

Adam SOKOŁOWSKI, Wojciech SAWIŃSKI, Izabela POŁOWCZYK,
Tomasz KOZŁECKI, Wojciech LUDWIG, Joanna FEDER-KUBIS

e-mail: adam.sokolowski@pwr.wroc.pl

Zakład Inżynierii Chemicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska, Wrocław

Równowagi ciecz – ciecz w trójskładnikowych układach [BMIM][PF6] – alkohol – woda

Wstęp

Na przestrzeni kilku ostatnich lat pojawiło się wiele doniesień dotyczących niskotemperaturowych cieczy jonowych jako substancji, które mogą zastąpić lotne rozpuszczalniki organiczne w procesach stosowanych w przemyśle chemicznym. Niskotemperaturowe cieczce jonowe powstają poprzez połączenie dużego kationu organicznego ze znacznie mniejszym anionem. W związku z tym siły wzajemnego przyciągania jonów są na tyle słabe, że substancje te mogą istnieć w ciekłym stanie skupienia w temperaturze pokojowej. Właściwości fizykochemiczne danej cieczy jonowej zależą od rodzaju anionu i kationu, które ją tworzą. Kilka charakterystycznych cech wspólnych dla substancji z tej grupy związków chemicznych to: znikomo niska prężność par, szeroki zakres temperaturowy w jakim związki te są w ciekłym stanie skupienia, zdolność rozpuszczania wielu substancji nieorganicznych, organicznych, związków metaloorganicznych, jak również niektórych polimerów, a także trwałość cieczy jonowych w warunkach atmosferycznych [1].

Pojawienie się nowej grupy związków, istniejących w ciekłym stanie skupienia, w naturalny sposób stało się przyczyną wielu badań mających na celu określenie wzajemnej rozpuszczalności cieczy jonowych z doskonale znanymi konwencjonalnymi rozpuszczalnikami. Równowagi ciecz–ciecz dla dwuskładnikowych mieszanin [BMIM][PF₆] (heksafluorofosforanu 1-butylo-3-metyloimida-zoliowego) z alkoholaami pierwszorzędowymi (etanol, propanol i butanol) w zakresie temperatur od 283,2 K do 333,7 K przedstawiła Sahandzhieva i inni [2]. W pracy tej również wyznaczono parametry binarne dla modelu UNI-QUAC. Domańska i inni [3] wyznaczyła szereg równowag ciecz – ciecz dla mieszanin metylosulfonianów 1-alkilo-3-metyloimidazoliowych z alkoholami (od heksanolu do oktanolu), eterami i ketonami. W literaturze zostały również podane dane równowagowe dla układów 2-propanol-[BMIM][PF₆] i 2-propanol-[HMIM][PF₆] wraz z parametrami binarnymi modelu NRTL [4]. Crosthwaite i inni [5] poświęcili swoją pracę modelowaniu równowag układów dwuskładnikowych ciecz jonowa–alkohol (propanol, butanol, heksanol). Uzyskane dane eksperymentalne dla sześciu cieczy jonowych opisali za pomocą modelu NRTL. Badania dotyczące układów dwuskładnikowych choć cenne nie są przydatne z praktycznego punktu widzenia podczas projektowania procesów ekstrakcyjnych – gdzie niezbędna jest znajomość równowag ciecz – ciecz układów trójskładnikowych. Po raz pierwszy dane dla układu ciecz jonowa – etanol – woda zostały przedstawione dla trzech cieczy jonowych [BMIM][PF₆], [HMIM][PF₆] oraz [OMIM][PF₆]. Wyznaczono linie rozpuszczalności dla poszczególnych układów, omówiono współczynniki podziału, ale nie podjęto próby przybliżenia uzyskanych wyników jakimkolwiek modelem termodynamicznym [6]. Dane doświadczalne wraz parametrami modelu NRTL można znaleźć dla układów: ciecz jonowa–butanol–woda [7], [OMIM]Cl – alkohol – alkan [8], [BMIM][NTf₂] – etanol – eter etylowo-*tert*-amyłowy [9].

Rozwój komputerowych technik obliczeniowych spowodował konieczność użycia modeli matematycznych, które mogą dobrze opisać równowagę międzyfazową. Jednym z takich modeli jest opracowany przez Renona i Prausnitz [10] model NRTL (NonRandom Two-Liquid):

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^m x_j \tau_{ji} g_{ji}}{\sum_{k=1}^m x_k g_{ki}} - \sum_{j=1}^m \frac{x_j g_{ij}}{\sum_{k=1}^m x_k g_{kj}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{r=1}^m x_r g_{rj} \tau_{rj}}{\sum_{k=1}^m x_k g_{kj}} \right), \quad (1)$$

gdzie:

$$\tau_{ij} = \frac{g_{ij} - g_{ji}}{RT} \quad (2)$$

$$g_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (3)$$

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ji} \quad (4)$$

gdzie:

g – parametr energii; T – temperatura; x – udziały molowe; α – parametr niestochastyczny; γ – współczynnik aktywności; τ – parametr interakcyjny; i, j, k – indeksy składników.

Wartości, znajdujących się w modelu NRTL, parametrów zależą od właściwości cząsteczek (np. potencjału tworzenia wiązań wodorowych) i są niezależne od temperatury. Parametry interakcyjne – τ – są wyznaczone numerycznie; dobiera się zestaw sześciu parametrów binarnych τ równocześnie minimalizując zadaną funkcję celu. Aby ocenić z jaką dokładnością model NRTL przybliży równowagowe punkty eksperymentalne w układzie ciecz–ciecz oblicza się odchylenie RMSD (Root-Mean-Square Deviation):

$$RMDS = \left\{ \sum_k \left[\sum_j \left(\sum_i (x_{i,exp} - x_{i,obi})^2 / 6n \right) \right] \right\}^{1/2} \quad (5)$$

gdzie:

i – oznacza alkohol lub [BMIM][PF₆], j – to faza wodna lub faza organiczna, a indeks k określa numer cieczy równowagi ($k = 1, 2, \dots, n$).

Metody i materiały

Do badań stosowano ciecz jonową [BMIM][PF₆] otrzymaną z firmy Apollo Scientific Ltd., Anglia) oraz metanol, etanol i propanol (Polskie Odczynniki Chemiczne). Ponadto użyto wody destylowanej oczyszczonej za pomocą posiadanej aparatury (przewodność elektryczna poniżej 6 $\mu\text{S}/\text{cm}$ w 298,15 K). Podczas każdego pomiaru umieszczano w kolbie 4 g cieczy jonowej oraz 10 ml roztworu alkoholu w wodzie. Ilości podawanych faz były dokładnie oznaczane wagowo. Następnie mieszanina była energicznie wytrząsana w termostатовanej wytrząsarce. Po 24 godzinach szybko i dokładnie rozdzielano mieszaninę. Ostatnim etapem badań było oznaczenie składów fazy wodnej i fazy cieczy jonowej. Stężenie alkoholu oznaczano metodą chromatografii gazowej na chromatografie GC-14A firmy Schimadzu. Wodę w fazie cieczy jonowej oznaczano metodą Karla-Fishera polegającą na miareczkowaniu roztworu odczynnikiem Hydranal Composite 5, który wiąże wodę w związek kompleksowy. W celu oznaczenia wody użyto aparatu 701 KF Titrino firmy Metrohm sprzężonego z wagą elektroniczną firmy Mettler. Ilość cieczy jonowej, która przeszła do fazy wodnej została oznaczona poprzez pomiar przewodności elektrycznej roztworu w temperaturze 298,15 K.

Wyniki badań

Aby określić przydatność danej substancji jako ekstrahenta w danym układzie należy wyznaczyć współczynnik podziału, selektywność oraz współczynnik separacji. Te podstawowe parametry wyznaczono na podstawie uzyskanych danych doświadczalnych.

$$\beta = \frac{x_{alkohol}^{f,org}}{x_{alkohol}^{f,wodna}} \quad (6)$$

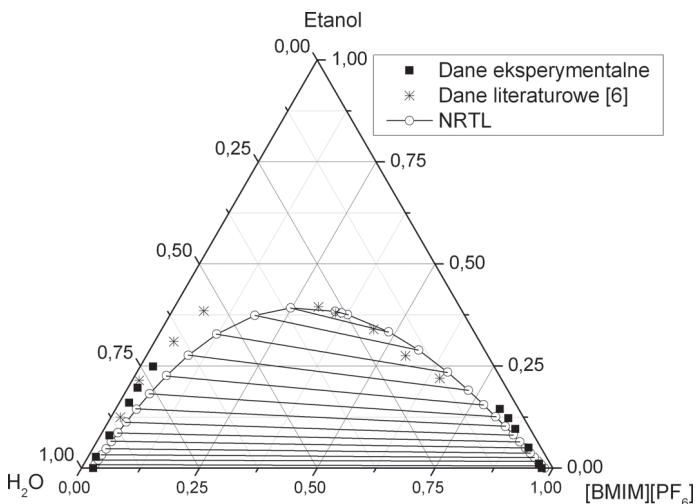
$$S = \frac{(x_{\text{alkohol}}/x_{\text{woda}})_{f,\text{org}}}{(x_{\text{alkohol}}/x_{\text{woda}})_{f,\text{wodna}}} \quad (7)$$

Wartości współczynnika podziału (β) metanolu pomiędzy fazę cieczej jonowej, a fazę wodną zawierały się w przedziale od 0,84 do 1,52, dla etanolu od 0,36 do 0,62, a dla propanolu od 0,37 do 0,67. Przy czym należy podkreślić, że dla niskich stężeń alkoholu w fazie wodnej układy charakteryzowały się najniższymi wartościami współczynników podziału. Średnie wartości selektywności (S) dla wszystkich układów zawierały się w przedziale od 2,5 do 5,4. Na podstawie tych parametrów można stwierdzić, że [BMIM][PF₆] w tych układach jest podobnym ekstrahentem do znanych rozpuszczalników organicznych. Zalety związane z jego zastosowaniem to mniejsze zagrożenie dla zdrowia pracowników oraz możliwość regeneracji w wyniku zastosowania jednostopniowej destylacji równowagowej z rozprężeniem (obniżone ciśnienie ok 0,5 at przy 353 K).

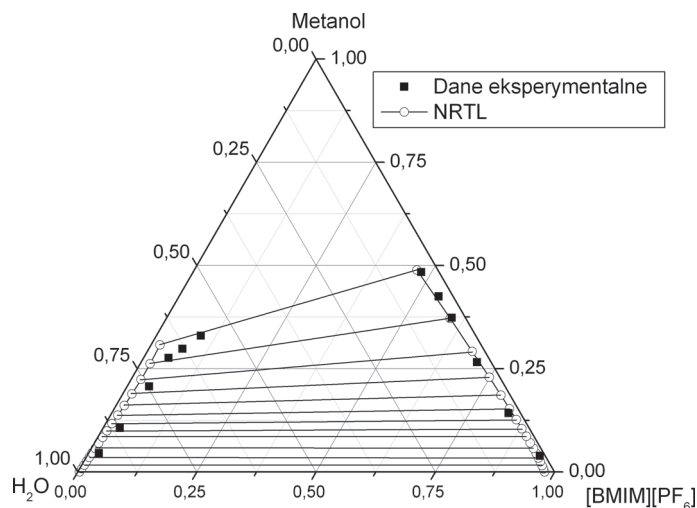
W tab. 1 zgromadzono obliczone wartości parametrów NRTL dla układu [BMIM][PF₆]-alkohol-woda. Wszystkie te wartości obliczono na podstawie wyznaczonych eksperymentalnie danych równowagowych. Na rys. 1-3 zaprezentowano uzyskane dane eksperymentalne oraz punkty uzyskane z modelu NRTL. Ponadto na rys. 2 zaprezentowano dostępne w literaturze punkty leżące na linii rozpuszczalności [6]. Dla układu z metanolem najlepsze dopasowanie modelu NRTL uzyskano dla parametrów, które w górnej części wykresu nie pozwalają na wierne oddanie rzeczywistego układu punktów leżących na linii rozpuszczalności. Jednakże dla niższych wartości ułamków masowych metanolu model ten w zadowalający sposób pozwala wyznaczyć składy faz będących w stanie równowagi.

Tab. 1. Parametry NRTL dla układu [BMIM][PF₆] – alkohol – woda, $\alpha = 0,3$

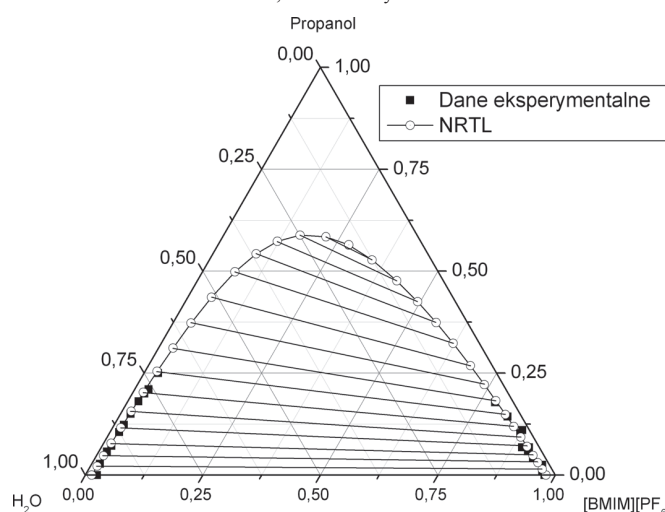
Składnik (i-j)	τ_{ij}	τ_{ji}	RMDS
[BMIM][PF ₆] (1)-metanol (2)-woda (3)			
1-2	-460,9	383,4	
1-3	413,9	2135,4	0,0124
2-3	556,1	230,4	
[BMIM][PF ₆] (1)-etanol (2)-woda (3)			
1-2	-1024,2	478,5	
1-3	332,5	1729,2	0,0253
2-3	-135,0	4,1	
[BMIM][PF ₆] (1)-propanol (2)-woda (3)			
1-2	-884,9	770,5	
1-3	334,1	1821,5	0,0162
2-3	81,2	26,5	



Rys. 1. Równowaga ciecz – ciecz dla układu [BMIM][PF₆] – metanol – woda w temp. 298,15 K. Udziały masowe



Rys. 2. Równowaga ciecz – ciecz dla układu [BMIM][PF₆] – etanol – woda w temp. 298,15 K. Udziały masowe



Rys. 3. Równowaga ciecz – ciecz dla układu [BMIM][PF₆] – propanol – woda w temp. 298,15 K. Udziały masowe

Wnioski

Uzyskane parametry pokazują, że [BMIM][PF₆] może zostać zastosowany jako rozpuszczalnik do ekstrakcji niskocząsteczkowych alkoholi z fazy wodnej. Jednakże należy zauważyć, że jego „zdolność” ekstrakcji tych związków z roztworów wodnych jest przeciętna. Zaletą zastosowania cieczy jonowej jest możliwość taniego i łatwego usunięcia alkoholu z ekstraktu na drodze jednostopniowej destylacji pod nieznacznie obniżonym ciśnieniem.

LITERATURA

- [1] P. Wasserscheid, T. Welton (eds.): Ionic Liquids in Synthesis. Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
- [2] K. Sahandzhieva, D. Tuma, S. Breyer, A.P.-S.Kamps, G. Maurer: J. Chem. Eng. Data, 51, 1516 (2006).
- [3] U. Domańska, A. Pobudkowska, F. Eckert: J. Chem. Thermodynamics, 38, 685, (2006).
- [4] A.B. Pereira, A. Rodriguez: J. Chem. Eng. Data, 52, 600 (2007).
- [5] J.M. Crosthwaite, M.J. Muldoon, N.V.K., Sudhir, E.J. Maginn, J.F. Brennecke: J. Phys. Chem. B, 110, 19354 (2006).
- [6] R.P. Swatoski, A.E. Visser, W.M. Reichert, G.A. Broker, L.M. Farina, J.D., Holbrey, R.D. Rogers: Green Chem., 4, 81 (2002).
- [7] X. Hu, J. Yu, H. Liu: J. Chem. Eng. Data, 51, 691 (2006).
- [8] T.M., Lechter, N. Deenadayalu, B. Soko., D. Ramjugernath, P.K. Naiker: J. Chem. Eng. Data, 48, 904 (2003).
- [9] A. Arce, O. Rodriguez, A. Soto: Ind. Eng. Chem. Res., 43, 8323 (2004).
- [10] H. Renon, J.M. Prausnitz: AIChE J., 14, 135 (1968).