Thermodynamics.* – 2008. – Vol. 40. – P. 1282-1289.
153. Pereiro, A.B. Phase Equilibria of Azeotropic Mixture Hexane + Ethyl Acetate with Ionic Liquids at 298.15 K / A.B. Pereiro, A. Rodriguez // *J. Chem. Eng. Data.* – 2008. – Vol. 53, № 6. – P. 1360-1366.
154. Arce, A. Phase equilibria of mixtures of immiscible ionic liquids / A. Arce, M.J. Earle, S.P. Katdare, H. Rodriguez, K.R. Seddon // *Fluid Phase Equilibr.* – 2007. – V. 261. – P. 427- 433.
155. Othmer, D.F. Tie line correlation / D.F. Othmer, P.E. Tobias // *Ind. Eng. Chem.* – 1942. – Vol. 34. – P. 693-696.
156. Hand, D.B. Dimeric distribution / D.B. Hand // *J. Phys. Chem.* – 1930. – Vol. 34. – P. 1961-2000.
157. Shiflett, M. B. Solubilities and diffusivities of carbon dioxide in ionic liquids: [bmim][PF6] and [bmim][BF4] / M.B. Shiflett, A. Yokozeki // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2005. – Vol. 44. – P. 4453-4464.
158. Kaul, A. Kinetics of phase separation for polyethylene glycol-phosphate two-phase systems / A. Kaul, R.A.M. Pereira, J.C. Merchuk // *Biotechnol. Bioeng.* – 1995. – Vol. 48. – P. 1333-1336.
159. Redlich O. On the thermodynamics of solutions: V. An equation of state. Fugacities of gaseous solutions / O. Redlich, J.N.S. Kwong // *Chem. Rev.* – 1949. – Vol. 44. – P. 233-244.
160. Arce A. Mutually immiscible ionic liquids / A. Arce, M.J. Earle, S.P. Katdare, H. Rodriguez, K.R. Seddon // *Chem. Commun.* – 2006. – P. 2548-2550.
161. Серафимов Л.А. Ректификация азеотропных бинарных смесей с экстрактивным агентом / Серафимов Л.А., Фролкина А.К., Бушина Д.И. // *ТОХТ*, 2008. – Т.42, № 5. – С.521-530.