На правах рукописи

Франчук Виктория Борисовна

Фазовые равновесия в системах на основе солей с объемными органическими ионами

Специальность 02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

003458593

Санкт-Петербург – 2008

Работа выполнена в ГОУВПО «Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров»

Научный руководитель — Заслуженный деятель науки РФ, доктор химических наук, профессор Полторацкий Геннадий Матвеевич

Научный консультант — кандидат химических наук Евдокимов Андрей Николаевич

Официальные оппоненты: — доктор химических наук, профессор Викторов Алексей Исмаилович

доктор химических наук, профессор Новоселов Николай Петрович

Ведущая организация — Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

Защита состоится 24 декабря 2008 г. в 15 часов на заседании диссертационного совета Д 212.231.02 при ГОУВПО «Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров» по адресу: 198095, Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Санкт-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров.

Автореферат разослан «22» ноября 2008 г.

Ученый секретарь диссертационного совета — Евдокимов А.Н.

Актуальность темы

Исследование термодинамических свойств солевых систем является важной и актуальной задачей физической химии растворов. Добавление солей применяется в технологических процессах очистки и разделения веществ – солевой экстракции и ректификации. Для водно-органических и органических солевых систем в литературе приводятся данные о растворимости, коэффициентах активности в широком интервале концентраций и температур. Среди тройных систем с одним нелетучим компонентом (солью) систематически изучены только растворы неорганических солей.

Имеются обширные термохимические данные и сведения об электропроводности растворов солей с объемными органическими ионами. Между тем, данные о фазовых равновесиях для систем на основе таких солей, прежде всего жидкость-пар, практически отсутствуют. Сведения о применении электролитных моделей растворов для описания фазовых равновесий в системах данного типа крайне незначительны и противоречивы. Хотя подобные данные необходимы при проектировании процессов солевой ректификации азеотропных смесей с использованием таких солей. Как следствие, на сегодняшний день отсутствует методология, позволяющая применять указанные соли в процессах разделения. Изучение фазовых равновесий в системах на основе солей с объемными органическими ионами представляет и теоретический интерес, так как такие системы – объект для исследования закономерностей растворов электролитов данного типа.

Диссертация является продолжением работ, проводимых в СПбГТУРП, по применению моделей растворов для описания (корреляции и предсказания) фазовых равновесий и расчета термодинамических характеристик в системах с электролитами. Работа выполнена при поддержке персональными грантами Правительства Санкт-Петербурга (М06-3.6Д-14 и 03/3.6/13-03/01) и стипендией Президента РФ.

Цель работы заключается в экспериментальном исследовании и моделировании свойств систем на основе солей с объемными органическими ионами. Экспериментальная часть работы направлена на получение данных о равновесии жидкость-пар в системах: ацетонитрил-вода-бромид тетрапропиламмония (при температурах 298,15 К и 323,15 К), метанол-толуол-тетрафенилборат тетрабутиламмония (318,15 К), метанол-бензол-тетрафенилборат натрия (298,15 К и 308,15 К), метанол-толуол-хлорид трифенилбензилфосфония (313,15 К и 318,15 К), метанол-бензол-хлорид тетрафенилфосфония (298,15 К), метанол-ацетон-тетрафторборат *N*-бензилпиридиния (313,15 К), метанол-ацетон-гексафторфосфат *N*-бутилпиридиния (313,15 К), а также о растворимости некоторых бромидов и иодидов тетраалкиламмония в диметилсульфоксиде (300,15 К и 328,15 К). Теоретическую часть представляет собой использование электролитных моделей NRTL, UNIQUAC и UNIFAC для расчета парожидкостного равновесия в тройных системах.

Использованные в работе соли были выбраны как представители различных групп солей с объемными органическими ионами. Основное требование к выбору смешанного растворителя – наличие азеотропа. Выбор максимальных концентраций солей основывался на условии сохранения гомогенности систем.

Научная новизна работы состоит в том, что получены экспериментальные данные о растворимости тетраалкиламмониевых солей и о равновесии жидкость-пар в системах, содержащих соли с объемными органическими ионами (бромиды и иодиды тетраалкиламмония, тетрафенилборат натрия, тетрафенилборат тетрабутиламмония, хлорид тетрафенилфосфония, хлорид трифенилбензилфосфония, гексафторфосфат *N*-бутилпиридиния и тетрафторборат *N*-бензилпиридиния и органические растворители (метанол, бензол, толуол, ацетон, диметилсульфоксид). Для корреляции эксперимен-

тальных данных впервые применены электролитные модели растворов.

Практическая ценность работы определяется тем, что данные о растворимости тетраалкиламмониевых солей необходимы при проведении синтезов с использованием межфазных катализаторов. Сведения о равновесии жидкость-пар в системах на основе солей с объемными органическими ионами востребованы для оптимизации технологических процессов разделения азеотропных систем. Указанные соли могут быть использованы для разрушения азеотропов в смесях метанол-толуол, метанол-бензол, ацетон-метанол. Использованные электролитные модели расширяют возможности методов прогнозирования термодинамических свойств солевых систем подобного типа (в том числе ионных жидкостей).

Предложения, выносимые на защиту:

1. Результаты экспериментального изучения равновесия жидкость-пар в тройных системах: ацетонитрил-вода-бромид тетрапропиламмония, метанол-бензол-тетрафенилборат тетрабутиламмония, метанол-бензол-тетрафенилборат натрия, метанол-толуол-хлорид трифенилбензилфосфония, метанол-бензол-хлорид тетрафенилфосфония, метанол-ацетон-тетрафторборат *N*-бензилпиридиния, метанол-ацетон-гексафторфосфат *N*-бутилпиридиния.
2. Результаты расчета парожидкостного равновесия в указанных системах с помощью электролитных моделей NRTL, UNIQUAC и UNIFAC.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены на Всероссийских научных конференциях молодых ученых «Наука. Технологии. Инновации» (Новосибирск, 2004, 2005); I Всероссийской школе-конференции "Молодые ученые – новой России. Фундаментальные исследования в области химии и инновационная деятельность" (Иваново, 2005); XV Международной конференции по химической термодинамике в России (Москва, 2005); I Региональной конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем. Крестовские чтения» (Иваново, 2006); III Международной научной конференции «Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий» (Томск, 2006); Санкт-Петербургских ассамблеях молодых ученых и специалистов (2006, 2007).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 14 работ, из них 7 статей (1 - в Журнале прикладной химии (РАН) и 6 - в Journal of Chemical and Engineering Data, входящем в систему цитирования Science Citation Index Expanded) и 7 тезисов докладов конференций).

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, обсуждения экспериментальных данных, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы. Материалы диссертации изложены на 132 страницах машинописного текста, включают 57 таблиц и 10 рисунков. Библиографический список содержит 209 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во *введении* обоснована актуальность исследуемой проблемы, сформулированы цели и задачи диссертационной работы, ее научная новизна и практическая значимость.

В *литературном обзоре* дается анализ литературных данных о влиянии солей на равновесие жидкость-пар в системах со смешанным растворителем; рассмотрены физико-химические основы и практические рекомендации по использованию солевой ректификации; а также проведено сравнение моделей растворов при описании фазовых равновесий в солевых системах.

1. Экспериментальная часть

Все соли и растворители (товарные реактивы квалификаций ч.д.а. и о.с.ч.) тщательно осушались по опубликованным стандартным методикам. Чистоту и наличие воды в растворителях оценивали газохроматографическим методом. Содержание воды не превышало 0,01%. В работе использован газохроматографический метод анализа равновесного пара (АРП), предложенный для тройных систем «смешанный растворитель-соль» в работе Takamatsu H., Ohe S. // *J. Chem. Eng. Data* 2003, V. 48, № 2, P. 277-279. Погрешность определения мольной доли компонента смешанного растворителя в паровой фазе составила 0,005. Растворимость солей определяли гравиметрическим методом.

2. Результаты экспериментов и их обсуждение

Рассматриваемые в работе системы «растворитель-соль с объемным органическим ионом» в аспектах фазовых равновесий жидкость-пар и жидкость-твердое тело ранее не изучались и электролитные модели к ним не применялись. Отсутствующие в литературе энергетические параметры моделей подобраны на основании экспериментальных данных минимизацией функции F с использованием симплекс метода:

$$F(\textit{параметры моделей}) = \sum(y_{i(\text{эксп.})} - y_{i\,(\text{расч.})})^2 = \min.$$

Состав паровой фазы (y_i) рассчитывали из условия парожидкостного равновесия и идеальности паровой фазы:

$$y_i P = x_i \gamma_i p^s_i \qquad (1)$$

где: P – общее давление в системе;

γ_i – коэффициент активности растворителя;

p^s_i – давление насыщенного пара чистого растворителя (рассчитывается по уравнению Антуана при температуре опыта);

x_i – мольная доля растворителя в жидкой фазе.

Коэффициенты активности компонентов смешанного растворителя рассчитывали по уравнениям соответствующих электролитных моделей растворов.

2.1. Парожидкостное равновесие в системах на основе аммониевых солей

Равновесие жидкость-пар изучено в системах на основе неорганических солей аммония и тетраалкиламмониевых солей. Подходы к использованию электролитной модели UNIQUAC в тройных системах «неорганическая соль аммония-смешанный растворитель» применены к растворам солей тетраалкиламмония, в том числе и для электролитной модели UNIFAC.

2.1.1. Равновесие жидкость–пар в системе метанол – вода –аммония бромид

Имеются многочисленные опубликованные данные по фазовым равновесиям для систем на основе неорганических солей аммония. При этом для корреляции экспериментальных данных использовались модели NRTL, UNIQUAC Николайсена и LIFAC.

Так как одной из задач работы было установление возможности использования более точных моделей растворов – электролитных UNIQUAC (модель Зандера–Мачедо) и UNIFAC для систем на основе алкиламмониевых солей, первоначально была использована электролитная модель UNIQUAC для описания равновесия жидкость–пар в ранее не изученной системе бромид аммония-метанол-вода, для которой получены изотермические данные (рис. 1). Большой разницы в применении электролитных моделей UNIQUAC и UNIFAC для данной системы нет: геометрические параметры метанола и

воды в обеих моделях одинаковы, имеется лишь одно отличие – использование параметра $\delta_{ij,m}$ в модели UNIQUAC. Среднее абсолютное отклонение расчетных (модельных) данных от экспериментальных по составу паровой фазы составило $\Delta y = 0{,}005$.

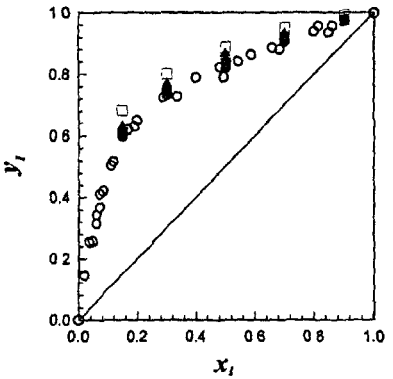

Рис. 1. Равновесие жидкость–пар в системе метанол (1) – вода (2) – аммония бромид (3) при 298,15 K: ○, m_3 = 0,000 моль·кг$^{-1}$; ■, m_3 = 0,500 моль·кг$^{-1}$; ♦, m_3 = 1,000 моль·кг$^{-1}$; ▲, m_3 = 2,000 моль·кг$^{-1}$; □, m_3 = 4,000 моль·кг$^{-1}$. x'_1 – Мольная доля метанола в жидкой фазе в пересчете на бессолевую основу. y_1 – Мольная доля метанола в паровой фазе. m_3 – моляльность соли.

2.1.2. Корреляция данных по давлению пара растворителей в двойных системах нитрат тетрабутиламмония – вода и нитрат тетрабутиламмония – 1,4-диоксан с помощью электролитной модели NRTL

Поскольку ранее электролитные модели не использовались для описания парожидкостного равновесия в системах с солями тетраалкиламмония, нами исследована возможность применения электролитной модели NRTL для корреляции опубликованных данных по давлению пара растворителей в двойных системах: нитрат тетрабутиламмония-вода и нитрат тетрабутиламмония–1,4-диоксан. Энергетические параметры электролитной модели NRTL для указанных систем приведены в таблице 2.

Таблица 2

Энергетические параметры (Δg_{ij} и Δg_{ji}) и факторы неупорядоченности (α_{ij}) электролитной модели NRTL для систем 1,4-диоксан (1) – нитрат тетрабутиламмония (ТБАН) и вода (2) – ТБАН

компонент		α_{ij}	Δg_{ij}, Дж·моль$^{-1}$	Δg_{ji}, Дж·моль$^{-1}$
i	j			
вода	ТБАН	0,2	2613,158	-134,126
1,4-диоксан	ТБАН	0,1	3369,516	-822,603

Модель с достаточной точностью описывает экспериментальные данные в обеих системах во всей области концентраций соли (Δp_1 = 13,5 Па и Δp_2 = 17,2 Па).

2.1.3. Равновесие жидкость–пар в системах на основе солей тетраалкиламмония

Учитывая все вышеизложенное, мы использовали для систем ацетонитрил-вода-бромид тетрапропиламмония и метанол-толуол-тетрафенилборат тетрабутиламмония три электролитные модели: NRTL, UNIQUAC и UNIFAC.

2.1.3.1. Система ацетонитрил–вода–бромид тетрапропиламмония

Экспериментальные данные по парожидкостному равновесию для системы приведены на рисунке 2. Параметры электролитных моделей для системы ацетонитрил-вода-бромид тетрапропиламмония представлены в таблицах 3-5.

Рис. 2. Равновесие жидкость–пар в системе ацетонитрил (1) – вода (2) – бромид тетрапропиламмония (3) при 298,15 K: ♦, m_3 = 0,000 моль·кг$^{-1}$; ○, m_3 = 0,200 моль·кг$^{-1}$; ●, m_3 = 0,400 моль·кг$^{-1}$; ◊, m_3 = 0,800 моль·кг$^{-1}$; *, m_3 = 1,000 моль·кг$^{-1}$. x'_1 – Мольная доля ацетонитрила в жидкой фазе в пересчете на бессолевую основу. y_1 – Мольная доля ацетонитрила в паровой фазе. m_3 – моляльность соли.

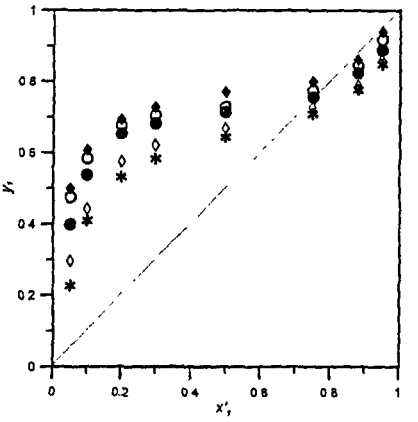

Таблица 3

Параметры (Δg_{ij}, Δg_{ji} и α_{ij}) электролитной модели NRTL для системы ацетонитрил – вода – бромид тетрапропиламмония (ТПАБ)

компонент		α_{ij}	Δg_{ij}, Дж·моль$^{-1}$	Δg_{ji}, Дж·моль$^{-1}$
i	j			
ацетонитрил	вода	0,2858	1528,665	5538,057
ацетонитрил	ТПАБ	0,05	4121,515	-1256,115
вода	ТПАБ	0,2	5873,216	-2757,497

В основе применения модели UNIFAC было предложено использовать два пути: по первому, предложенному ранее для корреляции экспериментальных данных по растворимости бромида тетрабутиламмония в бензоле, из ионных компонентов учитывается только бромид-анион. Второй вариант предполагал использование геометрических параметров для катионной группы $^{+}NCH_2$ и бромид-аниона. Возможность разбиения аминов на группы (NCH_2 и CH_3) показана в классической модели UNIFAC. В обоих случаях использованные энергетические параметры взаимодействия групп атомов были приняты одинаковыми.

Таблица 4

Параметры (a_{ij}*, $\delta_{ij,m}$, r_i, q_i) электролитной модели UNIQUAC для системы ацетонитрил – вода – ТПАБ

	ацетонитрил	вода	$(н\text{-}C_3H_7)_4N^+$	Br^-
		a_{ij}*, K		
ацетонитрил	0,0	514,4	-74,12	221,30
вода	486,67	0,0	499,4	9,4
$(н\text{-}C_3H_7)_4N^+$	316,25	-1095,23	0,0	788,6
Br^-	715,80	-168,0	-194,16	0,0
		r_i и q_i		
r_i	1,8701	0,92	2,007	1,2331
q_i	1,724	1,40	1,95	1,1510
		$\delta_{ij,m}$		
$(н\text{-}C_3H_7)_4N^+$–Br^-	2322,17	4066,56	-	-

Таблица 5

Параметры (a_{ij}, R_i и Q_i) электролитной модели UNIFAC для системы ацетонитрил–вода–бромид тетрапропиламмония

a_{ij}, K					
	H_2O	CCN	$(C)_3N$	CH_2	Br^-
H_2O	0,0	112,60	304,0	300,0	-1058,6
CCN	242,8	0,0	-354,10	24,82	541,87
$(C)_3N$	-598,8	-354,1	0,0	-83,98	-736,17
CH_2	1318,0	597,0	206,6	0,0	-673,8
Br^-	-372,5	-2877,78	498,45	3106,4	0,0

R_i и Q_i							
	H_2O	CH_3CN	CH_2N	CH_2N^+	CH_3	CH_2	Br^-
R_i	0,92	1,8701	0,9597	0,648	0,9011	0,6744	1,2331
Q_i	1,40	1,7240	0,6320	0,420	0,8480	0,5400	1,1510

2.1.3.2. Система метанол – толуол – тетрафенилборат тетрабутиламмония

Как следует из экспериментальных данных (рис. 3), разрушение азеотропа происходит уже при концентрации соли 0,3 моль·кг$^{-1}$.

Параметры используемых моделей приведены в таблицах 6-8.

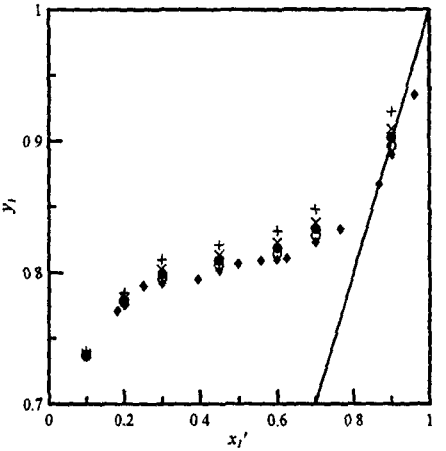

Рис. 3. Равновесие жидкость–пар в системе метанол (1) – толуол (2) – тетрафенилборат тетрабутиламмония (3) при 318,15 K: ♦, 0,000 моль·кг$^{-1}$; o, m_3 = 0,100 моль·кг$^{-1}$; •, m_3 = 0,200 моль·кг$^{-1}$; x, m_3 = 0,300 моль·кг$^{-1}$; +, m_3 = 0,500 моль·кг$^{-1}$. x'_1 – Мольная доля метанола в жидкой фазе в пересчете на бессолевую основу. y_1 – Мольная доля метанола в паровой фазе. m_3 – моляльность соли.

Таблица 6

Параметры (Δg_{ij}, Δg_{ji} и α_{ij}) электролитной модели NRTL для системы метанол – толуол –тетрафенилборат тетрабутиламмония (ТФБТБА)

компонент		α_{ij}	Δg_{ij}, Дж·моль$^{-1}$	Δg_{ji}, Дж·моль$^{-1}$
i	j			
метанол	толуол	0,4749	3380,8926	4666,501
метанол	ТФБТБА	0,1	1870,07	2860,43
толуол	ТФБТБА	0,1	969,14	116,25

Таблица 7

Параметры (a_{ij}, R_i и Q_i) электролитной модели UNIFAC для системы метанол–толуол–тетрафенилборат тетрабутиламмония

a_{ij}, K					
	ACH	CH_3OH	$(C)_3N$	CH_2	$(Ph)_4B^-$
ACH	0,0	637,3	90,49	-11,12	344,3
CH_3OH	-50,0	0,0	53,9	16,51	-76,12
$(C)_3N$	-223,9	-406,8	0,0	-83,98	467,9
CH_2	61,13	697,2	206,6	0,0	211,2
$(Ph)_4B^-$	-486,7	2131,1	-570,9	-722,24	0,0

R_i и Q_i								
	$ACCH_3$	ACH	CH_3OH	CH_2N	CH_2N^+	CH_3	CH_2	$(Ph)_4B^-$
R_i	0,9011	0,5313	1,4311	0,9597	0,648	0,9011	0,6744	3,53
Q_i	0,8480	0,400	1,432	0,6320	0,42	0,8480	0,5400	3,79

Таблица 8

Параметры (a_{ij}^*, $\delta_{ij,m}$, r_i, q_i) электролитной модели UNIQUAC для системы метанол – толуол – ТФБТБА

	метанол	толуол	$(н\text{-}C_4H_9)_4N^+$	$(Ph)_4B^-$
a_{ij}^*, K				
метанол	0,0	-416,73	-644,3	412,8
толуол	4986,207	0,0	939,6	-2144,8
$(н\text{-}C_4H_9)_4N^+$	215,6	-763,5	0,0	655,3
$(Ph)_4B^-$	-722,7	89,7	487,2	0,0
r_i и q_i				
r_i	1,4311	3,9228	5,12	3,53
q_i	1,432	2,968	5,23	3,79
$\delta_{ij,m}$				
$(н\text{-}C_4H_9)_4N^+ – B(Ph)_4$	322,17	66,56	-	-

2.2. Парожидкостное равновесие в системах на основе фосфониевых солей

Влияние фосфониевых солей на равновесие жидкость-пар в тройных системах смешанный растворитель-соль, изучено нами на двух примерах: метанол-толуол-хлорид трифенилбензилфосфония и метанол-бензол-хлорид тетрафенилфосфония.

2.2.1. Система метанол–толуол–хлорид трифенилбензилфосфония

Как следует из экспериментальных данных (рис. 4), разрушение азеотропа происходит уже при концентрации соли 0,1 моль·кг$^{-1}$.

Параметры используемых моделей приведены в таблицах 9-11.

В основе применения электролитной модели UNIFAC был положен тот же принцип, который использовался для тетраалкиламмониевых солей. Катион трифенилбензилфосфония разбивали на катионные геометрические составляющие $^+PCH_2$ и ACP^+, параметры которых (R_i и Q_i) определяли из таблиц Бонди.

Рис. 4. Равновесие жидкость–пар в системе метанол (1) – толуол (2) – хлорид трифенилбензилфосфония (3) при 318,15 К: ♦ и ◊, m_3 = 0,000 моль·кг$^{-1}$; о, m_3 = 0,100 моль·кг$^{-1}$; •, m_3 = 0,500 моль·кг$^{-1}$; x, m_3 = 1,000 моль·кг$^{-1}$; +, m_3 = 1,500 моль·кг$^{-1}$. ⊗, m_3 = 2,000 моль·кг$^{-1}$. x'_1 – Мольная доля метанола в жидкой фазе в пересчете на бессолевую основу. y_1 – Мольная доля метанола в паровой фазе. m_3 – моляльность соли.

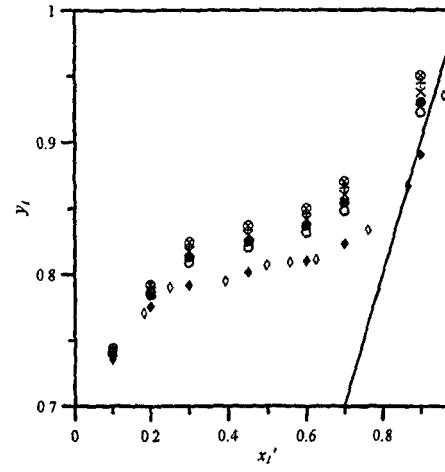

Таблица 9

Параметры (Δg_{ij}, Δg_{ji} и α_{ij}) электролитной модели NRTL для системы метанол – толуол – хлорид трифенилбензилфосфония (ТФБФХ)

компонент		α_{ij}	Δg_{ij}, Дж·моль$^{-1}$	Δg_{ji}, Дж·моль$^{-1}$
i	j			
метанол	толуол	0,4749	3380,8926	4666,501
метанол	ТФБФХ	0,1	1633,12	3422,45
толуол	ТФБФХ	0,1	892,21	212,76

Таблица 10

Параметры (a_{ij}, R_i и Q_i) электролитной модели UNIFAC для системы метанол – толуол – хлорид трифенилбензилфосфония

a_{ij}, К						
	$ACCH_2$	ACH	CH_3OH	CH_2P	ACP	Cl^-
$ACCH_2$	0,0	-146,8	603,2	218,6	-4122,9	569,2
ACH	167,0	0,0	637,3	-96,4	337,4	486,3
CH_3OH	-44,5	-50,0	0,0	875,8	-42,1	102,8
CH_2P	129,7	-1711,2	288,6	0,0	417,7	3707,3
ACP	55,8	610,8	-940,1	602,4	0,0	-703,8
Cl^-	-901,4	-1106,5	7604,5	471,5	68,4	0,0

R_i и Q_i							
	$ACCH_3$	$ACCH_2$	ACH	CH_3OH	CH_2P^+	ACP^+	Cl^-
R_i	0,9011	1,0396	0,5313	1,4311	1,14	1,02	0,9861
Q_i	0,8480	0,660	0,400	1,4322	1,08	0,93	0,9917

Таблица 11

Параметры (a_{ij}*, $\delta_{ij,m}$, r_i, q_i) электролитной модели UNIQUAC для системы метанол – толуол – хлорид трифенилбензилфосфония

	метанол	толуол	$(C_6H_5)_3C_6H_5CH_2P^+$	Cl^-
a_{ij}*, K				
метанол	0,0	-416,73	124,4	-426,3
толуол	4986,207	0,0	-621,1	281,5
$(C_6H_5)_3C_6H_5CH_2P^+$	90,34	-490,3	0,0	188,4
Cl^-	788,7	-977,2	1029,1	0,0
r_i и q_i				
r_i	1,4311	2,9228	6,25	0,9861
q_i	1,4322	2,968	6,03	0,9917
$\delta_{ij,m}$				
$(C_6H_5)_3C_6H_5CH_2P^+$-^-Cl	876,3	300,3	-	-

2.2.2. Система метанол–бензол–хлорид тетрафенилфосфония

Экспериментальные данные по парожидкостному равновесию для системы метанол – бензол – хлорид тетрафенилфосфония приведены на рисунке 5. Разрушение азеотропа происходит при концентрации соли 0,250 моль·кг$^{-1}$.

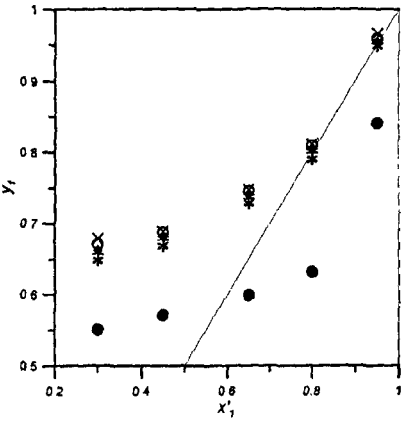

Рис 5. Равновесие жидкость–пар в системе метанол (1) – бензол (2) –хлорид тетрафенилфосфония (3) при 298,15 K: •, m_3 = 0,000 моль·кг$^{-1}$;*, m_3 = 0,050 моль·кг$^{-1}$; ♦, m_3 = 0,100 моль·кг$^{-1}$; o, m_3 = 0,150 моль·кг$^{-1}$; +, m_3 = 0,200 моль·кг$^{-1}$. x, m_3 = 0,250 моль·кг$^{-1}$. x'_1 – Мольная доля метанола в жидкой фазе в пересчете на бессолевую основу. y_1 – Мольная доля метанола в паровой фазе. m_3 – моляльность соли.

Параметры используемых моделей приведены в таблицах 12-14.

Таблица 12

Параметры (Δg_{ij}, Δg_{ji} и α_{ij}) электролитной модели NRTL для системы метанол – бензол – хлорид тетрафенилфосфония (ТФФХ)

компонент		α_{ij}	Δg_{ij}, Дж·моль$^{-1}$	Δg_{ji}, Дж·моль$^{-1}$
i	*j*			
метанол	бензол	0,47	5160,49	3038,17
метанол	ТФФХ	0,1	934,12	-256,76
бензол	ТФФХ	0,1	3561,12	-455,6

Таблица 13

Параметры (a_{ij}, R_i и Q_i) электролитной модели UNIFAC для системы метанол – бензол – хлорид тетрафенилфосфония

a_{ij}, K				
	ACH	CH_3OH	ACP	Cl^-
ACH	0,0	637,3	337,4	486,3
CH_3OH	-50,0	0,0	-42,1	102,8
ACP	610,8	-940,1	0,0	-703,8
Cl^-	-1106,5	7604,5	68,4	0,0
R_i и Q_i				
	ACH	CH_3OH	ACP^+	Cl^-
R_i	0,5313	1,4311	1,02	0,9861
Q_i	0,400	1,4322	0,93	0,9917

Таблица 14

Параметры (a_{ij}*, $\delta_{ij,m}$, r_i, q_i) электролитной модели UNIQUAC для системы метанол–бензол–хлорид тетрафенилфосфония

	метанол	бензол	$(C_6H_5)_4P^+$	Cl^-
a_{ij}*, K				
метанол	0,0	-645,069	-764,6	-426,3
бензол	5286,29	0,0	485,12	133,46
$(C_6H_5)_4P^+$	866,7	-553,45	0,0	-575,3
Cl^-	788,7	298,23	3021,3	0,0
r_i и q_i				
r_i	1,4311	3,1878	4,11	0,9861
q_i	1,4322	2,400	3,79	0,9917
$\delta_{ij,m}$				
$(C_6H_5)_4P^+$–Cl^-	511,33	418,6	-	-

2.3. Парожидкостное равновесие в системах на основе *N*-алкилпиридиниевых солей

Влияние алкилпиридиниевых солей на равновесие жидкость-пар в тройных системах смешанный растворитель-соль, изучено нами на двух примерах: метанол-ацетон-гексафторфосфат *N*-бутилпиридиния и метанол-ацетон-тетрафторборат *N*-бензилпиридиния.

2.3.1. Система метанол–ацетон–гексафторфосфат *N*-бутилпиридиния

Как следует из экспериментальных данных (рис. 6), разрушение азеотропа происходит при концентрации соли 0,300 моль·кг$^{-1}$.

Параметры используемых моделей приведены в таблицах 15–17.

Таблица 15

Параметры (Δg_{ij}, Δg_{ji} и α_{ij}) электролитной модели NRTL для системы метанол–ацетон–гексафторфосфат *N*-бутилпиридиния

компонент		α_{ij}	Δg_{ij}, Дж·моль$^{-1}$	Δg_{ji}, Дж·моль$^{-1}$
i	*j*			
ацетон	метанол	0,300	924,2	863,1
метанол	соль[a]	0,359	9865,7	-5322,4
ацетон	соль[a]	0,422	13442,6	-4756,1

[a]соль – гексафторфосфат *N*-бутилпиридиния.

Рис 6. Равновесие жидкость–пар в системе ацетон (1) – метанол (2) – гексафторфосфат *N*-бутилпиридиния (3) при 313,15 К: ♦, m_3 = 0,000 моль·кг$^{-1}$; о, m_3 = 0,100 моль·кг$^{-1}$; •, m_3 = 0,300 моль·кг$^{-1}$; ◊, m_3 = 0,500 моль·кг$^{-1}$; *, m_3 = 1,000 моль·кг$^{-1}$. x'_1 – Мольная доля ацетона в жидкой фазе в пересчете на бессолевую основу. y_1 – Мольная доля метанола в паровой фазе. m_3 – моляльность соли.

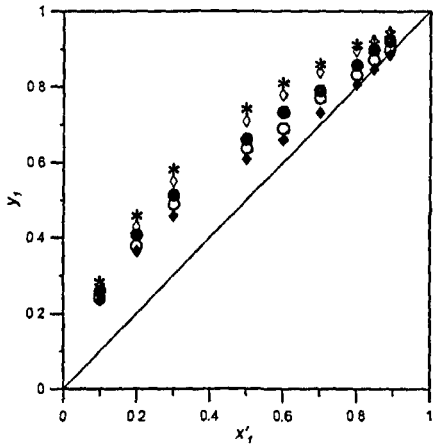

Таблица 16

Параметры (a_{ij}, R_i и Q_i) электролитной модели UNIFAC для системы метанол–ацетон–гексафторфосфат *N*-бутилпиридиния

a_{ij}, K					
	CH_3OH	C_5H_5N	CH_2CO	CH_2	PF_6^-
CH_3OH	0,0	580,5	23,39	16,51	-86,6
C_5H_5N	-378,2	0,0	-51,54	-101,6	311,3
CH_2CO	108,7	165,1	0,0	26,76	822,6
CH_2	697,2	287,7	251,5	0,0	-2457,6
PF_6^-	849,7	-2064,7	3441,3	769,3	0,0

R_i и Q_i						
	CH_3OH	$C_5H_5N^+$	CH_2CO	CH_3	CH_2	PF_6^-
R_i	1,4311	2,55	1,6724	0,9011	0,6744	1,31
Q_i	1,4322	2,42	1,488	0,8480	0,5400	1,17

Таблица 17

Параметры (a_{ij}*, $\delta_{ij,m}$, r_i, q_i) электролитной модели UNIQUAC для системы метанол – ацетон – гексафторфосфат *N*-бутилпиридиния

	метанол	ацетон	$^+NC_5H_5C_4H_9$	PF_6^-
a_{ij}*, K				
метанол	0,0	-54,2	577,3	-86,6
ацетон	223,8	0,0	-67,7	-166,15
$^+NC_5H_5C_4H_9$	-701,2	112,4	0,0	488,34
PF_6^-	849,7	-822,9	1131,4	0,0
r_i и q_i				
r_i	1,4311	2,5735	3,822	1,31
q_i	1,4322	2,336	3,94	1,17
$\delta_{ij,m}$				
$F_6P^- - {}^+NC_5H_5C_4H_9$	9023,4	306,5	-	-

Известно, что пиридин в модели UNIFAC рассматривается как одна группа. В данной работе это допущение использовано и для катиона пиридиния. Вандерваальсовы площадь и объем гексафторфосфат-аниона рассчитаны из данных об ионном радиусе (R^- = 2,72 А).

2.3.2. Система метанол–ацетон–тетрафторборат *N*-бензилпиридиния

Как следует из экспериментальных данных (рис. 7), разрушение азеотропа происходит уже при концентрации соли 0,100 моль·кг$^{-1}$. Для систем на основе ионных жидко-

стей используются, как правило, неэлектролитные модели растворов. Нами предложено использовать для системы ацетон–метанол–тетрафторборат *N*-бензилпиридиния три вышеуказанные электролитные модели. Параметры моделей приведены в таблицах 18-20. Вандерваальсовы площадь и объем тетрафторборат-аниона рассчитаны из данных об ионном радиусе (R^{-} = 2,29 А).

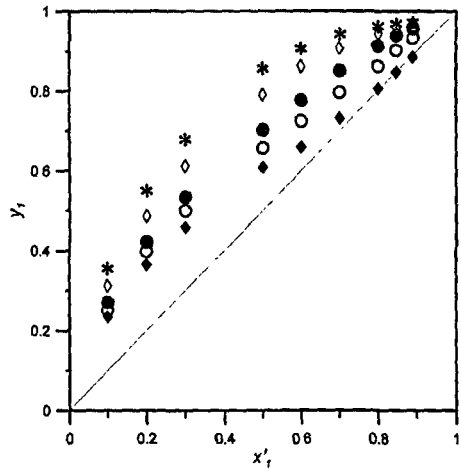

Рис 7. Равновесие жидкость–пар в системе ацетон (1) – метанол (2) – тетрафторборат *N*-бензилпиридиния (3) при 313,15 К: ♦, m_3 = 0,000 моль·кг$^{-1}$; о, m_3 = 0,100 моль·кг$^{-1}$; •, m_3 = 0,300 моль·кг$^{-1}$; ◊, m_3 = 0,500 моль·кг$^{-1}$; *, m_3 = 1,000 моль·кг$^{-1}$. x'_1 – Мольная доля ацетона в жидкой фазе в пересчете на бессолевую основу. y_1 – Мольная доля метанола в паровой фазе. m_3 – моляльность соли.

Таблица 18

Параметры (Δg_{ij}, Δg_{ji} и α_{ij}) электролитной модели NRTL для системы метанол–ацетон–тетрафторборат *N*-бензилпиридиния

компонент		α_{ij}	Δg_{ij}, Дж·моль$^{-1}$	Δg_{ji}, Дж·моль$^{-1}$
i	*j*			
ацетон	метанол	0,300	924,2	863,1
метанол	соль[a]	0,403	4778,8	-7660,6
ацетон	соль[a]	0,211	9239,6	-2442,1

[a]соль – тетрафторборат *N*-бензилпиридиния.

Таблица 19

Параметры (a_{ij}, R_i и Q_i) электролитной модели UNIFAC для системы метанол – ацетон – тетрафторборат *N*-бензилпиридиния

a_{ij}, К					
	CH_2CO	CH_3OH	C_5H_5N	$ACCH_2$	BF_4^-
CH_2CO	0,0	108,7	165,1	365,8	4735,5
CH_3OH	23,39	0,0	580,5	-44,5	722,8
C_5H_5N	-51,54	-378,2	0,0	49,8	-800,5
$ACCH_2$	-52,1	603,2	52,8	0,0	644,8
BF_4^-	-45,8	8044,9	3077,3	-186,6	0,0
R_i и Q_i					
	CH_2CO	CH_3OH	$C_5H_5N^+$	$ACCH_2$	BF_4^-
R_i	1,6724	1,4311	2,50	1,0396	1,65
Q_i	1,488	1,4322	2,42	0,660	1,51

Таблица 20

Параметры (a_{ij}*, $\delta_{ij,m}$, r_i, q_i) электролитной модели UNIQUAC для системы метанол – ацетон – тетрафторборат *N*-бензилпиридиния

	метанол	ацетон	$^{+}NC_5H_5CH_2C_6H_5$	BF_4^-
a_{ij}*, K				
метанол	0,0	-54,2	394,5	722,8
ацетон	223,8	0,0	-540,5	-1482,6
$^{+}NC_5H_5CH_2C_6H_5$	-1344,5	933,5	0,0	738,8
BF_4^-	8044,9	861,3	-449,7	0,0
r_i и q_i				
r_i	1,4311	2,5735	4,12	1,65
q_i	1,4322	2,336	4,03	1,51
$\delta_{ij,m}$				
$^{+}BF_4^-NC_5H_5CH_2C_6H_5$	709,3	406,4	-	-

2.4. Парожидкостное равновесие в системах на основе боратов

Влияние боратов на равновесие жидкость–пар в тройных системах смешанный растворитель–соль, изучено нами на примере трех систем: метанол–бензол–тетрафенилборат тетрабутиламмония, тетрафторборат *N*-бензилпиридиния–ацетон–метанол и метанол–толуол–тетрафенилборат натрия. Первые две системы рассмотрены ранее. Экспериментальные данные для третьей системы приведены на рисунке 8.

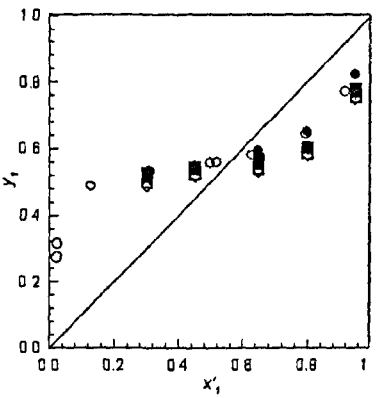

Рис. 8. Равновесие жидкость–пар в системе метанол (1) – бензол (2) – тетрафенилборат натрия (3) при 308,15 K: o и •, m_3 = 0,000 моль·кг$^{-1}$; ◊ m_3 = 0,000 моль·кг$^{-1}$; ■, m_3 = 0,050 моль·кг$^{-1}$; ♦, m_3 = 0,100 моль·кг$^{-1}$; ▲, m_3 = 0,150 моль·кг$^{-1}$; □, m_3 = 0,200 моль·кг$^{-1}$. ◊, m_3 = 0,250 моль·кг$^{-1}$. x'_1 – Мольная доля метанола в жидкой фазе в пересчете на бессолевую основу. y_1 – Мольная доля метанола в паровой фазе. m_3 – моляльность соли.

Таким образом, применение тетрафенилбората натрия для разделения азеотропной смеси метанол – бензол неэффективно. Заметим, что тетрафенилборат натрия практически не растворим в бензоле (≤0,001 гр/100 гр бензола) и хорошо растворим в метаноле (>100 гр/100 гр метанола). Параметры используемых моделей приведены в таблицах 21-23. Геометрические параметры моделей UNIFAC и UNIQUAC для катиона натрия не рассчитывались из данных об ионном радиусе, а принимались равными 3,0.

Таблица 21

Параметры (Δg_{ij}, Δg_{ji} и α_{ij}) электролитной модели NRTL для системы метанол – бензол – натрия тетрафенилборат

i	*j*	α_{ij}	Δg_{ij}, Дж·моль$^{-1}$	Δg_{ji}, Дж·моль$^{-1}$
метанол	бензол	0,47	5160,49	3038,17
метанол	$NaB(C_6H_5)_4$	0,1	5068,64	-655,94
бензол	$NaB(C_6H_5)_4$	1,0	1294,65	-767,91

Таблица 22

Параметры (a_{ij}, R_i и Q_i) электролитной модели UNIFAC для системы метанол –бензол – тетрафенилборат натрия

	a_{ij}, K			
	ACH	CH_3OH	$(Ph)_4B^-$	Na^+
ACH	0,0	637,6	344,3	-1044,5
CH_3OH	-50,00	0,0	-76,12	-287,2
$(Ph)_4B^-$	-486,7	2131,1	0,0	-2055,6
Na^+	194,7	2860,8	751,6	0,0
	R_i и Q_i			
	ACH	CH_3OH	$(Ph)_4B^-$	Na^+
R_i	0,5313	1,4311	3,53	3,0
Q_i	0,400	1,4322	3,79	3,0

Таблица 23

Параметры (a_{ij}*, $\delta_{ij,m}$, r_i, q_i) электролитной модели UNIQUAC для системы метанол – бензол – тетрафенилборат натрия

	метанол	бензол	Na^+	$(Ph)_4B^-$
	a_{ij}*, K			
метанол	0,0	-645,07	557,9	412,8
бензол	5286,29	0,0	379,3	-98,4
Na^+	283,6	-343,2	0,0	828,6
$(Ph)_4B^-$	-722,7	566,2	1674,4	0,0
	r_i и q_i			
r_i	1,4311	3,19	3,0	3,53
q_i	1,4322	2,40	3,0	3,79
	$\delta_{ij,m}$			
$Na^+B(Ph)_4$	4331,0	951,4	-	-

2.5. Рекомендации по использованию электролитных моделей для корреляции данных о парожидкостном равновесии в тройных системах на основе солей с объемными органическими ионами

Значения средних абсолютных отклонений расчетных (модельных) данных по составу паровой фазы в изученных тройных системах от экспериментальных значений приведены в таблице 24.

Таблица 24

Средние абсолютные отклонения расчетных (модельных) данных от экспериментальных по составу паровой фазы в изученных тройных системах

Система	$\lvert\Delta y\rvert^a$		
	NRTL	UNIQUAC	UNIFAC
ацетонитрил–вода–бромид тетрапропиламмония	0,006	0,005	0,004
метанол–толуол–тетрафенилборат тетрабутиламмония	0,009	0,008	0,007
метанол–бензол–тетрафенилборат натрия	0,006	0,005	0,005
метанол–толуол–хлорид трифенибензилфосфония	0,008	0,006	0,006
метанол–бензол–хлорид тетрафенилфосфония	0,008	0,007	0,006
метанол–ацетон–тетрафторборат *N*-бензилпиридиния	0,008	0,006	0,008
метанол–ацетон–гексафторфосфат *N*-бутилпиридиния	0,008	0,006	0,007

[a] $\lvert\Delta y\rvert = (1/N)\sum y_{эксп.} - y_{расч.}$

Из данных, приведенных в таблице 24, следует, что из трех электролитных моделей наибольшую точность дает модель UNIFAC для всех указанных систем, кроме последних двух, что, вероятно, объясняется, в том числе и использованием геометрических параметров катиона пиридиния как одной группы. Модель UNIQUAC в этих двух случаях более точна. Таким образом, для систем на основе пиридиниевых солей (в том числе ионных жидкостей на их основе) следует использовать эту модель с учетом геометрических параметров катиона пиридиния. В системах на основе тетраалкиламмониевых и фосфониевых солей результаты корреляции данных с помощью моделей UNIFAC и UNIQUAC одинаковы. Поэтому выбор для модели UNIFAC в качестве катионных геометрических составляющих групп $^{+}NCH_2$ и $^{+}PCH_2$ (ACP^{+}) для алкиламмониевых и арил(алкиларил)фосфониевых солей, соответственно, можно считать удачным. Наилучшие результаты представляет модель UNIFAC для системы ацетонитрил–вода–бромид тетрапропиламмония, так как она является водной. Что касается системы метанол–бензол–тетрафенилборат натрия, то большой разницы в применении моделей UNIFAC и UNIQUAC нет, в обеих моделях геометрические параметры ионов одинаковы, и отличие имеется то же что и при применении этих двух моделей для системы метанол–вода–бромид аммония. Как итог – одинаковые результаты по корреляции данных. Модель NRTL показала худшие результаты для всех систем, но из-за своей простоты в применении, в ближайшее время, на наш взгляд, будет активно использоваться для систем на основе ионных жидкостей. Дополнительную точность моделям UNIFAC и UNIQUAC может дать использование энергетических параметров всех ионных типов компонентов систем, параметров (чисел) сольватации ионов, а также степени диссоциации соли.

2.6. Корреляция данных по растворимости тетраалкиламмониевых солей с помощью электролитных моделей

Тетраалкиламмониевые соли широко используются в органическом синтезе в качестве межфазных катализаторов. При этом важное значение приобретают данные о растворимости этих солей. С целью проверки возможности применения модели UNIQUAC по методу, предложенному ранее для корреляции данных по растворимости бромида тетрабутиламмония в бензоле, нами выбрана система бромид тетрабутиламмония – толуол.

Растворимость соли рассчитывали по формуле:

$$\frac{\Delta H_m^f}{R}\left(\frac{1}{T_m}-\frac{1}{T}\right)=2\alpha\ln(\alpha\upsilon_{\pm}m\gamma_{\pm})+(1-\alpha)\ln\left[(1-\alpha)m\gamma_{QBr}\right] \qquad (2)$$

где T_m – температура плавления соли (374,65 К);

T – температура опыта;

α – степень диссоциации соли;

m – моляльная концентрация соли;

ΔH^f_m – энтальпия плавления соли (18204,8 Дж/г·моль).

γ_{QBr} и $\gamma_{\pm}$ – коэффициенты активности недиссоциированного бромида тетрабутиламмония и среднеионный, соответственно.

Среднеионные коэффициенты активности соли были рассчитаны по уравнению Питцера–Дебая–Хюккеля.

Модифицированная (Lee L.-S., Huang H. // *J. Chem. Eng. Data* 2002, V. 47, № 5, P. 1135-1139) электролитная модель UNIQUAC была использована для корреляции данных. Абсолютное отклонение составило Δm = 1,1 моль·кг$^{-1}$. Экспериментальная растворимость соли при 298,15 К составила 1,04 моль·кг$^{-1}$.

Уравнение (2) рассматривалось нами также в сочетании с моделью NRTL и уравнением Питцера–Дебая–Хюккеля, на примере системы бромид тетрабутиламмония–метанол. Абсолютное отклонение составило Δm = 0,021 моль·кг$^{-1}$. Экспериментальная растворимость соли при 298,15 К составила 4,01 моль·кг$^{-1}$. Таким образом, модель NRTL в сочетании с уравнением Питцера–Дебая–Хюккеля может быть использована для корреляции данных о растворимости солей тетраалкиламмония.

2.7. Растворимость некоторых симметричных бромидов и иодидов тетраалкиламмония в диметилсульфоксиде

Нами определена растворимость симметричных бромидов и иодидов тетраметил-, тетраэтил- и тетрабутиламмония в диметилсульфоксиде при 27 °С и 55 °С. Установлено, что растворимость указанных солей увеличивается с повышением температуры и удлинением алкильного радикала при переходе от бромидов к иодидам. Так, растворимость бромида тетраметиламмония при 27 °С составляет (г соли/100 г ДМСО) 1,472, а йодида тетрабутиламмония при 55 °С - 81,36. Электролитные модели для корреляции данных не использовали.

ВЫВОДЫ

1. Газохроматографическим методом анализа впервые изучено парожидкостное равновесие в некоторых бинарных азеотропных системах в присутствии солей с объемными органическими ионами: ацетонитрил-вода-бромид тетрапропиламмония, метанол-толуол-тетрафенилборат тетрабутиламмония, метанол-бензол-тетрафенилборат натрия, метанол-толуол-хлорид трифенилбензилфосфония, метанол-бензол-хлорид тетрафенилфосфония, метанол-ацетон-тетрафторборат *N*-бензилпиридиния, метанол-ацетон-гексафторфосфат *N*-бутилпиридиния.. Получены изотермические данные для этих систем, определено влияние солей на состав паровой фазы.

2. Установлено, что тетрафенилборат тетрабутиламмония, хлорид трифенилбензилфосфония, тетрафторборат *N*-бензилпиридиния, гексафторфосфат *N*-бутилпиридиния могут быть эффективно использованы в процессе солевой ректификации азеотропных систем метанол-бензол, метанол-толуол и метанол-ацетон. Определены минимальные концентрации солей для разрушения соответствующих азеотропов, которые составили 0,1-0,3 моль·кг$^{-1}$.

3. Электролитная модель UNIQUAC впервые использована для корреляции собственных экспериментальных данных по парожидкостному равновесию в ранее неизученной системе бромид аммония-метанол-вода и опубликованных данных для систем «неорганическая соль аммония-вода-спирт». Средние абсолютные отклонения расчетных данных от экспериментальных по мольному содержанию компонентов смешанного растворителя в паровой фазе составили Δy_i = 0,005-0,009.

4. Электролитная модель NRTL впервые использована для корреляции данных по давлению пара в двойных системах вода-нитрат тетрабутиламмония и 1,4-диоксан-нитрат тетрабутиламмония. Средние абсолютные отклонения расчетных данных от экспериментальных по давлению пара растворителя составили 13,5 Па и 17,2 Па.

5. Для корреляции экспериментальных данных о равновесии жидкость–пар в тройных системах с солью, имеющей объемный органический ион, впервые использованы электролитные модели NRTL, UNIQUAC и UNIFAC. Для систем с солями тетраалкиламмония и фенилфосфония в модели UNIFAC предложено учитывать геометрические параметры катионных составляющих $^{+}NCH_2$ и $^{+}PCH_2$ (ACP^{+}). Для систем на основе солей *N*-алкилпиридиния предпочтительнее использовать модель UNIQUAC с учетом соответствующего пиридиниевого катиона. Все использованные модели удовлетвори-

тельно описывают фазовое равновесие, средние абсолютные отклонения расчетных данных от экспериментальных по мольному содержанию компонентов смешанного растворителя в паровой фазе составили Δy_i = 0,004-0,009.

6. Определена растворимость некоторых симметричных тетраалкиламмониевых солей (бромидов и иодидов) в диметилсульфоксиде. Установлено, что растворимость бромидов и иодидов тетраметил-, тетраэтил- и тетрабутиламмония увеличивается с повышением температуры и удлинением алкильного радикала, а также при переходе от бромидов к иодидам.

7. На примере системы бромид тетрабутиламмония-метанол, установлено, что модель NRTL в сочетании с уравнением Питцера-Дебая-Хюккеля может быть использована для корреляции экспериментальных данных о растворимости тетралкиламмониевых солей.

8. Электролитные модели NRTL, UNIQUAC и UNIFAC можно использовать для корреляции и предсказания данных о фазовых равновесиях и расчета термодинамических характеристик в системах на основе других солей с объемными органическими ионами, бетаинов, ионных жидкостей и т.п.

По теме диссертационного исследования опубликованы следующие работы:
(Антипина – девичья фамилия В.Б.Франчук)

1. Голубева, Ю.М. Расчет фазовых равновесий в системах $(Ph)_4PCl$-бензол-метанол и $(Ph)_4BNa$-бензол-метанол с помощью электролитной модели NRTL [Текст] / Ю.М.Голубева, А.Н.Евдокимов, А.В.Курзин, В.Б.Антипина // Тр. Всеросс. конф. молодых ученых «Наука. Технологии. Инновации», 2-5.12.2004. г. Новосибирск, т. 2, С. 169-170.

2. Kurzin, A.V. Isothermal vapor-liquid equilibrium data for the system methanol+benzene+sodium tetraphenylborate [Text] / A.V.Kurzin, A.N.Evdokimov, V.B.Antipina, V.E.Gusev // J. Chem. Eng. Data - 2005. - V. 50, №6. - P. 1861-1863.

3. Евдокимов, А.Н. Равновесие жидкость–пар в тройных системах на основе солей с большими органическими ионами [Текст] / А.Н.Евдокимов, А.В.Курзин, В.Б.Антипина, В.Е.Гусев // Тр. XV Междунар. конф. по термодинамике в России, 27.06.-2.07.2005. г. Москва, т. 2, С. 114.

4. Евдокимов, А.Н. Растворимость тетраалкиламмониевых солей в метаноле [Текст] / А.Н.Евдокимов, А.В.Курзин, В.Б.Антипина, О.С.Павлова // Тр. XV Междунар. конф. по термодинамике в России, 27.06.-2.07.2005. г. Москва, т. 2, С. 223.

5. Антипина, В.Б. Определение и расчет растворимости некоторых тетраалкиламмониевых солей в органических растворителях [Текст] / В.Б.Антипина, А.В.Курзин, А.Н.Евдокимов, О.С.Павлова // Тез. док. I Всеросс. школы-конф. «Молодые ученые – новой России. Фундаментальные исследования в области химии и инновационная деятельность», 26-29.09.2005. г. Иваново, С. 102.

6. Kurzin, A.V. Measurement and correlation of isothermal vapor-liquid equilibrium data for the system methanol+water+ammonium bromide [Text] / A.V.Kurzin, A.N.Evdokimov, V.B.Antipina, O.S.Pavlova // J. Chem. Eng. Data - 2005. - V. 50, №6. - P. 2097-2100.

7. Антипина, В.Б. Применение солей с большими органическими ионами в процессах солевой ректификации [Текст] / В.Б.Антипина, А.В.Курзин, А.Н.Евдокимов, О.С.Павлова // Тр. Всеросс. конф. молодых ученых «Наука. Технологии. Инновации», 4-8.12.2005. г. Новосибирск, т. 3, С. 76-77.

8. Kurzin, A.V. Measurement and correlation of isothermal vapor-liquid equilibrium data for the system acetonitrile+water+tetrapropylammonium bromide [Text] / A.V.Kurzin, A.N.Evdokimov, V.B.Antipina, O.S.Pavlova // J. Chem. Eng. Data - 2006. - V. 51, №4. - P. 1361-1363.

9. Курзин, А.В. Фазовые равновесия в тройных системах на основе солей с объемными органическими ионами и ионных жидкостей [Текст] / А.В.Курзин, А.Н.Евдокимов, В.Б.Антипина, О.С.Павлова // Материалы III Междунар. науч. конф. «Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий», 14-16.09.2006. г. Томск, т. 2, С. 19.

10. Антипина, В.Б. Использование бензилпиридиний тетрафторбората в процессах солевой ректификации азеотропных смесей [Текст] / В.Б.Антипина, О.С.Павлова //

Тез. докл. I рег. конф. молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем (Крестовские чтения)», 14-16.11.2006. г. Иваново, С. 55-56.
11. Kurzin, A.V. Isothermal vapor–liquid equilibrium data for the system methanol+toluene+triphenylbenzylphosphonium chloride [Text] / A.V.Kurzin, A.N.Evdokimov, V.B.Antipina, O.S.Pavlova, V.E.Gusev // J. Chem. Eng. Data - 2007. - V. 52, №6. - P. 2074-2076.
12. Курзин, А.В. Равновесие жидкость-пар в системе ацетон–метанол–*N*-бутилиридиний гексафторфосфат [Текст] / А.В.Курзин, А.Н.Евдокимов, В.Б.Антипина, О.С.Павлова // Ж. прикл. химии - 2007. - Т. 80, №12. - С. 1970-1971.
13. Kurzin, A.V. Vapor pressures for 1,4-dioxane+tetrabutylammonium nitrate, water+tetrabutylammonium nitrate, and 1,4-dioxane+water+tetrabutylammonium nitrate [Text] / A.V.Kurzin, A.N.Evdokimov, V.B.Antipina, O.S.Pavlova, V.E.Gusev // J. Chem. Eng. Data - 2008. - V. 53, №1. - P. 207-210.
14. Kurzin, A.V. Vapor-liquid equilibrium data for the system methanol+toluene+tetrabutylammonium tetraphenylborate [Text] / A.V.Kurzin, A.N.Evdokimov, V.B.Antipina, O.S.Pavlova // J. Chem. Eng. Data - 2008. - V. 53, №6. - P. 1411-1413.

Автор выражает огромную благодарность А.В.Курзину за помощь в работе.

Подписано в печать 19.11.2008 г.
и отпечатано на ризографе с оригиналов заказчика
в типографии ООО «КОПИ-Р»
пр.Стачек, д.8-а, тел.786-09-05
Заказ № 546, тираж 50 экз.