

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ ХЛОРОФОРМ – ЭТАНОЛ – ИОННАЯ ЖИДКОСТЬ

С.Л. Назанский, доцент, В.И. Жучков, старший научный сотрудник,

А.К. Фролова, заведующий кафедрой

кафедра Химии и технологии основного органического синтеза

МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

*Автор для переписки, e-mail: v-zhuchkov@yandex.ru

Получена полная математическая модель фазового равновесия трехкомпонентной системы, содержащей хлороформ, этанол и ионную жидкость 1-этил-3-метилимидазолтрифторметансульфонат. Определены параметры уравнения NRTL, рассчитано парожидкостное равновесие и осуществлена оценка возможности разделения смеси с использованием ионной жидкости как экстрактивного агента.

Ключевые слова: хлороформ, этанол, ионная жидкость 1-этил-3-метилимидазолтрифторметансульфонат, математическое моделирование, парожидкостное равновесие, равновесие жидкость-жидкость.

Распространенность процесса экстрактивной ректификации (ЭР) [1, 2] при разделении моно- и биазеотропных смесей, а также зеотропных смесей с относительной летучестью, близкой к единице, определяет актуальность совершенствования процедуры выбора разделяющих агентов (РА). В последнее время интерес в этом качестве вызывают ионные жидкости (ИЖ) – вещества, молекулы которых состоят, как правило, из органического катиона и неорганического или органического аниона. В упомянутом процессе ЭР востребованы такие специфические свойства ИЖ как большой температурный диапазон их существования в жидком состоянии; очень малое давление насыщенных паров и, как следствие, относительная простота регенерации; возможность направленного синтеза ИЖ с необходимыми свойствами за счет различной комбинации катионов и анионов. Для изучения закономерностей ЭР необходима математическая модель, адекватно описывающая фазовые равновесия жидкость-пар и жидкость-жидкость.

Поскольку ИЖ проявляют ионный характер, наиболее часто для моделирования фазовых равновесий в системах с их участием используют электролитные модели. Наибольшее использование получила предложенная в [3] Реноном и Праузитцем классическая модель NRTL, модернизированная в [4] для случая фазового равновесия растворитель–электролит и в [5, 6] расширенная для случая смешанный растворитель–электролит. Для расчета фазового равновесия используются также электролитный вариант модели UNIQUAC [7], электролитный вариант модели Вильсона [8], модель UNIFAC [9]. В ряде работ также используется относительно новая групповая модель COSMO-RS [10, 11]. В отдельных случаях для корректировки данных по равновесию жидкость–жидкость в трехкомпонентных смесях используются уравнения Отмера-Тобиаса, Хенка и Банкрофта [12, 13].

Нами поставлена задача получения математической модели фазового равновесия в системе хлороформ (1) – этанол (2) – ИЖ (3). В качестве последней выступает 1-этил-3-метилимидазолтрифторметансульфонат (emim triflate). Система характеризуется наличием бинарного азеотропа хлороформ – этанол с минимумом температуры кипения. Таким образом, выбранный объект представляет потенциальную экстрактивную систему, в которой ИЖ может выступать в качестве разделяющего агента.

Моделирование проводилось с помощью пакета программ ChemCad 5.2.0. Для этого в среде ChemCad была создана новая задача, в которой после формирования системы единиц измерения из базы данных программного пакета выбраны компоненты (хлороформ и этанол), термодинамическая модель – NRTL и дополнительная опция учета расслаивания. Свойства ИЖ в базе данных отсутствуют, поэтому компонент 3 был создан как пользовательский. Задавались: название компонента – emim triflate; температура кипения – 651.4 К [14], относительная плотность – 1.389. Далее была сформирована структура ИЖ посредством выбора групп из списка: $CH_3 - 2$, $CH_2 - 1$, $tertC - 1$, $ring = CH - 3$, $F - 3$, $-O - 1$, $=O - 2$, $ringN < - 1$, $ring = N - 1$ и исправлены следующие свойства ИЖ: брутто-формула – $C_7H_{11}F_3N_2O_3S$, критическая температура и давление – 985.2 К и 3580 кПа, соответственно; температура замерзания – 259 К.

Зависимость давления насыщенных паров от температуры описана уравнением Риделя вида:

$$P_{\text{sat}}(T) = \exp(A + B/T + C \ln(T) + DT^E), \quad (1)$$

$$[P]=\text{Па}, [T]=\text{К}.$$

Значения коэффициентов уравнения (1) подбирались с использованием модели Тека-Стила [15], которое применимо к описанию $P_{\text{sat}}(T)$ для полярных жидкостей. Необходимая для модели Тека-Стила величина теплоты испарения оценена

по правилу Кистяковского [15]. Значения коэффициентов уравнения (1): $A=67.472$, $B=-10925.1$, $C=-6.08995$, $D=6.70672 \cdot 10^{-7}$, $E=2$ сохранены в базе данных и в дальнейшем использовались для расчета парожидкостного равновесия (ПЖР). Температура кипения ИЖ при атмосферном давлении, рассчитанная по уравнению (1), составила 650.57 К. Экспериментальное значение – 651.4 К.

Следующий этап – оценка параметров бинарного взаимодействия уравнения NRTL для

смесей хлороформ – ИЖ и этанол – ИЖ. Экспериментальные данные для бинарных составляющих, содержащих ИЖ, были взяты из [16]. Причем, в них отсутствовали составы равновесного пара, так как он состоит практически из чистого легкого компонента. Поэтому нами выбрана процедура оценки параметров по неполным данным. В табл. 1 приведены значения параметров уравнения NRTL для всех бинарных составляющих тройной системы.

Таблица 1. Параметры уравнения NRTL системы хлороформ (1) – этанол (2) – 1-этил-3-метилимидазолтрифторметансульфонат (3)

i	j	B_{ij} , К	V_{ij} , К	A
1	2	622.454	-126.956	0.2926
1	3	1643.948	-291.422	0.371735
2	3	1167.651	-546.145	0.347184

С помощью полученных величин параметров проведены расчеты равновесия жидкость-пар бинарных смесей, результаты которых представлены на рис. 1 и 2 и указывают на удовлетворительное описание экспериментальных данных в рассматриваемом диапазоне концентраций. Кроме того, рис. 2 иллюстрирует наличие области расслаивания в системе хлороформ - ионная жидкость, примыкающей к чистому хлороформу.

На следующем этапе с помощью найденных параметров проводился расчет парожидкостного равновесия в тройной системе при дав-

лении 100 кПа. Точки составов жидкой фазы соответствовали экспериментальным составам, приведенным в работе [16]. Результаты расчетов представлены в табл. 2. Следует отметить, что, согласно расчетным данным, мольная доля ионной жидкости в равновесном паре не превышала 10^{-6} . Данная величина находится за пределами точности расчета, поэтому можно предположить практическое отсутствие ионной жидкости в парах для выбранных составов кипящей жидкости. Отклонения по температуре и по составу пара (ΔT , Δy_1) вычислялись как разность экспериментальных и расчетных значений.

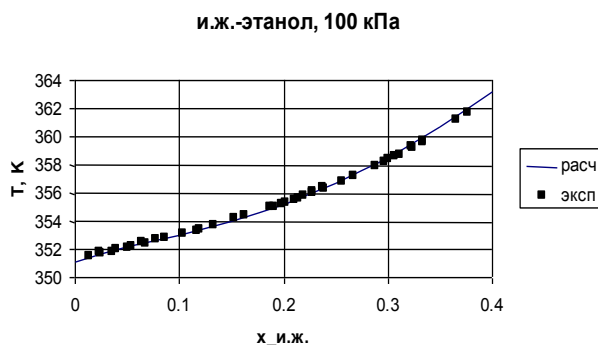


Рис. 1. Зависимость температуры кипения от концентрации ИЖ в системе ИЖ (3) – этанол (2).

Из табл. 2 видно, что температурные отклонения имеют различный знак, а отклонения по концентрации хлороформа в паре отрицательны, следовательно, расчетные значения y_1 завышены по сравнению с экспериментальными.

На рис. 3, 4 представлены линии жидкости и пара, а также Y-X-диаграммы, построенные при различных концентрациях ионной жидкости в растворе. Здесь x_1' – относительная концент-

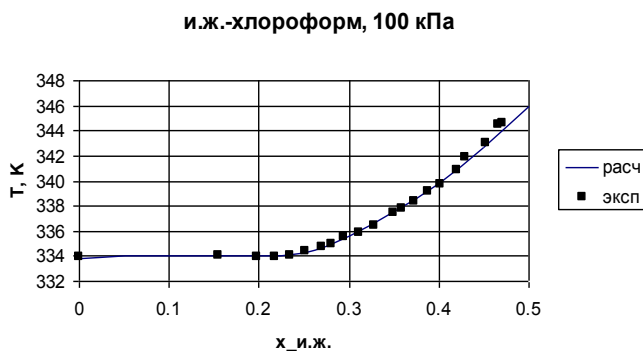


Рис. 2. Зависимость температуры кипения от концентрации ИЖ в системе ИЖ (3) – хлороформ (1).

рация хлороформа в псевдобинарной смеси хлороформ – этанол. Из рис. 3 видно, что минимум температуры исчезает в диапазоне концентраций ионной жидкости от 0.21 до 0.32 мол. д. В этом же диапазоне концентраций ИЖ псевдобинарная смесь хлороформ – этанол становится зеотропной (рис. 4), причем мольная доля хлороформа в паре больше, чем в жидкости.

Таблица 2. Равновесие жидкость–пар тройной системы хлороформ (1) – этанол (2) – ИЖ (3) при 100 кПа

Состав жидкости (x_i), м.д.		Состав пара (y_i), м.д.		Температура кипения, К		Отклонения	
x_1	x_3	экспер.	расчет	экспер.	расчет	$\Delta T, K$	$\Delta y_i, \text{м.д.}$
0.0000	0.0525	0.0000	0.0000	352.18	352.201	-0.021	0.0000
0.0239	0.0532	0.091	0.0934	350.53	350.413	0.117	-0.0024
0.0653	0.0535	0.188	0.1984	348.52	348.378	0.142	-0.0104
0.1079	0.0537	0.284	0.2997	346.33	346.19	0.140	-0.0157
0.1485	0.0541	0.372	0.3806	344.53	344.307	0.223	-0.0086
0.1929	0.0545	0.449	0.4547	342.46	342.468	-0.008	-0.0057
0.2429	0.0550	0.516	0.5240	340.77	340.645	0.125	-0.0080
0.2985	0.0555	0.578	0.5872	338.64	338.897	-0.257	-0.0092
0.3588	0.0557	0.633	0.6432	336.97	337.300	-0.330	-0.0102
0.4211	0.0558	0.685	0.6903	335.58	335.949	-0.369	-0.0053
0.4852	0.0561	0.725	0.7307	334.47	334.842	-0.372	-0.0057
0.5542	0.0559	0.758	0.7674	333.59	333.935	-0.345	-0.0094
0.6064	0.0554	0.784	0.7918	333.00	333.427	-0.427	-0.0078
0.6796	0.0548	0.818	0.8238	332.53	332.950	-0.420	-0.0058
0.7749	0.0561	0.864	0.8656	332.28	332.727	-0.447	-0.0016
0.8491	0.0628	0.907	0.9123	332.41	332.961	-0.551	-0.0053
0.8840	0.0626	0.929	0.9400	332.72	333.245	-0.525	-0.0110
0.9111	0.0627	0.953	0.9673	333.14	333.591	-0.451	-0.0143
0.9286	0.0611	0.974	0.9862	333.39	333.858	-0.468	-0.0122
0.9400	0.0600	1.000	1.0000	333.96	334.065	-0.105	0.0000
0.0000	0.1170	0.000	0.0000	353.50	353.327	0.173	0.0000
0.0264	0.1183	0.078	0.0905	351.78	351.66	0.120	-0.0125
0.0607	0.1195	0.175	0.1927	349.92	349.63	0.290	-0.0177
0.0993	0.1210	0.271	0.2906	347.89	347.536	0.354	-0.0196
0.1440	0.1217	0.365	0.3856	345.68	345.325	0.355	-0.0206
0.1899	0.1247	0.447	0.4671	343.62	343.324	0.296	-0.0201
0.2378	0.1259	0.522	0.5375	341.67	331.450	10.220	-0.0155
0.2889	0.1272	0.585	0.6005	339.88	339.691	0.189	-0.0155
0.3424	0.1287	0.641	0.6556	338.15	338.101	0.049	-0.0146
0.4014	0.1292	0.696	0.7063	336.59	336.609	-0.019	-0.0103
0.4573	0.1290	0.738	0.7468	335.31	335.436	-0.126	-0.0088
0.5238	0.1285	0.781	0.7884	334.16	334.324	-0.164	-0.0074
0.5830	0.1286	0.813	0.8218	333.40	333.579	-0.179	-0.0088
0.6493	0.1273	0.848	0.8561	332.83	332.999	-0.169	-0.0081
0.7389	0.1276	0.893	0.9010	332.57	332.871	-0.301	-0.0080
0.7973	0.1296	0.926	0.9376	332.84	333.217	-0.377	-0.0116
0.8495	0.1314	0.969	0.9812	333.38	333.786	-0.406	-0.0122
0.8700	0.1300	1.000	1.0000	333.96	334.065	-0.105	0.0000
0.0000	0.1920	0.000	0.0000	335.12	354.977	-19.857	0.0000
0.0233	0.1948	0.066	0.0835	353.44	353.496	-0.056	-0.0175
0.0538	0.1970	0.150	0.1802	351.91	351.642	0.268	-0.0302
0.0824	0.1998	0.229	0.2599	350.36	350.030	0.330	-0.0309
0.1180	0.2026	0.321	0.3465	348.53	348.153	0.377	-0.0255
0.1590	0.2050	0.409	0.4317	346.61	346.159	0.451	-0.0227
0.2027	0.2082	0.483	0.5088	344.84	344.256	0.584	-0.0258
0.2509	0.2111	0.551	0.5804	342.92	343.373	-0.453	-0.0294
0.2988	0.2136	0.616	0.6407	341.30	340.712	0.588	-0.0247
0.3486	0.2149	0.674	0.6938	339.69	339.181	0.509	-0.0198
0.3996	0.2150	0.722	0.7403	338.26	337.804	0.456	-0.0183
0.4514	0.2136	0.766	0.7808	336.95	336.588	0.362	-0.0148
0.4958	0.2118	0.802	0.8116	335.94	335.699	0.241	-0.0096
0.5511	0.2116	0.837	0.8477	334.97	334.829	0.141	-0.0107
0.6334	0.2122	0.889	0.8983	334.03	333.946	0.084	-0.0093

Таблица 2. Окончание

0.6976	0.2117	0.932	0.9374	333.52	333.575	-0.055	-0.0054
0.7531	0.2081	0.968	0.9710	333.43	333.642	-0.212	-0.0030
0.7815	0.2185	1.000	1.0000	333.96	334.065	-0.105	0.0000
0.0000	0.3062	0.000	0.0000	358.60	358.774	-0.174	0.0000
0.0229	0.3064	0.076	0.0875	356.81	357.188	-0.378	-0.0115
0.0415	0.3078	0.139	0.1525	355.77	356.003	-0.233	-0.0135
0.0684	0.3088	0.214	0.2371	354.33	354.337	-0.007	-0.0231
0.0967	0.3093	0.286	0.3159	352.74	352.699	0.041	-0.0299
0.1322	0.3114	0.373	0.4027	350.95	350.776	0.174	-0.0297
0.1807	0.3155	0.474	0.5033	349.09	348.480	0.610	-0.0293
0.2288	0.3171	0.557	0.5857	347.16	346.373	0.787	-0.0287
0.2800	0.3204	0.628	0.7725	345.22	344.449	0.771	-0.1445
0.3294	0.3234	0.691	0.7197	343.38	342.739	0.641	-0.0287
0.3798	0.3217	0.749	0.7725	341.81	341.232	0.578	-0.0235
0.4256	0.3234	0.795	0.8152	340.65	340.088	0.562	-0.0202
0.4760	0.3268	0.840	0.8586	339.48	339.078	0.402	-0.0186
0.5398	0.3286	0.891	0.9075	338.29	338.001	0.289	-0.0165
0.5685	0.3305	0.928	0.9417	337.39	337.434	-0.044	-0.0137
0.6276	0.3288	0.961	0.9692	336.78	336.964	-0.184	-0.0082
0.6558	0.3260	0.984	0.9871	336.56	336.666	-0.106	-0.0031
0.6772	0.3228	1.000	1.0000	336.26	336.449	-0.189	0.0000

В ходе численного моделирования равновесия жидкость–пар также была исследована зависимость относительной летучести от количества ионной жидкости n_3 , прибавляемой к 1 кмолью бинарной смеси хлороформ–этанол азеотропного состава (0.845 мол. д. хлороформа). Результаты расчетов представлены на рис. 5. Как видно, зависимость α_{12} от n_3 имеет максимум при $n_3=0.8$ кмоль (соотношение азеотропная смесь:ИЖ = 1:0.8). Значение относительной летучести в точке максимума составляет 2.43. Данное обстоятельство позволяет предполагать принципиальную возможность использования ионной жидкости – 1-этил-3-метилимидазолтрифторметансульфонат в качестве разделяющего агента для экстрактивной ректификации азеотропной смеси хлороформ–этанол.

Следующим этапом было моделирование равновесия жидкость–жидкость в тройной системе. Первая серия расчетов проводилась с использованием параметров, найденных на

основе данных ПЖР (табл. 1), при температурах 293.15 и 323.15 К (рис. 6). Из рис. 6 видно, что имеется лишь качественное соответствие расчетных данных эксперименту [16] – закрытая бинодаль в обоих случаях.

С целью улучшения количественного описания экспериментальных данных была принята оценка параметров бинарного взаимодействия по экспериментальным данным равновесия жидкость–жидкость (табл. 3). В случае, когда параметры бинарной пары 1-3 оценивались по температурной зависимости взаимной растворимости [16], расчетная бинодаль оказывалась сдвинута к середине треугольника относительно экспериментальной. Также параметры бинарного взаимодействия оценивались по экспериментальным данным о трехкомпонентном расслаивании [16]. На рис. 7. представлены результаты расчета с параметрами, оцененными по экспериментальным данным при 323.15 К (табл. 3).

Таблица 3. Параметры уравнения NRTL для системы хлороформ (1) – этанол (2) – 1-этил-3-метилимидазолтрифторметансульфонат (3), оцененные по данным о расслаивании тройной смеси при 323.15 К

i	J	B_{ij}, K	B_{ji}, K	A
1	2	163.7011	344.7457	0.2926
1	3	1476.205	-285.738	0.371735
2	3	-229.069	-656.328	0.347184

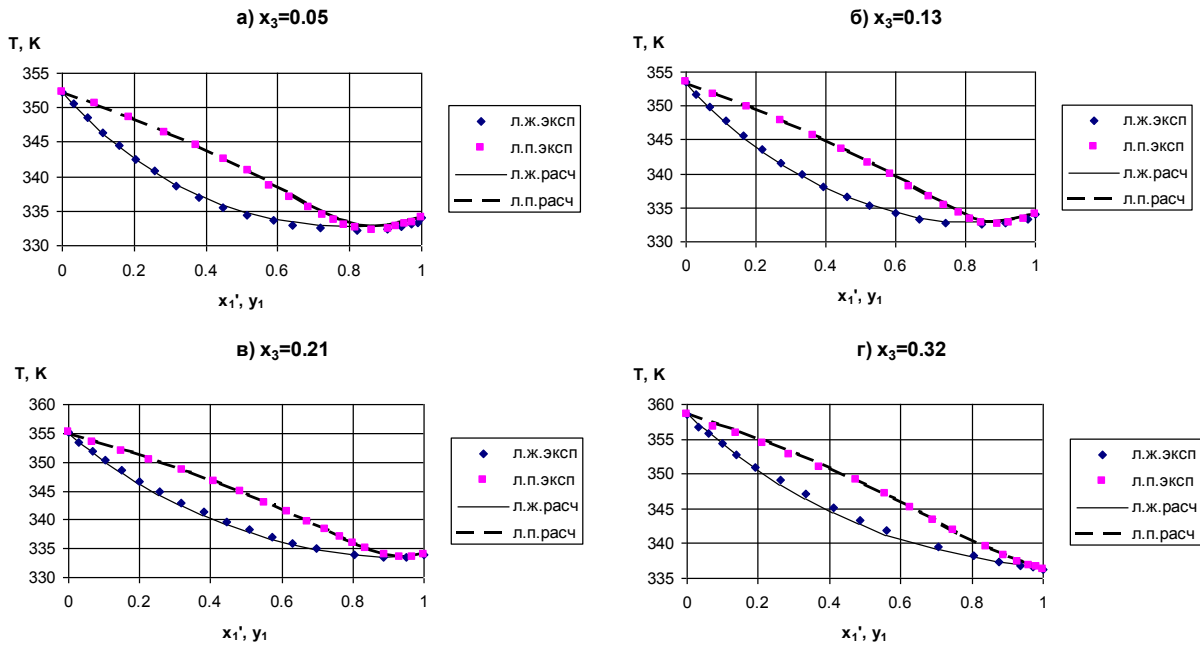


Рис. 3. Линии жидкости и пара в системе хлороформ–этанол в сечениях с разной концентрацией ионной жидкости (а–г).

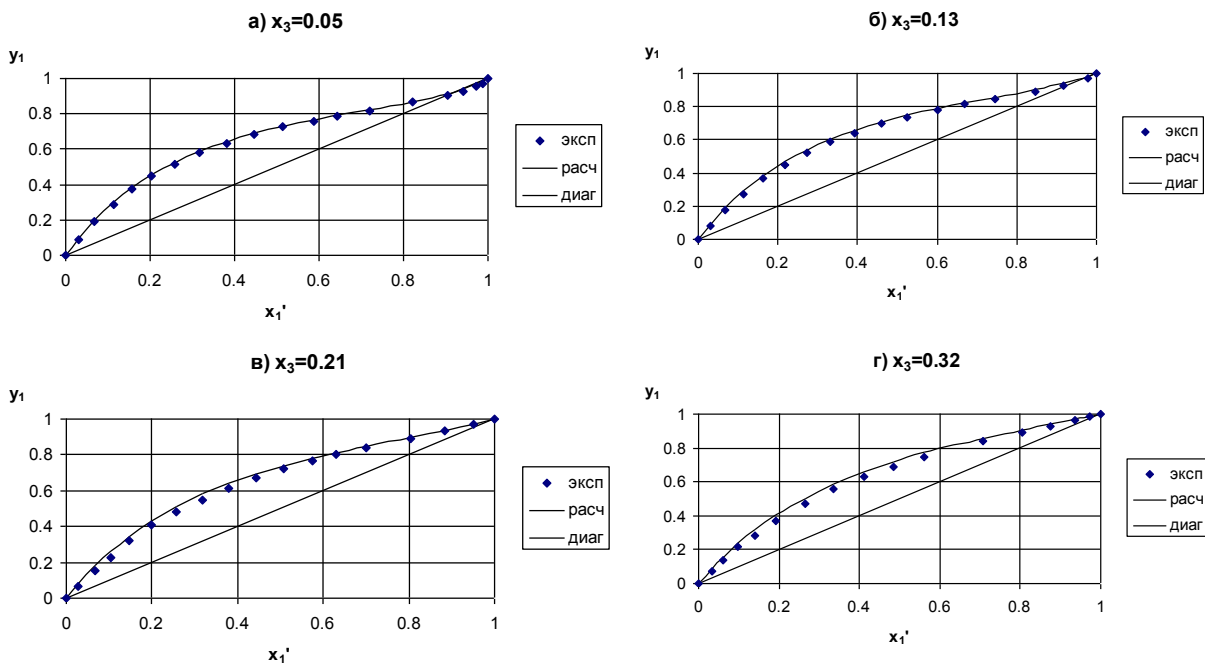


Рис. 4. Диаграмма Y-X системы хлороформ–этанол в сечениях с разной концентрацией ионной жидкости (а–г).

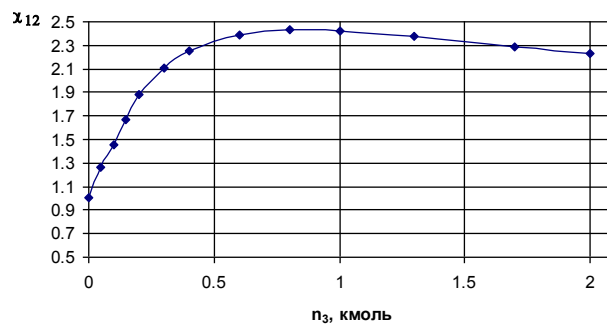


Рис. 5. Зависимость относительной летучести пары хлороформ (1) – этанол (2) от количества добавляемой ионной жидкости.

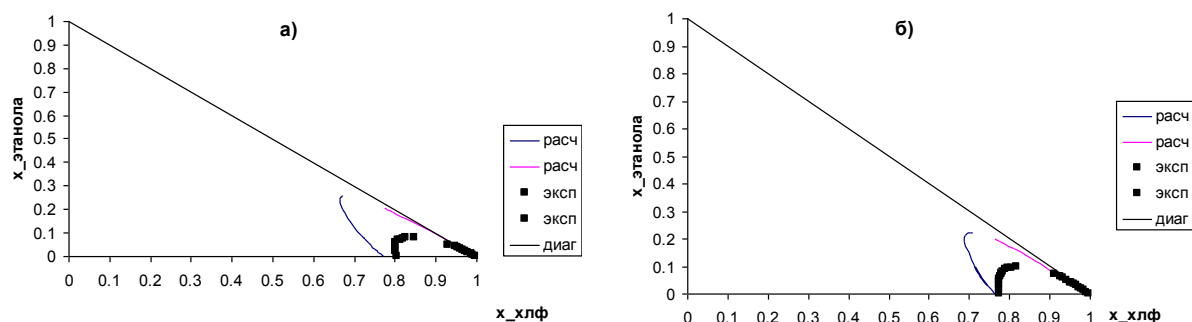


Рис. 6. Равновесие жидкость–жидкость в тройной системе а) 293.15 К, б) 323.15 К.

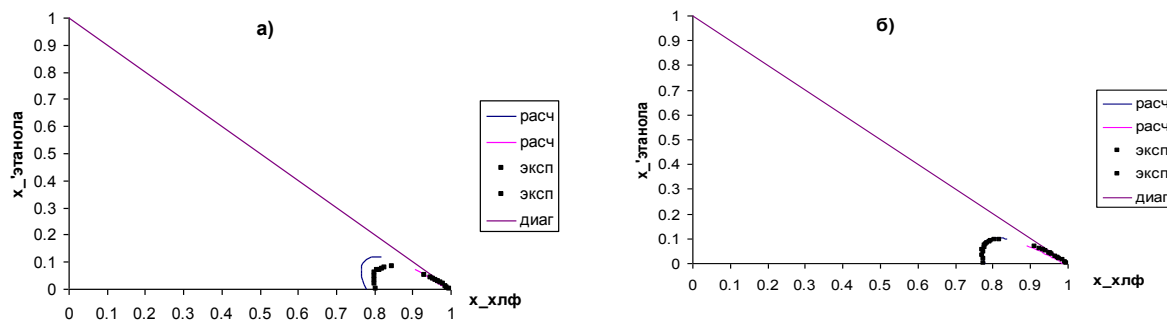


Рис. 7. Результаты расчета равновесия жидкость–жидкость с помощью параметров, приведенных в табл. 3; а) 293.15 К, б) 323.15 К.

Из рис. 7,б видно, что экспериментальные данные при 323.15 К удовлетворительно описываются уравнением NRTL с параметрами из табл. 3, однако при снижении температуры (рис. 7,а) качество описания составов равновесных жидких фаз снижается, особенно в случае слоя, обогащенного ионной жидкостью.

Таким образом, в работе получена математическая модель фазовых равновесий в системе хлороформ – этанол – 1-этил-3-метилимидазол-трифторметансульфонат, которая позволяет провести исследование различных режимов разделения смесей разного состава.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-03-00523).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Фролкива А.К. Разделение азеотропных смесей. Физико-химические основы и технологические приемы. М.: Гуманитар. изд. центр ВЛАДОС, 2010. 192 с.
2. Lei Z., Chen B., Ding Z. Special Distillation Process. Amsterdam: Elsevier, 2005. 359 p.
3. Renon H., Prausnitz J.M. Local Composition in thermodynamic excess function for liquid mixtures // AIChE J. 1968. V. 14. P. 135–144.
4. Chen C.C., Britt H.I., Boston J.F., Evans L.B. Local Composition model for excess Gibbs energy of electrolyte systems. Part I. Single solvent, single completely dissociated electrolyte systems // AIChE J. 1982. V. 28. P. 588–596.
5. Mock B., Evans L.B., Chen C.C. Phase equilibria in multiple-solvent electrolyte systems: a new thermodynamic model // Proceedings of the 1984 Summer Computer Simulation Conf. Boston. July 23–25, 1984. P. 552–557.
6. Mock B., Evans, L.B., Chen C.C. Thermodynamic representation of phase equilibria of multiple-solvent electrolyte systems // AIChE J. 1986. V. 32. P. 1655–1664.
7. Abrams D.S., Prausnitz J.M. Statistical thermodynamic of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems // AIChE J. 1975. V. 21. P. 116–128.
8. Wilson G.M. Vapor-liquid equilibrium. XI. A new expression for the excess three energy of mixing // JACS. 1964. V. 86, № 2. P. 127–130.
9. Fredenslund A., Gmehling J., Rasmussen P. Vapor-liquid equilibria using UNIFAC. Amsterdam: Elsevier, 1977. 713 p.
10. Freire M.G., Ventura S.P.M., Santos L.M.N.B., Marrucho I.M., Coutinho J.A.P. Evaluation of COSMO-RS for the prediction of LLE and VLE of water and ionic liquids binary systems // Fluid Phase Equilib. 2008. V. 268. P. 74–84.
11. Eckert F. COSMOtherm Users Manual. Version C3.0 Release 14.01, 2002.
12. Othmer D.F., Tobias P.E. Tie line correlation // Ind. Eng. Chem. 1942. V. 34. P. 693–696.
13. Hand D.B. Dimeric distribution // J. Phys. Chem. 1930. V. 34. P. 1961–2000.

14. Orchiles A.V., Miguel P.J., Vercher E., Martinez-Andreu A. Isobaric vapor-liquid equilibria for ethyl acetate + ethanol + 1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulphonate at 100 kPa // *J. Chem. Eng. Data*. 2007. V. 52. P. 2325–2330.

15. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982. 592 с.

16. Orchiles A.V., Miguel P.J., Vercher E., Martinez-Andreu A. Isobaric vapor-liquid equilibria for chloroform + ethanol + 1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulphonate at 100 kPa // *J. Chem. Eng. Data*. 2008. V. 53. P. 2642–2648.

MODELLING OF PHASE EQUILIBRIUM IN CHLOROFORM – ETHANOL – IONIC LIQUID SYSTEM

S.L. Nazanskiy, V.I. Zhuchkov[@], A.K. Frolova

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia

[@]*Corresponding author e-mail: v-zhuchkov@yandex.ru*

The mathematical model for system, containing ethanol, chloroform and 1-ethyl-3-methylimidazolium-trifluorosulphonate is obtained. NRTL binary parameters are evaluated and vapor-liquid equilibrium is calculated. The possibility of separation ethanol-chloroform mixture with ionic liquid as extractive agent is evaluated.

Keywords: *chloroform, ethanol, ionic liquid, 1-ethyl-3-methylimidazoliumtrifluorosulphonate, mathematical modeling, vapor-liquid equilibrium, liquid-liquid equilibrium.*