

УДК 544.344.3

**ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТНЫХ МОДЕЛЕЙ
ДЛЯ КОРРЕЛЯЦИИ ДАННЫХ О ПАРОЖИДКОСТНОМ
РАВНОВЕСИИ В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ «МЕТАНОЛ –
АЦЕТОН – СОЛЬ АЛКИЛПИРИДИНИЯ»**

**А.Н. Евдокимов, А.В. Курзин, А.Д. Трифонова, М.А. Радин,
О.В. Федорова**

Санкт-Петербургский государственный технологический университет
растительных полимеров
Институт технологии

Электролитные модели NRTL, UNIQUAC и UNIFAC использованы для описания парожидкостного равновесия в системах метанол–ацетон–гексафторфосфат N-бутилпиридиния и метанол–ацетон–тетрафторборат N-бензилпиридиния. Среднее абсолютное отклонение расчетных данных от экспериментальных значений по мольному содержанию растворителей в паровой фазе составило 0.006–0.008.

Ключевые слова: равновесие жидкость–пар, метанол, ацетон, гексафторфосфат N-бутилпиридиния, тетрафторборат N-бензилпиридиния, электролитные модели NRTL, UNIQUAC, UNIFAC.

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 многие 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, хорошо растворимы в органических растворителях. В настоящее время все большую актуальность и популярность приобретают растворы ионных жидкостей, являющихся представителями солей с объемными органическими катионами и анионами гексафторфосфатом и тетрафторборатом. Известно, что некоторые соли N-алкилпиридиния являются так называемыми ионными жидкостями при комнатной температуре (RTIL). В огромном многообразии литературных данных о фазовых равновесиях в электролитсодержащих растворах имеются

немногочисленные сведения о парожидкостном равновесии в тройных системах на основе смешанного растворителя, содержащих алкилпиридиниевые соли [1; 2]. Для расчета фазовых равновесий в системах, состоящих из смешанного растворителя, а также неорганических и органических электролитов, предложено несколько моделей [1–3], основанных на концепциях локального состава или группового вклада.

Применение неорганических и органических солей (в том числе ионных жидкостей) широко используется для разрушения азеотропа в системе метанол – ацетон [4]. В настоящей работе электролитные модели NRTL [5], UNIQUAC [6; 7] и UNIFAC [8] были использованы для корреляции экспериментальных данных о парожидкостном равновесии в тройных системах, содержащих алкилпиридиниевые соли: метанол–ацетон–гексафторфосфат N-бутилпиридиния и метанол–ацетон–тетрафторборат N-бензилпиридиния. Экспериментальные данные о равновесии жидкость–пар для указанных тройных систем взяты из литературы [1; 2]. Все энергетические параметры трех электролитных моделей и некоторые геометрические параметры моделей UNIQUAC и UNIFAC для рассматриваемых систем также взяты из литературы [1; 2; 5–9]. Известно, что молекула пиридина в модели UNIFAC может рассматриваться как одна группа [9]. В данной работе это допущение использовано и для катионов алкилпиридиния. Ван-дер-Ваальсовы площадь и объем гексафторфосфат- и тетрафторборат анионов рассчитаны исходя из их ионных радиусов (2.72 Å и 2.29 Å соответственно) [10]. Параметры моделей для обеих систем приведены в табл. 1–3.

Таблица 1

Энергетические параметры (Δg_{ij} и Δg_{ji}) и факторы неупорядоченности (α_{ij}) электролитной модели NRTL для систем метанол–ацетон–гексафторфосфат N-бутилпиридиния и метанол–ацетон–тетрафторборат N-бензилпиридиния

компонент		α_{ij}	Δg_{ij} , Дж·моль ⁻¹	Δg_{ji} , Дж·моль ⁻¹
<i>i</i>	<i>j</i>			
ацетон	метанол	0.300	924.2	863.1
метанол	Соль А	0.359	9865.7	-5322.4
ацетон	Соль А	0.422	13442.6	-4756.1
метанол	Соль Б	0.403	4778.8	-7660.6
ацетон	Соль Б	0.211	9259.6	-2442.1

Примечание:

Соль А – гексафторфосфат N-бутилпиридиния,

Соль Б – тетрафторборат N-бензилпиридиния

Таблица 2

Параметры (a_{ij} , R_i и Q_i) электролитной модели UNIFAC для систем метанол–ацетон–гексафторфосфат N-бутилпиридиния и метанол–ацетон–тетрафторборат N-бензилпиридиния

a_{ij} , К								
	CH ₃ OH	C ₅ H ₅ N	CH ₂ CO	CH ₂	ACCH ₂	PF ₆ ⁻	BF ₄ ⁻	
CH ₃ OH	0.0	580.5	23.39	16.51	-44.5	-86.6	722.8	
C ₅ H ₅ N	-378.2	0.0	-51.54	-101.6	49.8	311.3	-800.5	
CH ₂ CO	108.7	165.1	0.0	26.76	365.8	822.6	4735.5	
CH ₂	697.2	287.7	251.5	0.0	-	-	-	
						2457.6		
ACCH ₂	603.2	52.8	-52.1	-	0.0	-	644.8	
PF ₆ ⁻	849.7	-2064.7	3441.3	769.3	-	0.0	-	
BF ₄ ⁻	8044.9	3077.3	-45.8	-	-186.6	-	0.0	
R_i и Q_i								
	CH ₃ OH	C ₅ H ₅ N ⁺	CH ₂ CO	CH ₃	CH ₂	ACCH ₂	PF ₆ ⁻	BF ₄ ⁻
R_i	1.4311	2.50	1.6724	0.9011	0.6744	1.0396	1.31	1.65
Q_i	1.4322	2.42	1.488	0.8480	0.5400	0.660	1.17	1.51

Примечание: «-» – параметр не оценивался; ACCH₂ – C₆H₅CH₂

Таблица 3

Параметры (a_{ij}^* , $\delta_{ij,m}$, r_i , q_i) электролитной модели UNIQUAC для систем метанол–ацетон–гексафторфосфат N-бутилпиридиния и метанол–ацетон–тетрафторборат N-бензилпиридиния

	метанол	ацетон	K ₁ ⁺	PF ₆ ⁻	K ₂ ⁺	BF ₄ ⁻
a_{ij}^* , К						
метанол	0.0	-54.2	577.3	-86.6	394.5	722.8
ацетон	223.8	0.0	-67.7	-166.15	-540.5	-1482.6
K ₁ ⁺	-701.2	112.4	0.0	488.34	-	-
PF ₆ ⁻	849.7	-822.9	1131.4	0.0	-	-
K ₂ ⁺	-1344.5	933.5	-	-	0.0	738.8
BF ₄ ⁻	8044.9	861.3	-	-	-449.7	0.0
r_i и q_i						
r_i	1.4311	2.5735	3.822	1.31	4.12	1.65
q_i	1.4322	2.336	3.94	1.17	4.03	1.51
$\delta_{ij,m}$						
Соль А	9023.4	306.5				
Соль Б	709.3	406.4				

Примечание: «-» – параметр не оценивался; K₁⁺ – катион (n-C₄H₉)⁺NC₅H₅; K₂⁺ – катион C₆H₅CH₂⁺NC₅H₅; Соль А – гексафторфосфат N-бутилпиридиния; Соль Б – тетрафторборат N-бензилпиридиния

Значения средних абсолютных отклонений расчетных данных от экспериментальных по мольному содержанию компонентов растворителей в паровой фазе для электролитных моделей NRTL, UNIQUAC и UNIFAC приведены в табл. 4.

Таблица 4

Средние абсолютные отклонения модельных данных от экспериментальных значений для мольной доли компонентов растворителя в паровой фазе для систем метанол–ацетон–гексафторфосфат N-бутилпиридиния (1) и метанол–ацетон–тетрафторборат N-бензилпиридиния (2)

Система	Δy ^a		
	NRTL	UNIQUAC	UNIFAC
1	0.008	0.006	0.006
2	0.008	0.006	0.007

Примечание:

$$^a |\Delta y| = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_{i,1}(\text{эксн.}) - y_{i,1}(\text{расч.})|, \text{ где } n - \text{число экспериментальных точек.}$$

Установлено, что все использованные модели описывают равновесие жидкость–пар в рассматриваемых системах с высокой точностью.

Список литературы

1. Франчук В.Б. Фазовые равновесия в системах на основе солей с объемными органическими ионами: дис. ... канд. хим. наук. СПб.: СПбГТУРП, 2008. 132 с.
2. Курзин А.В., Евдокимов А.Н., Антипина В.Б., Павлова О.С. // Журнал прикладной химии. 2007. Т. 80, № 12. С. 1970–1971.
3. Евдокимов А.Н., Курзин А.В. // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2014. Т. 57, Вып. 8. С. 18–20.
4. 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.
5. Mock B., Evans L.B., Chen C.-C. // AIChE J. 1986. V. 32, № 10. P. 1655–1664.
6. Sander B., Fredenslund A., Rasmussen P. // Chem. Eng. Sci. 1986. V. 41, № 5. P. 1171–1183.
7. Macedo E.A., Skovrog P., Rasmussen P. // Chem. Eng. Sci. 1990. V. 45, № 4. P. 875–882.
8. Kikic I., Fermeglia M., Rasmussen P. // Chem. Eng. Sci. 1991. V. 46, № 11. P. 2775–2780.
9. Walas S.M. Phase equilibria in chemical engineering. Boston: Butterworth. 1985. 671 p.
10. Arzhantsev S., Jin H., Baker G.A., Maroncelli M. // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111, № 18. P. 4978–4989.

**APPLICATION OF ELECTROLYTE MODELS
FOR CORRELATION OF VAPOR-LIQUID EQUILIBRIUM DATA
IN THE TERNARY SYSTEMS
«METHANOL – ACETONE – ALKYLPIRIDINIUM SALT»**

**A.N. Evdokimov, A.V. Kurzin, A.D. Trifonova, M.A. Radin,
O.V. Fedorova**

Saint-Petersburg State Technological University of Plant Polymers
Institute of Technology

Electrolyte models NRTL, UNIQUAC и UNIFAC were used for correlation of vapor-liquid equilibrium data in the systems methanol – acetone – N-butylpyridinium hexafluorophosphate and methanol – acetone – N-benzylpyridinium tetrafluoroborate. These models represent the experimental data with required accuracy. Average mean absolute deviations of mole fraction of solvents in vapor phase were 0,006–0,008.

Keywords: *vapor-liquid equilibrium, methanol, acetone, N-butylpyridinium hexafluorophosphate, N-benzylpyridinium tetrafluoroborate, electrolyte models, NRTL, UNIQUAC, UNIFAC.*

Об авторах:

ЕВДОКИМОВ Андрей Николаевич – кандидат химических наук, доцент института технологии Санкт-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров, e-mail: eanchem@mail.ru.

КУРЗИН Александр Вячеславович – кандидат химических наук, доцент института технологии Санкт-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров, e-mail: zakora@mail.ru.

ТРИФОНОВА Алена Дмитриевна – аспирант института технологии Санкт-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров, e-mail: tad_19@mail.ru.

РАДИН Михаил Александрович – кандидат химических наук, доцент института технологии Санкт-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров.

ФЕДОРОВА Олеся Вячеславовна – старший преподаватель института технологии Санкт-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров.