

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 544.344.3

DOI 10.26456/vtchem2018.4.3

ПРИМЕНЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ АММОНИЕВЫХ, ФОСФОНИЕВЫХ И ПИРИДИНИЕВЫХ СОЛЕЙ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ДВОЙНЫХ АЗЕОТРОПНЫХ СМЕСЕЙ

А.Н. Евдокимов, А.В. Курзин

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

Рассмотрены опубликованные данные о равновесии жидкость-пар в тройных системах, содержащих смешанный растворитель и органическую соль аммония, фосфония и пиридиния. Обнаружено, что соли этого типа, не являющиеся ионными жидкостями при комнатной температуре, эффективны для разделения двойных азеотропных смесей ацетон-метанол, метанол-бензол и метанол-толуол.

Ключевые слова: аммониевые соли, фосфониевые соли, пиридиниевые соли, азеотропные смеси, равновесие жидкость-пар, солевая ректификация

Исследование термодинамических свойств солевых систем является важной и актуальной задачей физической химии растворов. Добавление солей применяется в технологических процессах очистки и разделения веществ – солевой экстракции и ректификации. Для водно-органических и смешанных органических солевых систем в литературе приводятся данные о растворимости и коэффициентах активности в широком интервале концентраций и температур. Среди тройных систем с одним нелетучим компонентом (солью) систематически изучены только растворы неорганических солей. Особый интерес вызывают растворы солей, имеющих объемные органические катионы или (и) анионы, в том числе и потому, что многие такие соли (в отличие от неорганических солей) растворимы в органических растворителях. К солям такого типа условно можно отнести:

- 1) электролиты, имеющие в своем составе органические катионы – аммониевые, гидразиниевые, фосфониевые, арсониевые, сульфониевые соли; соли на основе серу- и азотсодержащих гетероциклических соединений (тиофениевые; пиридиниевые, имидазолиевые, имидазолиниевые, пирролидиниевые и т.п.);
- 2) электролиты, имеющие в своем составе органические анионы – алкил- и арилзамещенные бораты, сульфаты, сульфонаты, фосфаты, фосфонаты, высшие и циклические карбоксилаты, феноляты и т. п.

В различных литературных источниках (справочниках, базах данных и отдельных статьях) имеются обширные термодинамические

сведения и сведения об электропроводности (обычно водных) растворов некоторых солей с объемными органическими ионами. Между тем, данные о фазовых равновесиях для систем на основе таких солей, прежде всего жидкость – пар и о растворимости, практически отсутствуют. Хотя подобные данные необходимы при проектировании процессов солевой экстракции и ректификации с использованием данных солей. Как следствие этого, на сегодняшний день отсутствует методология, позволяющая осмысленно и полноценно применять указанные соли в процессах разделения азеотропных систем. Изучение фазовых равновесий в системах на основе солей с объемными органическими ионами представляет и теоретический интерес, т.к. такие системы – объект для исследования закономерностей растворов электролитов данного типа и путь к исследованию фазовых равновесий в системах на основе ионных жидкостей.

Разделение азеотропных смесей возможно либо путем варьирования давления в процессе ректификации, либо путем использования селективных методов. Среди селективных методов разделения азеотропных систем заметное место занимает метод солевой ректификации [1]. При этом смещение азеотропного состава до полного «уничтожения» азеотропа происходит благодаря изменению относительной летучести компонентов под действием солей. В огромном многообразии опубликованных данных о равновесии жидкость – пар в тройных системах, содержащий соль и смешанный растворитель, мы обнаружили лишь два десятка примеров с участием органических аммониевых, фосфониевых и пиридиниевых солей, не являющихся ионными жидкостями при комнатной температуре (таблица 1).

Таблица 1

Равновесие жидкость-пар в тройных системах на основе смешанного растворителя и органической соли, не являющейся ионной жидкостью при комнатной температуре

№	Система	Ссылка
1	вода – ацетон – бромид тетра- <i>n</i> -бутиламмония	2
2	вода – тетрагидрофуран – бромид тетра- <i>n</i> -бутиламмония	2
3	вода – ацетонитрил – бромид тетра- <i>n</i> -бутиламмония	3, 4
4	вода – этанол – бромид тетраметиламмония	3
5	вода – этанол – бромид тетраэтиламмония	3
6	вода – этанол – бромид тетра- <i>n</i> -пропиламмония	3
7	вода – этанол – бромид тетра- <i>n</i> -бутиламмония	3
8	вода – 2-пропанол – бромид тетра- <i>n</i> -бутиламмония	5, 6
9	вода – 1-пропанол – бромид тетра- <i>n</i> -бутиламмония	6
10	вода – 2-пропанол – бромид тетра- <i>n</i> -пропиламмония	6

11	вода – 1-пропанол – бромид тетра- <i>n</i> -пропиламмония	6
12	вода – этанол – хлорид бензилтри- <i>n</i> -бутиламмония	7
13	вода – 1,4-диоксан – нитрат тетра- <i>n</i> -бутиламмония	4
14	вода – ацетонитрил – бромид тетра- <i>n</i> -пропиламмония	8
15	вода – метанол – гидрокарбонат тетраметиламмония	9, 10
16	метанол – диметилкарбонат – гидрокарбонат тетраметиламмония	11, 12
17	ацетон – метанол – бромид <i>N</i> -бутилпиридиния	13, 14
18	метанол – толуол – хлорид трифенилбензилфосфония	15
19	метанол – толуол – тетрафенилборат тетра- <i>n</i> -бутиламмония	16, 17
20	метанол – толуол – бромид <i>N</i> -бутилпиридиния	18
21	метанол – бензол – хлорид терафенилфосфония	19

Сведения о системах на основе других органических солей в литературе отсутствуют. Однако заметим, что с начала 2000-х годов опубликовано большое количество статей о применении ионных жидкостей для разделения двойных и тройных азеотропных смесей. Известно, что в настоящее время считается перспективным использование ионных жидкостей в различных химико-технологических процессах, в том числе для разделения азеотропных смесей. Основное преимущество ионных жидкостей – их низкая летучесть, а главный недостаток – высокая стоимость производства, всё еще не позволяющая полноценно заменить токсичные органические растворители. У органических аммониевых, фосфониевых и пиридиниевых солей, также как и у ионных жидкостей, низкая летучесть, в тоже время многие из этих солей являются промышленно производимыми и применяются в настоящее время в качестве межфазных катализаторов, эмульгаторов, моющих и дезинфицирующих средств.

Как видно из данных таблицы 1, некоторые из представленных в ней систем являются азеотропными. Однако сведения о разрушении азеотроп под действием указанных солей приводятся только для последних пяти систем. В таблице 2 представлены сведения о минимальных концентрациях органических солей, не являющихся ионными жидкостями при комнатной температуре, для разделения нескольких двойных азеотропных смесей.

Таблица 2

Минимальные концентрации органических солей, не являющиеся ионными жидкостями при комнатной температуре, для разрушения двойных азеотропных систем

№	Система	Минимальная моляльная концентрация соли для разрушения азеотропы, моль·кг ⁻¹	Ссылка
1	ацетон – метанол – бромид <i>N</i> -бутилпиридиния	0,1	13
2	метанол – толуол – хлорид трифенилбензилфосфония	0,1	15
3	метанол – толуол – тетрафенилборат тетра- <i>n</i> -бутиламмония	0,3	16
4	метанол – толуол – бромид <i>N</i> -бутилпиридиния	1,2	18
5	метанол – бензол – хлорид терафенилфосфония	0,5	19

Если об успешном разделении азеотропной смеси ацетон-метанол под действием ионных жидкостей сообщалось неоднократно [20-23], то для разрушения азеотропа в системах метанол-толуол и метанол-бензол ионные жидкости не использовались.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ципарис Й.Н., Добросердов Л.Л., Коган В.Б. Солевая ректификация. Л.: Химия, 1969. 164 с.
2. Treiner C., Tzias P. // Adv. Chem. Ser. 1976. V. 155. Chapter 19. P. 303–317.
3. Burns J.A., Furter W.F. // Adv. Chem. Ser. 1976. V. 155. Ch. 8. P. 99–127.
4. Kurzin A.V., Evdokimov A.N., Poltoratskiy G.M., Platonov A.Yu., Gusev V.E., Golubeva Yu.M. // J. Chem. Eng. Data. 2004. V. 49, № 2. P. 208–211.
5. Slusher J.T., Decker K.J., Liu H., Vega C.A., Cummings P.T., O'Connell J.P. // J. Chem. Eng. Data. 1994. V. 39, № 3. P. 506–509.
6. Slusher J.T., Cummings P.T., Hu Y., Vega C.A., O'Connell J.P. // J. Chem. Eng. Data. 1995. V. 40, № 4. P. 792–798.
7. Lee L.-S., Huang M.-Y., Hsu H.-L. // J. Chem. Eng. Data. 1999. V. 44, № 3. P. 528–531.
8. Kurzin A.V., Evdokimov A.N., Antipina V.B., Pavlova O.S. // J. Chem. Eng. Data. 2006. V. 51, № 4. P. 1361–1363.
9. Yang C., Ma S., Yin X. // J. Chem. Eng. Data. 2011. V. 56, № 10. P. 3747–3751.
10. Yang C., Sun F., Ma S., Yin X., Zeng H. // J. Chem. Eng. Data. 2012. V. 57, № 10. P. 2696–2701.

11. Yang C., Yin X., Ma S. // J. Chem. Eng. Data. 2012. V. 57, № 1. P. 66–71.
12. Yang C., Zeng H., Yin X., Ma S., Sun F., Li Y., Li J. // J. Chem. Thermodyn. 2012. V. 53. P. 158–166.
13. Курзин А.В., Евдокимов А.Н., Антипина В.Б., Павлова О.С. // Журн. прикл. химии. 2007. Т. 80, № 12. С. 1970–1971.
14. Евдокимов А.Н., Курзин А.В., Трифонова А.Д., Радин М.А., Федорова О.В. // Вестн. ТвГУ. Серия: Химия. 2015. № 1. С. 99–103.
15. Kurzin A.V., Evdokimov A.N., Antipina V.B., Pavlova O.S., Gusev V.E. // J. Chem. Eng. Data. 2007. V. 52, № 6. P. 2174–2176.
16. Kurzin A.V., Evdokimov A.N., Antipina V.B., Pavlova O.S. // J. Chem. Eng. Data. 2008. V. 53, № 6. P. 1411–1413.
17. Евдокимов А.Н., Курзин А.В. // Вестн. ТвГУ. Серия: Химия. 2015. № 4. С. 112–117.
18. Kurzin A.V., Evdokimov A.N., Antipina V.B., Feofanova M.A. // J. Chem. Eng. Data. 2016. V. 61, № 3. P. 1131–1135.
19. Kurzin A.V., Evdokimov A.N., Feofanova M.A., Baranova N.V. // J. Chem. Eng. Data. 2017. V. 62, № 3. P. 889–892.
20. Orchilles A.V., Miguel P.J., Vercher E., Martinez-Andreu A. // J. Chem. Eng. Data. 2007. V. 52, № 1. P. 141–147.
21. Chen X., Yang B., Abdeltawab A.A., Al-Deyab S.S., Yu G., Yong X. // J. Chem. Eng. Data. 2015. V. 60, № 3. P. 612–620.
22. Li W., Xu N., Xu H., Zhang A., Zhang Z., Zhang T. // Fluid Phase Equilib. 2017. V. 442. P. 20–27.
23. Li W., Du Y., Li J., Chen X., Shuo G., Zhang T. // Fluid Phase Equilib. 2018. V. 459. P. 10–17.

UTILIZATION OF ORGANIC AMMONIUM, PHOSPHONIUM, AND PYRIDINIUM SALTS FOR SEPARATION OF BINARY AZEOTROPE MIXTURES

A.N. Evdokimov, A.V. Kurzin

Saint-Petersburg State University of Industrial Technologies and Design

The published vapor-liquid equilibrium data for the ternary systems with mixed solvent and organic ammonium, phosphonium or pyridinium salts have been considered. It is found that these type salts (not room temperature ionic liquids) are effective for separation of binary azeotrope mixtures acetone-methanol, benzene-methanol, and toluene-methanol.

Key words: *organic ammonium, phosphonium, pyridinium salts, azeotrope systems, vapor-liquid equilibrium, salt distillation*

Об авторах:

ЕВДОКИМОВ АНДРЕЙ НИКОЛАЕВИЧ – кандидат химических наук, доцент, заведующий 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.

Поступила в редакцию 1 мая 2018 года