

[EMIM]⁺[BF₄]⁻对乙醇-水体系相平衡的影响

王文华^{1,2},冯咏梅²,夏尚文²

(1. 天津大学化工学院,天津 300072; 2. 烟台大学化学物理工程学院,山东 烟台 264005)

摘要: [EMIM]⁺[BF₄]⁻是一种离子液体,本研究用改进的 Othmer 汽液平衡釜测定了 101.3 kPa 下 [EMIM]⁺[BF₄]⁻ 摩尔分率 $x_3=0.1, 0.2$ 的乙醇-水-[EMIM]⁺[BF₄]⁻ 体系的汽液平衡数据,并用 NRTL 模型进行了关联,结果平均偏差为 0.967%。实验表明 [EMIM]⁺[BF₄]⁻ 可以消除乙醇-水体系的共沸点,可以作为萃取精馏分离乙醇-水体系的溶剂。

关键词: [EMIM]⁺[BF₄]⁻; 乙醇-水体系; 相平衡; 离子液体

中图分类号: TS262.2; TQ028; TQ051.8 文献标识码: A 文章编号: 1001-928X(2006)02-0034-03

Influence of [EMIM]⁺[BF₄]⁻ on the Phase Equilibrium of Ethanol-water System

WANG Wen-hua^{1,2}, FENG Yong-mei² and XIA Shang-wen²

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072; 2. Department of Chemical Engineering, Yantai University, Yantai, Shandong 264005, China)

Abstract: [EMIM]⁺[BF₄]⁻ is ionic solution. In the experiments, modified Othmer vapor-liquid kettle was used to measure the vapor-liquid equilibrium data of ethanol-water-[EMIM]⁺[BF₄]⁻ system (pressure at 101.3 kPa, mol value of [EMIM]⁺[BF₄]⁻ as $x_3=0.1, 0.2$ respectively) and the data were correlated by NRTL model and the results average deviation was 0.967%. The experiments proved that [EMIM]⁺[BF₄]⁻ could withdraw the azeotropic point of ethanol-water system and could be used as the extractive distillation solvent for the separation of ethanol and water.

Key words: [EMIM]⁺[BF₄]⁻; ethanol-water system; phase equilibrium; ionic liquid

乙醇-水体系存在共沸点,不能用普通精馏的方法制取无水乙醇。工业上多采用共沸精馏^[1]、萃取精馏^[2]、吸附^[3]等方法制备无水乙醇。加盐萃取精馏是分离共沸体系的有效途径,然而普通的盐类在操作温度下多为固态,再生和输送很不方便,同时,盐类对设备的腐蚀性也较强。离子液体是指在接近常温下为液态的盐类,具有挥发性低、非腐蚀性等特点,可以作为盐类用作萃取精馏溶剂^[4-7],但有关的实验数据和热力学参数较少,如文献[4]研究了恒温下(337.15 K 和 363.15 K)部分离子液体对乙醇-水体系及 THF-水体系汽液平衡的影响,但未给出汽液平衡计算所需的热力学参数。本文研究了常压下乙醇-水-[EMIM]⁺[BF₄]⁻ 体系的汽液平衡,并用 NRTL 方程对实验数据进行了回归,回归参数可用于 [EMIM]⁺[BF₄]⁻ 为溶剂萃取精馏分离乙醇-水的工艺计算。

1 实验装置与实验方法

1.1 实验试剂

实验所用的无水乙醇为分析纯,经色谱分析除含微

收稿日期: 2005-10-11

作者简介:王文华(1964-),博士生,副教授,主要从事分离工程方面的教学与研究工作,发表论文近 20 篇。

量水外无杂质峰, [EMIM]⁺[BF₄]⁻ 购自河北师范大学,纯度大于 98%,使用前先用 180℃ 减压蒸馏,色谱分析无杂质峰。

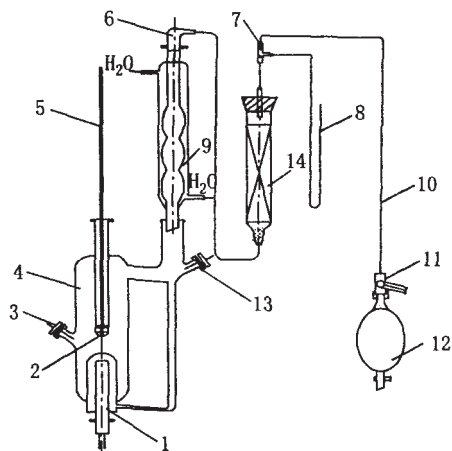
1.2 分析方法

乙醇、水的组成采用气相色谱法分析,仪器为岛津 GC-14C。乙醇和离子液体中的微量水的分析采用微量水分析仪分析,仪器为 WS-3 型,淄博科森电子仪器厂。

1.3 实验装置

实验所用的汽液平衡釜为天津大学北洋化工实验设备公司生产的 CE-2 型汽液平衡釜,其结构如图 1 所示,是一种改进的 Othmer 汽液平衡釜,在常压下进行测定,温度由精密温度计测量,误差 ±0.1℃。平衡釜的加热是采用插有电热丝的玻璃盘管在釜液体内部加热,热效率高,液体受热均匀;与传统的汽液平衡釜相比,汽相冷凝液停留空间及时间大为减少;实验采用微量进样器直接取汽、液相样品,由于取样量少而不影响汽相冷凝液的循环,故汽液平衡时间短。

为了验证汽液平衡釜的可靠性,在常压下测定了乙



1—加热棒 2—甘油 3—液相取样口 4—玻璃平衡釜 5—温度计 6—玻璃磨口接头 7—不锈钢三通 8—U型管压差计 9—水冷凝器 10—乳胶管 11—三通阀 12—气压球 13—汽相取样口 14—干燥器

图1 汽液平衡釜

醇-水体系的汽液平衡数据,结果与文献值[7]一致。用Herington面积法对该体系的汽液平衡数据进行了热力学一致性检验 $\lg \frac{\gamma_1}{\gamma_2} (\gamma_i \text{活度系数})$,表明采用该汽液平衡釜测量汽液平衡数据是可靠的。

2 实验结果与讨论

2.1 乙醇-水-[EMIM]⁺[BF₄]⁻体系的汽液平衡数据

对于含盐体系的汽液平衡数据多采用无盐基摩尔百分率表示,本文采用类似的方法。实验测定了含离子液体摩尔含量为0.1和0.2的乙醇-水体系的汽液平衡,数据见表1。由于离子液体挥发性很低,因此汽相成分组成不含离子液体。

表1 乙醇(1)-水(2)-[EMIM]⁺[BF₄]⁻(3)汽液平衡数据(P=101.3 kPa)

x ₃ =0.1			x ₃ =0.2		
x ₁	y ₁	T/k	x ₁	y ₁	T/k
0.0368	0.1179	378.5	0.0356	0.1351	378.5
0.0921	0.2754	373.0	0.0671	0.1949	372.1
0.1752	0.4208	367.6	0.1512	0.4266	366.7
0.2820	0.5497	361.5	0.2709	0.5502	362.4
0.3442	0.6035	359.1	0.3429	0.6145	359.7
0.4096	0.6466	356.7	0.4034	0.6650	359.0
0.5542	0.7017	355.3	0.5911	0.7483	355.9
0.6457	0.7612	355.2	0.6522	0.7861	355.9
0.6901	0.7833	354.7	0.7390	0.8352	354.7
0.7566	0.8307	354.5	0.7951	0.8572	354.6
0.8324	0.8706	354.4	0.8355	0.8796	354.5
0.8595	0.8858	354.3	0.8542	0.8960	354.4
0.8677	0.8925	354.3			
0.8900	0.9107	354.0			

被分离组分相对挥发度是精馏操作的关键因素,较高的相对挥发度意味着较少的投资和较低的能耗。由于

乙醇-水体系存在共沸点(乙醇摩尔分率0.89,即质量分率0.95),在共沸点时,乙醇、水的相对挥发度为1,因此,不能用普通精馏的方法将乙醇浓度提高到0.89以上。由乙醇-水体系的汽液平衡数据可以求出其相对挥发度:

$$\alpha = \frac{k_1}{k_2} \quad (1)$$

式中 k_1, k_2 分别为乙醇和水的汽液平衡常数:

$$k_1 = \frac{y_1}{x_1} \quad (2)$$

$$k_2 = \frac{y_2}{x_2} \quad (3)$$

式中 y 为汽相中组分的摩尔分数, x 为液相中组分的摩尔分数。

以上计算均采用无溶剂基含量进行计算,见表2。

表2 [EMIM]⁺[BF₄]⁻对乙醇-水相对挥发度的影响

x ₃ =0.1			x ₃ =0.2		
x ₁	y ₁	α	x ₁	y ₁	α
0.0368	0.1179	3.49	0.0356	0.1351	4.23
0.0921	0.2754	3.75	0.0671	0.1949	3.37
0.1752	0.4208	3.42	0.1512	0.4266	4.18
0.2820	0.5497	3.11	0.2709	0.5502	3.29
0.3442	0.6035	2.90	0.3429	0.6145	3.05
0.4096	0.6466	2.64	0.4034	0.6650	2.94
0.5542	0.7017	1.89	0.5911	0.7483	2.06
0.6457	0.7612	1.75	0.6522	0.7861	1.96
0.6901	0.7833	1.62	0.7390	0.8352	1.79
0.7566	0.8307	1.58	0.7951	0.8572	1.55
0.8324	0.8706	1.36	0.8355	0.8796	1.44
0.8595	0.8858	1.27	0.8542	0.8960	1.47
0.8677	0.8925	1.27			
0.8900	0.9107	1.26			

由表2可看出,离子液体的加入明显提高了乙醇-水体系的相对挥发度,而且离子液体的加入量越多,乙醇、水的相对挥发度提高得越大。实验中也发现,乙醇-水混合物中乙醇浓度越高,离子液体与其溶解性越差,表明离子液体与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。

2.2 实验数据的关联与计算

汽液两相达到平衡,其逸度相等:

$$\hat{f}_i^v = \hat{f}_i^l \quad (4)$$

汽相逸度:

$$\hat{f}_i^v = P y_i \hat{\Phi}_i^v \quad (5)$$

液相逸度:

$$\hat{f}_i^l = x_i \gamma_i f_i^o \quad (6)$$

常压下将汽相看成理想气体,式(4)可以简化为^[8]:

$$x_i \gamma_i P_i^s = P y_i \quad (7)$$

式中活度系数 γ_i 采用NRTL方程进行计算。 P_i^s 采用Anthony方程计算,乙醇和水的Anthony系数取自文

献[9]见表3。

表3 Anthony常数

Anthony 常数	A	B	C
乙醇	18.9119	3803.98	-41.68
水	18.3036	3816.44	-46.13

$$\ln P = A - \frac{B}{T+C}$$

式中 P ——mmHg; T ——K。

计算时将压力单位转换为 MPa。

由于离子液体的挥发性较低,在实验条件下汽相检测不到离子液体。通过对实验数据的模拟回归求出 NRTL 模型参数,见表4。NRTL 方程见方程式(8)。

表4 NRTL模型参数

i	乙醇	乙醇	[EMIM] ⁺ [BF ₄] ⁻	平均偏差(%)
j	水	[EMIM] ⁺ [BF ₄] ⁻	水	
$g_{ij}-g_{ji}$	981.67	3.5373	647.83	0.967
$g_{ii}-g_{ii}$	2180.1	4392.9	0.0012	
α_{ij}	0.3	0.3	0.3	

NRTL 模型如下式:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^N x_j \tau_{ij} G_{ij}}{\sum_{k=1}^N x_k G_{kj}} + \sum_{j=1}^N \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^N x_k G_{kj}} \left[\tau_{ji} - \frac{\sum_{l=1}^N x_l \tau_{lj} G_{lj}}{\sum_{k=1}^N x_k G_{kj}} \right] \quad (8)$$

其中模型参数 τ_{ij} , G_{ij} 分别表示为: $\tau_{ij} = \frac{g_{ij}-g_{ji}}{RT}$;

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij})$$

采用表4中的参数对文献[7]给出的在 337.15 K 和 363.15 K 时部分离子液体对乙醇-水体系实验数据进行计算,一致性很好,见图2。

符号说明 f 逸度, MPa; P 压力, MPa; R 气体常数, J/mol·K; T 温度, K; v 液体的摩尔体积, m³/mol; x 液相中组分的摩尔分数, 无因次; y 汽相中组分的摩尔分数, 无因次; Z 压缩因子, 无因次; γ 活度系数, 无因次; Φ 逸度系数, 无因次; i, j 组分; s 饱和液体; l 液相; v 汽相。

2.3 讨论

将含离子液体的乙醇-水体系的汽液平衡与不含离子液体的汽液平衡数据^[10]进行比较。从图2可看出,离子液体的加入使得平衡曲线偏离了原来的轨迹,即破坏了乙醇与水的共沸。离子液体的含量越高,曲线偏离得越远,即二者越容易分离,但离子液体加入量越多,能耗越大,且离子液体价格很高,因此用萃取精馏分离乙醇-水体系,建议加入摩尔分数0.2的离子液体将乙醇浓度提高到0.89以上。

3 结论

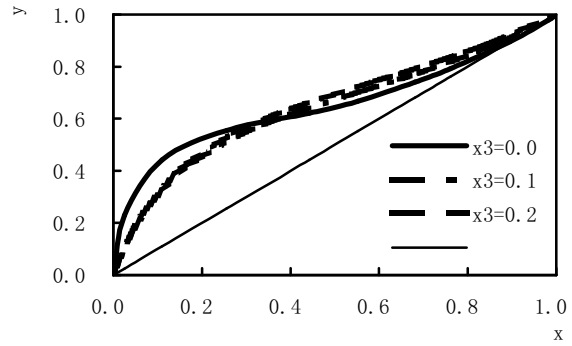


图2 [EMIM]⁺[BF₄]⁻对乙醇-水体系汽液平衡的影响

常压下汽液平衡数据表明,在乙醇-水体系中加入离子液体,可以消除乙醇、水的共沸点,乙醇-水-[EMIM]⁺[BF₄]⁻体系的汽液平衡数据可以用 NRTL 模型计算,采用回归得到的 NRTL 模型参数计算,平均误差为 0.967%。由于 [EMIM]⁺[BF₄]⁻ 是一种离子液体,具有与盐类类似的性质,可以消除乙醇-水体系的共沸点,因此可以作为萃取精馏分离乙醇-水体系的溶剂。

参考文献:

- [1] 马心如,赵荣荣.恒沸精馏法生产无水酒精[J].酿酒科技,2002,(2):57-58.
- [2] 丁相超.用萃取蒸馏法制取无水酒精[J].酿酒科技,1998,(1):51-52.
- [3] 王秀道,尹卓容.分子筛吸附法生产无水酒精[J].酿酒科技,2002,(1):24-26.
- [4] Michael D?ker, Jürgen Gmehling. Measurement and prediction of vapor-liquid equilibria of ternary systems containing ionic liquids[J]. Fluid Phase Equilibria, 2005, 227: 255-266.
- [5] Michael Krummen, Peter Wasserscheid, and Jürgen Gmehling. Measurement of Activity Coefficients at Infinite Dilution in Ionic Liquids Using the Dilutor Technique[J]. J. Chem. Eng. Data 2002, 47:1411-1417.
- [6] Tzu-Jen Chou and Akihiko Tanioka. Salting Effect on the Liquid-Liquid Equilibria for the Partially Miscible Systems of n-Propanol-Water and i-Propanol-Water[J]. Ind. Eng. Chem. Res. 1998, 37:2039-2044.
- [7] Carsten Jork, Matthias Seiler, York-Alexander Beste, and Wolfgang Arlt. Influence of Ionic Liquids on the Phase Behavior of Aqueous Azeotropic Systems[J]. J. Chem. Eng. Data, 2004, 49:852-857.
- [8] 童景山,刘裕华.化工热力学(第1版)[M].北京:清华大学出版社,1985.
- [9] 童景山.流体的热物理性质(第1版)[M].北京:中国石化出版社,1996.
- [10] Gmehling J, Onken U. Vapor liquid equilibrium data collection., Aqueous organic system, (Vol. 1)[M]. Part I. Germany: DECHEMA, 1977.