

УДК: 541.123:66.061.38:66.066
DOI 10.26456/vtchem2020.4.7

ПРИМЕНЕНИЕ ИМИДАЗОЛИНОВ НА ОСНОВЕ ЖИРНЫХ КИСЛОТ ТАЛЛОВОГО МАСЛА И ИХ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ СОЛЕЙ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ДВОЙНЫХ НЕВОДНЫХ АЗЕОТРОПНЫХ СИСТЕМ

М.А. Феофанова¹, Ю.И. Софронова¹, А.Н. Евдокимов², А.В. Курзин²

¹Тверской государственный университет, г. Тверь

²Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, г. Санкт-Петербург

Методом экстрактивной (в том числе солевой) ректификации с использованием имидазолинов и четвертичных солей на их основе разделены на компоненты неводные двойные азеотропные системы. В качестве разделяющих агентов выбраны: промышленный продукт 1-гидроксиэтил-2-алкенил-2-имидазолин на основе жирных кислот таллового масла, а также его четвертичные соли – хлорид и тетрафторборат 1-гидроксиэтил-2-алкенил-3-бензил-2-имидазолиния. Для разделения были использованы неводные азеотропные системы: ацетон–метанол, метилацетат–метанол, этилацетат–этанол и хлороформ–метанол. Равновесие жидкость–пар в соответствующих тройных системах исследовано в модифицированном приборе Отмера при 101,3 кПа, состав жидкой и паровой фаз определен газохроматографическим методом анализа. Минимальные концентрации (в мольных долях) имидазолина и имидазолиниевых солей для разрушения азеотропов составили 0,156–0,264. Для корреляции экспериментальных данных о парожидкостном равновесии в системах, содержащих имидазолиниевые соли использована электролитная модель NRTL. Средние абсолютные отклонения расчетных данных от экспериментальных значений мольного содержания растворителей в паровой фазе и температуры в системах составили 0,007–0,008 и 0,25–0,35 К, соответственно.

Ключевые слова: равновесие жидкость–пар, имидазолины, имидазолиниевые соли, экстрактивная ректификация, солевая ректификация, азеотропные системы, электролитная модель NRTL

Экстрактивная ректификация [1, 2] – это распространенный метод разделения азеотропных смесей, которые являются участниками процессов синтеза и очистки органических веществ. В процессе экстрактивной ректификации, как правило, в качестве экстрагента используются более высококипящие, чем разделяемые компоненты

смешанного растворителя вещества и не образующие с ними азеотропных смесей. Солевою ректификацию можно рассматривать как один из видов экстрактивной ректификации [3]. Практическое применение солей для улучшения условий разделения жидких смесей известно давно. Так, уже в Средние века добавление соли использовали для получения «крепкого алкоголя». О промышленном применении солей для этой цели известно с 20-х годов XX века, когда они, опять-таки, были использованы для абсолютизации этанола [4]. Одним из направлений солевой ректификации является применение органических солей, например, алкиламмониевых, алкил(арил)фосфониевых, пиридиниевых и арилборатов. Однако наибольшее количество статей опубликовано о разделении азеотропных смесей с использованием имидазолиевых солей [5-9], относящиеся к так называемым ионным жидкостям при комнатной температуре (RTIL). Основным недостатком ионных жидкостей имидазолиевого типа является их высокая стоимость, препятствующая широкомасштабному внедрению в промышленное применение. Тем не менее, за последнее время во все большем числе промышленных процессов используются ионные жидкости. Помимо алкилимидазолов и имидазолиевых солей перспективными продуктами органического синтеза является другой тип азотсодержащих гетероциклических соединений – производные имидазолина и его четвертичные соли – соли имидазолиния. Известно, что некоторые имидазолины и имидазолиниевые соли являются промышленными продуктами и широко используются в различных отраслях промышленности [10-16], например, так называемые «жирные имидазолины» (Fatty Imidazolines) – в качестве ингибиторов кислотной коррозии, а также поверхностно-активных и антибактериальных веществ.

Цель работы – использовать имидазолин и имидазолиниевые соли для разделения двойных азеотропных систем. В данной работе рассматривается возможность применения 1-гидроксиэтил-2-алкенил-2-имидазолина и имидазолиниевых солей на его основе – хлорида и тетрафторбората 1-гидроксиэтил-2-алкенил-3-бензил-2-имидазолиния для разделения распространенных неводных двойных азеотропных смесей ацетон–метанол, метилацетат–метанол, этилацетат–этанол и хлороформ–метанол. Использование двух анионов имидазолиниевой соли объясняется тем обстоятельством, что тетрафторборат-анион является одним из распространенных анионов ионных жидкостей имидазолиевого типа.

В работе использован промышленный продукт – 1-гидроксиэтил-2-алкенил(или «таллил»)-2-имидазолин (EnvaCor 2057, Ingevity (США)), полученный на основе жирных кислот таллового масла (поэтому

алкенильный или «жирный» остаток кислот этого типа упрощенно назван в данной работе «таллилом») на основе которого были синтезированы соответствующие имидазолиновые соли по опубликованным методикам [13, 17], также, как и абсолютизация растворителей [18]. После абсолютизации растворители хранили над молекулярными ситами. Смеси соответствующих составов готовили гравиметрическим методом. Равновесие жидкость – пар было изучено при 101,3 кПа в модифицированном приборе Отмера, использованном ранее для двойных и тройных систем на основе тетраалкиламмониевых солей [19]. Мольные доли растворителей (без учета содержания имидазолина или имидазолиновой соли) в газовой фазе (y_i) определяли с помощью газовой хроматографии методом анализа равновесного пара на хроматографе Agilent 7890A.

Обсуждение экспериментальных данных

В таблице 1 приведены экспериментальные данные по минимальной концентрации разделяющих агентов для разрушения азеотропов в некоторых двойных азеотропных системах.

Таблица 1

Минимальные концентрации имидазолина и имидазолиновых солей для разрушения азеотропы в двойных системах

Разделяющий агент	Азеотропная смесь			
	Мольная доля разделяющего агента для разрушения азеотропа			
	Ацетон-метанол	Метилацетат-метанол	Хлороформ-этанол	Этилацетат-этанол
1-Гидроксиэтил-2-алкенил («таллил»)-2-имидазолин	0,156	0,254	0,264	0,242
Хлорид 1-гидроксиэтил-2-алкенил-3-бензил-2-имидазолиния	0,179	0,223	0,232	0,236
Тетрафторборат 1-гидроксиэтил-2-алкенил-3-бензил-2-имидазолиния	0,187	0,235	0,224	0,225

Как видно из данных таблицы, наибольшая эффективность разделения с точки зрения минимальной концентрации разделяющих агентов обнаружена в отношении системы ацетон-метанол. Однако известно, что ионные жидкости имидазолиевого типа показывают большую эффективность применения с точки зрения минимальных

концентраций для разделения рассматриваемых азеотропных систем на компоненты [6-9]. Для описания фазовых равновесий в тройных системах, содержащих смешанный растворитель и электролит, используются различные модели растворов. Наиболее часто для корреляции экспериментальных данных по парожидкостному равновесию в тройных системах «смешанный растворитель – органическая соль (в том числе ионная жидкость)» используется [6-9] электролитная модель NRTL [20]. Эта модель была применена нами в данной работе. Параметры модели для изучаемых систем приведены в таблице 2.

Таблица 2
Параметры модели NRTL для систем «смешанный растворитель – соль имидазолиния»

Компонент		α_{ij}	Δg_{ij}	Δg_{ji}
i	j		Дж·моль ⁻¹	
Ацетон	Метанол	0,3	924,2	863,1
Ацетон	Соль 1	0,127	1845,75	-6558,1
Метанол	Соль 1	0,045	12521,68	-22417,45
Ацетон	Соль 2	0,211	28775,7	-14445,8
Метанол	Соль 2	0,014	65224,7	-25563,76
Метилацетат	Метанол	0,3	1466,6	1617,8
Метилацетат	Соль 1	0,144	26655,9	-15178,71
Метилацетат	Соль 2	0,212	47552,22	-26554,3
Хлороформ	Этанол	0,146	8398,9	-3494,4
Хлороформ	Соль 1	0,455	19775,3	-1145,88
Этанол	Соль 1	0,674	9556,4	-4223,9
Хлороформ	Соль 2	0,822	28332,11	-965,55
Этанол	Соль 2	0,522	17221,85	-45662,7
Этилацетат	Этанол	0,3	853,5	1860,3
Этилацетат	Соль 1	0,287	54562,2	-14488,02
Этилацетат	Соль 2	0,450	10124,9	-30313,34

Примечание: Соль 1 – хлорид 1-гидроксиэтил-2-алкенил-3-бензил-2-имидазолиния. Соль 2 – тетрафторборат 1-гидроксиэтил-2-алкенил-3-бензил-2-имидазолиния.

В таблице 3 представлены средние абсолютные отклонения расчетных данных от экспериментальных значений мольного содержания растворителей в паровой фазе (δy) и температуры (δT) в системах на основе солей имидазолиния.

Таблица 3

Средние абсолютные отклонения расчетных данных от экспериментальных значений в системах на основе солей имидазолиния

Система	δy	δT
Хлорид 1-гидроксиэтил-2-алкенил-3-бензил-2-имидазолиния – ацетон – метанол	0,008	0,25
Тетрафторборат 1-гидроксиэтил-2-алкенил-3-бензил-2-имидазолиния – ацетон – метанол	0,007	0,25
Хлорид 1-гидроксиэтил-2-алкенил-3-бензил-2-имидазолиния – метилацетат – метанол	0,008	0,30
Тетрафторборат 1-гидроксиэтил-2-алкенил-3-бензил-2-имидазолиния – метилацетат – метанол	0,007	0,25
Хлорид 1-гидроксиэтил-2-алкенил-3-бензил-2-имидазолиния – хлороформ – этанол	0,007	0,35
Тетрафторборат 1-гидроксиэтил-2-алкенил-3-бензил-2-имидазолиния – хлороформ – этанол	0,008	0,30
Хлорид 1-гидроксиэтил-2-алкенил-3-бензил-2-имидазолиния – этилацетат – этанол	0,008	0,35
Тетрафторборат 1-гидроксиэтил-2-алкенил-3-бензил-2-имидазолиния – этилацетат – этанол	0,008	0,30

Примечание. $\delta y = (1/N) \sum |y_{\text{экс.}} - y_{\text{расч.}}|$. $\delta T = (1/N) \sum |T_{\text{экс.}} - T_{\text{расч.}}|$

Как видно из данных таблицы 3 электролитная модель NRTL описывает с высокой точностью равновесие жидкость-пар в тройных системах, содержащих соли имидазолиния.

Выводы

Для разделения двойных неводных азеотропных систем ацетон–метанол, метилацетат–метанол, этилацетат–этанол и хлороформ–метанол использованы 1-гидроксиэтил-2-алкенил-2-имидазолин и четвертичные имидазолиниевые соли на его основе – хлорид и тетрафторборат 1-гидроксиэтил-2-алкенил-3-бензил-2-имидазолиния. Установлено незначительное влияние аниона в имидазолиниевой соли на эффективность разделения смесей с точки зрения минимальной концентрации соли. Электролитная модель NRTL была использована для корреляции экспериментальных данных в системах на основе имидазолиниевых солей.

Список литературы

1. Коган В.Б. Азеотропная и экстрактивная ректификация. Л.: Химия. 1971. 432 с.
2. Lei Z., Li C., Chen B. // Sep. Purif. Rev. 2003. V. 32. N 2. P. 121–213.

3. Ципарис И.Н., Добросердов Л.Л., Коган В.Б. Солевая ректификация. Л.: Химия. 1969. 164 с.
4. Mariller Ch. Distillation et rectification des liquides industriels (alcools, benzols, petroles, éthers, produits chimiques, air et gaz liquides, recuperation des solvants). Paris: Dunod, 1925. 724 p.
5. Seiler M., Jork C., Kavarnou A., Arlt W., Hirsch R. // *AIChE J.* 2004. V. 50. N 10. P. 2439–2454.
6. Orchilles A.V., Miguel P.J., Vercher E., Martinez-Andreu A. // *J. Chem. Eng. Data.* 2007. V. 52. N 1. P. 141–147.
7. Orchilles A.V., Miguel P.J., Vercher E., Martinez-Andreu A. // *J. Chem. Eng. Data.* 2007. V. 52. N 3. P. 915–920.
8. Orchilles A.V., Miguel P.J., Vercher E., Martinez-Andreu A. // *J. Chem. Eng. Data.* 2008. V. 53. N 11. P. 2642–2648.
9. Orchilles A.V., Miguel P.J., Vercher E., Martinez-Andreu A. // *J. Chem. Eng. Data.* 2007. V. 52. N 6. P. 2325–2330.
10. Голубев И.Ю., Фахретдинов П.С., Волошина А.Д. // *Вестник Казанского технологического университета.* 2010. № 1. С. 288–295.
11. Bajpai D., Tyagi V.K. // *J. Oleo Sci.* 2006. V. 55. N 7. P. 319–329.
12. Shi S.-C., Wang X.-Y., Yi P.-G., Cao C.-Z., Deng T.-T., Su J.-S. // *J. Cent. South Univ. Technol. (China).* 2006. V. 13. N 4. P. 393–398.
13. Wang S.-F., Furuno T., Cheng Z. // *J. Wood Sci.* 2003. V. 49. N 4. P. 371–376.
14. Фахретдинов П.С., Голубев И.Ю., Хамидуллин Р.Ф., Романов Г.В. // *Вестник Казанского технологического университета.* 2010. № 1. С. 280–287.
15. Веролайнен Н.В., Петрова В.Е., Темникова С.А. // *Вестник Тверского государственного университета. Серия. «Химия».* 2014. № 1. С. 36–43.
16. Файнгольд С.И., Кууск А.Э., Кийк Х.Э. *Химия анионных и амфолитных азотсодержащих поверхностно-активных веществ.* Таллин: Валгус. 1984. 290 с.
17. Курзин А.В., Евдокимов А.Н., Павлова О.С., Голикова В.С. // *Химия растительного сырья.* 2010. № 2. С. 177–178.
18. Гордон А., Форд Р. *Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография.* М.: Мир. 1976. 541 с.
19. Kurzin A.V., Evdokimov A.N., Antipina V.B., Pavlova O.S. // *J. Chem. Eng. Data.* 2009. V. 54. N 3. P. 1049–1051.
20. Mock B., Evans L.B., Chen C.-C. // *AIChE J.* 1986. V. 32. N 10. P. 1655–1664.

Об авторах:

ФЕОФАНОВА Марина Александровна – кандидат химических наук, зав. кафедрой неорганической и аналитической химии, ФГБОУВО «Тверской государственный университет», e-mail: feofanova.ma@tversu.ru

СОФРОНОВА Юлия Ивановна – аспирант кафедры неорганической и аналитической химии ФГБОУВО «Тверской государственный университет», e-mail: djulia.sofronova@yandex.ru

ЕВДОКИМОВ Андрей Николаевич – кандидат химических наук, зав. кафедрой материаловедения и технологии машиностроения, Высшая школа технологии и энергетики, ФГБОУВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна», e-mail: eanchem@mail.ru

КУРЗИН Александр Вячеславович – кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии, Высшая школа технологии и энергетики, ФГБОУВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна», e-mail: zakora@mail.ru

APPLICATION OF IMIDAZOLINES BASED ON TALL OIL FATTY ACIDS AND THEIR QUATERNARY SALTS FOR THE SEPARATION OF THE BINARY NON-AQUEOUS AZEOTROPE SYSTEMS

M.A. Feofanova¹, Y.I. Sofronova¹, A.N. Evdokimov², A.V. Kurzin²

¹Tver State University

²Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design

The non-aqueous binary azeotrope systems have been separated into components by the method of extractive rectification (and salt rectification) using imidazolines and their quaternary salts. The following were selected as separating agents: industrial product 1-hydroxyethyl-2-alkenyl-2-imidazoline based on tall oil fatty acids, as well as its quaternary salts – chloride and tetrafluoroborate 1-hydroxyethyl-2-alkenyl-3-benzyl-2-imidazolinium. Non-aqueous azeotrope acetone – methanol, methyl acetate – methanol, ethyl acetate – ethanol, and chloroform – methanol systems were used for separation. The vapor-liquid equilibrium in the corresponding ternary systems was investigated in a modified Othmer still at 101.3 kPa, the composition of the liquid and vapor phases was determined by gas chromatographic analysis. The minimum concentrations (in molar fractions) of imidazoline and imidazolinium salts for the azeotrope breaking were 0.156–0.264. The mean absolute deviations between experimental and calculated data for the solvent mole fraction in the vapor phase and temperature in the imidazolinium salt containing systems were 0,007-0,008 and 0,25–0,35 K respectively.

Key words: *vapor-liquid equilibrium, imidazolines, imidazolinium salts, extractive rectification, salt rectification, azeotrope systems, electrolyte NRTL model.*