Właściwości fizykochemiczne cieczy jonowych dla zastosowania w procesach ekstrakcyjnych, m.in. ekstrakcja związków azotu i siarki z paliw

Elena Lukoshko

Politechnika Warszawska

Streszczenie

Niniejsza praca zatytułowana „Właściwości fizykochemiczne cieczy jonowych dla zastosowania w procesach ekstrakcyjnych, m.in. ekstrakcja związków azotu i siarki z paliw" składa się z cyklu publikacji stanowiący jej podstawę.

Część pierwsza zawiera przegląd literaturowy dotyczący przemysłowego procesu ekstrakcji związków siarki i azotu, a także możliwość korzystania z procesu ekstrakcji za pomocą cieczy jonowych (ILs) jako alternatywny sposób.

W dalszej części przedstawiono podstawy teoretyczne, dotyczące pomiarów współczynników aktywności w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim, równowag fazowych ciecz – para (VLE) w układach dwuskładnikowych i ciecz – ciecz (LLE) w układach dwu- i trójskładnikowych oraz pomiarów gęstości (ρ) cieczy jonowych i nadmiarowej entalpii mieszania (H^E) w układach dwuskładnikowych z cieczami jonowymi.

W trzeciej części rozprawy omówiono wyniki pomiarów oraz korelacje i przewidywanie wielkoścei mierzonych.

Przedmiotem zainteresowania w niniejszej pracy są ciecze jonowe tj: tetracyjanoboran 1-heksylo-3-metyloimidazoliowy, [HMIM][TCB]; tris(pentafluoroetylo)trifluorfosfat 1-butylo-3-metylopirolidyniowy, [BMPYR][FAP]; tetracyjanoboran 1-butylo-3-metylopirolidyniowy, [BMPYR][TCB]; dicyjanamid 1-butylo-3-metylopirolidyniowy, [BMPYR][DCA]; tricyjanometanek 1-butylo-3-metylopirolidyniowy, [BMPYR][TCM]; tricyjanometanek 1-butylo-3-metyloimidazoliowy, [BMIM][TCM]; tricyjanometanek 1-butylo-4-metylopirydyniowy, [BMPY][TCM]; tricyjanometanek 1-butylo-1-metylomorfoliniowy, [BMMOR][TCM].

Pierwszym etapem badań były pomiary współczynników aktywności w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim (γ_{13}^{∞}). Metodą chromatografii gazowej wyznaczono wartości współczynników aktywności w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim *n*-alkanów, alkenów, alkinów, cykloalkanów, węglowodorów aromatycznych, alkoholi, eterów, ketonów, tiofenu, pirydyny i wody w sześciu cieczach jonowych: [HMIM][TCB], [BMPYR][FAP], [BMPYR][TCM], [BMIM][TCM] [BMPY][TCM] oraz [BMMOR][TCM] w szerokim zakresie temperatur. Z danych eksperymentalnych wyznaczono nadmiarową entalpię (ΔH_{13}^{∞}), entropię

($T\Delta S_{13}^{\infty}$) i entalpię swobodną (ΔG_{13}^{∞}) w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim oraz współczynniki selektywności (S_{12}^{∞}) i wydajności (k_2^{∞}).

W kolejnej części przeprowadzono dyskusję wyznaczonych równowag fazowych ciecz – para (*VLE*) w 6 dwuskładnikowych układach ciecz – ciecz (*LLE*) w 42 dwuskładnikowych układach cieczy jonowych z rozpuszczalnikami organicznymi tj.: alkohole; węglowodory aromatyczne, *n*-heptan, tiofen oraz pirydyna. Wyniki eksperymentalne skorelowano równaniem NRTL.

W kolejnej części przeprowadzono dyskusję wyników pomiarów nadmiarowej entalpii mieszania (H^E) w dwuskładnikowych układach cieczy jonowych tj.: [BMPYR][DCA] i [BMPYR][TCB] z tiofenem, alkoholami, węglowodorami aromatycznymi w temperaturze $T = 298.15$ K.

Ponadto, w pracy doktorskiej przedstawiono omówienie wyników równowag fazowych ciecz – ciecz (LLE) w układach trójskładnikowych dla mieszanin {IL + tiofen + *n*-heptan} przy użyciu następujących cieczy jonowych: [BMPYR][FAP], [BMPYR][TCB] i [BMPYR][TCM]. Również dla mieszanin {IL + pirydyna + *n*-heptan} przy użyciu [BMPY][TCM], [BMIM][TCM] i [BMMOR][TCM]. Skład każdej fazy określono metodą chromatografii gazowej. Wyniki eksperymentalne skorelowano równaniem NRTL. Na podstawie danych eksperymentalnych oznaczano wartości współczynnika selektywności oraz współczynnika podziału substancji rozpuszczonej.

Modelowanie właściwości fizykochemicznych dla następujących cieczy jonowych: [BMPYR][TCB], [BMPYR][DCA], [BMPYR][TCM], [BMIM][TCM] i [BMPY][TCM], zostało wykonano za pomocą równania stanu — PC-SAFT (*ang*. Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory). Opisane właściwości to równowagi fazowe ciecz – para, ciecz – ciecz i nadmiarowe entalpie mieszania.

Dla wybranych układów przeprowadzono dyskusję wyników obliczeń teoretycznych. obliczenia ab initio były wykonywane za pomocą programu Gaussian 03 dla cieczy jonowych [BMIM][TCM] i [BMPY][TCM]. Uzyskane wyniki były w dobrej zgodności z wynikami, uzyskanymi z pomiarów γ_{13}^{∞}.

Przeprowadzone eksperymenty dostarczyły obiecujących informacji z punktu widzenia zastosowań cieczy jonowych jako rozpuszczalników w procesach ekstrakcyjnych w tym między innymi w układach *n*-heptan/pirydina oraz *n*-heptan/tiofen. Do dalszych badań technologicznych należy stosować [BMPYR][TCM] albo [BMPYR][DCA] do odsiarczania oraz [BMMOR][TCM] do denitrogenacji paliw.

Elena Lukoshko