

乙酸乙酯-乙醇-离子液体等压汽液平衡数据的测定

朱久娟 张继国 李群生* 邢风英
(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 釜测定了两种乙酸乙酯-乙醇-离子液体三元物系的等压汽液平衡数据,即乙酸乙酯-乙醇-1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([BMIM]BF₄)与乙酸乙酯-乙醇-1-辛基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([OMIM]BF₄)。实验结果表明:加入[BMIM]BF₄和[OMIM]BF₄,汽液平衡线偏离乙酸乙酯-乙醇物系的汽液平衡线;离子液体摩尔分数越大,偏离程度越大;[BMIM]BF₄与[OMIM]BF₄表现出明显盐效应,使乙酸乙酯对乙醇的相对挥发度发生改变,均消除了乙酸乙酯-乙醇物系的共沸点。离子液体对乙酸乙酯的盐析效应顺序为:[OMIM]BF₄>[BMIM]BF₄。因此,[BMIM]BF₄和[OMIM]BF₄可以作为乙酸乙酯-乙醇物系萃取精馏的溶剂,汽液平衡数据的测定可为分离过程优化设计提供依据。

关键词: 汽液相平衡;乙酸乙酯;乙醇;1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐;1-辛基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐

中图分类号: TQ013.1

引 言

乙酸乙酯是应用广泛的脂肪酸酯之一,因其具有极好的溶解性,故被应用于涂料、水果香精等^[1]。目前,乙酸乙酯主要由乙酸和乙醇通过酯化反应生产,工业上采用乙醇过量的方法提高生产率,而乙酸乙酯与乙醇的沸点只差 1℃,常压下形成共沸物,不能用一般的精馏方法分离,因此,国内外在乙酸乙酯与乙醇的分离方面做了大量的工作^[1-3]。

共沸体系不能通过简单蒸馏实现完全分离。离子液体作为一种新型“绿色”溶剂因其温度范围宽、蒸气压低、热稳定性好、无污染等优点而被广泛应用于萃取和对于共沸物或沸点相近物系的分离过程^[4],发展与完善含有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及发展热力学模型很重要^[4-5]。目前,已有文献报道了相关的研究成果^[6-12],如液-液平衡、无限稀释时的活度系数等,但等压汽液平衡数据还很缺乏,同时也没有建立很好的理论预测模型。由文献[7-8]可知[BMIM]BF₄对共沸物的分离效果较好,但是[OMIM]BF₄对共沸物物系的分离数据还没有报道,故有必要进行测定。

本文测定乙酸乙酯-乙醇-离子液体([BMIM]

BF₄/[OMIM]BF₄)三组分物系等压汽液平衡数据,并讨论了离子液体对乙酸乙酯-乙醇共沸物物系分离的不同影响。

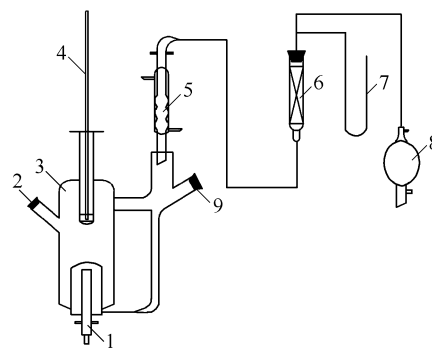
1 实验部分

1.1 原料

乙酸乙酯、乙醇,分析纯,天津化学试剂公司;[BMIM]BF₄、[OMIM]BF₄,质量分数大于 98%,河北师范大学化学化工研究所。

1.2 实验装置

实验中所采用的汽液相平衡装置为北洋化工实验设备公司 CE-2 型改进的 Othmer 汽液平衡釜,如图 1 所示。



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 Othmer 汽液平衡釜

Fig. 1 Othmer vapor-liquid equilibrium still

收稿日期: 2008-08-28

第一作者: 女,1983 年生,硕士生

* 通讯联系人

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

1.3 实验步骤

采用称重法配制试样。将 50 mL 试样加入到平衡釜中,加热至沸腾。平衡室温度恒定不变时达到平衡,保持约 30 min,然后采用微量进样器分别直接从汽相、液相取样口取样分析,取样间隔约 15 min。

1.4 分析方法

汽、液相中乙酸乙酯与乙醇的含量分析采用气相色谱法测定,液相中离子液体的含量通过称重法测定。气相色谱仪为北京东西电子生产的 GC4000A 型气相色谱仪,操作条件:Porapak-Q 填充柱(3 m×0.3 mm),载气(氢气)流量 30 mL/min,柱温 383.15 K,汽化室温度 413.15 K, TCD 温度 423.15 K,采用面积归一化法定量。

2 结果与讨论

2.1 汽液平衡数据的校证

用本实验装置所测定的乙酸乙酯-乙醇二组分物系的等压汽液平衡数据与文献值^[11]基本吻合(见图 2),最大偏差为 0.004,说明实验装置可靠。

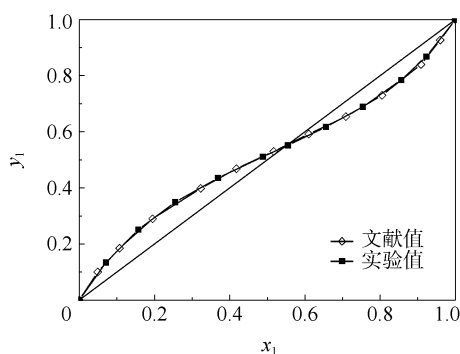


图 2 101.32 kPa 下乙酸乙酯(1)-乙醇(2)物系 x_1 - y_1 曲线

Fig.2 Vapor-liquid equilibrium (VLE) diagram of the ethyl acetate (1)-ethanol (2) system at 101.32 kPa

2.2 汽液平衡数据

在 101.32 kPa 下,测定了乙酸乙酯-乙醇-离子液体三元物系汽液相平衡的数据(见表 1),其中液相组成是按脱离子液体的摩尔分数计算的。

活度系数(γ_i)的计算公式^[12]如式(1),计算结果列于表 1 中。

$$\gamma_i = \frac{y_i \varphi_i p}{x_i \varphi_i^\ominus p_i^\ominus} \quad (1)$$

y_i 、 x_i 为组分 i 在汽、液相中的摩尔分数; p 为平衡时的总压,即 101.32 kPa; p_i^\ominus 是纯物质 i 的饱和蒸气压,由 Antoine 方程计算^[12]; φ_i 是组分 i 在汽相中

表 1 乙酸乙酯(1)-乙醇(2)-[BMIM]BF₄(3)/[OMIM]BF₄(3)三组分物系的汽液平衡数据(101.32 kPa)

Table 1 VLE data for the ternary systems of ethyl acetate (1)-ethanol (2) with [BMIM]BF₄(3) or [OMIM]BF₄(3) at 101.32 kPa

x ([BMIM]BF ₄)/%	T /K	x_1	y_1	γ_1	γ_2	α_{12}
9.989	349.76	0.112	0.200	2.015	1.074	1.982
10.066	346.95	0.305	0.412	1.676	1.131	1.597
10.073	345.94	0.522	0.573	1.409	1.245	1.229
9.976	345.94	0.677	0.679	1.286	1.383	1.009
9.939	346.35	0.771	0.744	1.220	1.529	0.863
10.024	346.70	0.823	0.788	1.197	1.617	0.799
10.058	350.85	0.963	0.951	1.076	1.512	0.746
30.199	353.35	0.183	0.303	2.136	1.139	1.941
30.235	351.95	0.267	0.394	2.007	1.164	1.785
30.275	350.35	0.360	0.488	1.937	1.202	1.694
29.865	349.95	0.492	0.596	1.734	1.216	1.523
30.227	349.40	0.589	0.679	1.698	1.218	1.476
30.109	349.20	0.646	0.728	1.669	1.206	1.467
29.919	348.76	0.670	0.745	1.668	1.233	1.439
30.024	348.95	0.725	0.790	1.625	1.210	1.427
29.919	349.44	0.808	0.856	1.552	1.163	1.413
30.102	350.95	0.928	0.947	1.426	1.077	1.386
x ([OMIM]BF ₄)/%	T /K	x_1	y_1	γ_1	γ_2	α_{12}
10.085	351.45	0.092	0.180	2.084	1.008	2.166
10.107	349.65	0.186	0.315	1.923	1.008	2.012
10.160	348.45	0.304	0.440	1.710	1.013	1.799
10.081	347.55	0.403	0.528	1.595	1.031	1.657
10.263	347.35	0.527	0.625	1.455	1.046	1.496
10.186	347.30	0.581	0.660	1.394	1.072	1.400
10.104	347.54	0.667	0.729	1.329	1.064	1.343
10.081	347.84	0.762	0.802	1.268	1.073	1.265
10.104	349.06	0.913	0.929	1.176	1.005	1.247
10.205	349.34	0.963	0.970	1.155	0.992	1.242
30.740	365.84	0.087	0.201	2.055	0.735	2.640
30.540	363.65	0.141	0.296	1.978	0.742	2.561
30.506	361.50	0.227	0.417	1.845	0.740	2.436
30.455	359.25	0.314	0.524	1.801	0.740	2.405
30.276	357.65	0.404	0.618	1.726	0.723	2.387
30.218	356.56	0.548	0.741	1.581	0.675	2.360
30.244	356.04	0.670	0.826	1.466	0.634	2.338
30.435	355.66	0.771	0.887	1.388	0.604	2.331
30.587	354.75	0.883	0.946	1.333	0.587	2.321
30.409	354.13	0.912	0.960	1.332	0.592	2.316

γ 为活度系数; α_{12} 为乙酸乙酯对乙醇的相对挥发度

的逸度系数, φ_i^\ominus 是纯组分 i 在饱和状态时的逸度系数。离子液体被认为不挥发, 故把汽相看作为理想状态, 式(1)可以简化为

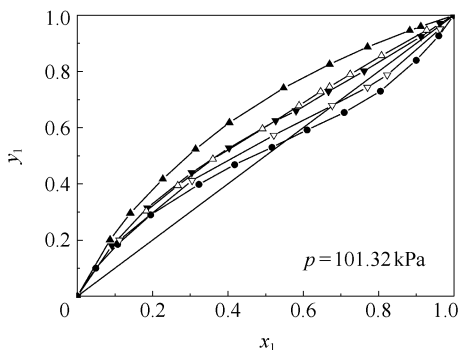
$$\gamma_i = \frac{y_i p}{x_i p_i^\ominus} \quad (2)$$

乙酸乙酯对乙醇的相对挥发度 (α_{12})^[6] 计算结果列于表 1 中, 定义式如式(3)

$$\alpha_{12} = \frac{y_1/x_1}{y_2/x_2} \quad (3)$$

2.3 离子液体浓度对汽液相平衡的影响

随离子液体 ([BMIM]BF₄ 和 [OMIM]BF₄) 的加入, 汽相组分中的乙酸乙酯含量增加。由图 3 可见汽液平衡曲线偏离乙酸乙酯-乙醇二组分物系的汽液平衡曲线; 且随离子液体含量的增加, 汽液线偏离程度增大, 乙酸乙酯-乙醇的共沸点消失, 故 [BMIM]BF₄ 与 [OMIM]BF₄ 可作为乙酸乙酯-乙醇萃取精馏的溶剂。



●无离子液体; ▽ x ([BMIM]BF₄) = 10%;
△ x ([BMIM]BF₄) = 30%; ▽ x ([OMIM]BF₄) = 10%;
▲ x ([OMIM]BF₄) = 30%

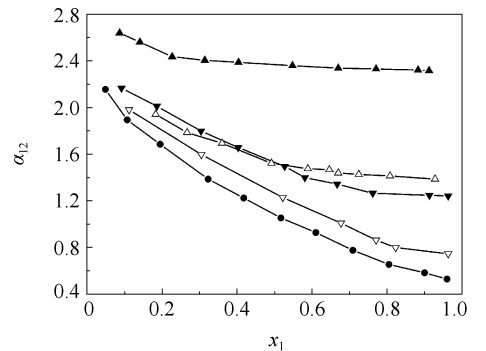
图 3 三组分物系的等压汽液平衡曲线

Fig.3 Isobaric VLE diagram of the ternary systems

离子液体的加入明显提高了乙酸乙酯-乙醇物系的相对挥发度。由图 4 可知离子液体的加入量越多, 乙酸乙酯-乙醇的相对挥发度提高幅度越大, 说明离子液体对乙酸乙酯-乙醇物系表现出明显的盐效应, 可以提高此物系的分离效果。

2.4 离子液体种类对汽液相平衡的影响

观察图 3 和图 4 可知 [OMIM]BF₄ 的分离效果强于 [BMIM]BF₄。从表 1 中 γ_i 可知离子液体的加入对乙酸乙酯的活度系数有增大作用, 对乙醇的活度系数影响不大, 但当 [OMIM]BF₄ 的摩尔分数约为 30% 时, 乙醇的活度系数降低显著 ($\gamma_2 < 1.000$); 加入等摩尔分数的 [OMIM]BF₄ 与 [BMIM]BF₄ 时,



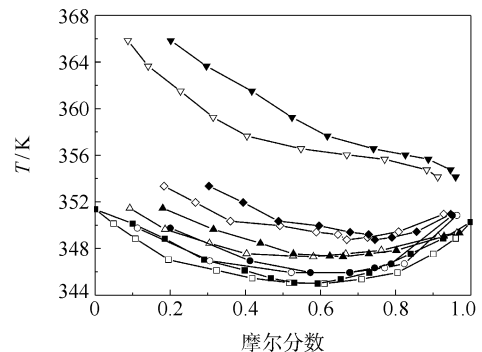
●无离子液体; ▽ x ([BMIM]BF₄) = 10%;
△ x ([BMIM]BF₄) = 30%; ▽ x ([OMIM]BF₄) = 10%;
▲ x ([OMIM]BF₄) = 30%

图 4 离子液体对相对挥发度的影响

Fig.4 Effect of ionic liquid on relative volatility

[OMIM]BF₄ 使 γ_1 的增加更大; 综上可知, 离子液体与乙醇的结合作用强于乙酸乙酯, 故离子液体对乙酸乙酯为盐析效应, 且对于乙酸乙酯的盐析效应遵循如下规律: [OMIM]BF₄ > [BMIM]BF₄。这是因为在有机溶剂中, 离子液体的“分子”特性占主导地位, 当阴离子相同时, 阳离子体积越大, 离子液体“分子”与有机溶剂分子之间的色散作用力越强。“分子”体积较大的离子液体 [OMIM]BF₄ 溶于乙酸乙酯-乙醇体系中, 通过化学亲和力、氢键力以及离子的静电引力等作用与乙醇“绑定”, 使得乙醇的活度系数减少, 从而提高了乙酸乙酯的活度系数、对乙醇的相对挥发度。

图 5 是乙酸乙酯(1)-乙醇(2)-离子液体(3)三组分物系的 $T-x_1-y_1$ 图。由图 5 可见, 随离子液体含量的增加, 平衡温度 (T) 均有所升高; 当 [BMIM]



■无离子液体; ● x ([BMIM]BF₄) = 10%;
◆ x ([BMIM]BF₄) = 30%; ▲ x ([OMIM]BF₄) = 10%;
▼ x ([OMIM]BF₄) = 30% 空心点: $T-x_1$ 图; 实心点: $T-y_1$ 图

图 5 三组分物系的 $T-x_1-y_1$ 图

Fig.5 $T-x_1-y_1$ diagram of the ternary systems

BF₄ 摩尔分数为 10% 时,共沸点并未消失,但共沸物的组成改变($x_1 \approx 0.680$),当 [BMIM]BF₄ 摩尔分数为 30% 时,共沸点消失,均有一个最低温度,但此最低温度和共沸物的最低共沸点并不一样,因为在此最低温度时汽、液相的组成(x_1, y_1)并不相同;当 [OMIM]BF₄ 摩尔分数为 10% 时,共沸点消失,且 [OMIM]BF₄ 摩尔分数为 30% 时,最低温度点消失。

3 结论

(1) 在 101.32 kPa 下,测定了 [BMIM]BF₄ 与 [OMIM]BF₄ 摩尔分数分别为 10%、30% 时的乙酸乙酯-乙醇-离子液体的汽液平衡数据,补充了含离子液体体系汽液平衡热力学数据。

(2) 在乙酸乙酯-乙醇物系中加入 [BMIM]BF₄ 与 [OMIM]BF₄, 均可打破物系的共沸点,增大乙酸乙酯的活度系数、提高乙酸乙酯对乙醇的相对挥发度,且 [OMIM]BF₄ 摩尔分数为 30% 时消除了最低温度。

(3) [BMIM]BF₄ 与 [OMIM]BF₄ 对乙酸乙酯-乙醇物系表现出明显的盐效应,适宜做萃取剂,且 [OMIM]BF₄ 的分离效果优于 [BMIM]BF₄。

参考文献:

- [1] 华超,白鹏,李鑫钢,等. *N,N*-二甲基甲酰胺和乙醇、乙酸乙酯二元物系常压汽液平衡数据的测定[J]. 石油化工, 2005, 34(6): 547-550.
Hua C, Bai P, Li X G, et al. Atmospheric vapor-liquid equilibrium of ethanol-*N,N*-dimethyl formamide and ethyl acetate-*N,N*-dimethyl formamide systems [J]. Petrochemical Technology, 2005, 34(6): 547-550. (in Chinese)
- [2] Yan W D, Rose C, Gmehling J. Isothermal vapor-liquid equilibrium data for the ethanol + ethyl acetate + sodium iodide system at five temperatures[J]. Journal of Chemical Engineering Data, 1997, 42(3): 603-608.
- [3] Hu X S, Li Y X, Cui D N, et al. Separation of ethyl acetate and ethanol by room temperature ionic liquids with the tetrafluoroborate anion[J]. Journal of Chemical Engineering Data, 2008, 53(2): 427-433.
- [4] 田涛,郑丹星,武向红,等. 室温离子液体 [Emim]BF₄ 及其水溶液体系的比热容测定[J]. 北京化工大学学报: 自然科学版, 2008, 35(3): 27-30.
Tian T, Zheng D X, Wu X H, et al. Determination of the heat capacity of the ionic liquid [Emim]BF₄ and its aqueous solution [J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology: Natural Science, 2008, 35(3): 27-30. (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): 751-756.
Shi Q B, Zheng F C, Li C X, et al. Calculation of vapor-liquid equilibrium for ionic liquid-containing systems with NRTL equation[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2005, 56(5): 751-756. (in Chinese)
- [6] 李群生,邢风英,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): 67-71.
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): 67-71. (in Chinese)
- [7] Zhang L Z, Deng D S, Han J Z, et al. Isobaric vapor-liquid equilibria for water + 2-propanol + 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate [J]. Journal of Chemical Engineering Data, 2007, 52(1): 199-205.
- [8] Zhao J, Dong C C, Li C X, et al. Isobaric vapor-liquid equilibria for ethanol-water system containing different ionic liquids at atmospheric pressure[J]. Fluid Phase Equilibria, 2006, 242(2): 147-153.
- [9] Döker M, Gmehling J. Measurement and prediction of vapor-liquid equilibria of ternary systems containing ionic liquids[J]. Fluid Phase Equilibria, 2005, 227(2): 255-266.
- [10] 张志刚,张卫江,杨志才,等. 萃取精馏分离乙酸乙酯-乙醇的溶剂[J]. 化工学报, 2004, 55(2): 226-230.
Zhang Z G, Zhang W J, Yang Z C, et al. Solvent for separating ethyl acetate-ethanol by extractive distillation [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2004, 55(2): 226-230. (in Chinese)
- [11] Tu C H, Wu Y S, Ou F C. Effect of 1,2-propanediol on the vapor-liquid equilibria of the ethyl acetate + ethanol system at 101.3 kPa[J]. Fluid Phase Equilibria, 1997, 130(1/2): 243-252.
- [12] Orchillé's A V, Miguel P J, Vercher E, et al. Isobaric vapor-liquid equilibria for ethyl acetate + ethanol + 1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate at 100 kPa [J]. Journal of Chemical Engineering Data, 2007, 52(6): 2325-2330.

Isobaric vapor-liquid equilibria for ethyl acetate-ethanol-ionic liquid ternary systems

ZHU JiuJuan ZHANG JiGuo LI QunSheng XING FengYing

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

Abstract: Isobaric vapor-liquid equilibrium data for ethyl acetate-ethanol-ionic liquid ternary systems were measured in a modified Othmer still at 101.32 kPa. The ionic liquids employed were 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ($[\text{BMIM}]\text{BF}_4$) and ethyl 1-octyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ($[\text{OMIM}]\text{BF}_4$). The vapor-liquid equilibrium curves of the ethyl acetate-ethanol-ionic liquid systems deviate from that of the IL-free system and the deviation increases with increasing amounts of IL. The ILs show a salting-out effect, which increases the volatility of ethyl acetate relative to that of ethanol, and even leads to an elimination of the azeotropic point. The salting-out effect on ethyl acetate decreases in the order: $[\text{OMIM}]\text{BF}_4 > [\text{BMIM}]\text{BF}_4$. As a result, it is concluded that $[\text{BMIM}]\text{BF}_4$ and $[\text{OMIM}]\text{BF}_4$ can be used as entrainers for the separation of ethyl acetate and ethanol, and the VLE data obtained here can be used to optimize the process.

Key words: vapor-liquid equilibrium; ethyl acetate; ethanol; 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate; 1-octyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate