



Vapor pressure osmometry of 1-butyl-3-methyl imidazolium thiocyanate in aqueous solution and its prediction by PC-SAFT

Behrang Golmohammadi^{1*}, Mohammad B. Moghimi²

1. Department of physical chemistry, Faculty of chemistry, university of Tabriz, Tabriz, Iran

2. Department of mathematics, Faculty of science, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran

behrangrose@gmail.com

DOI:10.22078/PR.2022.4706.3112

Received: January/08/2022

Accepted: October/26/2022

Introduction

In the last decade, ionic liquids were the subject of the most innovative and biocompatible ideas in science research and literature [1]. The ionic liquid [BMIM][SCN] could be used in the separation of benzene and thiophene and extraction of biologic products such as biomolecules, DNA, bio-products, and advanced technologies [2,3]. According to the rising trend in the ILs industrial applications, a successful model series named PC-SAFT has been developed [4]. This model has been used to predict the physical properties of systems containing ILs. The osmotic coefficient is the most important value for the electrolyte system which could be used to interpret the behavior of the system.

Materials and Methods

The IL 1-butyl-3-methylimidazolium thiocyanate was prepared in a two-step procedure as reported in previous work, [5]. Also, the characterization was carried out by FTIR and HNMR analysis, and the water content was determined by Karl Fischer titration that shows 120 ppm. The osmotic coefficients of the aqueous solution of [BMIM][SCN] have been measured with a vapor pressure osmometer K-7000 (Knauer). The instrument has been calibrated with aqueous solutions of NaCl [6].

Results and Discussion

The obtained osmotic coefficients have been used to calculate the vapor pressure depression of water in the solutions, water activity. The osmotic coefficient

values have been decreased with IL concentration and temperature. The water activity values have decreased by raising the molality of IL but the slope of variation has decreased at the higher temperature. The vapor pressure depression slope has been increased with the increase of the temperature. The Archer extension of the Pitzer model was used to correlate the obtained osmotic coefficients of the aqueous [BMIM][SCN], and calculate the mean activity coefficient of the IL [7]. These values are decreased by raising the temperature. The modeling of the osmotic coefficient of the aqueous solutions of [BMIM][SCN] has been carried out with two different versions of the PC-SAFT equation of state [8]. The obtained deviation for the osmotic coefficient prediction is about 2.5%.

Conclusions

The osmotic coefficient of the aqueous [BMIM][SCN] was determined experimentally. The Archer extension of the Pitzer model was used to correlate the experimental osmotic coefficient successfully. Consequently, this model was used to obtain the mean activity coefficient of [BMIM][SCN]. Also, the PC-SAFT model has been used to predict the osmotic coefficient in the studied systems with a 2.5% deviation.

References

1. Rahman M, Brazel C S (2006) Ionic liquids: New generation stable plasticizers for poly (vinyl chloride), Polymer Degradation and Stability, 91,

- 12: 3371-3382
2. Gonfa G, Bustam M A, Muhammad N, Ullah S (2017) Effect of task specific thiocyanate based ionic liquids on relative volatility of cyclohexane and benzene azeotropic mixture, *Journal of Molecular Liquids*, 238: 208–14.
 3. Li Z, Pei Y, Wang H, Fan J, Wang J (2010) Ionic liquid-based aqueous two-phase systems and their applications in green separation processes, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 29, 11: 1336-1346, <https://doi.org/10.1016/j.trac.2010.07.014>.
 4. Gross J, Sadowski G (2001) Perturbed-chain SAFT: An equation of state based on a perturbation theory for chain molecules, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 40, 4: 1244-1260, doi.org/10.1021/ie0003887.
 5. Shekaari H, Zafarani Moattar M T, Golmohammadi B (2020) Thermodynamic and transport properties of ionic liquids, 1-alkyl-3-methylimidazolium thiocyanate in the aqueous lithium halides solutions, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 141: 105953, <https://doi.org/10.1016/j.jct.2019.105953>.
 6. Clarke E C W, Glew D N (1985) Evaluation of the thermodynamic functions for aqueous sodium chloride from equilibrium and calorimetric measurements below 154 C. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 14, 2: 489-610, <https://doi.org/10.1063/1.555730>.
 7. Shekaari H, Zafarani-Moattar M T (2007) Osmotic coefficients of some imidazolium based ionic liquids in water and acetonitrile at temperature, 318.15 K. *Fluid Phase Equilibria*, 254, 1-2: 198-203, <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2007.03.019>.
 8. Held C, Sadowski G, Carneiro A, Rodríguez O, Macedo E A (2013) Modeling thermodynamic properties of aqueous single-solute and multi-solute sugar solutions with PC-SAFT, *AIChE Journal*, 59, 12: 4794-4805, <https://doi.org/10.1002/aic.14212>.

اسمومتری فشار بخار ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم تیوسیانات در محلول آبی و پیش‌بینی آن با PC-SAFT

بهرنگ گل محمدی^{۱*} و محمد باقر مقیمی^۲

۱- گروه شیمی فیزیک، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، ایران

۲- گروه ریاضی، دانشکده علوم، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۱۰/۱۸ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۸/۰۴

چکیده

جداسازی بنزن و تیوفن از فرآورده‌های نفتی یکی از مهم‌ترین فرآیندهای تولید بنزین در صنعت نفت است. مایعات یونی بر پایه ایمیدازول و آنیون تیوسیانات به‌طور مؤثر در جداسازی بنزن و تیوفن به‌کار برده شده‌اند. این در صورتی است که مطالعات بنیادی نیز از سوی دیگر برای شناخت این گونه از مایعات یونی اهمیت خود را حفظ می‌کند. ضریب اسمزی مهم‌ترین کمیت برای سیستم الکترولیت است که می‌تواند برای توصیف رفتار و مطالعه برهم‌کنش‌های رخ داده در سیستم‌ها استفاده شود. از این رو، رفتار مایعات یونی به‌عنوان الکترولیت نیز از اهمیت خاصی برخوردار است چرا که این مواد به شدت آبدوست می‌باشند و این ممکن است شرایط طراحی فرآیند را دستخوش تغییرات بکند. از این رو در این کار ضریب اسمزی محلول آبی مایع یونی ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم تیوسیانات (IL) در محدوده دمایی ۲۹۸/۱۵ - ۳۲۸/۱۵ با اسمومتری فشار بخار تا 1 mol kg^{-1} اندازه‌گیری شده است. فعالیت آب و کاهش فشار بخار آب تعیین شده است. مدل توسعه یافته پیتزر-آرچر برای همبستگی ضریب اسمزی تجربی و به‌دست آوردن میانگین ضریب فعالیت IL استفاده شد. میانگین انحراف استاندارد برای مقادیر ضریب اسمزی در سیستم باینری با مدل پیتزر-آرچر ۰/۱۲ است. همچنین از رابطه PC-SAFT و PC-SAFT حالت‌ها برای پیش‌بینی ضریب اسمزی استفاده شد.

کلمات کلیدی: مایع یونی، ضریب اسمزی، کاهش فشار بخار، ضریب فعالیت میانگین، PC-SAFT

مقدمه

نظر، برخی از آن‌ها با پایه ایمیدازولیوم و مبتنی بر آنیون فلوئوردار مانند $[\text{BF}_4]$ و $[\text{PF}_6]$ به اجزای مهم فرآیند صنعتی تبدیل شدند [۸]. با این حال، سمی بودن این مایعات یونی مشکل اصلی و عمده آنها بود که کاربرد صنعتی آنها را محدود می‌کرد. با توجه به ادبیات، اثر آنیون بر سمیت پررنگ است و آنیون‌های معدنی سمی‌تر هستند [۹ و ۱۰].

در دهه گذشته، مایعات یونی در منابع برای موارد متعددی به‌کار برده شده‌اند [۵-۱۱]. روند رو به افزایش در تحقیقات منجر به افزایش کاربردهای صنعتی مایعات یونی شده است [۶ و ۷]. از این

*مسئول مکاتبات
آدرس الکترونیکی: b.golmohammadi@tabrizu.ac.ir
شناسه دیجیتال: (DOI:10.22078/PR.2022.4706.3112)

تیوسینات به عنوان آنیون آلی دارای مزایای قابل قبولی است که فقط سمیت کمتری نسبت به آنیون های معدنی معادل آن دارد [۱۱ و ۱۲]. مایع یونی تیوسینات مبتنی بر ایمیدازولیوم با موفقیت برای استخراج ترکیبات آلی مثل بنزن و تیوفن استفاده شده است [۱۳ و ۱۴]. محلول آبی مایع یونی یکی از جدیدترین حلال ها برای استخراج محصولات بیولوژیکی مانند مولکول های زیستی، DNA، محصولات زیستی و فن آوری های پیشرفته است [۱۹-۱۵]. با توجه به روند روبه رشد کاربردهای صنعتی مایعات یونی، توسعه روش های عددی قابل اعتماد برای طراحی و بهینه سازی فرآیند صنعتی ضروری است. یکی از موفق ترین سری های مدل که در زمینه مایعات یونی پیشرو است، PC-SAFT است که توسط Sadowski و همکاران توسعه داده شد [۲۰-۲۵]. این مدل برای پیش بینی خواص فیزیکی سیستم های حاوی مایع یونی استفاده شده است. نتایج این مدل با خواص ترموفیزیکی اندازه گیری شده مانند چگالی و سایر خواص فیزیکی مطابقت خوبی داشت [۲۶ و ۲۷]. با توجه به نتایج ادبیات، PC-SAFT یک مدل قدرتمند برای طراحی و بهینه سازی

فرآیند صنعتی است. ضریب اسمزی مهم ترین مقدار برای سیستم الکترولیت است که می تواند برای تفسیر رفتار سیستم استفاده شود. با توجه به اهمیت سیستم های آبی مایعات یونی که قبلاً ذکر شد، به دست آوردن ضریب اسمزی این سیستم ها و گسترش آن در طیف وسیعی از شرایط فیزیکی مهم است. در این راستا، ضریب اسمزی آبی [BMIM][SCN] در محدوده دمایی ۲۹۸/۱۵-۳۲۸/۱۵ K بررسی شده است. همچنین، انواع مختلف مدل های PC-SAFT با مشارکت های مختلف برای پیش بینی ضریب اسمزی مورد استفاده قرار گرفتند.

تجربی

مواد شیمیایی

تمامی ترکیبات مورد استفاده در این کار از Merck خریداری شده و در جدول ۱ با اطلاعات مختصر آورده شده است. آب مورد استفاده در این کار آب مقطر دوبار تقطیر با رسانایی ویژه کمتر از $1 \mu\text{S cm}^{-1}$ است. درصد خلوص مواد توسط شرکت سازنده گزارش شده است و مواد بدون خالص سازی اضافی مورد استفاده قرار گرفته است.

جدول ۱ مواد به کار رفته در این تحقیق

نام ماده	CAS	سازنده	درصد خلوص	روش خالص سازی	روش آنالیز
۱-متیل ایمیدازول	۶۱۶-۴۷-۷	مرک	>۰/۹۹	تقطیر	برگ آنالیز شرکت سازنده
۱-برموبوتان	۱۰۹-۶۵-۹	مرک	>۰/۹۹	-	برگ آنالیز شرکت سازنده
اتیل استات	۱۴۱-۷۸-۶	مرک	>۰/۹۹۵	-	برگ آنالیز شرکت سازنده
استون	۶۷-۶۴-۱	مرک	>۰/۹۹۵	-	برگ آنالیز شرکت سازنده
دی کلرومتان	۷۵-۰۹-۲	مرک	۰/۹۹	تقطیر دین-استارک	تیتراسیون کارل فیشر
پتاسیم تیوسینات	۳۳۳-۲۰-۰	مرک	>۰/۹۹	خشک شده در دمای ۳۱۸/۱۵ K	تیتراسیون کارل فیشر
سدیم کلرید	۷۶۴۷-۱۴-۵	مرک	>۰/۹۹۵	-	برگ آنالیز شرکت سازنده
پتاسیم کلرید	۷۴۴۷-۴۰-۷	مرک	>۰/۹۹۵	-	برگ آنالیز شرکت سازنده
۱-بوتی-۳-متیل ایمیدازولیوم تیوسینات ([BMIM][SCN])	۳۴۴۷۹۰-۸۷-۰	سنتزی	>۰/۹۳	استخراج-فیلتراسیون-سانتریفیوژ-تقطیر با روتاری	FT-IR-H ^۱ NMR-تیتراسیون کارل فیشر
آب دیونیزه	۷۷۳۲-۱۸-۵			تقطیر	هدایت سنجی

یونی ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم تیوسیانات در مدت ۲۴ h تکمیل می‌شود. در این فرآیند نمک پتاسیم برمید به‌صورت جامد جدا می‌شود و با استفاده از سانتریفیوژ در دمای پایین جدا شده و حلال دی‌کلرومتان با تقطیر خارج می‌شود و مایع یونی به‌دست آمده با حلال دی‌کلرومتان چندین مرتبه شسته شده و تا دمای ۲۷۳/۱۵ K سرد می‌شود تا اطمینان حاصل گردد که نمک پتاسیم برمید کاملاً خارج شده است. نهایتاً محلول آب نیترات نقره به محلول آبی مایع یونی با pH= ۵ اضافه می‌شود و در صورت عدم مشاهده رسوب آینه‌ای مطمئن می‌شویم که محتوای برمید کاملاً به تیوسیانات تبدیل شده است. قابل ذکر است که تمامی واکنش‌ها تحت اتمسفر آرگون انجام شده است. تعیین خصوصیات مایع یونی توسط آنالیزهای FTIR (Brucker, tensor27) و ¹H NMR (Brucker Av-400) انجام شد. طیف‌های مربوطه در شکل‌های ۱ و ۲ آورده شده است. محتوای آب در مایع یونی سنتز شده با تیتراسیون کارل فیشر (751GPD Titrino-Metrohm) تعیین شد که ۱۲۰ ppm بود.

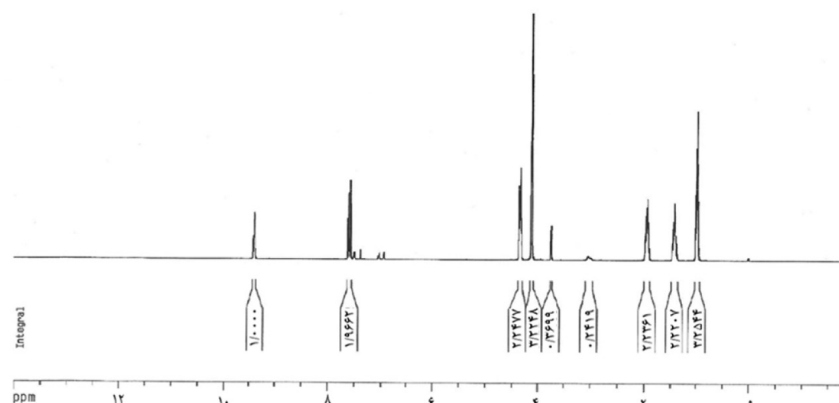
دستگاه‌ها و روبه‌ها

ضرایب اسمزی محلول آبی [BMIM][SCN] با اسمومتر فشار بخار با استفاده از دستگاه (Knauer) K-7000 اندازه‌گیری شده است.

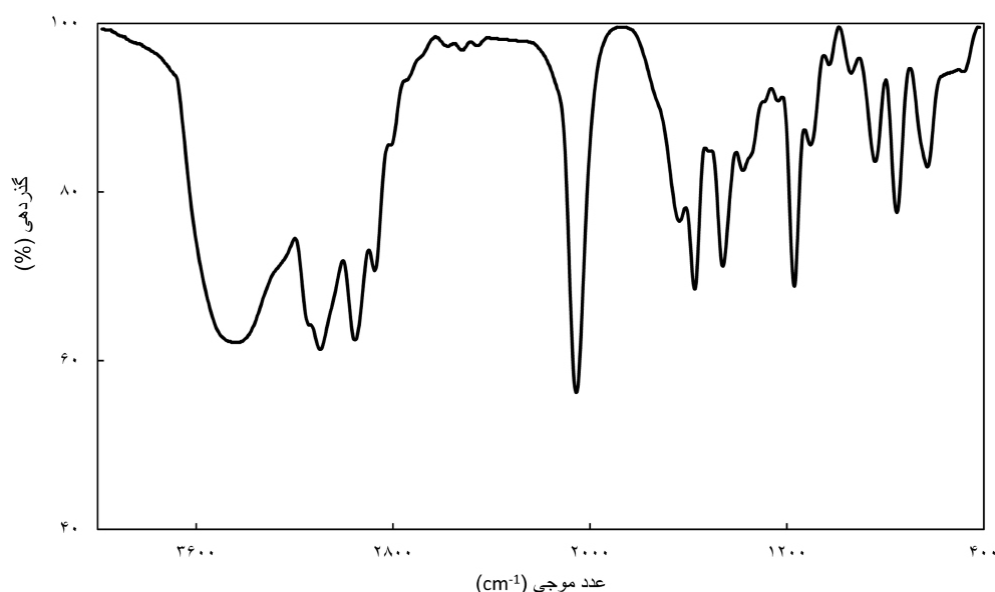
و برای مایع یونی سنتز شده آنالیزهای FT-IR برای تعیین گروه‌های عاملی و اطمینان از تشکیل آن انجام گرفت و برای تعیین خلوص مایع یونی از انتگرال‌های زیر منحنی طیف ¹H NMR به‌همراه آنالیز حجم سنجی کارل-فیشر برای تعیین محتوای آب استفاده شد و درصد خلوص مایع یونی مربوطه با لحاظ محتوای آب برآورد شد.

سنتز ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم تیوسیانات

همان‌طور که در کار قبلی گزارش شد [۲۸]، مایع یونی ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم تیوسیانات در یک فرآیند دو مرحله‌ای تهیه شد. ابتدا ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم برومید با واکنش آلکیلاسیون مستقیم سنتز شد. این واکنش یک واکنش افزایشی است که در آن ۱/۲ مول برموبوتان به‌طور قطره‌ای با استفاده از قیف چکاننده در دمای محیط به ۱ مول ۱-متیل ایمیدازول اضافه شده و در دمای ۳۳۳/۱۵ K در مدت ۲۴ h فرآیند تکمیل می‌شود و واکنش‌دهنده‌ای مازاد با استفاده از اتیل استات در سه مرحله از مایع یونی ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم برمید جداسازی می‌شود و حلال مازاد با تقطیر تحت فشار کاهش یافته از مایع یونی جدا می‌شود. سپس واکنش تبادل آنیونی با تیوسیانات پتاسیم انجام شد. این واکنش در دمای محیط در دی‌کلرومتان خشک با افزودن مقدار مازاد از پتاسیم تیوسیانات به مایع



شکل ۱ طیف ¹H NMR مایع یونی سنتزی ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم تیوسیانات



شکل ۲ طیف FT-IR مایع یونی سنتزی ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم تیوسیانات

بار تکرار شده و مقدار میانگین ثبت شده است. میانگین زمان برای هر اندازه‌گیری حدود ۵ min است. توضیحات دقیق اندازه‌گیری در کارهای قبلی ما ارائه شده است. [۳۰] عدم قطعیت استاندارد در سیگنال خروجی دستگاه $\pm 4\%$ بود و حداکثر تغییرات در $\pm 2\%$ درصد از مقدار اندازه‌گیری شده بود.

نتایج و بحث

ضرایب اسمزی تجربی و مشتقات

ضرایب اسمزی [BMIM][SCN] آبی برای محاسبه افت فشار بخار آب در محلول‌ها با استفاده از روابط زیر به‌دست آمده است.

$$\phi = -\frac{\ln a_w}{vmM_w} \quad (3)$$

$$\ln a_w = \ln\left(\frac{p}{p^*}\right) + \frac{(B_w - V_w^*)(p - p^*)}{RT} \quad (4)$$

$$\Delta p = p^* - p \quad (5)$$

که در آن a_w ، M_w ، B_w ، V_w^* و p^* به‌ترتیب فعالیت، جرم مولی، ضریب دوم ویریل، حجم مولی و فشار بخار آب خالص هستند. همچنین، p فشار بخار محلول را نشان می‌دهد. نمادها R و T به‌ترتیب برای ثابت گاز جهانی و دمای مطلق استفاده می‌شوند. مقادیر مربوط به B_w ، V_w^* و p^* از پژوهش‌های پیشین گرفته شده است [۳۲].

دستگاه با محلول‌های آبی NaCl کالیبره شده است. ضرایب اسمزی محلول‌های آبی NaCl با کمک رابطه توسعه یافته توسط Colin محاسبه شد [۲۹ و ۳۰].

$$\phi = 1 - A \frac{\sqrt{m_r}}{1 + 1.2\sqrt{m_r}} + Bm_r + Cm_r^2 + Dm_r^3 + Em_r^4 + Qm_r \exp(-2\sqrt{m_r}) \quad (1)$$

ضرایب این رابطه تابعی از دما است که در کار قبلی ما آورده شده است [۳۰]. همچنین، اعتبارسنجی داده‌ها با محلول‌های آبی KCl در دمای ۲۹۸/۱۵ K نسبت به داده‌های موجود در منابع انجام شد [۳۱]. نتایج این صحت‌گذاری در شکل ۳ آورده شده است که انحراف استاندارد نسبی به‌دست آمده برای داده تجربی ۱/۴٪ نسبت به داده‌های موجود در منبع مذکور است. ضرایب اسمزی تجربی محلول‌های آبی مایع یونی مورد مطالعه با مولالیت، m، در تعادل براساس رابطه زیر به‌دست آمد.

$$\phi = \frac{\phi_r m_r v_r}{mv} \quad (2)$$

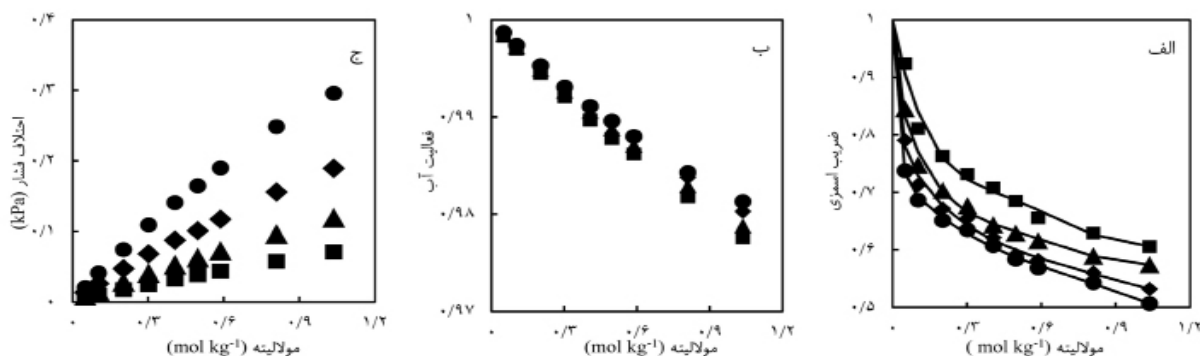
که در آن ϕ و ϕ_r ضرایب اسمزی، m و m_r مولالیت، v و v_r تعداد استوکیومتری الکترولیت مایع یونی و مرجع (NaCl) هستند که به‌ترتیب برای مرجع و مایع یونی برابر با ۲ می‌باشند. اندازه‌گیری هر نمونه ۶

ج) نشان داده شده است. همان‌طور که از شکل مشخص است، شیب کاهش فشار بخار با افزایش دما افزایش یافته است. مقایسه داده‌های ضریب اسمزی تجربی برای مایع یونی مورد مطالعه با دو مایع یونی با کاتیون یکسان و آنیون‌های برمید و تترافلوروبورات که در منابع با همین روش گزارش شده‌اند در شکل ۵ آورده شده است. همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود هر سه گونه روند مشابهی با شیب‌های متفاوت در تغییرات ضریب اسمزی با غلظت نشان داده‌اند. این مسئله ناشی از اختلاف در آنیون این گونه‌ها است.

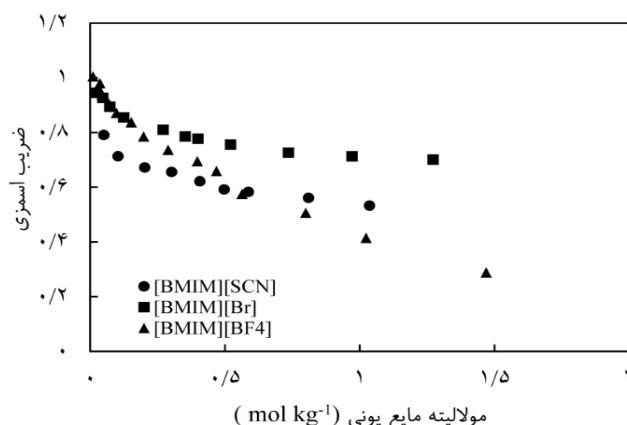
ضرایب اسمزی به‌دست آمده، فعالیت آب و مقادیر فشار بخار در سیستم‌های مورد مطالعه در جدول ۲ آورده شده است. ضرایب اسمزی در دماهای مختلف در مقابل مولالیت مایع یونی رسم شده‌اند و در شکل ۴ الف) آورده شده‌اند. این مقادیر با افزایش غلظت مایع یونی کاهش یافته است. نمودار مقادیر فعالیت آب در شکل ۴ ب) با غلظت مایع یونی در دماهای مختلف نشان داده شده است. فعالیت آب با افزایش مولالیت مایع یونی کاهش یافته است اما شیب تغییرات در دمای بالاتر کاهش یافته است. افت فشار بخار در مقابل مولالیت مایع یونی در دماهای مختلف در شکل ۴

جدول ۲ ضرایب اسمزی، فعالیت آب و کاهش فشار بخار آب در محلول‌های آبی از [BMIM][SCN] در دماهای مختلف

j	T = ۲۹۸/۱۵ K			T = ۳۰۸/۱۵ K			T = ۳۱۸/۱۵ K			T = ۳۲۸/۱۵ K		
m_{IL}	ϕ	a_w	Δp	ϕ	a_w	Δp	ϕ	a_w	Δp	ϕ	a_w	Δp
mol kg ⁻¹			kPa			kPa			kPa			kPa
۰/۰۵۰۴	۰/۹۲۴	۰/۹۹۸۳	۰/۰۰۵	۰/۸۴۶	۰/۹۹۸۵	۰/۰۰۹	۰/۷۹۱	۰/۹۹۸۶	۰/۰۱۴	۰/۷۳۸	۰/۹۹۸۷	۰/۰۲۱
۰/۱۰۳۴	۰/۸۱۱	۰/۹۹۷۰	۰/۰۱۰	۰/۷۴۸	۰/۹۹۷۲	۰/۰۱۶	۰/۷۱۳	۰/۹۹۷۳	۰/۰۲۶	۰/۶۸۶	۰/۹۹۷۴	۰/۰۴۱
۰/۲۰۲۳	۰/۷۶۳	۰/۹۹۴۵	۰/۰۱۸	۰/۷۰۴	۰/۹۹۴۹	۰/۰۲۹	۰/۶۷۲	۰/۹۹۵۱	۰/۰۴۷	۰/۶۵۱	۰/۹۹۵۳	۰/۰۷۴
۰/۳۰۲۱	۰/۷۳۲	۰/۹۹۲۱	۰/۰۲۵	۰/۶۷۷	۰/۹۹۲۷	۰/۰۴۱	۰/۶۵۶	۰/۹۹۲۹	۰/۰۶۸	۰/۶۳۵	۰/۹۹۳۱	۰/۱۰۹
۰/۴۰۶۷	۰/۷۰۸	۰/۹۸۹۷	۰/۰۳۳	۰/۶۴۴	۰/۹۹۰۶	۰/۰۵۳	۰/۶۲۱	۰/۹۹۰۹	۰/۰۸۸	۰/۶۰۸	۰/۹۹۱۱	۰/۱۴۱
۰/۴۹۶۶	۰/۶۸۵	۰/۹۸۷۸	۰/۰۳۹	۰/۶۳۰	۰/۹۸۸۸	۰/۰۶۳	۰/۵۹۱	۰/۹۸۹۵	۰/۱۰۱	۰/۵۸۴	۰/۹۸۹۶	۰/۱۶۵
۰/۵۸۷۰	۰/۶۵۶	۰/۹۸۶۲	۰/۰۴۴	۰/۶۱۶	۰/۹۸۷۱	۰/۰۷۳	۰/۵۸۳	۰/۹۸۷۸	۰/۱۱۷	۰/۵۶۹	۰/۹۸۸۰	۰/۱۹۰
۰/۸۰۹۸	۰/۶۲۹	۰/۹۸۱۸	۰/۰۵۸	۰/۵۹۰	۰/۹۸۲۹	۰/۰۹۷	۰/۵۶۰	۰/۹۸۳۸	۰/۱۵۶	۰/۵۴۳	۰/۹۸۴۳	۰/۲۴۹
۱/۰۳۶۴	۰/۶۰۶	۰/۹۷۷۶	۰/۰۷۱	۰/۵۷۵	۰/۹۷۸۸	۰/۱۲۰	۰/۵۳۲	۰/۹۸۰۳	۰/۱۹۰	۰/۵۰۷	۰/۹۸۱۳	۰/۲۹۶



شکل ۴ الف) ضریب اسمزی تجربی و مدل‌سازی پیتزر-آرچر گسترش مربوطه محلول آبی [BMIM][SCN] در دماهای مختلف، ب) فعالیت آب در محلول آبی [BMIM][SCN] براساس مولالیت مایع یونی در دماهای مختلف و ج) کاهش فشار بخار آب در مقابل مولالیت [BMIM][SCN] در دماهای مختلف: ۲۹۸/۱۵ K (■)، ۳۰۸/۱۵ K (▲)، ۳۱۸/۱۵ K (◆) و ۳۲۸/۱۵ K (●)



شکل ۵ مقایسه ضریب اسمزی تجربی محلول‌های آبی مایع یونی ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم تیوسیانات با مایعات یونی ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم برمید و ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم تترافلوروبورات در دمای ۳۱۸/۱۵ K گزارش شده در منبع [۳۰]

مدل پیتزر یکی از مدل‌های موفق در همبستگی ضریب اسمزی است. همچنین می‌توان از آن برای تعیین ضریب فعالیت متوسط مایع یونی مورد مطالعه استفاده کرد. برای تعیین میانگین ضریب فعالیت از رابطه زیر استفاده شده است:

$$\ln \gamma_{\pm} = -A_{\phi} \left[\frac{m^{1/2}}{1 + bm^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln(1 + bm^{1/2}) \right] + m \quad (7a)$$

$$(2\beta^0 + A_1 + A_2) + \frac{m^2}{2} (3C^0 + A_3) \quad (7b)$$

$$A_1 = \frac{2\beta^{(1)}}{\alpha_1^2 m} \left[1 - \left(1 + \alpha_1 m^{1/2} - \frac{\alpha_1^2 m}{2} \right) \exp(-\alpha_1 m^{1/2}) \right]$$

$$A_3 = \frac{2C^{(1)}}{\alpha_3^4 m^2} \quad (7c)$$

$$\left[6 - \left(6 + 6\alpha_3 m^{1/2} + 3\alpha_3^2 m + \alpha_3^3 m^2 - \alpha_3^4 \frac{m^2}{2} \right) \exp(-\alpha_3 m^{1/2}) \right]$$

ضریب فعالیت میانگین مایع یونی در شکل ۶ در مقابل معکوس مولالیت مایع یونی در دماهای مختلف نشان داده شده است. این مقادیر با افزایش دما کاهش می‌یابد.

مدل پیش‌بینی ضریب اسمزی

مدل‌سازی ضریب اسمزی محلول‌های آبی [BMIM][SCN] با دو نسخه مختلف از رابطه حالت PC-SAFT انجام شده است.

گونه ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم تیوسیانات که در این تحقیق مورد مطالعه قرار گرفته است شیب تغییرات ملایم‌تری نسبت به گونه‌های برمید و تترافلوروبورات از خود نشان داده است.

مدل‌سازی ترمودینامیکی

مدل همبستگی ضریب اسمزی

تعمیم آرچر مدل پیتزر برای همبستگی ضرایب اسمزی به‌دست آمده از [BMIM][SCN] آبی استفاده شد. [۳۰] شکل اصلی رابطه مربوطه به‌صورت زیر نشان داده می‌شود:

$$\phi - 1 = f^{\phi} + mB^{\phi} + m^2C^{\phi} \quad (8a)$$

$$f^{\phi} = -\frac{A^{\phi} I^{1/2}}{1 + bI^{1/2}} \quad (8b)$$

$$A^{\phi} = \left(\frac{1}{3} \right) \sqrt{2\pi N_A d_0} \left(\frac{e^2}{2\pi\epsilon_0 D_e K_B T} \right)^{3/2} \quad (8c)$$

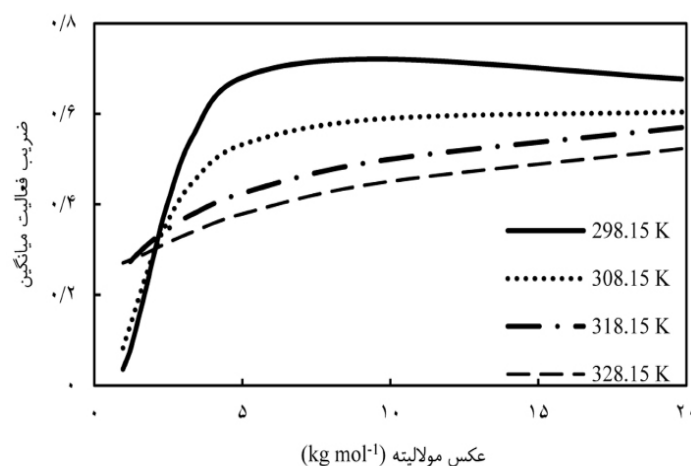
$$B^{\phi} = \beta^{(0)} + \beta^{(1)} \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) + \beta^{(2)} \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) \quad (8d)$$

$$C^{\phi} = C^{(0)} + C^{(1)} \exp(-\alpha_3 I^{1/2}) \quad (8e)$$

ضرایب $\beta^{(0)}$ ، $\beta^{(1)}$ ، $\beta^{(2)}$ ، $C^{(0)}$ و $C^{(1)}$ پارامترهای برهم‌کنش یونی مدل هستند. همچنین، N_A و K_B نمادهای ثابت بولتزمن و عدد آووگادرو هستند. همه ثابت‌ها و متغیرهای دیگر در جای دیگر به تفصیل توضیح داده شده‌اند. [۳۰، ۳۳، ۳۴] نتایج برآزش ارزیابی شده برای ثابت‌ها در جدول ۳ با انحراف استاندارد مربوطه آورده شده است. تعمیم آرچر

جدول ۳ پارامترهای حاصل از برازش تعمیم آرچر مدل پیترز به همراه انحراف استاندارد آن‌ها.

Parameter	T= ۲۹۸/۱۵ K	T= ۳۰۸/۱۵ K	T= ۳۱۸/۱۵ K	T= ۳۲۸/۱۵ K
$\beta^{(0)}$	-۶/۷۹۵	-۳/۶۵۱	۰/۳۰۱	۰/۹۰۱
$\beta^{(1)}$	۱۲/۹۰۳	۶/۶۲۳	-۱/۲۶	-۲/۴۶
$\beta^{(2)}$	-۱۳/۲۶۲	-۱۸/۳۷۳	-۱۹/۴۴۹	-۲۶/۶۰۳
$C^{(0)}$	۲/۰۰۶	۱/۰۸۲	-۰/۱۰۱	-۰/۲۹۵
$C^{(1)}$	-۲۹۳/۴۷۵	-۱۹۳/۲۴۱	-۴۵/۹۹۲	-۲۲/۳۹۳
σ	۰/۰۱۷	۰/۰۱۳	۰/۰۱۲	۰/۰۰۶



شکل ۶ ضریب فعالیت میانگین مایع یونی در مقابل معکوس مولالیته مایع یونی در دماهای مختلف با تعمیم آرچر مدل پیترز

شکل کلی رابطه حالت را می‌توان با عبارت انرژی آزاد هلمهولتز با رابطه زیر نشان داد:

$$a = a^{hc} + a^{disp} + a^{assoc} + a^{dipole} + a^{ion} \quad (۸)$$

که در آن از hc و disp، اصطلاحاتی برای زنجیره سخت و پراکندگی استفاده می‌شود که در نسخه اصلی PC-SAFT آمده است [۲۰]. نماد assoc برای مشارکتی که از روابط اصلی SAFT استفاده می‌کند استفاده شد. [۳۵] در مورد سیستم‌های مورد مطالعه، از رویکرد 2B برای H_2O استفاده شد. [۳۶] dipole برای سهم قطبی (ممکن دوقطبی) اجزاء نمایش داده می‌شود [۳۷]. ion برای سهم الکترولیت و گونه‌های یونی در داخل محلول الکترولیت است [۲۳]. ضریب اسمزی را می‌توان با سری روابط زیر

محاسبه کرد:

$$Z = 1 + \rho \left(\frac{\partial(a / K_B T)}{\partial \rho} \right) \quad (۹)$$

$$\frac{\mu_i}{K_B T} = \frac{a}{K_B T} + Z - 1 + \left(\frac{\partial(a / K_B T)}{\partial x_i} \right) - \sum_{k=1}^N x_k \left(\frac{\partial(a / K_B T)}{\partial x_k} \right) \quad (۱۰)$$

$$\ln \phi_i = \frac{\mu_i}{K_B T} - \ln Z \quad (۱۱)$$

$$\gamma_w = \frac{\phi_w x_w}{\phi_w^0} \quad (۱۲)$$

$$\phi = - \frac{\ln(x_w \gamma_w)}{10^{-3} M_w \sum_{i \neq w} \nu_i m_i} \quad (۱۳)$$

ρ و Z به ترتیب چگالی عدد و ضریب تراکم‌پذیری هستند. همچنین، μ_i ، ϕ_i ، x_i و ν_i به ترتیب پتانسیل شیمیایی، ضریب فوگاسیته، کسر مولی و تعداد گونه‌ها در هر حل شونده برای جزء i هستند. از شاخص w برای آب استفاده شد. ضریب فعالیت آب با γ_w و ضرایب فوگاسیته آب خالص و آب موجود در مخلوط در دمای معین به ترتیب با ϕ_w^0 و ϕ_w نشان داده شده است.

داده‌ها و به‌دست آوردن پارامترهای یک ماده مورد استفاده قرار می‌گیرد که شامل داده‌های PVT و یا ضریب فعالیت میانگین حاصل از پتانسیومتری و یا اندازه‌گیری فشار بخار ماده خالص است (در مورد مایعات یونی تقریباً غیر ممکن است) که خارج از حیطه این مطالعه قرار دارند.

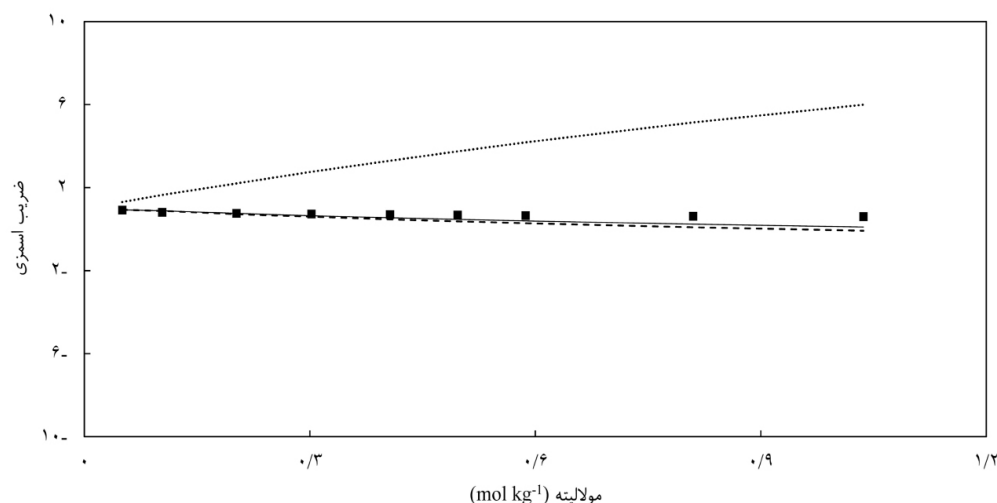
$$a = 2.7927 + 10.11 \exp(-0.01775T) - 1.417 \exp(-0.01146T) \quad (14)$$

نتایج پیش‌بینی ضریب اسمزی در یک ناحیه رقیق با PC-SAFT و PCP-SAFT (حاوی سهم قطبی) در شکل ۷ مقایسه شده است. روند تغییرات ضریب اسمزی با دما در PC-SAFT برخلاف نتایج تجربی است.

پارامترهای استفاده شده تعداد سگمان، m ، قطر سگمان، σ ، انرژی پراکندگی، ε/K_B ، انرژی تجمعی، $\varepsilon^{A_i B_i}/K_B$ ، حجم تجمعی مؤثر، $K^{A_i B_i}$ و گشتاور دوقطبی، μ در جدول ۴ آورده شده است [۳۸]. این داده‌ها از طریق برازش داده‌های تجربی مانند دانسیته و ضریب فعالیت میانگین برای یون‌ها به‌دست می‌آید. برای این منظور بهترین گزینه استفاده از دانسیته در دما و فشار مختلف برای مایعات یونی است. از طرف دیگر برای مایع یونی مورد بررسی اطلاعات پارامترهای مدل در منابع موجود است [۲۶ و ۳۸]. از اطلاعات گزارش شده در جدول ۴ در محاسبات استفاده شده است. به‌طور کلی در مدل‌های مبتنی بر SAFT دو نوع داده برای برازش

جدول ۴ پارامترهای PC-SAFT آب و مایع یونی که در محاسبات استفاده شده است.

ترکیب	m	σ	ε/K_B	$\varepsilon^{A_i B_i}/K_B$	$K^{A_i B_i}$	μ
		Å	K	K		D
PC-SAFT						
water	۱/۲۰۴۷	a	۳۵۳/۹۴۵	۲۴۲۵/۶۷	۰/۰۴۵۱	۱/۸۵۴۶
PC-SAFT						
[BMIM][SCN]	۱۰/۳۷۴۳	۳/۰۳	۲۴۶/۹۵	-	-	-
ePC-SAFT						
[BMIM] ⁺	۲/۴۸۰۵	۳/۶۳۷	۲۱۸/۱۴۴	-	-	-
[SCN] ⁻	۴/۵۴۷۹	۳/۳۵۷	۶۲۴/۲۴۳	-	-	-



شکل ۷ ضریب اسمزی تجربی در مقابل مولالیت [BMIM][SCN] در دمای ۲۹۸/۱۵ K (■) به همراه مقادیر پیش‌بینی شده از (—) PC-SAFT، (---) PCP-SAFT و (.....) ePC-SAFT

جدول ۵ آورده شده است. نتایج نشان می‌دهد که ضریب اسمزی ممکن است انتخاب بهتری برای برآزش داده‌ها برای ارزیابی پارامترهای PC-SAFT باشد. این نتایج می‌تواند در پژوهش‌های شامل حذف آروماتیک‌ها از آب با روش‌های اسمزی مورد استفاده قرار گیرد که نمونه‌هایی از این قبیل در منابع مشاهده شده است [۳۹ و ۴۰].

در حالی که PC-SAFT در این مورد نتایج بهتری را نشان می‌دهد [۳۸]. نتایج به‌دست آمده از ePC-SAFT انحراف استاندارد بسیار بالاتری نشان می‌دهد که در مقایسه با دو مدل دیگر کارایی ضعیف‌تری دارد. برای مقایسه انحراف استاندارد برای هر یک از مدل‌ها در پیش‌بینی ضریب اسمزی محلول‌های مایع یونی مورد مطالعه در دماهای مورد بررسی در

جدول ۵ انحراف استاندارد مدل‌های PC-SAFT، PC-SAFT و ePC-SAFT در دماهای مختلف و فشار ۸۷۲ hPa برای سیستم آبی ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم تیوسیانات.

درصد انحراف نسبی				مدل
۳۲۸/۱۵ K	۳۱۸/۱۵ K	۳۰۸/۱۵ K	۲۹۸/۱۵ K	
۳/۷۹	۴/۱۰	۳/۹۶	۴/۳۲	PC-SAFT
۲/۲۰	۲/۳۵	۲/۶۸	۳/۱۳	PCP-SAFT
۱۴/۳۰	۱۴/۳۰	۱۴/۷۵	۱۴/۶۴	ePC-SAFT

نتیجه‌گیری

ضریب اسمزی در رقت بی‌نهایت قابل قبول است. ضریب اسمزی [BMIM][SCN] آبی به‌صورت تجربی با استفاده از اسمومتری فشار بخار در دماها و فشارهای مختلف (۸۷۲ hPa) تعیین شد. یافته‌ها نشان می‌دهد که برهم‌کنش بین مایع یونی [BMIM][SCN] و آب با افزایش دما کاهش می‌یابد. یافته‌های این تحقیق برای روند و رفتار ضریب اسمزی مایع یونی [BMIM][SCN] با مایعات یونی با کاتیون مشابه و آنیون‌های برمید و تترافلوربورات در منابع مشابه است و با افزایش غلظت مایع یونی کاهش غیر خطی در ضریب اسمزی برای هر سه گونه مشاهده می‌شود.

ضریب اسمزی [BMIM][SCN] آبی به‌صورت تجربی با استفاده از اسمومتری فشار بخار در دماها و فشارهای مختلف (۸۷۲ hPa) تعیین شد. یافته‌ها نشان می‌دهد که برهم‌کنش بین مایع یونی [BMIM][SCN] و آب با افزایش دما کاهش می‌یابد. توسعه آرچر مدل پیتزر برای ارتباط موفقیت آمیز ضریب اسمزی تجربی استفاده شد. در نتیجه، از این مدل برای به‌دست آوردن میانگین ضریب فعالیت [BMIM][SCN] استفاده شد. همچنین برای سیستم‌های مورد مطالعه از مدل PC-SAFT استفاده شده است. نتایج PC-SAFT در پیش‌بینی

مراجع

- [1]. Rahman M, Brazel C S (2006) Ionic liquids: New generation stable plasticizers for poly (vinyl chloride), Polymer Degradation and Stability, 91, 12: 3371-3382.
- [2]. Earle M J, Esperança J M, Gilea M A, Canongia Lopes J N, Rebelo L P, Magee J W, Widegren J A (2006) The distillation and volatility of ionic liquids, Nature, 439, 7078: 831-834.
- [3]. Matthias Maase, Peter Wasserscheid, Thomas Welton (2015) Industrial applications of ionic liquids, 1st edition, Springer., 1-386
- [4]. Brennecke J F, Maginn E J (2001) Ionic liquids: innovative fluids for chemical processing, American Institute of Chemical Engineers, AIChE Journal, 47, 11: 2384.
- [5]. Stevenson D G, Biswas A, Jane J L, Inglett G E (2007) Changes in structure and properties of starch of four botanical sources dispersed in the ionic liquid, 1-butyl-3-methylimidazolium chloride, Carbohydrate Polymers, 67, 1: 21-31.

- [6]. Toledo Hijo A A, Maximo G J, Costa M C, Batista E A, Meirelles A J (2016) Applications of ionic liquids in the food and bioproducts industries, *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 4, 10: 5347-5369.
- [7]. Rogers R D, Seddon K R, Volkov S (Eds.) (2012) *Green industrial applications of ionic liquids*, Springer Science and Business Media, 92.
- [8]. Gutowski K E (2018) Industrial uses and applications of ionic liquids, *Physical Sciences Reviews*, 3: 5.
- [9]. Cvjetko M, Radošević K, Tomica A, Slivac I, Vorkapić-Furač J, Gaurina Srček V (2012) Cytotoxic effects of imidazolium ionic liquids on fish and human cell lines, *Arhiv za Higijenu Rada i Toksikologiju*, 63: 15–20.
- [10]. Ma Z, Yu J, Dai S (2010) Preparation of inorganic materials using ionic liquids, *Advanced Materials*, 22, 2: 261-285.
- [11]. Berthod A, Ruiz-Angel M J, Carda-Broch S (2008) Ionic liquids in separation techniques, *Journal of Chromatography A*, 1184, 1-2: 6-18.
- [12]. Holbrey J D, López-Martin I, Rothenberg G, Seddon K R, Silvero G, Zheng X (2008) Desulfurisation of oils using ionic liquids: Selection of cationic and anionic components to enhance extraction efficiency, *Green Chemistry*, 10: 87–92 .
- [13]. Gonfa G, Buštam M A, Muhammad N, Ullah S (2017) Effect of task specific thiocyanate based ionic liquids on relative volatility of cyclohexane and benzene azeotropic mixture, *Journal of Molecular Liquids*, 238: 208–14.
- [14]. Gonfa G, Ismail M, Buštam M A (2017) Benzene and cyclohexane separation using 1-butyl-3-methylimidazolium thiocyanate, *AIP Conference Proceedings*, American Institute of Physics Inc., 1877, 1: 020005, <https://doi.org/10.1063/1.4999855>.
- [15]. Gonzalez García E, Ressmann A K, Gaertner P, Zirbs R, Mach R L, Krska R, Bica K, Brunner K (2014) Direct extraction of genomic DNA from maize with aqueous ionic liquid buffer systems for applications in genetically modified organisms analysis, *Springer*, 406: 7773–84, <https://doi.org/10.1063/1.4999855>.
- [16]. Zhang B, Xie F, Shamshina J L, Rogers R D, McNally T, Halley P J, Truss R W, Chen L, Zhao S (2017) Dissolution of starch with aqueous ionic liquid under ambient conditions, *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 5, 5: 3737-3741, <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b00784>.
- [17]. Chen R, Hempelmann R (2016) Ionic liquid-mediated aqueous redox flow batteries for high voltage applications, *Electrochemistry Communications*, 70: 56-59, <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2016.07.003>.
- [18]. Li Z, Pei Y, Wang H, Fan J, Wang J (2010) Ionic liquid-based aqueous two-phase systems and their applications in green separation processes, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 29, 11: 1336-1346, <https://doi.org/10.1016/j.trac.2010.07.014>.
- [19]. Li Z, Liu X, Pei Y, Wang J, chemistry M H G (2012) Design of environmentally friendly ionic liquid aqueous two-phase systems for the efficient and high activity extraction of proteins, *Green Chemistry*, 10, doi.org/10.1039/C2GC35890E.
- [20]. Gross J, Sadowski G (2001) Perturbed-chain SAFT: An equation of state based on a perturbation theory for chain molecules, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 40, 4: 1244-1260, doi.org/10.1021/ie0003887.
- [21]. Gross J, Sadowski G (2001) Perturbed-chain SAFT: An equation of state based on a perturbation theory for chain molecules, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 40, 4: 1244-1260, doi.org/10.1021/ie0003887.
- [22]. Gross J, Sadowski G (2002) Modeling polymer systems using the perturbed-chain statistical associating fluid theory equation of state, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 41, 5: 1084-1093, <https://doi.org/10.1021/ie010449g>.
- [23]. Cameretti L F, Sadowski G, Mollerup J M (2005) Modeling of aqueous electrolyte solutions with perturbed-chain statistical associated fluid theory, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 44, 9: 3355-3362, <https://doi.org/10.1021/ie0488142>.
- [24]. Ji X, Held C, Equilibria GS-FP (2014) Modeling imidazolium-based ionic liquids with ePC-SAFT. Part II. Application to H₂S and synthesis-gas components, *Elsevier*, 335: 64-73, <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2012.05.029>.
- [25]. Ji X, Held C, Sadowski G (2012) Modeling imidazolium-based ionic liquids with ePC-SAFT, *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier, 335, 64-73, <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2012.05.029>.
- [26]. Xiaoyan Ji (2016) Christoph Held, Modeling the density of ionic liquids with ePC-SAFT, *Fluid Phase Equilibria*, 410: 9-26, <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2015.11.014>.
- [27]. Sun Y, Schemann A, Held C, Lu X, Shen G, Ji X (2019) Modeling thermodynamic derivative properties and gas solubility of ionic liquids with ePC-SAFT, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 58, 19: 8401-8417, <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b00254>.
- [28]. Shekaari H, Zafarani Moattar M T, Golmohammadi B (2020) Thermodynamic and transport properties of ionic liquids, 1-alkyl-3-methylimidazolium thiocyanate in the aqueous lithium halides solutions, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 141: 105953, <https://doi.org/10.1016/j.jct.2019.105953>.

- [29]. Clarke E C W, Glew D N (1985) Evaluation of the thermodynamic functions for aqueous sodium chloride from equilibrium and calorimetric measurements below 154 C. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 14, 2: 489-610, <https://doi.org/10.1063/1.555730>.
- [30]. Shekaari H, Zafarani-Moattar M T (2007) Osmotic coefficients of some imidazolium based ionic liquids in water and acetonitrile at temperature, 318.15 K. *Fluid Phase Equilibria*, 254, 1-2: 198-203, <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2007.03.019>.
- [31]. Amado E, Blanco L H (2004) Osmotic and activity coefficients of aqueous solutions of KCl at temperatures of 283.15, 288.15, 293.15 and 298.15 K: A new isopiestic apparatus, *Fluid Phase Equilibria*, 226: 261-265, <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2003.08.007>.
- [32]. Nasirzadeh K, Neueder R, Kunz W (2005) Vapor pressures and osmotic coefficients of aqueous LiOH solutions at temperatures ranging from 298.15 to 363.15 K, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 44: 3807-14, <https://doi.org/10.1021/ie0489148>.
- [33]. Nasirzadeh K, Neueder R, Kunz W (2004) Vapor pressures, osmotic and activity coefficients for (LiBr + acetonitrile) between the temperatures (298.15 and 343.15) K, *Journal of Chemical Thermodynamics*, 36: 511-7, <https://doi.org/10.1016/j.jct.2004.03.007>.
- [34]. González B, Calvar N, Domínguez Á, Macedo E A (2008) Osmotic coefficients of aqueous solutions of four ionic liquids at T = (313.15 and 333.15) K, *Journal of Chemical Thermodynamics*, 40: 1346-51, <https://doi.org/10.1016/j.jct.2008.05.011>.
- [35]. Chapman W G, Gubbins K E, Jackson G, Radosz M (1990) New reference equation of state for associating liquids. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 29, 8: 1709-1721, <https://doi.org/10.1021/ie00104a021>.
- [36]. Huang S H, Radosz M (1991) Equation of state for small, large, polydisperse, and associating molecules: extension to fluid mixtures, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 30, 8: 1994-2005, <https://doi.org/10.1021/ie00056a050>.
- [37]. Held C, Sadowski G, Carneiro A, Rodríguez O, Macedo E A (2013) Modeling thermodynamic properties of aqueous single-solute and multi-solute sugar solutions with PC-SAFT, *AIChE Journal*, 59, 12: 4794-4805, <https://doi.org/10.1002/aic.14212>.
- [38]. Passos H, Khan I, Mutelet F, Oliveira M B, Carvalho P J, Santos L M, Coutinho J A (2014) Vapor-liquid equilibria of water+ alkylimidazolium-based ionic liquids: Measurements and perturbed-chain statistical associating fluid theory modeling, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 53, 9: 3737-3748, <https://doi.org/10.1021/ie4041093>.