

异丙醇-水-1-辛基-3-甲基四氟硼酸咪唑盐物系 等压汽液平衡数据的测定

李群生 黄小侨 张继国 何秀琼

(北京化工大学 化学工程学院, 北京 100029)

摘要: 在 101.32 kPa 下, 用改进的 Othmer 釜测定了含离子液体 1-辛基-3-甲基四氟硼酸咪唑盐 ($[\text{OMIM}]\text{BF}_4$) 的异丙醇-水物系的等压汽液平衡数据。实验结果表明, 加入 $[\text{OMIM}]\text{BF}_4$ 摩尔分数为 10% 时异丙醇-水二组分物系的汽液平衡线就开始偏离, $[\text{OMIM}]\text{BF}_4$ 摩尔分数分别为 20% 和 30% 时, 偏离程度越大; $[\text{OMIM}]\text{BF}_4$ 表现出盐效应, 使异丙醇对水的相对挥发度发生改变, 消除了异丙醇-水物系的共沸点; $[\text{OMIM}]\text{BF}_4$ 摩尔分数越大, 盐效应越明显, 随着 $[\text{OMIM}]\text{BF}_4$ 摩尔分数的增加, 异丙醇对水的相对挥发度增加。 $[\text{OMIM}]\text{BF}_4$ 可以作为异丙醇-水物系萃取精馏的溶剂, 适宜的 $[\text{OMIM}]\text{BF}_4$ 摩尔分数为 20%。用 NRTL 模型对数据进行了关联, 关联的结果和实验计算值差不多, 符合实验趋势。

关键词: 汽液平衡; 离子液体; 异丙醇; 水; 1-辛基-3-甲基四氟硼酸咪唑盐; NRTL 模型

中图分类号: TQ013.1

引言

异丙醇不仅是一种重要的有机化工原料和性能优良的溶剂, 还可用作棉籽油、维生素等的萃取剂以及汽油的添加剂和抗冻剂等, 用途十分广泛^[1]。由于异丙醇-水物系存在共沸点, 用普通精馏方法难以完全分离。赵鹏等^[2]利用吸附蒸馏分离技术对异丙醇-水混合物的分离进行了试验研究, 产品异丙醇的质量分数可达 99.7%。雷志刚等^[3]将加盐萃取精馏和反应精馏结合起来分离醇水溶液, 容易得到产品质量分数 96% 以上的异丙醇。但因为盐的回收和运输较困难以及盐具有腐蚀性, 因此可考虑用绿色溶剂, 即离子液体来代替盐。

离子液体作为一种新型“绿色”溶剂, 因其具有低挥发性、低腐蚀性、蒸汽压低、热稳定性好、溶解性能好、无污染和强极性等优点, 已成为一种应用前景良好的溶剂被用于萃取过程^[4]。含离子液体物系的热力学数据对更好地理解离子液体的分离规律以及热力学模型的发展很重要^[5]。已有一些文献报

道了关于热力学数据的研究成果^[6-9], 例如正/异丙醇-水-1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐 ($[\text{EMIM}]\text{BF}_4$)、乙醇-水-1-丁基-3-甲基咪唑氯酸盐/1-丁基-3-甲基咪唑六氟硼酸盐等物系的汽液平衡数据。现虽有一些含盐、碱+异丙醇-水物系的汽液平衡数据报道^[10-14], 但有关含 $[\text{OMIM}]\text{BF}_4$ 离子液体的等压汽液平衡实验数据的并未见。 $[\text{OMIM}]\text{BF}_4$ 对共沸物的分离效果较好^[15], 故有必要测定含 $[\text{OMIM}]\text{BF}_4$ 的异丙醇-水物系的汽液平衡数据。

本工作在常压 (101.32 kPa) 下, 测定了异丙醇-水- $[\text{OMIM}]\text{BF}_4$ 三组分物系的等压汽液平衡数据, 并讨论了 $[\text{OMIM}]\text{BF}_4$ 对异丙醇-水物系分离的影响。

1 实验部分

1.1 实验原料及仪器

乙醇、异丙醇, 分析纯, 北京化学试剂公司; 去离子水, 北京化学试剂公司, 用 0.2 μm 的分子筛过滤去除微尘; $[\text{OMIM}]\text{BF}_4$, 质量分数大于 98%, 河北师范大学化学化工研究所, 实验前, 在一定真空度下于旋转蒸发仪中干燥 48 h 去除易挥发组分和水, $[\text{OMIM}]\text{BF}_4$ 可重复使用。

1.2 汽液平衡数据的测定方法

实验采用改进的 Othmer 釜 (见图 1) 测定汽液平衡数据。采用称重法配制试样, 电子天平的精度

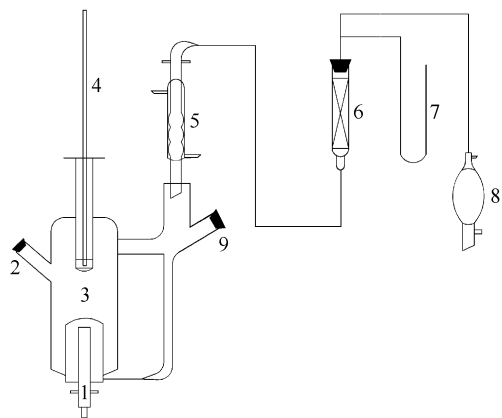
收稿日期: 2009-09-03

基金项目: 国家“863”计划 (2006BAI09B07-01); 国家“973”计划 (2007CB714304)

第一作者: 男, 1963 年生, 教授

E-mail: liqs@mail.buct.edu.cn

为 0.1 mg。将 50 mL 试样加入到 Othmer 釜中,加热至沸腾约 0.5 ~ 1.0 h,平衡室温度恒定不变时认为物系达到平衡,保持平衡状态约 30 min,然后采用微量进样器分别从汽相、液相取样口取样分析,每次取样间隔约为 15 min。



1—加热棒;2—液相取样;3—平衡室;4—温度计;5—冷凝器;
6—干燥器;7—U 型压力计;8—气压球;9—气相取样口

图 1 改进的 Othmer 汽液平衡釜

Fig. 1 Modified Othmer recirculation still

1.3 分析测试

采用北京东西电子公司 GC4000A 型气相色谱仪分析试样的组成。Porapak-Q 填充柱 (3 m × 0.3 mm),载气 (氢气) 流量 30 mL/min,汽化室温度和柱温 433.15 K,TCD 温度 453.15 K,采用面积归一化法定量。所测物系摩尔分数的最大偏差为 0.003。

通过测定加入 [OMIM]BF₄ 前后液相试样的质量变化确定液相中 [OMIM]BF₄ 的摩尔分数。

2 结果与讨论

2.1 实验装置的可靠性标定

为验证实验装置的可靠性,测定了异丙醇-水二组分物系的等压汽液平衡数据,并与文献值^[16]比较,测定结果见图 2。由图 2 可见,异丙醇-水二组分物系的等压汽液平衡数据与文献值基本吻合,最大偏差为 0.004,说明实验装置可靠。

等压汽液平衡数据,由于混合热数据未知,采用 Herington 推荐的经验方法检验数据的热力学一致性, D 为偏差,计算式为式(1),校验结果如图 3。

$$D = \left| \frac{A - B}{A + B} \right| \times 100\% \quad (1)$$

用面积积分法求得图 3 中面积 $A = 0.3947$,面积 $B = 0.4123$,则

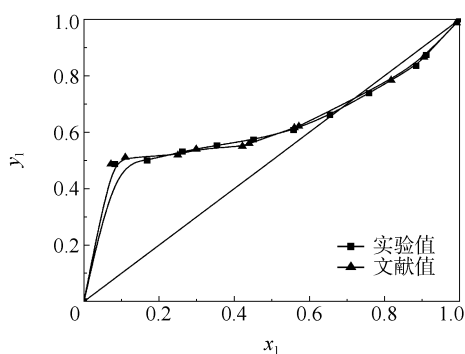


图 2 在 101.32 kPa 下异丙醇(1)-水(2)物系的 $x_1 - y_1$ 曲线

Fig. 2 Vapor-liquid equilibrium (VLE) curves for the isopropanol(1)-water(2) system at 101.32 kPa

$$D = \frac{|A - B|}{|A| + |B|} \times 100\% = 2.1821\%$$

最高温度 $T_m = 83.47^\circ\text{C} = 356.62\text{ K}$,压力熵 $J = 150 \times (100 - 83.47)/T_m = 150 \times (100 - 83.47)/356.62 = 6.9528$

由于 $D = 2.1821\%$,在允许的范围内,且满足 $D < J$,因此满足热力学一致性,其结果表明采用该汽液平衡釜测量汽液平衡数据是准确可靠的。

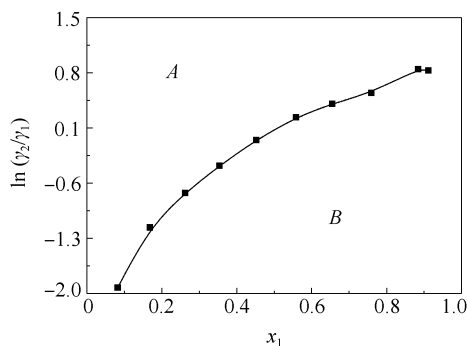


图 3 异丙醇(1)-水(2)的热力学一致性校验图

Fig. 3 The thermodynamic consistency plot for the isopropanol(1)-water(2) system

2.2 汽液平衡数据的测定

在 101.32 kPa 下,测定了异丙醇-水-[OMIM]BF₄ 三组分的汽液平衡数据,实验结果如图 4(其中液相组成是按扣除 [OMIM]BF₄ 计算的)。

由图 4 可以看出,随着 [OMIM]BF₄ 摩尔分数的增加,汽相组分中异丙醇的摩尔分数增加,表现在汽液平衡线偏离原来二组分的汽液平衡线,[OMIM]BF₄ 摩尔分数越大,汽液平衡线偏离程度越大,且异丙醇-水的共沸点消失。表明 [OMIM]BF₄ 可以作为异丙醇-水萃取精馏的溶剂。

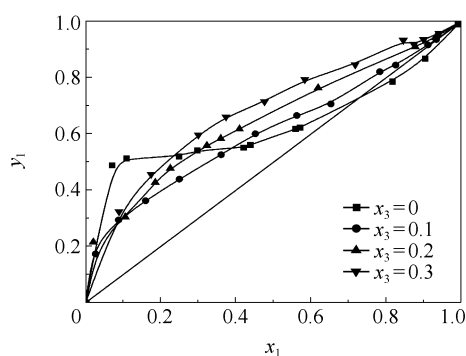


图4 异丙醇(1)-水(2)-[OMIM]BF₄(3)三组分物系的汽液平衡曲线(101.32 kPa)

Fig. 4 VLE curves for the isopropanol(1)-water(2)-[OMIM]BF₄(3) ternary system (101.325 kPa) for different mole fractions of [OMIM]BF₄

被分离组分的相对挥发度是精馏操作条件的关键因素,较高的挥发度意味着较少的投资和较低的能耗。异丙醇-水物系存在共沸点,在共沸点时,异丙醇、水的相对挥发度为1,因此不能用普通的精馏方法来提纯异丙醇。由于[OMIM]BF₄的低挥发性(气相中检测不出其摩尔分数),因此它在汽相中的摩尔分数为零。异丙醇对水的相对挥发度(α_{12})可由汽液平衡数据通过式(2)计算。

$$\alpha_{12} = \frac{y_1/x_1}{y_2/x_2} \quad (2)$$

2.3 离子液体对汽液平衡的影响

不同的[OMIM]BF₄摩尔分数下异丙醇对水的相对挥发度见图5。由图5可以看出,随着[OMIM]BF₄摩尔分数的增加, α_{12} 增大。实验中也发现异丙醇-水物系中异丙醇摩尔分数越高,[OMIM]BF₄与异丙醇-水物系的溶解性越差,表明[OMIM]BF₄与

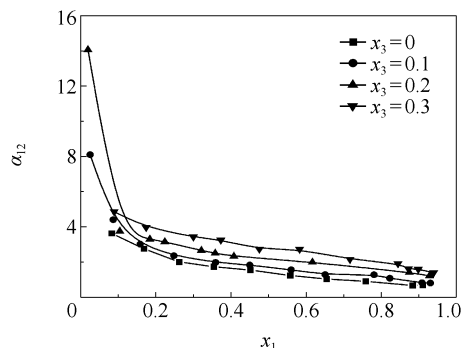


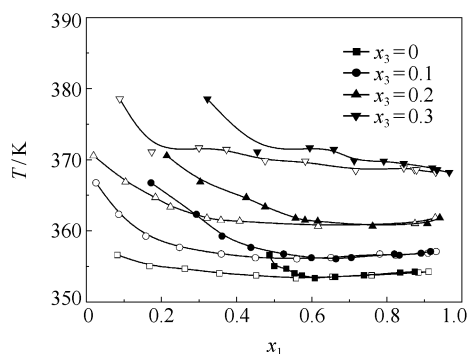
图5 不同的[OMIM]BF₄摩尔分数下异丙醇(1)对水(2)的相对挥发度

Fig. 5 Relative volatilities (α_{12}) of isopropanol(1) and water(2) for different mole fractions of [OMIM]BF₄

极性组分有较强的亲和力,从而使得弱极性或非极性组分的相对挥发度增大。[OMIM]BF₄对异丙醇-水物系表现出明显的盐效应,可提高异丙醇-水的分离效果。

[OMIM]BF₄可当作一种有机溶盐,它对异丙醇-水物系汽液平衡的影响可以归因于离子和不同溶质分子之间相互作用力的不同。特别是[OMIM]BF₄的离子相对于异丙醇,对水有更强的吸引力,这是因为离子键合能的极性差异导致离子键优先选择极性强的分子,即[OMIM]BF₄优先“绑定”极性的水分子,从而使异丙醇从其水溶液中游离出来,更多地蒸发到汽相中,使汽相中异丙醇的摩尔分数增加,导致异丙醇对水的相对挥发度增大。

图6是异丙醇(1)-水(2)-[OMIM]BF₄(3)三组分物系的 $T-x-y$ 图。由图6可以看出,随着[OMIM]BF₄摩尔分数的增加平衡温度 T 有所升高。这表明在[OMIM]BF₄存在的情况下,需要更多的能量来达到新的平衡。由于[OMIM]BF₄价格较高以及其摩尔分数的增加能耗亦增加,因此[OMIM]BF₄的摩尔分数不宜太高,适宜的[OMIM]BF₄的摩尔分数约为20%。



实心点— x_1 , 空心点— y_1

图6 异丙醇(1)-水(2)-[OMIM]BF₄(3)三组分物系的 $T-x-y$ 图

Fig. 6 $T-x-y$ diagram for the isopropanol(1)-water(2)-[OMIM]BF₄(3) ternary system for different mole fractions of [OMIM]BF₄

2.4 NRTL 模型关联

由于离子液体为近些年发展起来的新型溶剂,对于它的一些热力学参数还不是很明确,因此目前还没有专门适用于关联和预测含离子液体体系汽液平衡数据的过量自由焓函数模型,参照大量文献在本研究中先采用半经验的 NRTL 模型来关联实验测定的含离子液体体系的汽液平衡数据。所得的

NRTL 二元交互参数结果如表 1, 同时图 7 为使用 NRTL 模型拟合后所得理论值与实验结果的对比。

表 1 NRTL 方程关联异丙醇(1)-水(2)-[OMIM]BF₄(3)
三元物系的二元交互参数

Table 1 Estimated values of the binary interaction parameters Δg_{ij} and Δg_{ji} for the isopropanol (1)-water (2)-[OMIM]BF₄(3)-ternary system in the NRTL model

<i>i</i> 组分	<i>j</i> 组分	α_{ij}	$\Delta g_{ij}/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta g_{ji}/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
异丙醇(1)	水(2)	0.3	-259.05	7633.49
异丙醇(1)	[OMIM]BF ₄ (3)	0.047	19682.99	-20614.12
水(2)	[OMIM]BF ₄ (3)	0.138	83486.5	-12690.78

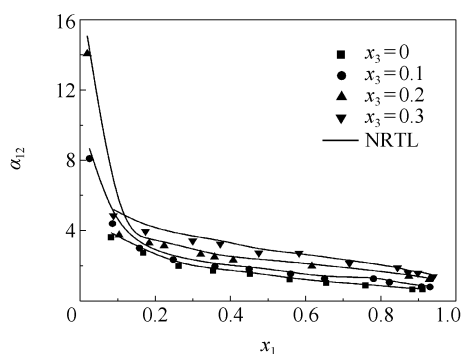


图 7 不同的[OMIM]BF₄摩尔分数下异丙醇对水的相对挥发度的实验结果和 NRTL 模型拟合后所得的对比

Fig. 7 Comparison of experimental results and NRTL model fitting of the relative volatilities (α_{12}) of isopropanol (1) and water (2) for different mole fractions of [OMIM]BF₄

在关联汽液平衡数据时,采用活度系数相对误差的平方和 ARD(δ)为模型的目标函数,见式(3)所示,计算以目标函数的极小值为基准来求方程中配偶参数的最佳值(用最小二乘法使目标函数线性化):

$$\delta = \frac{1}{n} \sum_n \left| \frac{\gamma_i^{\text{exptl}} - \gamma_i^{\text{calcd}}}{\gamma_i^{\text{exptl}}} \right| \times 100\% \quad (3)$$

式(3)中 n 为实验数据点数, γ_i^{exptl} 和 γ_i^{calcd} 分别为 i 组分活度系数的实验值和由 NRTL 方程给出的计算值。

3 结论

在 101.32 kPa 下测定了 [OMIM]BF₄ 摩尔分数分别为 10%、20%、30% 的异丙醇-水-[OMIM]BF₄ 三组分物系的汽液平衡数据。在异丙醇-水物系中

加入 [OMIM]BF₄, 可消除异丙醇-水物系的共沸点, 提高异丙醇对水的相对挥发度, [OMIM]BF₄ 对异丙醇-水物系表现出明显的盐效应。[OMIM]BF₄ 可作为异丙醇-水物系萃取精馏的溶剂, 适宜的 [OMIM]BF₄ 摩尔分数约为 20%。用 NRTL 模型对数据进行关联, 关联的结果和实验计算值差不多, 符合实验趋势。

参考文献:

- [1] 崔小明. 异丙醇的生产应用及市场分析[J]. 四川化工与腐蚀控制, 2002, 5(3): 32-37.
Cui X M. Isopropyl alcohol production application and market analysis [J]. Sichuan Chemical and Corrosion Control, 2002, 5(3): 32-37. (in Chinese)
- [2] 赵鹏, 许春建, 周明, 等. 吸附蒸馏分离异丙醇-水的试验研究[J]. 化学工业与工程, 2003, 20(6): 342-346.
Zhao P, Xu C J, Zhou M, et al. Experimental study on the separation of isopropanol and water by adsorptive distillation [J]. Chemical Industry and Engineering, 2003, 20(6): 342-346. (in Chinese)
- [3] 雷志刚, 周荣琪, 叶坚强, 等. 加盐反应萃取精馏分离醇水溶液[J]. 化学工业与工程, 2001, 18(5): 290-294.
Lei Z G, Zhou R Q, Ye J Q, et al. Separation on the aqueous alcohol solution by extractive distillation with salt [J]. Chemical Industry and Engineering, 2001, 18(5): 290-294. (in Chinese)
- [4] 孙学文, 赵锁奇, 王仁安. 离子液体在石油化工中的应用[J]. 石油化工, 2002, 31(10): 855-860.
Sun X W, Zhao S Q, Wang R A. The application of ionic liquid in petroleum chemical industry [J]. Petrochemical Technology, 2002, 31(10): 855-860. (in Chinese)
- [5] 史奇冰, 郑逢春, 李春喜, 等. 用 NRTL 方程计算含离子液体体系的汽液平衡[J]. 化工学报, 2005, 56(5): 751-755.
Shi Q B, Zheng F C, Li C X, et al. Calculation of vapor-liquid equilibrium for ionic liquid-containing systems with NRTL equation computation [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 2005, 56(5): 751-755. (in Chinese)
- [6] 李群生, 邢凤英, 雷志刚. 异丙醇-水-1-乙基-3-甲基四氟硼酸咪唑盐物系等压汽液平衡数据的测定[J]. 石油化工, 2008, 37(1): 69-73.
Li Q S, Xing F Y, Lei Z G. Isobaric vapor-liquid equilibrium for isopropanol-water-1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate [J]. Petrochemical Technology, 2008, 37(1): 69-73. (in Chinese)

- [7] Orchilles A V, Miguel P J, Vercher E, et al. Ionic liquids as entrainers in extractive distillation: isobaric vapor-liquid equilibria for acetone + methanol + ethyl-3-methylimidazo-lium ttrifluorome thanesulfonate[J]. J Chem Eng Data, 2007, 52(1): 141 - 147.
- [8] Vasiltsova T V, Verevkin S P, Bich E, et al. Thermodynamic properties of mixtures containing ionic liquids. Activity Coefficients of Ethers and Alcohols in 1-Methyl-3-Ethyl-Imidazolium Bis (Trifluoromethyl-Sulfonyl) Imide Using the Transpiration Method[J]. J Chem Eng Data, 2005, 50(1): 142 - 148.
- [9] Zhang L Z, Han J Z, Wang R J, et al. Isobaric vapor-liquid equilibria for three ternary systems: water + 2-propanol + 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, and water + 1-propanol + 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate[J]. J Chem Eng Data, 2007, 52(4): 1401 - 1407.
- [10] Tan T C, Tan R, Soon L H, et al. Prediction and experimental verification of the effect of salt on the vapor-liquid equilibrium of ethanol/water/1-propanol mixture [J]. Fluid Phase Equilibria, 2005, 234(1/2): 84 - 93.
- [11] Tan T C, Chai C M, Tok A T, et al. Prediction and experimental verification of the salt effect on the vapor-liquid equilibrium of water-ethanol-2-propanol mixture[J]. Fluid Phase Equilibria, 2004, 218(1): 113 - 121.
- [12] Gironi F, Lamberti L. Vapor-liquid equilibrium data for the water-2-propanol system in the presence of dissolved salts[J]. Fluid Phase Equilibria, 1995, 105(2): 273 - 286.
- [13] 鲍静, 张雅明, 金鑫. 异丙醇-水含盐复合物系汽液平衡[J]. 高校化学工程学报, 2005, 19(2): 258 - 262.
- Bao J, Zhang Y M, Jin X. Vapor-liquid equilibrium for the isopropanol-water-mixed solvent containing salt systems[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2005, 19(2): 258 - 262. (in Chinese)
- [14] 曾妮, 张颂红, 姚克俭. 异丙醇-水-碱/乙二醇物系常压汽液平衡数据的测定[J]. 石油化工, 2006, 35(5): 448 - 451.
- Zeng N, Zhang S H, Yao K J. Vapor-liquid equilibrium for isopropanol-water-alkali/glycol system at atmospheric pressure[J]. Petrochemical Technology, 2006, 35(5): 448 - 451. (in Chinese)
- [15] 朱久娟, 张继国, 李群生, 等. 乙酸乙酯-乙醇-离子液体等压汽液平衡数据的测定[J]. 北京化工大学学报: 自然科学版, 2009, 36(3): 15 - 19.
- Zhu J J, Zhang J G, Li Q S, et al. Isobaric vapor-liquid equilibria for ethyl acetate-ethanol-ionic liquid ternary systems[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology: Natural Science, 2009, 36(3): 15 - 19. (in Chinese)
- [16] Gmehling J, Onken U. Vapor-liquid equilibrium data collection[M]. Frankfurt: DECHEMA, 1977: 154.

Isobaric vapor-liquid equilibrium data for the isopropanol-water-1-octyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate system

LI QunSheng HUANG XiaoQiao ZHANG JiGuo HE XiuQiong

(College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Isobaric vapor-liquid equilibrium (VLE) data for the isopropanol-water system containing the ionic liquid (IL) 1-octyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ($[OMIM]BF_4$) have been measured at 101.32 kPa in a modified Othmer still. The vapor-liquid equilibrium curve for the isopropanol-water system with added IL deviates from the line when the mole fraction of $[OMIM]BF_4$ reaches 10%. When the mole fraction of $[OMIM]BF_4$ reaches 20% or 30%, the deviation from the line increases further. The IL shows a salt effect, which increases the volatility of isopropanol relative to that of water, and even leads to the disappearance of the azeotropic point. As a result, it is concluded that $[OMIM]BF_4$ can be employed as an entrainer for the extractive distillation of the isopropanol-water system. Based on the VLE data, the optimum mole fraction of $[OMIM]BF_4$ is about 20%. The measured ternary data were correlated using the NRTL model, and the correlated result was found to be similar to the experiment data.

Key words: vapor-liquid equilibrium; ionic liquid; isopropanol; water; 1-octyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate; NRTL model