

Artur KUBICZEK, Władysław KAMIŃSKI

e-mail: arturkubiczek@wp.pl

Katedra Termodynamiki Procesowej, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Politechnika Łódzka

## Wzajemna rozpuszczalność wybranych cieczy jonowych i wody w układach pięcioskładnikowych zawierających aceton, butanol i etanol

### Wstęp

Niskotemperaturowe cieczy jonowe (*room-temperature ionic liquids*) to ciekłe sole organiczne o temperaturach topnienia niższych niż 293K [Faridbod i in., 2011]. Rosnąca atrakcyjność tych substancji wynika z ich znikomej lotności (ciśnienie pary jest niemierzalne) oraz możliwości projektowania ich właściwości pod względem przydatności w danym procesie [Earle i Seddon, 2000].

Między innymi proponuje się wykorzystane cieczy jonowych jako rozpuszczalników w ekstrakcji biobutanolu wytwarzanego metodą fermentacji beztlenowej ABE [Ha i in., 2010]. W brzezce fermentacyjnej butanol współwystępuje z acetonem i etanolem. Ekonomicznie skuteczna separacja produktów jest procesem trudnym, między innymi z powodu ich niskiej zawartości w roztworze, nie przekraczającej łącznie około 26 g/dm<sup>3</sup> [Ezeji i in., 2004].

Hydrofobowość jest kluczową cechą cieczy jonowych, determinującą ich przydatność w procesie ekstrakcji z roztworów wodnych. Zaobserwowano, że mieszalność cieczy jonowych z wodą jest uwarunkowana ich strukturą chemiczną, czyli budową kationu i anionu, nie udało się jednak sformułować jednoznacznych reguł opisujących istniejące zależności [Klähn i in., 2010]. Obecność wody w ekstrakcie jest niepożądana i istotna z punktu widzenia efektywności rozdzielania mieszaniny.

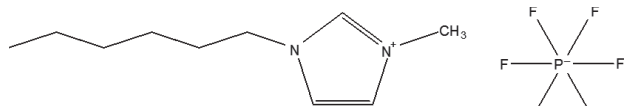
W trakcie badań nad równowagą ekstrakcyjną zauważono, że obecność acetonu, butanolu i etanolu w roztworze surowym wpływa na wzajemną rozpuszczalność cieczy jonowych i wody w stałej temperaturze. W pracy podjęto próbę matematycznego opisu tego zjawiska.

### Opis badań

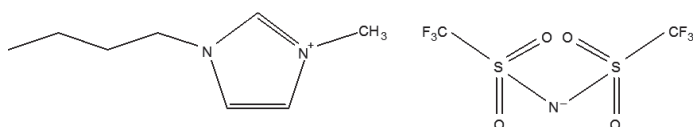
Zaprezentowane obliczenia stanowią część badań nad równowagą fazową w pięcioskładnikowym układzie woda – aceton – butanol – etanol – ciecz jonowa, w którym ciecz jonowa jest stosowana jako ekstrahent.

#### Materiały i odczynniki

W badaniach użyto acetonu, butanolu i etanolu o czystości min. 99% (Chempur, Polska) oraz dwóch cieczy jonowych o czystości 99% (Io•Li•Tec, Niemcy): heksafluorofosforanu 1-heksylo-3-metyloimidazoliowego [Hmim][PF<sub>6</sub>] oraz bis(trifluorometylo-sulfonylo)imidu 1-butylo-3-metyloimidazoliowego [Bmim][Tf<sub>2</sub>N]. Struktury cieczy jonowych przedstawiono na rys. 1 i 2.



Rys. 1. Wzór strukturalny heksafluorofosforanu 1-heksylo-3-metyloimidazoliowego



Rys. 2. Wzór strukturalny bis(trifluorometylosulfonylo)imidu 1-butylo-3-metyloimidazoliowego

#### Przygotowanie próbek

W serii pomiarów dotyczących równowagi ekstrakcyjnej sporządzano wodne roztwory czteroskładnikowe zawierające aceton, butanol i etanol w ilościach od 0 do 6 % mas., symulujących skład brzezki fermentacyjnej. Objętość roztworów mieściła się w zakresie od 0,5 do 2,0 cm<sup>3</sup>. Do każdego z roztworów dodawano ciecz jonową w ilości oko-

ło 1,0 cm<sup>3</sup>. Próbkę wytrząsano w termostатовanej łaźni wodnej przez okres około 1,5 h, a następnie odwirowywano w celu przyspieszenia rozdzielania mieszaniny.

Badania prowadzono w temperaturach 283, 303 i 323K.

#### Pomiar ilości wody w fazie organicznej

Po ustaleniu się stanu równowagi międzyfazowej skład fazy wodnej (rafinatu), tj. stężenia acetonu, butanolu i etanolu, mierzono przy pomocy chromatografu gazowego (TraceGC ThermoFinnigan z kolumną Quadrex Corp.) metodą wzorca wewnętrznego (metanol).

Zawartość wody w fazie organicznej (ekstrakcie) określano metodą miareczkowania Karla Fischera (titrator Mettler Toledo T70).

#### Pomiar ilości cieczy jonowej w fazie wodnej

W celu określenia rozpuszczalności cieczy jonowej w fazie wodnej przeprowadzono dodatkową serię eksperymentów, w której sporządzano wodne roztwory acetonu, butanolu i etanolu w ilościach około 4,5 cm<sup>3</sup> i o stężeniach w zakresie od 0 do 6% mas. Do każdego z roztworów dodawano następnie niewielką ilość (< 0,5 cm<sup>3</sup>) cieczy jonowej tak, aby osiągnięty został stan nasycenia fazy wodnej, tzn. nastąpił rozdział mieszaniny. Po wymieszaniu i odwirowaniu próbek w sposób opisany poprzednio fazę wodną każdej z próbek przelewano do naczynka wagowego i pozostawiano w suszarce w temperaturze 393K (powyżej temperatury wrzenia najwyższego składnika mieszaniny – butanolu) na okres około 1,0÷1,5 h. Po odparowaniu składników zakładając, że ciecz jonowa jest nielotna, co zweryfikowano doświadczalnie, na podstawie różnicy mas określano jej zawartość w fazie wodnej. Stężenia acetonu, butanolu i etanolu w fazie wodnej mierzono za pomocą chromatografu gazowego.

Eksperymenty prowadzono w temperaturach 283, 303 i 323K.

#### Metodyka obliczeń

Dysponując korelacją pomiędzy rozpuszczalnością cieczy jonowej w fazie wodnej (uzyskaną z serii eksperymentów dodatkowych) a stężeniami acetonu, butanolu i etanolu oraz temperaturą, określono składy rafinatu w stanie równowagi ekstrakcyjnej. Z bilansu wody w obu fazach obliczono masy rafinatu, a następnie, dysponując pomiarami zawartości wody w fazie organicznej, masy i składy ekstraktu. Z uwagi na specyfikę pomiarów wyniki obliczeń przedstawiono w ułamkach masowych.

W celu określenia zależności rozpuszczalności cieczy jonowej w fazie wodnej (rafinacie) oraz wody w fazie organicznej (ekstrakcie) od czterech zmiennych niezależnych, tj. stężeń acetonu, butanolu i etanolu oraz temperatury

$$w_{Jr} = f(w_{Ar}, w_{Br}, w_{Er}, T) \quad (1)$$

$$w_{We} = f(w_{Ae}, w_{Be}, w_{Ee}, T) \quad (2)$$

zastosowano model regresji nieliniowej przyjmując kombinacje zmiennych objaśniających przedstawione w tab. 1.

W celu wykluczenia kombinacji zmiennych o pomijalnym wpływie na wartość zmiennej objaśnianej każdorazowo przeprowadzono ich normalizację tak, aby uzyskać wartości tego samego rzędu zbliżone do jedności. Efekt normalizacji zmiennych przedstawiono w tab. 2.

Tab. 1. Kombinacje zmiennych w równaniu regresji

Lp.	Współczynnik równania	Kombinacja zmiennych
1	$a_0$	wyraz wolny
2	$a_1$	$w_A$
3	$a_2$	$w_B$

Tab. 1 cd.

Lp.	Współczynnik równania	Kombinacja zmiennych
4	$a_3$	$w_E$
5	$a_4$	$T$
6	$a_5$	$w_A \cdot w_B$
7	$a_6$	$w_A \cdot w_E$
8	$a_7$	$w_A \cdot T$
9	$a_8$	$w_B \cdot w_E$
10	$a_9$	$w_B \cdot T$
11	$a_{10}$	$w_E \cdot T$
12	$a_{11}$	$w_A \cdot w_B \cdot w_E$
13	$a_{12}$	$w_A \cdot w_B \cdot T$
14	$a_{13}$	$w_A \cdot w_E \cdot T$
15	$a_{14}$	$w_B \cdot w_E \cdot T$
16	$a_{15}$	$w_A \cdot w_B \cdot w_E \cdot T$

Tab. 2. Normalizacja zmiennych

[Hmim][PF <sub>6</sub> ] w fazie wodnej					
Wartość	$w_{Jr} \cdot 100$	$w_{Ar} \cdot 30$	$w_{Br} \cdot 30$	$w_{Er} \cdot 30$	$T/300$
min	0,61330	0	0	0	0,94383
max	1,98340	1,62234	1,76034	1,83816	1,07717
[Bmim][Tf <sub>2</sub> N] w fazie wodnej					
min	0,62460	0	0	0	0,94383
max	1,74210	1,71072	1,68528	1,77432	1,07717
Woda w fazie organicznej [Hmim][PF <sub>6</sub> ]					
min	0,69720	0	0	0	0,94383
max	1,49880	1,74468	1,80564	1,28660	1,07717
Woda w fazie organicznej [Bmim][Tf <sub>2</sub> N]					
min	0,49360	0	0	0	0,94383
max	1,24600	1,81640	1,90312	1,85940	1,07717

### Wyniki

Rezultaty obliczeń rozpuszczalności dla zmiennych znormalizowanych zawarto w tab. 3 i 4. W tabelach podano współczynniki równania regresji, współczynnik determinacji  $R^2$  oraz średni błąd kwadratowy aproksymacji  $\delta$ .

Tab. 3. Rozpuszczalność cieczy jonowych w fazie wodnej – wyniki

Ciecz jonowa		[Hmim][PF <sub>6</sub> ]	[Bmim][Tf <sub>2</sub> N]	
Zmienne znormalizowane		(liczba eksperymentów – 24)		
		$w_{Jrn} = w_{Jr} \cdot 100$ $w_{Arn} = w_{Ar} \cdot 30$ $w_{Brn} = w_{Br} \cdot 30$ $w_{Ern} = w_{Er} \cdot 30$ $T_n = T/300$	$w_{Jrn} = w_{Jr} \cdot 100$ $w_{Arn} = w_{Ar} \cdot 30$ $w_{Brn} = w_{Br} \cdot 30$ $w_{Ern} = w_{Er} \cdot 30$ $T_n = T/300$	
Współczynniki równania	Lp.	Kombinacje zmiennych	Wartości współczynników	Wartości współczynników
	1	wyraz wolny	-1,554725	-1,000383
	2	$w_A$	-1,133674	-0,203943
	3	$w_B$	-1,161821	0,036193
	4	$w_E$	-0,423636	-0,884411
	5	$T$	2,300285	1,691230
	6	$w_A \cdot w_B$	0,309875	—
	7	$w_A \cdot w_E$	0,551573	—
	8	$w_A \cdot T$	1,243396	0,306777
	9	$w_B \cdot w_E$	-0,603055	—
	10	$w_B \cdot T$	1,224577	—
	11	$w_E \cdot T$	0,481194	0,968582
	12	$w_A \cdot w_B \cdot w_E$	-0,618548	-0,853834
	13	$w_A \cdot w_B \cdot T$	-0,297951	—
	14	$w_A \cdot w_E \cdot T$	-0,559855	—
	15	$w_B \cdot w_E \cdot T$	0,621518	—
	16	$w_A \cdot w_B \cdot w_E \cdot T$	0,665025	0,930763
$R^2$		0,9933	0,9939	
$\delta$		$2,73 \cdot 10^{-4}$	$2,00 \cdot 10^{-4}$	

Tab. 4. Rozpuszczalność wody w fazie organicznej – wyniki

Ciecz jonowa		[Hmim][PF <sub>6</sub> ] (liczba eksperymentów – 33)	[Bmim][Tf <sub>2</sub> N] (liczba eksperymentów – 39)	
Zmienne znormalizowane		$w_{Wen} = w_{We} \cdot 40$ $w_{Aen} = w_{Ae} \cdot 40$ $w_{Ben} = w_{Be} \cdot 40$ $w_{Een} = w_{Ee} \cdot 100$ $T_n = T/300$	$w_{Wen} = w_{We} \cdot 40$ $w_{Aen} = w_{Ae} \cdot 40$ $w_{Ben} = w_{Be} \cdot 40$ $w_{Een} = w_{Ee} \cdot 100$ $T_n = T/300$	
Współczynniki równania	Lp.	Kombinacje zmiennych	Wartości współczynników	Wartości współczynników
	1	wyraz wolny	-0,919680	-1,168538
	2	$w_A$	0,533392	0,453871
	3	$w_B$	-0,189592	0,755311
	4	$w_E$	2,290406	0,395415
	5	$T$	1,579313	1,723797
	6	$w_A \cdot w_B$	-0,568411	-1,638296
	7	$w_A \cdot w_E$	-3,055106	-1,026797
	8	$w_A \cdot T$	-0,303732	-0,379900
	9	$w_B \cdot w_E$	-2,218380	-1,027190
	10	$w_B \cdot T$	0,397317	-0,623930
	11	$w_E \cdot T$	-1,933247	-0,250878
	12	$w_A \cdot w_B \cdot w_E$	2,645382	2,266801
	13	$w_A \cdot w_B \cdot T$	0,514405	1,611866
	14	$w_A \cdot w_E \cdot T$	2,674828	0,936399
	15	$w_B \cdot w_E \cdot T$	1,975143	0,938359
	16	$w_A \cdot w_B \cdot w_E \cdot T$	-2,376746	-2,109045
$R^2$		0,9556	0,9674	
$\delta$		$9,18 \cdot 10^{-4}$	$6,95 \cdot 10^{-4}$	

### Wnioski

Z przeprowadzonych symulacji wynika, iż zarówno wzrost temperatury, jak i wzrost stężeń acetonu, butanolu i etanolu w obu fazach powodują zwiększenie wzajemnej rozpuszczalności badanych cieczy jonowych i wody.

Obie cieczy jonowe mogą być uznane za hydrofobowe, przy czym [Hmim][PF<sub>6</sub>] miesza się z wodą nieco lepiej. Maksymalne rozpuszczalności cieczy jonowych w fazie wodnej określone pomiarami wynosiły około 1,98% mas. dla [Hmim][PF<sub>6</sub>] oraz 1,74% mas. dla [Bmim][Tf<sub>2</sub>N], maksymalne rozpuszczalności wody w fazie organicznej odpowiednio 3,75% mas. i 3,12% mas. Wartości te odnotowano w temperaturze 323K przy stężeniach acetonu, butanolu i etanolu w odpowiadającej fazie mieszających się w zakresie od około 2,0 do 5,5% mas.

Każda z cieczy jonowych wykazuje inną wrażliwość na obecność ekstrahowanych substancji, trudno jednak na podstawie uzyskanych korelacji sformułować jednoznaczne wnioski. Zaproponowane modele dość dokładnie opisują zjawisko wzajemnej rozpuszczalności w badanym obszarze stężeń i temperatur. Niższe wartości współczynników determinacji i wyższe wartości błędów dla korelacji dotyczącej fazy organicznej mogą wynikać z mniejszej dokładności metody pomiarowej.

### LITERATURA

- Earle M.J., Seddon K.R., 2000. Ionic liquids. Green solvents for the future. *Pure Appl. Chem.*, **72**, nr 7, 1391-1398. DOI: 10.1351/pac200072071391
- Ezeji T.C., Qureshi N., Blaschek H.P., 2004. Butanol fermentation research: upstream and downstream manipulations. *The Chemical Record*, **4**, 305-314. DOI: 10.1002/tcr.20023
- Faridbod F., Ganjali M.R., Norouzi P., Riahi S., Rashedi H., 2011. *Application of room temperature ionic liquids in electrochemical sensors and biosensors* [w:] Kokorin A. (ed.). Ionic Liquids: Application and Perspectives, InTech, Vienna
- Ha S.H., Mai N.L., Koo Y.M., 2010. Butanol recovery from aqueous solution into ionic liquids by liquid-liquid extraction. *Process Biochemistry*, **45**, 1899-1903. DOI: 10.1016/j.procbio.2010.03.030
- Klähn M., Stüber C., Seduraman A., Wu P., 2010. What determines the miscibility of ionic liquids with water? Identification of the underlying factors to enable a straightforward prediction. *J. Physical Chem. B.*, **114**, 2856-2868. DOI: 10.1021/jp1000557