

Авторефер.
В19

ОДЕСЬКА ДЕРЖАВНА АКАДЕМІЯ ХОЛОДУ

ВАСИЛЬЦОВА ТЕТЯНА ВОЛОДИМИРІВНА

УДК 536.6:621.5

**ТЕПЛОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ІОННИХ РІДИН ТА ЇХНІХ
РОЗЧИНІВ З ОРГАНІЧНИМИ СПОЛУКАМИ**

Спеціальність 05.14.06 -технічна теплофізика та промислова теплоенергетика

Автореферат
дисертації на здобуття вченого ступеня
кандидата технічних наук

xv 939

Інститут холоду
ОНАХТ
бібліотека

Beuf -

Дисертація є рукописом.

Робота виконана в Одеській державній академії холоду Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник: - доктор технічних наук, професор
Онїщенко Володимир Петрович,
директор інституту теплофізики Одеської державної академії холоду.

Офіційні опоненти: - доктор фізико-математичних наук, професор
Калінчак Валерій Володимирович,
завідуючий кафедрою теплофізики Одеського національного університету ім. І.І. Мечникова;

- кандидат технічних наук, доцент
Лапардін Микола Інокентійович,
кафедра теплохладотехніки Одеської національної академії харчових технологій.

Провідна установа: - Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут".

Захист дисертації відбудеться "_____" 2004 р. о _____ годині в ауд.108 на засіданні спеціалізованої вченої ради Д.41.087.01 в Одеській державній академії холоду за адресою: вул. Дворянська, 1/3, м. Одеса, 65026, Україна.

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці ОДАХ за адресою: вул. Дворянська, 1/3, Одеса, 65026, Україна.

розісланий "_____" 2004 р.

Мілованов В.І.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

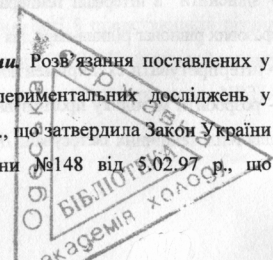
Актуальність теми. В останні роки спостерігається підвищений інтерес дослідників усього світу до нового класу речовин – іонних рідин (*IP*). Він викликаний комплексом теплофізичних та експлуатаційних властивостей *IP*, сприятливих для різних індустріальних застосувань, у тому числі теплотехнічних та хіміко-технологічних. Для *IP* характерні надзвичайно низький тиск насиченої пари; широкий діапазон існування рідкої фази, що включає діапазон параметрів навколишнього середовища; висока в порівнянні з органічними теплоносіями густина, малочутлива до температурних змін; помірна при параметрах навколишнього середовища в'язкість; об'ємна теплоємність на рівні сучасних промислових теплоносіїв, що допускає їхню пряму заміну без зміни конструкції теплообмінників; можливість спрямованої зміни властивостей за рахунок варіації катіонно-аніонного складу (*design solvents*); висока здатність до регенерації; хімічна інертність і стабільність; низька корозійна активність; нешкідливість і взривопожаробезпечність (*green solvents*) і т.д. Однак практичне застосування *IP* та їхніх сумішей у ролі робочих тіл теплотехнічних пристроїв ускладнено внаслідок дефіциту експериментальної інформації про їхні теплофізичні властивості; у вітчизняній літературі це питання дотепер не розглядалося.

Відомі недоліки теорії рідких електролітів обмежують можливості теоретичної оцінки теплофізичних властивостей *IP* і їхніх сумішей. Тому єдиним надійним джерелом даних залишається експеримент. Експериментальні результати є також базою для створення і перевірки теоретичних концепцій. Прогнозування теплофізичних властивостей *IP* по обмеженій експериментальній інформації істотно знижує вартісні і часові витрати на дослідження, дозволяючи оцінити ефективність застосування цих нових речовин у різних галузях теплотехніки й хімічної технології.

При вирішенні розглянутих у дисертації завдань автор спирався на матеріали, викладені в працях Кессельмана П.М., Дорошенка О.В., Железного В.П., Онїщенко В.П., Тарасовського П.Г., Морачевського А.Г., Чечьоткіна А.В., Філіппова Л.П., Верьовкіна С.П.; а також на інформацію про *IP*, наведену в публікаціях Wasserscheid P., Brennecke J.F., Wilkes J.S., Seddon K.R., Heintz A., Rogers R.D. та ін.

Актуальність теми підтверджується підтримкою дисертаційної роботи Німецьким фондом академічного обміну (DAAD) (2001-2002 р.) (див. додаток).

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Розв'язання поставлених у дисертації задач проводилося за допомогою теоретичних і експериментальних досліджень у рамках Постанови Верховної Ради України №75/94-ВР від 1.07.94 р., що затвердила Закон України «Про енергозбереження», Постанови Кабінету Міністрів України №148 від 3.02.97 р., що



затвердила «Комплексну Державну Програму Енергозбереження»; Ухвалення Кабінету міністрів України №583 від 14.04.99 р. „Про Міжвідомчу комісію із забезпечення виконання Рамкової конвенції ООН про зміну клімату”; Листа Державного Комітету України з енергозбереження № 38 4/3 від 22.01.2000 р. до підготовки енергозберігаючих проектів з метою зниження шкідливих викидів парникових газів та ін.

Метою роботи є одержання експериментальних даних про термодинамічні властивості розчинів *IP* з органічними сполуками, а також таблиць прогнозованих значень теплофізичних властивостей *IP* для задоволення потреб народного господарства в достовірних довідкових даних про властивості перспективних робочих тіл.

Як **об'єкти дослідження** обраний широкий спектр перспективних для теплотехнічних застосувань сумішей органічних сполук різної полярності з трьома представниками *IP* ($[emim]NTf_2$, $[emtm]NTf_2$ і $[bmpil]BF_4$), а також чисті *IP* з $[nmim]^+$, $[mbpi]^+$ - катіонами і NTf_2^- , BF_4^- , PF_6^- - аніонами.

Предметом дослідження став комплекс термодинамічних властивостей сумішей на лінії насичення рідина-пара як при нескінченному розведенні, так і в повному діапазоні концентрацій. Прогнозувалися значення густини, теплоємності, теплопровідності і в'язкості *IP* у всій області існування рідинної фази при атмосферному тиску.

З урахуванням мети роботи було сформульовано наступні **задачі дослідження**:

- на підставі наявних літературних даних про теплофізичні і експлуатаційні властивості *IP* зіставити їхні теплообмінні і гідродинамічні характеристики з такими для традиційно використовуваних робочих тіл і намітити, указавши необхідні інтервали параметрів, області їхнього перспективного застосування в хімічній промисловості, теплотехнічній та холодильній галузях;
- провести аналіз існуючих методів експериментального й аналітичного дослідження термодинамічних властивостей сумішей на лінії насичення рідина-пара як при нескінченному розведенні, так і при кінцевих концентраціях стосовно сумішей з *IP*;
- створити експериментальні установки, розробити методики експериментального дослідження фазової рівноваги сумішей з *IP*, що враховують їхні специфічні властивості; оцінити похибки і термодинамічну погодженість результатів експериментального дослідження;
- здійснити в інтервалі температур 298÷363 К й атмосферному тиску експериментальне дослідження фазових рівноваг рідина-пара для широкого спектру сумішей органічних сполук з *IP*;
- інтерпретувати експериментальні результати за допомогою фізично обґрунтованої моделі;
- розробити методику прогнозування густини, теплоємності, теплопровідності і в'язкості перспективних для теплотехнічних застосувань *IP*, що базується на обмеженій інформації про криву співіснування фаз;

- скласти рекомендовані для практичного застосування таблиці довідкових даних про теплофізичні властивості *IP*.

Розв'язання задач дисертаційної роботи досягнуто за допомогою наступних **методів** дослідження:

- **експериментальних досліджень** фазових рівноваг сумішей з *IP* при нескінченному розведенні і для кінцевих концентрацій динамічними методами газорідинної хроматографії та переносу потоком інертного газу;
- використання **фізично обґрунтованого методу** для інтерпретації термодинамічного поведіння сумішей з *IP* на лінії насичення рідина-пара;
- **інженерних досліджень**, спрямованих на створення методики надійного прогнозування густини, теплоємності, теплопровідності і в'язкості *IP* у температурному діапазоні існування рідкої фази при атмосферному тиску.

Наукове положення.

Застосування досліджених у роботі *IP* $[emim]NTf_2$, $[emtm]NTf_2$, $[bmpil]BF_4$ як роздільників в процесах сепарації і дистиляції замість традиційно використовуваних суттєво підвищує селективність аліфатичних алканів стосовно інших органічних розчинників, що відкриває нові можливості при здійсненні процесів розділення.

Обґрунтованість і вірогідність наукового положення. Вірогідність наукового положення підтверджена результатами виміру й аналізу коефіцієнтів активності 46 представників різних класів органічних сполук у 114 сумішах з трьома *IP*. Дані були отримані двома різними експериментальними методами й інтерпретовані на основі фізично обґрунтованої моделі NRTL, що свідчить про обґрунтованість висновків.

Наукова новизна отриманих результатів.

- Підвищено надійність газо-хроматографічного методу дослідження термодинамічних властивостей розведених систем, що включають *IP*.
- Принципово модернізовано та удосконалено у частині організації контакту між досліджуваным матеріалом і газом-носієм, а також розширено на клас сумішей метод переносу потоком інертного газу для експериментального дослідження рівноваги рідина-пара. Доповнено й уточнено дані про тиск пари і ентальпії випару 39 представників різних класів органічних сполук. Розроблено кореляційний газо-хроматографічний метод прогнозування ентальпії випару за даними тільки газо-хроматографічного дослідження.
- Вперше отримано парціальні тиски пари і коефіцієнти активності 8 представників різних класів органічних сполук у сумішах з *IP* $[emim]NTf_2$ при температурі 298÷363К та атмосферному тиску. Показано термодинамічну погодженість застосування фізично обґрунтованого NRTL-методу до опису рівноваги рідина-пара в системах з *IP*.

- Вперше отримано експериментальні дані про граничні коефіцієнти активності 38 представників різних класів органічних сполук (алканів, алкенів, алкілбензолів, лінійних і розгалужених спиртів, ацетону, ацетонітрилу, етилацетатів, алкілефірів, хлорметанів) з IP $[emim]NTf_2$, $[emim]NTf_2$ і $[bmpr]BF_4$ у діапазоні температур 313+363 К при атмосферному тиску, а також оцінено значення граничних парціальних мольних надлишкових ентальпій органічних сполук у цих сумішах.

- Вперше розроблено методику прогнозування густини, теплоємності, теплопровідності і в'язкості IP з $[nmim]^+$, $[mbpr]^+$ - катіонами і NTf_2^- , BF_4^- , PF_6^- - аніонами в повному діапазоні існування рідинної фази при атмосферному тиску з використанням обмеженої експериментальної інформації. Вперше отримано таблиці довідкових даних про теплофізичні властивості 11 найбільш перспективних для теплотехнічних застосувань IP .

Практична цінність роботи. У роботі вперше обґрунтовано можливість ефективного застосування IP з наявністю $[nmim]^+$, $[mpri]^+$ - катіонів і NTf_2^- , BF_4^- , PF_6^- - аніонів, а також їхніх сумішей з органічними сполуками в ролі перспективних теплохолодоносіїв, акумуляторів теплоти (холоду), робочих рідин контактних теплообмінників і абсорбційних теплових насосів. Дані про теплофізичні властивості IP та їхніх сумішей рекомендуються до використання при виборі робочих тіл і розрахунку теплових процесів, що здійснюються у машинах і апаратах хімічних технологій, енергетичного устаткування, холодильної техніки, для розробки й оптимізації ректифікаційних і абсорбційних процесів. У роботі отримано рекомендовані до практичного застосування таблиці температурних залежностей густини, теплоємності, теплопровідності і в'язкості 11 IP з $[nmim]^+$, $[mbpr]^+$ - катіонами і NTf_2^- , BF_4^- , PF_6^- - аніонами в повному діапазоні існування рідинної фази при атмосферному тиску. Розроблені методи прогнозування теплофізичних властивостей IP дозволяють оцінити властивості інших IP з наявністю $[nmim]^+$, $[mbpr]^+$ - катіонів і NTf_2^- , BF_4^- , PF_6^- - аніонів за наявності обмеженої експериментальної інформації. Отримані в роботі експериментальні результати використані при створенні нової бази даних, підготовленої і підтримуваної IUPAC (див. додаток).

Особистий внесок здобувача. Особистий внесок автора в дисертаційну роботу полягає в аналізі літератури; плануванні, розробці методик, створенні експериментальних стендів і проведенні експериментів; обробці, аналізі, інтерпретації й узагальненні отриманих експериментальних даних. Проектування експериментальних установок, створення методики і експериментальні дослідження термодинамічних властивостей чистих речовин методом переносу потоком інертного газу виконані автором разом із С.П. Верьовкіним (університет м. Ростов, Німеччина) і Є. Красних (Самарський політехнічний університет, Росія). Суміші з IP вивчалися автором особисто на всіх етапах дослідження. Визначення граничних коефіцієнтів активності органічних сполук у сумішах з IP було виконано разом з Д. Куликовим (політехнічний університет

м. Уфа, Росія). Проф. А. Хайнц і доктор Е. Біх (університет м. Ростов, Німеччина) консультували автора в питаннях теоретичного обґрунтування експериментальних результатів.

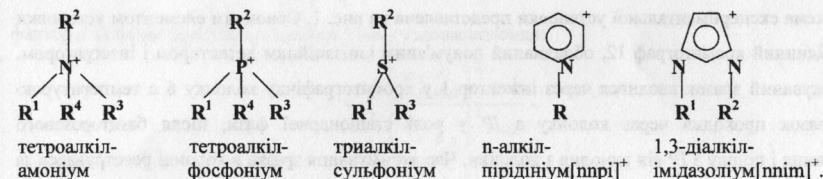
Апробація результатів дисертації. Результати дисертації доповідалися на 17^{му} міжнародному конгресі IUPAC в м. Ростов, Німеччина (2002); на 15^{ій} конференції з калориметрії у Фрайберзі, Німеччина (2003); на 20^{ому} Європейському симпозиумі з прикладної термодинаміки в Бад Ноєнйар, Німеччина (2003); на 226^{ій} національній конференції Американського хімічного товариства (ACS) у Нью-Йорку, США (2003).

Структура й обсяг роботи. Дисертація складається зі вступу, 5 розділів, висновку, списку використаних джерел, 6 додатків. Дисертація викладена на 260 сторінках, включаючи 48 малюнків, 55 таблиць, 161 найменування джерел на 16 сторінках і додатки на 64 сторінках.

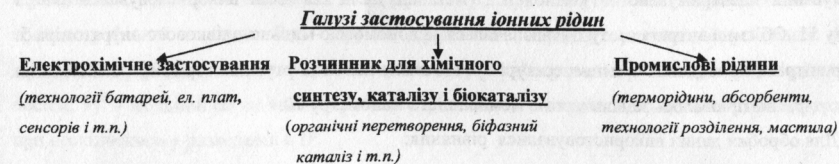
Автор **висловлює подяку** Німецькому фонду академічного обміну DAAD за надану можливість повномасштабного експериментального дослідження; Сергію Верьовкіну за співробітництво і допомогу; Леонідові Бошкову за підтримку і ряд корисних зауважень.

ЗМІСТ РОБОТИ

Перший розділ. Низькотемпературні розплави солей (температура плавлення нижче 100⁰С) – так звані іонні рідини (IP) – являють собою солі з аніонами типу тетрафтороборат BF_4^- , гексафторофосфат PF_6^- , трифлат $[Tf]^-$ - $CF_3SO_2^-$, нонафлат $[Nf]^-$ - $CF_3(CF_2)_3SO_2^-$, трифтороацетат $[TA]^-$ - $CF_3CO_2^-$, гептафторо-бутаноат $[HB]^-$ - $CF_3(CF_2)_3CO_2^-$, біс(трифторометил-сульфоніл) амід $[NTf_2]^-$ - $(CF_3SO_2)_2N^-$ та ін. – і органічними катіонами типу наведених нижче:



Унікальні властивості IP дозволяють визначити основні напрямки використання IP :



Аналіз літератури показав, що до дійсного часу IP розглядалися в різних електрохімічних застосуваннях, а також у ролі розчинників у промисловому синтезі і каталізі. На підставі

результатів аналізу теплообмінних, гідродинамічних і експлуатаційних характеристик IP у порівнянні з такими для традиційно використовуваних робочих тіл, в роботі обґрунтовано можливість їхнього ефективного використання як в чистому вигляді, так і в сумішах з органічними сполуками у ролі теплоносіїв, зокрема і для акумуляторів теплоти (холоду), в ролі диспергуємих середовищ у контактних теплообмінниках, а також як абсорбентів в теплових насосах. Проведено огляд методів вивчення взаємної розчинності й обґрунтовано вибір методу газорідинної хроматографії для визначення граничних коефіцієнтів активності органічних сполук у сумішах з IP за часом втримування речовини в колонці. На підставі аналізу існуючих методів експериментального дослідження рівноваги рідина-пара при кінцевих концентраціях обґрунтовано вибір методу переносу потоком інертного газу стосовно до сумішей з IP . Огляд методів прогнозування теплофізичних властивостей рідин по обмеженій експериментальній інформації на підставі принципу термодинамічної подоби дозволив намітити підхід до створення методики прогнозування властивостей IP .

Другий розділ. Для систематичного вивчення властивостей розчинів розведених у IP органічних сполук використовувався динамічний метод газорідинної хроматографії. З метою підвищення його точності запропоновано диференціальне рівняння для процесу втримування речовини в колонці. Спрощення загальної форми рівняння досягнуто введенням ряду припущень, правомірність і умови виконання яких аналізувалися чисельно й аналітично. Відповідно до висновків попереднього аналізу спроектовано конструкцію установки, намічено методику проведення експерименту з наступною обробкою експериментальних результатів.

Схема експериментальної установки представлена на рис. 1. Основним елементом установки є газорідинний хроматограф 12, обладнаний полум'яним іонізаційним детектором і інтегратором. Досліджуваний зразок вводився через інжектор 1 у хроматографічну колонку 6 з температурою T_{col} . Зразок проходив через колонку з IP у ролі стаціонарної фази, після багаторазового змішування і поділу з IP він виходив з колонки. Час втримування зразка в колонці реєструвався за допомогою детектора 2, що передавав сигнал на інтегратор 3. Дані з інтегратора надходили на принтер з інформацією про площу піків і час втримування τ_r . «Мертвий час» τ_G визначався як час втримування «невтримуваного» компонента (метанолу). Як газ-носіє використовувався азот з балону 11. Об'ємна витрата азоту U_0 визначалася за допомогою мильно-плівкового витратоміра 5. Вимір витрати проводився при температурі T_f , що визначалася за ртутним термометром. Падіння тиску p_r/p_0 вимірювалось за допомогою мембранного манометру 10.

Для обробки даних використовувалися рівняння:

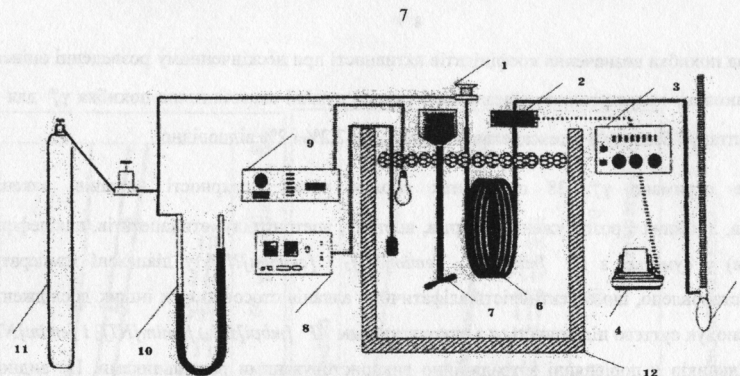


Рис. 1 Схема експериментальної установки, що реалізує газохроматографічний метод

- | | |
|-----------------|--|
| 1 - інжектор, | 7 - мішалка, |
| 2 - детектор, | 8 - система завдання температурного режиму, |
| 3 - інтегратор, | 9 - система підтримки постійної температури, |
| 4 - принтер, | 10 - мембранний манометр, |
| 5 - витратомір, | 11 - балон з азотом, |
| 6 - колонка, | 12 - корпус газового хроматографа. |

$$\ln \gamma_i^\infty = \ln \left(\frac{n_3 RT}{V_N p_i^0} \right) - \frac{B_{i1} - V_i^0}{RT} p_i^0 + \frac{2B_{i2} - V_i^\infty}{RT} J p_0, \quad (1)$$

$$V_N = J U_0 (\tau_r - \tau_G) \frac{T_{col}}{T_f} \left[1 - \frac{p_{0W}}{p_0} \right], \quad (2)$$

фактор J здійснює врахування падіння тиску уздовж колонки:

$$J = \frac{3}{2} \frac{\left(\frac{p_i}{p_0} \right)^2 - 1}{\left(\frac{p_i}{p_0} \right)^3 - 1}, \quad (3)$$

де γ_i^∞ - коефіцієнт активності сполуки i при нескінченному розведенні в стаціонарній фазі; p_i^0 - тиск пари чистої органічної рідини; n_3 - кількість молів стаціонарної фази в колонці; V_N - об'єм втримування; p_{0W} - тиск насичення води при T_f ; p_i і p_0 - внутрішній і зовнішній тиски газохроматографічної колонки; B_{i1} - другий вірйальний коефіцієнт розчиненої речовини; B_{i2} - вірйальний коефіцієнт, що відповідає різномірним взаємодіям розчиненої сполуки в суміші з газом-носієм; V_i^0 - мольний об'єм чистої органічної рідини; V_i^∞ - парціальний мольний об'єм речовини при нескінченному розведенні в IP .

Виміри в кожному експериментальному стані повторювалися по 4-5 разів для перевірки відтворюваності; загальне число вимірів склало близько 2000.

Загальна похибка визначення коефіцієнтів активності при нескінченному розведенні оцінена в $\pm 2,8\%$. У випадку неврахування неідеальності газової суміші систематична похибка γ_i^∞ для н-гексану, н-гептану і бензолу в н-гексадекані склала 3,3%, 2,2% і 2% відповідно.

Вперше отримано γ_i^∞ 38 органічних сполук різної полярності (алканів, алкенів, алкілбензолів, лінійних і розгалужених спиртів, ацетону, ацетонітрилу, етилацетатів, алкілефірів, хлорометанів) у сумішах з *IP* $[mbpi]BF_4$, $[emim]NTf_2$ і $[emmim]NTf_2$ у діапазоні температур 313÷363К. Встановлено, що селективність аліфатичних алканів стосовно всіх інших досліджених органічних сполук суттєво підвищується з використанням *IP* $[mbpi]BF_4$, $[emim]NTf_2$ і $[emim]NTf_2$ у ролі роздільників у порівнянні з традиційно використовуваними роздільниками. Це видно з рис.2 на прикладі кількох задач промислового розділення. Коефіцієнти активності лінійних алканів зростають з ростом довжини ланцюга. Розгалуження ланцюга (наприклад, в циклогексані чи 2,2,4-триметилпентані) зменшує величину γ_i^∞ у порівнянні з відповідним лінійним алканом (н-гексан і н-октан). Величини γ_i^∞ спиртів і алкілбензолів значно нижчі в порівнянні з алканами й алкенами. Однак, як і для алканів, γ_i^∞ зростають з ростом довжини алкільної групи. Значення γ_i^∞ ізо-алкоголів нижче в порівнянні з відповідними значеннями для лінійних спиртів, а γ_i^∞ ацетонітрилу й ацетону значно нижче в порівнянні з ефірами.

Відповідно рівнянню Гібса-Гельмгольца

$$\frac{\partial \ln \gamma_i^\infty}{\partial (1/T)} = \frac{H_i^{E,\infty}}{R}, \quad (4)$$

де R – газова постійна, $H_i^{E,\infty}$ - розраховані парціальні мольні надлишкові ентальпії органічних сполук при нескінченному розведенні в *IP*. Величини $H_i^{E,\infty}$ позитивні і зростають при збільшенні довжини ланцюга в лінійних алканах. Введення подвійного зв'язку знижує позитивні значення $H_i^{E,\infty}$. Для молекул з ароматичним кільцем $H_i^{E,\infty}$ стає негативним, однак, збільшення розміру алкільних груп в ароматичному кільці компенсує цей вплив, і в цьому випадку ізопропилбензол і терт-бутилбензол мають також позитивне значення $H_i^{E,\infty}$. Приведені в літературі 4 значення $H_i^{E,\infty}$, отримані екстраполяцією результатів калориметричних вимірів до нульової концентрації, відхиляються від розрахункових на 2÷7%.

Третій розділ. Схема експериментальної установки для виміру рівноважних термодинамічних властивостей на лінії насичення рідина-пара методом переносу інертним газом-носієм представлена на рис.3. Вимірвальна частина 5 у вигляді U-подібної трубки, що заповнена скляними кульками з нанесеним на них досліджуваним матеріалом, поміщена в товстостінну скляну ємність 4, температура в якій за допомогою термостату підтримується рівною температурі виміру і реєструється термометром 6. Інертний газ-носіє (азот) з балону (1) через запірний

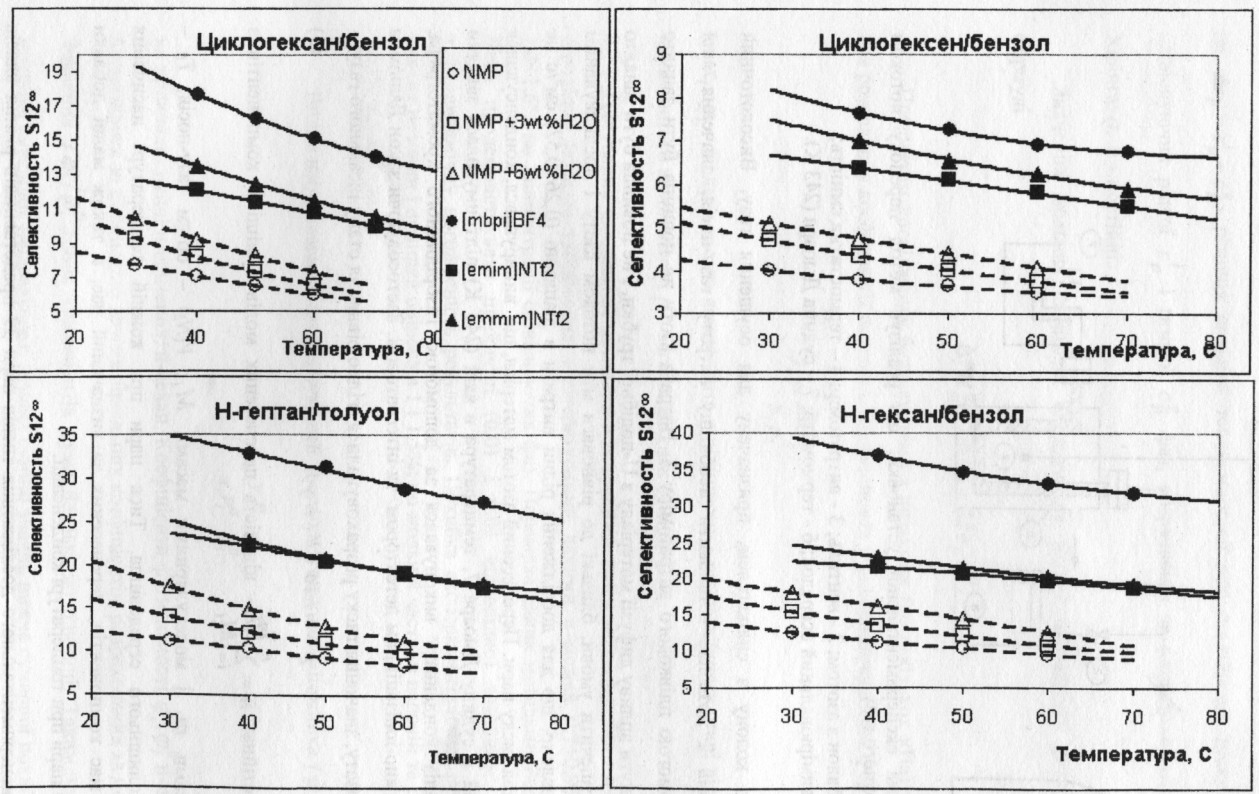


Рис.2 Вплив типу роздільника на селективність аліфатичних алканів та алкенів (1) стосовно органічних розчинників (2) S_{12}^{∞} (умовні позначки типу роздільника однакові для кожного графіка).

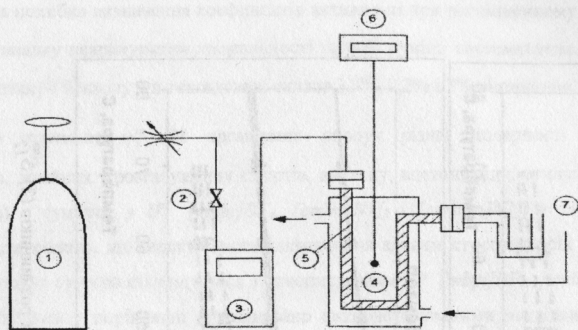


Рис. 3 Схема експериментальної установки, що реалізує метод переносу потоком інертного газу

- 1 – балон з азотом; 2 - вентиль; 3 - витратомір; 4 – термостатна ємність;
5 – вимірювальний осередок; 6 - термометр; 7 – судина Дьюара (243 К).

вентиль попадає в колону з силкагелем, призначену для осушення газу. Високоточний регулюючий вентиль 2 дозволяє встановити необхідну витрату газу-носія, значення якої фіксується за допомогою плівкового витратоміру 3. Витрата азоту не повинна бути занадто низькою, щоб уникнути впливу дифузії матеріалу з U-подібної трубки, і не повинна бути занадто високою, щоб забезпечити умови, близькі до рівноваги між потоком азоту і досліджуваным матеріалом. Встановлено, що для досліджених рідин витрати в діапазоні $(0,26 \div 0,52) \text{ см}^3/\text{с}$ не впливали на значення тиску пари. Перенесений азотом матеріал, що випарувався, конденсувався в трубці, поміщеній в судину Дьюара 7, температура в якій (243 К) підтримувалася завдяки кріостату 12. Аналіз конденсату виконувався за допомогою газорідинного хроматографа, обладнаного полум'яно-іонізаційним детектором та інтегратором. Застосовуючи закон Дальтона до насиченої пари азоту, значення тиску розраховувалися згідно рівняння стану ідеального газу:

$$p = \bar{n} R T_0 / V(N_2), \quad (5)$$

де R – газова постійна; $\bar{n} = \sum_{i=1}^n \frac{m_i}{M_i}$ – кількість перенесених молів суміші n компонентів з перенесеними масами m_i і молекулярними масами M_i ; $V(N_2)$ – об'єм газу-носія; T_0 – температура навколишнього середовища. Тиск пари при кожній температурі насичення розраховувався з мас компонентів, перенесених за визначений час, а також малої добавки залишкового тиску пари при температурі конденсації.

Результати експериментального дослідження тисків пари 39 представників різних класів органічних сполук представлені у формі

$$\ln p_s = \frac{a}{R} + \frac{b}{RT} + \frac{\Delta c_p}{R} \ln \frac{T}{T_0}, \quad (6)$$

де $\Delta c_p = c_p^l - c_p^g$ – різниця мольних теплосмостей при постійному тиску на обох границях співіснуючих рідкої c_p^l і газової c_p^g фаз, розрахована за адитивною методикою Домалскі-Хірінга; a, b – постійні.

Значення мольних ентальпій випарування органічних сполук розраховувалися згідно формулі

$$\Delta_i^g H_m^o(T) = -b + \Delta_i^g c_p \cdot T. \quad (7)$$

Предметом дослідження були системи з низькими (до декількох кПа) тисками пари, тому для розрахунку коефіцієнтів активності компонента i використовувалася формула

$$\gamma_i = \frac{y_i p}{x_i p_i^o}, \quad (8)$$

де x_i, y_i – мольна частка компонента в рідинному і газоподібному стані відповідно; p_i^o – тиск пари чистого компонента; p – загальний тиск суміші.

Тестування викладеної методики для сумішей н-пентанол+н-декан і н-гексанол+ н-метилпіролідон показав узгодження з літературними даними в межах $0,7 \div 0,9\%$ по тиску пари і $1,4 \div 1,6\%$ по концентрації співіснуючих фаз. Перевірка даних методами Редліха-Кістера і Ван-Неса продемонструвала прийнятні (0,01 і 0,03 відповідно) значення, що підтверджують термодинамічну погодженість результатів. Похибка експериментальних даних по тиску пари чистих речовин і сумішей оцінена в 1 і 1,5%; по мольній частці в паровій та рідкій фазі – 1,35% і 1,65% відповідно.

Вплив неідеальності газових сумішей вивчалася оцінкою множника $(\varphi_i / \varphi_i^o)$ у виразі

$$\gamma_i = \frac{y_i p}{x_i p_i^o} \cdot \frac{\varphi_i}{\varphi_i^o} \quad (9)$$

на прикладі суміші н-пентанол+н-декан. Коефіцієнти фугитивності φ_i, φ_i^o н-пентанолу і н-декану визначалися за допомогою других вірйальних коефіцієнтів, розрахованих за методом Цонопулоса. Значення $(\varphi_i / \varphi_i^o)$ обох компонентів дуже близькі до одиниці. Таким чином, систематична похибка внаслідок неідеальності газової суміші значно нижче сумарної похибки експерименту та його обробки.

Четвертий розділ. Методика розрахунку коефіцієнтів активності компонента в суміші вимагає знання тиску пари чистого компоненту, тому серії експериментів із сумішами передувало систематичне експериментальне вивчення рівноваги рідина-пара в однокомпонентних системах. У розділі представлені результати дослідження фазових рівноваг 39 органічних сполук (бензольних похідних, альдегідів і кетонів, ефірів і спиртів) і результати порівняння отриманих тисків пари і ентальпій випару з відомими з літератури даними інших авторів. В усіх випадках підтверджувалась надійність методу переносу. Результати представлені у формі рівнянь (6) і (7).

Тиск пари IP не реєструвався експериментально внаслідок вкрай малого значення, у результаті чого при дослідженні сумішей їхній тиск пари практично дорівнював парціальному тиску пари органічного компонента. Перевірка всіх досліджуваних систем на відтворюваність даних по тиску пари дала похибку у діапазоні 1-3%. Результати дослідження демонструють зростання коефіцієнтів активності з температурою. Надлишковий тиск практично для всіх досліджених рідин має позитивні значення; коефіцієнти активності є величинами, більше одиниці. Найвищі значення γ_i досліджених сумішей показав *n*-нонанал, найнижчі – 4-метил-бензальдегід і гідроксиметил-бензол. З ростом довжини алкільного ланцюга в гомологічному ряді кожного типу досліджених сполук γ_i зростає, що видно на прикладі 1,2-етандіола і 1,4-бутандіола відповідно. Введення ж ароматичного кільця різко знижує значення коефіцієнта активності, як, наприклад, для 4-метил-бензальдегіду в порівнянні з *n*-нонаналом, чи 4-феніл-бутанону в порівнянні з 2-нонаналом.

В роботі обґрунтовано доцільність застосування концепції локального складу до опису фазової рівноваги рідина-пара в системах з IP . Попереднє тестування рівнянь Маргулеса, Вільсона, NRTL та ін. по даним про фазову рівновагу в сумішах з IP показало, що NRTL-модель має найкращі можливості для опису параметрів фазової рівноваги досліджених сумішей. Парціальні тиски пари p_i і коефіцієнти активності органічних компонентів у сумішах з IP γ_i описані за допомогою співвідношень

$$p_i = p_i^0 \cdot x_i \cdot \gamma_i^{NRTL}, \quad \ln \gamma_i^{NRTL} = x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right], \quad (10)$$

де $G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij})$ з параметрами $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$ і $\tau_{ij} = g_{ij} - g_{jj}$; x_i, y_i – мольна частка органічного компоненту в рідкій і газоподібній фазі відповідно; p_i^0 – тиск пари чистого компоненту. Визначено параметри моделі $\alpha_{12}, \tau_{12}, \tau_{21}$ для сумішей досліджених сполук з IP . Точність опису

даних NRTL-моделлю близька до оціненої експериментальної, що свідчить про надійність розрахунку.

П'ятий розділ. Прогнозування теплофізичних властивостей IP у рамках теорії термодинамічної подоби вимагає виконання для досліджуваних систем розширеного закону відповідних станів. Спільність структури IP стало основою для припущення, висловленого Чечоткіним А.В., про їхню термодинамічну подібність з класом іонних теплоносіїв. Це дозволило використати встановлений для іонних теплоносіїв вид залежності властивостей від температури для апроксимаційного опису даних про теплофізичні властивості IP . Вивчення залежності властивостей від тиску представляється недоцільною, оскільки потенційне застосування IP не розповсюджується на область високих тисків. Для ряду рекомендованих у літературі залежностей при обробці особистих та літературних даних були отримані коефіцієнти рівнянь. У результаті розрахунку розроблені таблиці властивостей IP у повному діапазоні існування рідкої фази.

Перевірка виконання розширеного закону відповідних станів стосовно до досліджуваних рідин здійснювалась шляхом апробації використаного в даній роботі методу прогнозування густини, ізобарної теплоємності, теплопровідності і в'язкості ρ, c_p, λ, η IP у безрозмірних координатах. Оскільки використання критичної температури чи температури кипіння в ролі параметрів приведення стосовно до IP виключено внаслідок термічного розкладання IP при температурах порядку 400⁰С, тобто до наступу кипіння, за температуру приведення приймалася температура $T_0 = 0,2/\beta_0$, де температурний коефіцієнт густини згідно Немзеру В.Г. дорівнював:

$$\beta_0 = \frac{\rho_1 - \rho_2}{\rho_1 T_2 - \rho_2 T_1}. \quad \text{Подібний вибір температури приведення зв'язаний з тією обставиною, що на}$$

підставі попередніх розрахунків для 11 IP значення T_0 належать діапазону існування рідинної фази IP , а значить і значення теплофізичних властивостей (густини, теплоємності, теплопровідності і в'язкості) IP при температурі приведення можуть бути встановлені експериментально. В умовах відсутності експериментальних даних про температурну залежність властивостей IP параметри приведення $\rho_0, c_{p0}, \lambda_0, \eta_0$ оцінювалися відповідно до отриманих залежностей властивостей при температурі T_0 .

Встановлено узагальнюючі апроксимаційні залежності приведених властивостей від приведеної температури $\tau = T/T_0$, коефіцієнти яких були знайдені за методом найменших квадратів:

$$\rho^* = \frac{\rho}{\rho_0} = -0,251 \cdot \tau + 1,2509, \quad c_p^* = \frac{c_p}{c_{p0}} = 0,6356 \cdot \tau + 0,3647, \quad (11)$$

$$\eta^* = \frac{\eta}{\eta_0} = 1,0689 \cdot \tau^{-14,086}, \quad \lambda^* = \lambda/\lambda_0 = -0,1417 \cdot \tau + 1,1419,$$

де $\rho^*, c_p^*, \lambda^*, \eta^*$ – приведені густина, ізобарна теплоємність, теплопровідність і в'язкість відповідно.

Середнє відхилення експериментальних даних з густини 11 *IP* від обчислених по (11) склало 0,06%. Похибка розрахункових значень теплоємності по (11) у порівнянні з експериментальними даними склала 3,26%. Точність опису теплопровідності за допомогою (11) досить висока (0,02%), однак складно говорити про універсальність (11), оскільки вона встановлена лише для двох *IP*, для яких експериментальні значення теплопровідності відомі з літератури. Оцінка точності прогнозування в'язкості відповідно до (11) ускладнена внаслідок надзвичайної обмеженості і взаємної неузгодженості (до 30÷47%) літературних даних. Неточність зв'язана також із неточністю оцінки η_0 за діаграмою Льюїса-Сквайрса. Середнє відхилення розрахункових значень в'язкості 9 *IP* від літературних склало 17%. В процесі накопичення даних про властивості *IP* параметри (11) рекомендується уточнювати з метою підвищення точності методу. Єдність загального вигляду температурної залежності теплофізичних властивостей *IP* з NTf_2^- , PF_6^- , BF_4^- і Bt^- аніонами в безрозмірних координатах, встановлена в даній роботі, є підтвердженням припущення про термодинамічну подібність досліджених *IP* у рамках розширеного закону відповідних станів і лежить в основі пропонуваного методу прогнозування теплофізичних властивостей ρ, c_p, λ, η *IP* з NTf_2^- , PF_6^- , BF_4^- і Bt^- аніонами по обмеженій експериментальній інформації: за значеннями густини ρ_1, ρ_2 при температурах T_1, T_2 відповідно розраховується температура приведення T_0 ; оцінюється значення параметрів приведення $\rho_0, c_{p0}, \lambda_0, \eta_0$ при цій температурі; за допомогою (11) розраховується ρ, c_p, λ, η в повному діапазоні існування рідинної фази при атмосферному тиску.

ВИСНОВКИ

У дисертації проведено теоретичне узагальнення і нове вирішення наукової проблеми, що виявляється в експериментальному і теоретичному дослідженні теплофізичних властивостей *IP* та їх розчинів з органічними сполуками для найбільш повного задоволення потреб народного господарства в достовірних довідкових даних про властивості перспективних робочих тіл.

- Зростання інтересу дослідників усього світу до *IP* обумовлено комплексом їх унікальних теплофізичних і експлуатаційних властивостей, завдяки яким вони розглядаються як перспективні в різних індустріальних застосуваннях: електрохімії, каталізі і синтезі, теплохолодотехніці й енергетиці і т.д. Практичне застосування *IP* обмежене внаслідок гострого дефіциту інформації про їхні властивості; у вітчизняній науці *IP* дотепер узагалі не досліджувалися.
- На підставі порівняльного аналізу теплообмінних, гідродинамічних і експлуатаційних характеристик *IP* і традиційних робочих тіл вперше обґрунтовано можливість ефективного застосування *IP* у ролі теплохолодоносіїв і теплохолодоакумуляторів, робочих тіл у контактному теплообміні й абсорбентів у теплових насосах.
- Міру розчинності органічних сполук в *IP* кількісно оцінено за значеннями їхніх коефіцієнтів активності при нескінченному розведенні в *IP*, отриманими за допомогою динамічного газохроматографічного методу. Аналіз диференціального рівняння процесу втримування речовини в колонці з урахуванням ряду припущень, правомірність і умови виконання яких оцінювалися чисельно й аналітично, дозволив спростити й уточнити експериментальну методику.
- Розроблено і створено експериментальну установку для проведення досліджень граничних коефіцієнтів активності органічних сполук з використанням *IP* у ролі стаціонарної фази. Результати оцінки похибки експериментальних даних і порівняння з літературними даними підтвердили надійність встановленої експериментальної процедури.
- Вперше отримані експериментальні дані про граничні коефіцієнти активності 38 представників різних класів органічних сполук (алканів, алкенів, алкілбензолів, лінійних і розгалужених спиртів, ацетону, ацетонітрилу, етилацетатів, алкілефірів, хлорометанів) у *IP* [emim]NTf₂, [emim]NTf₂ і [bmp]BF₄ у діапазоні температур 313÷343 К (близько 2000 експериментальних вимірів), а також про граничні парціальні мольні надлишкові ентальпії органічних сполук у цих сумішах вказують на те, що міжмолекулярні взаємодії між *IP* і органічними сполуками сильнішають з ростом кількості поляризованих електронів, що є у подвійних зв'язках і ароматичних кільцях.
- Отримані значення γ_i^∞ показують, що застосування кожної з досліджених *IP* як роздільників замість традиційно використовуваних різко підвищує селективність аліфатичних алканів стосовно всіх інших досліджених органічних розчинників, що визначає нові перспективні напрямки процесів розділення і дистиляції.
- Показано ефективність застосування методу переносу потоком інертного газу для дослідження фазових рівноваг не тільки чистих речовин, але і сумішей у повному діапазоні

концентрацій. При створенні експериментальної установки удосконалено організацію контакту між досліджуваною речовиною й інертним газом-носієм, а сама установка не має аналогів. Результати оцінки експериментальної похибки, порівняння з даними інших авторів і перевірки даних на термодинамічну погодженість методами Редліха-Кістера і Ван-Неса підтвердили надійність методу в розробленому апаратурному оформленні.

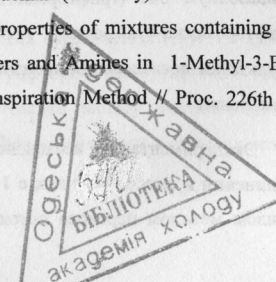
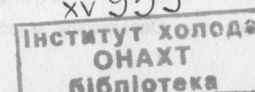
8. Згідно рівнянню Антуана для тиску пари чистих рідин випробувано методику розрахунку ентальпій випару. Доповнено й уточнено дані про тиски пари і ентальпії випару 39 представників різних класів органічних сполук (близько 1000 експериментальних вимірів).
9. Вперше досліджено рівновагу рідина-пара у сумішах органічних компонентів з *IP*: отримано парціальні тиски пари і коефіцієнти активності 8 представників різних класів органічних сполук у суміші з *IP* [emim]NTf₂ у повному діапазоні концентрацій при 298÷363 К (близько 700 експериментальних вимірів). Результати по γ_i також підтверджують, що міжмолекулярні взаємодії між *IP* і органічними сполуками стають сильнішими з ростом кількості поляризованих електронів, що є присутніми у подвійних зв'язках і ароматичних кільцях.
10. У роботі обґрунтовано ефективність застосування концепції локального складу до опису фазової рівноваги в системах з *IP*. Найвищу точність опису експериментальних результатів продемонструвала фізично обґрунтована NRTL-модель. Для досліджених сумішей визначено NRTL-параметри. Отримані залежності дозволяють розрахувати парціальні тиски пари і коефіцієнти активності досліджених органічних компонентів у суміші з [emim]NTf₂ при температурі 298÷363 К в діапазоні концентрацій 0÷1.
11. Запропоновано узагальнену методику прогнозування густини, теплоємності, теплопровідності і в'язкості перспективних для теплотехнічних застосувань *IP* з [nmim]⁺, [mbpi]⁺ - катіонами і NTf₂⁻, BF₄⁻, PF₆⁻ - аніонами в повному діапазоні існування рідинної фази при атмосферному тиску на підставі обмеженої експериментальної інформації. Вперше отримано рекомендовані до практичного використання таблиці довідкових даних про теплофізичні властивості цих *IP*.

СПИСОК СКОРОЧЕНЬ

IP – іонні рідини; [emim]NTf₂ - (1-Метил-3-Етил-Імідазоліум Біс (трифторометил-сульфоніл) Амід; [emim]NTf₂ - 1,2-Диметил-3-Етил-Імідазоліум Біс (трифторометил-сульфоніл) Амід; [bmpi]BF₄ - 4-Метил-н-Бутилпірідініум Тетрафтороборат; [nmim]⁺, [mbpi]⁺ - імідазоліум- і пірідініум- катіони; NTf₂⁻, BF₄⁻, PF₆⁻ - трифторометил-сульфоніл амід-, тетрафтороборат- і тетрафторофосфат- аніони.

ПЕРЕЛІК ОСНОВНИХ ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Васильцова Т.В., Куликов Д., Хайнтц А., Вєревкин С.П. Газовая хроматография как метод исследования термодинамических свойств смесей, содержащих ионные жидкости// Холодильная техника и технология. - 2003. - №4. - С. 49-56.
2. Васильцова Т.В., Онищенко В.П., Хайнтц А. Давления пара и коэффициенты активности органических соединений в смесях с ионной жидкостью 1-метил-3-этил-имидазолиум бис (трифторо-метил-сульфонил) амид//Холодильная техника и технология. -2003. -№6. -С.47-55.
3. Васильцова Т.В., Онищенко В.П. Прогнозирование теплофизических свойств ионных жидкостей// Холодильная техника и технология. - 2004. - №7. - С. 49-56.
4. Verevkin S.P., Krasnykh E.L., Vasiltsova T.V., Heintz A. Determination of Ambient Temperature Vapor Pressures and Vaporization Enthalpies of Branched Ethers// J. Chem. Eng. Data. - 2003. - Vol. 48. - P. 591-599.
5. Krasnykh E.L., Vasiltsova T.V., Verevkin S.P., Heintz A. Vaporization Enthalpies of Benzyl Halides and Benzyl Ethers// J. Chem. Eng. Data. - 2002. - Vol. 47. - P. 1372-1378.
6. Verevkin S.P., Krasnykh E.L., Vasiltsova T.V., Koutek B., Doubsky J., Heintz A. Vapor Pressures and Enthalpies of Vaporization of a Series of the Linear Aliphatic Aldehydes// Fluid Phase Equilibria. - 2003. - Vol. 206. - P. 331-339.
7. Verevkin S.P., Vasiltsova T.V., Bich E., Heintz A. Thermodynamic properties of mixtures containing ionic liquids. Activity coefficients of aldehydes and ketones in 1-methyl-3-ethyl-imidazolium bis(trifluoromethyl-sulfonyl) imide using the transpiration method// Fluid Phase Equilibria. - 2004. - Vol. 218/2. - P. 165-175.
8. Vasiltsova T.V., Verevkin S.P., Heintz A. Thermodynamic Properties of Mixtures Containing Ionic Liquids. Activity Coefficients of Aldehydes and Ketones in 1-Methyl-3-Ethyl-Imidazolium-Bis(trifluoromethyl-sulfonyl)Amide Using Transpiration Method// Proc.15. Ulm-Freiburger Kalorimetrietage. – Freiberg (Germany). - 2003. - P. 52.
9. Verevkin S. P., Vasiltsova T.V., Heintz A. Thermodynamic Properties of Mixtures Containing Ionic Liquids. Activity Coefficients and Mixing Enthalpies of Alcohols, Diols and Ethers in 1-Methyl-3-Ethyl-Imidazolium Bis(trifluoromethyl-sulfonyl) Imide Using Transpiration Method// Proc. 20th European Symposium on Applied Thermodynamics. - Bad Neuenahr (Germany). -2003. -P.113-114.
10. Verevkin S.P., Heintz A., Vasiltsova T.V. Thermodynamic properties of mixtures containing ionic liquids. Activity Coefficients and Mixing Enthalpies of Esters and Amines in 1-Methyl-3-Ethyl-Imidazolium Bis(trifluoromethyl-sulfonyl) Imide Using Transpiration Method // Proc. 226th ACS National Meeting. - New York (USA). - 2003. - IEC-009.



11. Vasil'tsova T.V., Kulikov D.V., Heintz A., Verevkin S.P. Thermodynamic Properties of Mixtures Containing Ionic Liquids// Proc.17th IUPAC Conference on Chemical Thermodynamics. – Rostock (Germany). - 2002. - P.308.

АННОТАЦИЯ

Васильцова Т.В. Теплофизические свойства ионных жидкостей и их растворов с органическими соединениями. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.14.06 – Техническая теплофизика и промышленная теплоэнергетика. - Одесская государственная академия холода, Одесса, 2004.

Повышенный интерес к ионным жидкостям связан с их уникальными свойствами, среди которых: чрезвычайно низкое давление насыщенного пара; широкий диапазон существования жидкой фазы, включающий область параметров окружающей среды; высокая в сравнении с органическими теплоносителями плотность, малочувствительная к температурным изменениям; умеренная при параметрах окружающей среды вязкость; объемная теплоемкость на уровне современных промышленных теплоносителей, допускающая их прямую замену без модификации конструкции теплообменников; возможность вариации свойств конструированием катионно-анионного состава; высокая способность к регенерации; химическая инертность и стабильность; низкая коррозионная активность; безвредность и взрыво-пожаробезопасность и др.

Проведен сравнительный анализ гидродинамических и теплообменных характеристик ионных жидкостей и их смесей с органическими соединениями с таковыми для традиционно используемых рабочих тел теплотехнических установок. Намечены области перспективного применения ионных жидкостей в роли теплохладоносителей и аккумуляторов теплоты (холода), рабочих тел в контактном теплообмене и абсорбентов в тепловых насосах.

С помощью газо-жидкостной хроматографии экспериментально изучены предельные коэффициенты активности и рассчитаны парциальные мольные избыточные энтальпии при бесконечном разбавлении 38 органических соединений в ионных жидкостях 1-Метил-3-Этил-Имидазолиум Бис (трифторометил-сульфонил) Амид, 1,2-Диметил-3-Этил-Имидазолиум Бис (трифторометил-сульфонил) Амид и 4-Метил-н-Бутилпиридиниум Тетрафтороборат. По результатам исследования произведена классификация смесей для конкретных промышленных применений.

Экспериментально исследовано фазовое равновесие жидкость-пар 39 чистых органических соединений и смесей 8 из них с 1-Метил-3-Этил-Имидазолиум Бис (трифторометил-сульфонил) Амидом методом переноса потоком инертного газа. Определены давления пара и энтальпии

испарения чистых соединений, парциальные давления пара и коэффициенты активности органических компонентов в смесях. Фазовое равновесие в смесях описано с помощью NRTL-метода, определены параметры модели.

Предложен метод прогнозирования плотности, теплоемкости, теплопроводности и вязкости для перспективных в теплотехнических применениях ионных жидкостей с имидазолиум- и пиридиниум- катионами и трифторометил-сульфонил амид-, тетрафтороборат- и тетрафторофосфат-анионами в полном диапазоне существования жидкой фазы при атмосферном давлении по ограниченной экспериментальной информации (2 значения плотности, по 1 значению теплоемкости, теплопроводности, вязкости).

Ключевые слова: ионные жидкости, теплофизические свойства, газожидкостная хроматография, метод переноса, NRTL-модель, прогнозирование.

АНОТАЦІЯ

Васильцова Т.В. Теплофізичні властивості іонних рідин та їхніх розчинів з органічними сполуками. – Рукопис.

Дисертація на здобуття ученого ступеня кандидата технічних наук за фахом 05.14.06 – Технічна теплофізика і промислова теплоенергетика. - Одеська державна академія холоду, Одеса, 2004.

Проведено порівняльний аналіз теплофізичних та експлуатаційних властивостей, гідродинамічних і теплообмінних характеристик іонних рідин і їхніх сумішей з органічними сполуками з такими для традиційно використовуваних робочих тіл теплотехнічних пристроїв. Намічено області перспективного застосування іонних рідин у теплохладотехніці та енергетиці.

За допомогою газорідинної хроматографії експериментально досліджено граничні коефіцієнти активності і розраховано парціальні мольні надлишкові ентальпії при нескінченному розведенні 38 органічних сполук в іонних рідинах (1-Метил-3-Етил-Імідазолиум Біс (трифторометил-сульфоніл) Амід, 1,2-Диметил-3-Етил-Імідазолиум Біс (трифторометил-сульфоніл) Амід і 4-Метил-н-Бутилпірідініум Тетрафтороборат).

Експериментально досліджено фазову рівновагу 39 чистих органічних сполук і 8 сумішей органічних сполук з 1-Метил-3-Етил-Імідазолиум Біс (трифторометил-сульфоніл) Амідом методом переносу потоком інертного газу. Визначено ентальпії випару чистих з'єднань і коефіцієнти активності органічних компонентів у сумішах. Фазові рівноваги в сумішах описано за допомогою NRTL-методу, визначено параметри моделі.

Запропоновано метод прогнозування густини, теплоємності, теплопровідності і в'язкості для перспективних в теплотехнічних застосуваннях іонних рідин з імідазоліум- і пірідініум-катионами і трифторометил-сульфоніл амід-, тетрафтороборат- і гексафторофосфат- аніонами в повному діапазоні існування рідкої фази при атмосферному тиску.

Ключові слова: іонні рідини, теплофізичні властивості, газорідинна хроматографія, метод переносу, NRTL-модель, прогнозування.

ANNOTATION

Vasiltsova T.V. Thermophysical Properties of Ionic Liquids and Their Mixtures with Organic Compounds. – Manuscript.

The dissertation to achieve the degree of candidate of Engineering Sciences on speciality 05.14.06 – Technical thermophysics and industrial thermoenergetics. Odessa State Academy of Refrigeration, Odessa, 2004.

The unique properties of ionic liquids were analyzed and ionic liquids' applications as thermal fluids and absorbents has been discussed by comparing with traditional working fluids.

Limiting activity coefficients of 38 organic solutes in ionic liquids 1-Methyl-3-Ethyl-Imidazolium Bis(trifluoromethyl-sulfonyl) Imide, 1,2-Dimethyl-3-Ethyl-Imidazolium Bis(trifluoromethyl-sulfonyl) Imide and 4-Methyl-n-Butyl-Pyridinium Tetrafluoroborate at 313÷343 K have been measured by gas-liquid chromatography using the ionic liquids as stationary phase. From the temperature dependence of the limiting activity coefficients partial molar excess enthalpies at infinite dilution of the solutes were determined.

For measurements of activity coefficients in the whole range of concentrations in the temperature range 298÷363 K a new procedure based on the so-called transpiration method have been developed. Vapor pressures and enthalpies of vaporization of 39 organic compounds were determined. Activity coefficients of organic solutes in 8 binary mixtures with 1-Methyl-3-Ethyl-Imidazolium Bis(trifluoromethyl-sulfonyl) Imide are presented. The results were described with NRTL-model.

A new method of the thermophysical properties (density, capacity, thermal conductivity and viscosity) prediction, using a limited initial information, for the ionic liquids with $[n\text{nim}]^+$, $[mb\text{pi}]^+$ - cations and NTf_2^- , BF_4^- , PF_6^- - anions was suggested.

Key words: ionic liquids, thermophysical properties, gas-liquid chromatography, transpiration method, NRTL-model, prediction.

м. Одеса. Видавничий центр ОДАХ.

Підписано до друку 23.04.04. Обсяг 1,1 др.арк.

Тираж 100 прим. Замовлення № 46-2004.