

УДК 544.344.3

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ЭКСТРАКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ГЛУБОКИХ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ В СИСТЕМАХ СПИРТ–ЭФИР

© 2020 г. А. А. Самаров^{а, *}, Л. М. Шишаева^а, А. М. Тойкка^а

^аСанкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: artemy.samarov@spbu.ru

Поступила в редакцию 20.12.2019 г.

После доработки 31.01.2020 г.

Принята к публикации 31.01.2020 г.

В последнее время значительное внимание уделяется способности глубоких эвтектических растворителей (deep eutectic solvents, DES) заменять ионные жидкости в процессах экстракции. Цель настоящей работы – определение физико-химических параметров гетерогенных систем и фазового равновесия в промышленно значимых смесях, включающих DES. Изучены системы этанол–этилацетат–DES, *n*-пропанол–*n*-пропилацетат–DES и *n*-бутанол–*n*-бутилацетат–DES при температуре 293.15 К и атмосферном давлении. Исследовались DES на основе хлорида холина – смеси с глицерином и с мочевиной. На основе полученных данных о равновесных составах сосуществующих жидких фаз проведен анализ способности DES к разделению указанных смесей спиртов и эфиров. Для корреляции экспериментальных данных о равновесии жидкость–жидкость применялась модель локального состава NRTL.

Ключевые слова: равновесие жидкость–жидкость, глубокие эвтектические растворители, хлорид холина, NRTL

DOI: 10.31857/S0040357120040132

ВВЕДЕНИЕ

Разделение азеотропных смесей или смесей близкокипящих компонентов является серьезной проблемой даже на сегодняшний день. Традиционная ректификация не позволяет в полной мере решить эту задачу. Оптимальным процессом с точки зрения энергоэффективности и технологической реализации в данном случае может выступать экстракция и экстрактивная ректификация [1–5]. Ключевым фактором в эффективности экстрактивной ректификации является правильный выбор экстрагента. Классические органические растворители, которые применяются в настоящее время, имеют ряд ограничений (высокая летучесть, токсичность, а также высокие энергетические затраты на регенерацию) [6]. Именно поэтому в последние годы все больше внимания уделяется вопросам зеленой химии. Одними из новых потенциально безопасных для окружающей среды растворителей являются глубокие эвтектические растворители (deep eutectic solvents, DES). Глубокий эвтектический растворитель представляет собой смесь, состоящую из донора водородной связи (НВД) и акцептора (НВА), при смешивании которых образуется жидкость с более низкой температурой плавления, чем у отдельных компонентов [7, 8].

Глубокие эвтектические растворители имеют несколько преимуществ по сравнению с традиционными ионными жидкостями: простота синтеза, а также доступность и относительно невысокая стоимость составляющих компонентов [7, 9, 10]. Глубокие эвтектические растворители на основе хлорида холина уже успешно используются при очистке биодизеля от глицерина и разделении других органических соединений [11–15].

Объектами исследования данной работы являются смеси спиртов и сложных эфиров. Они представляют собой типичный пример азеотропных смесей [16, 17] и, что гораздо важнее, являются составляющими многокомпонентных жидкофазных реакционных систем, интерес к изучению которых связан с их промышленной значимостью. Такими системами, например, являются смеси с химической реакцией этерификации–гидролиза [18–21]. Сложные эфиры используются в качестве растворителей и имеют широкую область применения в различных областях химической промышленности [22, 23].

Данная статья является продолжением серии работ, посвященных изучению фазового равновесия жидкость–жидкость и экстракционных свойств глубоких эвтектических растворителей

Таблица 1. Методы очистки и чистота используемых реактивов (ГХ – газовая хроматография, ТГА – термogrавиметрический анализ)

Номер по CAS	Вещество	Источник	Чистота, мас. д. ^а	Метод очистки	Метод анализа
64-17-5	Этанол	Вектон	0.990	Осушка	ГХ
71-23-8	<i>n</i> -пропанол	Вектон	0.990	Нет	ГХ
71-36-3	<i>n</i> -бутанол	Вектон	0.990	Нет	ГХ
141-78-6	Этилацетат	Вектон	0.998	Нет	ГХ
109-60-4	<i>n</i> -пропилацетат	Вектон	0.990	Нет	ГХ
123-86-4	<i>n</i> -бутилацетат	Вектон	0.990	Нет	ГХ
56-81-5	Глицерин	Вектон	0.990	Нет	ГХ
57-13-61	Мочевина	Вектон	0.980	Нет	ТГА
67-48-1	Хлорид холина	AppliChem	0.980	Осушка	ТГА

^а Стандартная неопределенность определения концентрации 0.002 мас. д.

на основе хлорида холина в азеотропных системах [24–28]. В настоящей работе рассматривается возможность использования DES на основе хлорида холина (смеси с глицерином и с мочевиной) для разделения смесей спиртов с эфирами уксусной кислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы. Этиловый спирт осушали с помощью молекулярных сит с размером пор 3 Å в несколько стадий. *n*-пропанол, *n*-бутанол, этилацетат, *n*-пропилацетат, *n*-бутилацетат, глицерин и мочевина были использованы без дополнительной очистки. Чистоту указанных выше реактивов оценивали методом газовой хроматографии (ГХ). Содержание влаги и чистоту хлорида холина определяли с использованием прибора синхронного термического анализа Netzsch STA 449 F1 Jupiter (Германия) с квадрупольным масс-спектрометром Netzsch QMS 403C Aëolos (Германия). Методы очистки и степень чистоты реактивов представлены в табл. 1.

Подготовка DES. Перед исследованием фазового равновесия хлорид холина проходил процедуру осушки для удаления воды. Сушку проводили в вакууме (10 Па) с нагревом до 70°C в течение 5 ч. Далее хлорид холина и глицерин/мочевину помещали в виалы объемом 10 мл в молярном соотношении 1:2 [29]. Компоненты взвешивали на аналитических весах Shinko VIBRA HT-120CE (Япония) с точностью до 0.001 г. Затем для ускорения образования DES виалы помещали в ультразвуковую ванну при температуре 40°C на 3 ч. В результате были получены бесцветные прозрачные жидкости DES (ChCl:Gl) и DES (ChCl:Ur). Содержание воды измеряли после приготовления

DES методом титрования по Карлу Фишеру. Установлено, что все образцы DES содержат менее 0.1 мас. д. воды.

Исследование фазового равновесия. В виалы с подготовленными DES добавляли определенное количество спирта и соответствующего эфира гравиметрическим методом. Затем виалы помещали в жидкостный термостат при заданной температуре (погрешность ±0.05 K) и перемешивали магнитной мешалкой в течение 3 ч. По окончании перемешивания образцы выдерживались 12 ч для достижения полного распределения фаз. Каждую фазу отбирали отдельно и анализировали методом ГХ. Исследование фазового равновесия жидкость–жидкость было выполнено с использованием газового хроматографа “Хроматек Кристалл 5000.2” (Россия) с детектором по теплопроводности (ДТП) на насадочной колонке Porapak R (длина 1 м, внутренний диаметр 3 мм). В качестве газа-носителя использовали гелий со скоростью потока 40 мл/мин. Рабочие температуры колонки, испарителя и ДТП составляли 483, 503 и 513 K соответственно. Для расчета состава равновесных фаз использовали метод внешнего стандарта. Неопределенность анализа ГХ в среднем составляла ±0.005 мас. д.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальные данные о фазовом равновесии жидкость–жидкость в системах этанол–этилацетат–DES, *n*-пропанол–*n*-пропилацетат–DES и *n*-бутанол–*n*-бутилацетат–DES при температуре 293.15 K и атмосферном давлении представлены в табл. 2 и 3.

В настоящей работе DES рассматривается как псевдокомпонент, поэтому экспериментальные

Таблица 2. Экспериментальные данные о фазовом равновесии жидкость–жидкость в системе спирт (1)–эфир (2)–DES (ChCl:Gl) (3) при 293.15 К^а и атмосферном давлении^б (w_i – массовые доли^б, β_i – коэффициент распределения, S – селективность)

Органическая фаза		DES-фаза		$\beta_{\text{спирт}}$	$\beta_{\text{эфир}}$	S
w_1	w_2	w_1	w_2			
Этанол (1)–этилацетат (2)–DES (ChCl:Gl) (3)						
0.000	0.998	0.000	0.010	0.000	0.010	–
0.030	0.959	0.026	0.012	0.856	0.013	68.4
0.061	0.922	0.043	0.015	0.699	0.016	43.0
0.101	0.880	0.065	0.018	0.644	0.020	31.5
0.134	0.840	0.083	0.022	0.619	0.026	23.6
0.174	0.781	0.105	0.024	0.603	0.031	19.6
0.211	0.732	0.130	0.033	0.616	0.045	13.7
0.251	0.671	0.151	0.040	0.602	0.060	10.1
0.293	0.606	0.180	0.056	0.614	0.092	6.6
0.325	0.548	0.196	0.070	0.604	0.128	4.7
0.349	0.452	0.239	0.113	0.686	0.251	2.7
<i>H</i> -пропанол (1)– <i>n</i> -пропилацетат (2)–DES (ChCl:Gl) (3)						
0.000	0.997	0.000	0.009	0.000	0.009	–
0.040	0.955	0.015	0.008	0.375	0.008	44.8
0.100	0.893	0.028	0.010	0.280	0.011	25.0
0.170	0.821	0.048	0.012	0.282	0.015	19.3
0.252	0.729	0.065	0.014	0.258	0.019	13.4
0.327	0.643	0.078	0.017	0.239	0.026	9.0
0.377	0.583	0.085	0.014	0.212	0.030	5.6
0.419	0.529	0.094	0.016	0.225	0.022	7.1
0.492	0.421	0.123	0.019	0.250	0.045	5.2
0.511	0.383	0.148	0.023	0.290	0.065	4.4
0.536	0.331	0.151	0.025	0.282	0.069	4.1
0.550	0.286	0.168	0.027	0.305	0.091	3.4
0.557	0.253	0.192	0.032	0.345	0.126	2.7
<i>H</i> -бутанол (1)– <i>n</i> -бутилацетат (2)–DES (ChCl:Gl) (3)						
0.000	1.000	0.000	0.006	0.000	0.006	–
0.048	0.951	0.006	0.007	0.126	0.007	17.1
0.095	0.903	0.012	0.007	0.125	0.008	15.0
0.194	0.806	0.017	0.008	0.089	0.009	9.4
0.256	0.742	0.023	0.009	0.090	0.012	7.4
0.318	0.673	0.027	0.009	0.085	0.013	6.4
0.378	0.602	0.031	0.009	0.081	0.015	5.4
0.422	0.542	0.032	0.009	0.077	0.017	4.6
0.475	0.473	0.036	0.010	0.076	0.021	3.6
0.504	0.428	0.038	0.011	0.076	0.026	2.9
0.540	0.377	0.040	0.011	0.075	0.029	2.6
0.575	0.327	0.044	0.009	0.109	0.000	0.0
0.621	0.256	0.048	0.006	0.096	0.018	5.5
0.669	0.176	0.052	0.003	0.077	0.017	4.6
0.703	0.094	0.068	0.002	0.077	0.023	3.3
0.739	0.000	0.080	0.000	0.077	0.028	2.8

^а Стандартная неопределенность температуры проведения эксперимента 0.05 К. ^б Стандартная неопределенность измерения атмосферного давления 1.5 кПа. ^в Стандартная неопределенность концентрации 0.005 мас. д.

Таблица 3. Экспериментальные данные о фазовом равновесии жидкость–жидкость в системе спирт (1)–эфир (2)–DES (ChCl:Ur) (3) при 293.15 К^а и атмосферном давлении^б (w_i – массовые доли^в, β_i – коэффициент распределения, S – селективность)

Органическая фаза		DES-фаза		$\beta_{\text{спирт}}$	$\beta_{\text{эфир}}$	S
w_1	w_2	w_1	w_2			
Этанол (1)–этилацетат (2)–DES (ChCl:Ur) (3)						
0.000	0.998	0.000	0.016	0.000	0.016	–
0.033	0.964	0.022	0.018	0.663	0.018	36.0
0.090	0.898	0.048	0.017	0.533	0.019	28.6
0.156	0.824	0.072	0.020	0.459	0.024	18.8
0.230	0.732	0.095	0.023	0.410	0.031	13.2
0.301	0.651	0.113	0.025	0.375	0.039	9.6
0.362	0.575	0.125	0.025	0.346	0.044	7.9
0.408	0.499	0.139	0.026	0.342	0.052	6.6
0.437	0.420	0.153	0.031	0.350	0.074	4.8
<i>n</i> -пропанол (1)– <i>n</i> -пропилацетат (2)–DES (ChCl:Ur) (3)						
0.000	1.000	0.000	0.007	0.000	0.007	–
0.051	0.948	0.012	0.010	0.239	0.011	21.6
0.106	0.891	0.022	0.011	0.212	0.013	16.6
0.171	0.823	0.029	0.011	0.172	0.013	12.9
0.238	0.757	0.039	0.011	0.162	0.015	11.1
0.298	0.694	0.044	0.010	0.148	0.014	10.3
0.361	0.627	0.047	0.010	0.130	0.016	8.3
0.410	0.569	0.055	0.011	0.133	0.019	6.9
0.463	0.506	0.056	0.010	0.121	0.020	6.1
0.527	0.433	0.064	0.010	0.122	0.023	5.3
0.559	0.393	0.067	0.012	0.120	0.031	3.9
0.595	0.346	0.070	0.012	0.118	0.035	3.4
0.623	0.307	0.080	0.013	0.129	0.042	3.0
0.644	0.276	0.073	0.013	0.114	0.047	2.4
0.666	0.249	0.104	0.016	0.156	0.064	2.4
0.681	0.222	0.084	0.017	0.123	0.077	1.6
0.699	0.182	0.084	0.016	0.1195	0.088	1.4
<i>n</i> -бутанол (1)– <i>n</i> -бутилацетат (2)–DES (ChCl:Ur) (3)						
0.000	1.000	0.000	0.005	0.000	0.005	–
0.042	0.957	0.004	0.007	0.089	0.007	12.2
0.111	0.884	0.007	0.008	0.064	0.009	7.1
0.180	0.814	0.010	0.009	0.057	0.011	5.1
0.264	0.731	0.016	0.013	0.059	0.018	3.3
0.335	0.660	0.017	0.014	0.052	0.021	2.4
0.404	0.591	0.019	0.013	0.046	0.022	2.1
0.461	0.529	0.022	0.015	0.049	0.028	1.7
0.511	0.472	0.027	0.015	0.052	0.032	1.6
0.559	0.413	0.028	0.014	0.051	0.034	1.5
0.598	0.363	0.029	0.012	0.049	0.033	1.5
0.628	0.327	0.027	0.009	0.043	0.023	1.6
0.660	0.285	0.033	0.007	0.050	0.025	2.0
0.689	0.245	0.024	0.003	0.034	0.013	2.7
0.723	0.203	0.033	0.003	0.045	0.012	3.7
0.761	0.152	0.025	0.001	0.033	0.007	4.9
0.817	0.076	0.033	0.001	0.041	0.007	6.1
0.866	0.000	0.042	0.000	0.048	0.000	0.0

^а Стандартная неопределенность температуры проведения эксперимента 0.05 К. ^б Стандартная неопределенность измерения атмосферного давления 1.5 кПа. ^в Стандартная неопределенность концентрации 0.005 мас. д.

Таблица 4. Параметры уравнения Ханда и коэффициент корреляции R^2

Система	Параметры		R^2
	a	b	
Этанол– этилацетат–DES (ChCl:G1)	0.6749	0.023	0.9771
<i>n</i> -пропанол– <i>n</i> -пропилацетат–DES (ChCl:G1)	0.7797	0.0301	0.9911
<i>n</i> -бутанол– <i>n</i> -бутилацетат–DES (ChCl:G1)	0.9331	0.0078	0.9997
Этанол–этилацетат–DES (ChCl:Ur)	0.8094	0.0131	0.9984
<i>n</i> -пропанол– <i>n</i> -пропилацетат–DES (ChCl:Ur)	0.8870	0.0148	0.9987
<i>n</i> -бутанол– <i>n</i> -бутилацетат–DES (ChCl:Ur)	0.9635	0.0011	0.9998

данные равновесных составов представлены в концентрационных треугольниках. В этом случае одна из вершин треугольника отвечает смеси двух компонентов, образующих DES. На основании экспериментальных данных, приведенных в табл. 2 и 3, были построены фазовые диаграммы для исследуемых систем (рис. 1).

Для характеристики эффективности экстракции используют два важных параметра, это коэффициент распределения компонента β_i и селективность S , которые определяются следующим образом:

$$\beta_i = \frac{w_i^{\text{II}}}{w_i^{\text{I}}}, \quad (1)$$

$$S = \left(\frac{w_i^{\text{I}}}{w_i^{\text{II}}} \right) \left(\frac{w_j^{\text{II}}}{w_j^{\text{I}}} \right), \quad (2)$$

где w_i, w_j – массовые доли компонентов i, j в органической фазе (I) или в фазе DES (II).

Эти параметры представлены в табл. 2 и 3 и на рис. 2.

Значение селективности увеличивается с уменьшением концентрации спирта в органической фазе. В случае систем *n*-бутанол–*n*-бутилацетат–DES зависимость селективности проходит через минимум, данный факт связан с наличием двух областей ограниченной растворимости (*n*-бутанол–DES и *n*-бутилацетат–DES). Наибольшее значение селективности в случае обоих DES достигается в системе этанол–этилацетат–DES. Полученные данные показывают, что при увеличении числа атомов углерода в цепи спирта и эфира коэффициент распределения эфира остается практически неизменным во всех системах, а ко-

эффициент распределения спирта значительно меняется. Поэтому падение величины селективности (как отношения коэффициентов распределения) при увеличении числа атомов углерода в молекулах спирта и эфира связано с указанным изменением коэффициента распределения спирта. Следует отметить, что наиболее эффективным экстрагентом выступает DES, образованный хлоридом холина и глицерином, значения селективности в данном случае оказываются выше во всех изученных системах.

Экспериментальные данные о фазовом равновесии проходили проверку на внутреннюю согласованность с помощью уравнения Ханда [30]:

$$w_1^{\text{I}} = a + b \left(\frac{w_1^{\text{I}}}{w_3^{\text{II}}} \right), \quad (3)$$

где w_1^{I} – массовая доля спирта в органической фазе, w_3^{II} – массовая доля DES в фазе DES, a и b – настраиваемые параметры. Обработка экспериментальных данных уравнением Ханда представлена в табл. 4.

Коэффициент корреляции $R^2 > 0.97$ и линейная зависимость указывают на высокую внутреннюю согласованность полученных экспериментальных данных.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ

Экспериментальные результаты были обработаны моделью локальных составов NRTL [31]. Уравнение NRTL для коэффициентов активности компонентов системы имеет следующий вид:

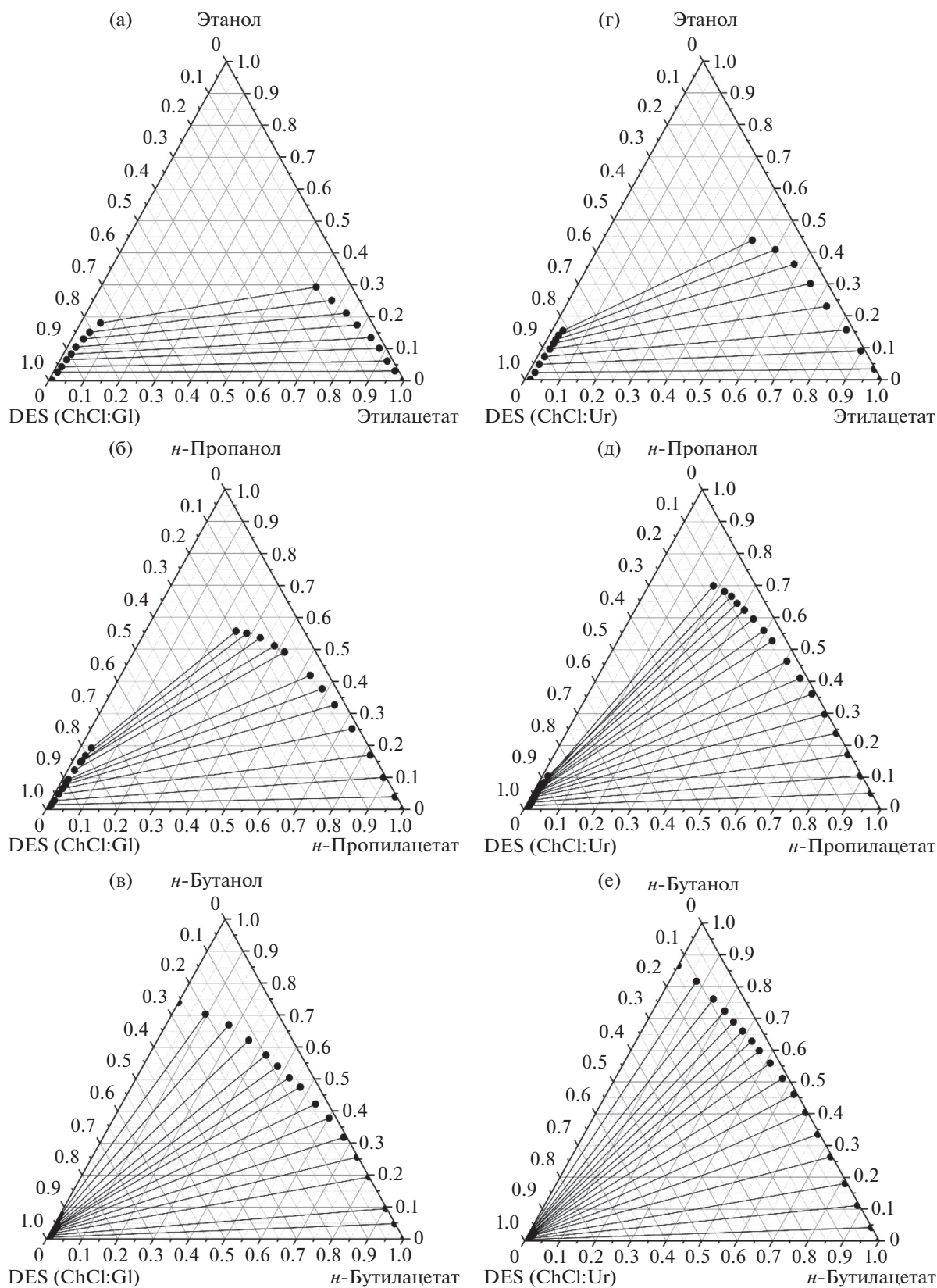


Рис. 1. Фазовые диаграммы систем спирт–эфир уксусной кислоты–DES на основе хлорида холина при температуре 293.15 К и атмосферном давлении: (а) – этанол–этилацетат–DES (ChCl:G1), (б) – *n*-пропанол–пропилацетат–DES (ChCl:G1), (в) – *n*-бутанол–бутилацетат–DES (ChCl:G1), (г) – этанол–этилацетат–DES (ChCl:Ur), (д) – *n*-пропанол–*n*-пропилацетат–DES (ChCl:G1), (е) – *n*-бутанол–*n*-бутилацетат–DES (ChCl:Ur).

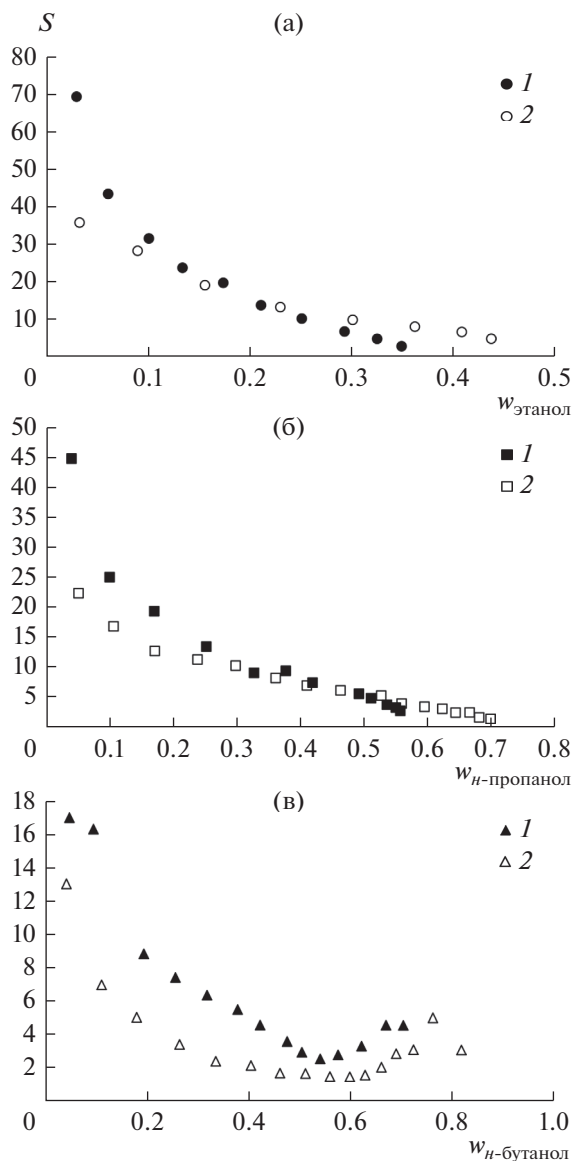


Рис. 2. Зависимость селективности S от концентрации спирта в органической фазе w : (а) – 1 – этанол–этилацетат–DES (ChCl:G1); 2 – этанол–этилацетат–DES (ChCl:Ur); (б) – 1 – n -пропанол– n -пропилацетат–DES (ChCl:G1), 2 – n -пропанол– n -пропилацетат–DES (ChCl:Ur); (в) – 1 – n -бутанол– n -бутилацетат–DES (ChCl:G1), 2 – n -бутанол– n -бутилацетат–DES (ChCl:Ur).

$$\ln(\gamma_i) = \frac{\sum_{j=1}^m x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_{l=1}^m x_l G_{li}} + \sum_{j=1}^m \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{l=1}^m x_l G_{lj}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{r=1}^m x_r \tau_{rj} G_{rj}}{\sum_{l=1}^m x_l G_{lj}} \right), \quad (4)$$

$$\tau_{ji} = \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT} = \frac{\Delta g_{ji}}{RT}, \quad (5)$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji}), \quad (6)$$

$$\alpha_{ji} = \alpha_{ij}, \quad (7)$$

где g_{ji} – энергетический параметр, характеризующий взаимодействие между компонентами j и i ; x – мольная доля. Параметр α представляет собой коэффициент в распределении Больцмановского типа. Значения α симметричны. Для оптимизации параметров модели использовалась следующая целевая функция:

$$OF = \sum_{k=1}^n \sum_{i=1}^n \left[(x_{ik}^{\text{exp}} - x_{ik}^{\text{cal}})_I^2 + (x_{ik}^{\text{exp}} - x_{ik}^{\text{cal}})_{II}^2 \right]. \quad (8)$$

Параметры, полученные в ходе оптимизации, представлены в табл. 5.

Стандартное отклонение σ определялось следующим выражением:

$$\sigma(\%) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^4 (x_{ik}^{\text{exp}} - x_{ik}^{\text{cal}})_I^2 + (x_{ik}^{\text{exp}} - x_{ik}^{\text{cal}})_{II}^2}{2mn}}, \quad (9)$$

где n – количество узлов, m – количество компонентов. Индексы i, k указывают компонент и ноду соответственно; I, II – органическая фаза и фаза DES соответственно.

Результаты моделирования с использованием уравнения NRTL хорошо согласуются с экспериментальными данными. Величины σ также представлены в табл. 5. Относительно большое значение величины стандартного отклонения наблюдается лишь для системы n -бутанол– n -бутилацетат–DES (1.21%).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены данные о фазовом равновесии жидкость–жидкость в системах спирт–эфир–DES, необходимые для оценки экстракционных свойств DES. Изучены DES на основе хлорида холина – смеси с глицерином и с мочевиной с мольным соотношением 1 : 2. Рассчитаны коэффициенты распределения компонентов и значения селективности, проведен анализ эффективности экстракции спиртов из смеси с эфирами. Установлено, что наибольшие значения селективности принимает для систем, содержащих DES на основе смеси хлорида холина и глицерина. Отмечено, что с увеличением длины алкильной цепи в гомологическом ряду значения селективности существенно снижаются. Коэффициент распределения также зависит от длины алкильной цепи, причем в случае спирта

Таблица 5. Энергетические параметры g_{ji} , полученные корреляцией экспериментальных данных о фазовом равновесии жидкость–жидкость на основе модели NRTL, и величины средних стандартных отклонений

ij	Δg_{ji} , Дж моль ⁻¹	Δg_{ij} , Дж моль ⁻¹	α_{ji}
Этанол (1)–этилацетат (2)–DES (ChCl:Gl) (3)			
1–2	–25777.6	–15554.9	0.3
1–3	1781.5	–9033.6	0.3
2–3	9019.0	10687.4	0.3
$\sigma = 0.45$			
<i>H</i> -пропанол (1)– <i>n</i> -пропилацетат (2)–DES (ChCl:Gl) (3)			
1–2	–23036.1	–9665.6	0.3
1–3	4762.7	–5410.8	0.3
2–3	10702.9	9475.1	0.3
$\sigma = 0.40$			
<i>H</i> -бутанол (1)– <i>n</i> -бутилацетат (2)–DES (ChCl:Gl) (3)			
1–2	–2715.2	1347.2	0.3
1–3	3729.6	4480.5	0.3
2–3	16898.1	10495.5	0.3
$\sigma = 1.09$			
Этанол (1)–этилацетат (2)–DES (ChCl:Gl) (3)			
1–2	–42231.7	–44944.4	0.3
1–3	5715.6	14962.3	0.3
2–3	12191.5	7884.0	0.3
$\sigma = 0.14$			
<i>H</i> -пропанол (1)– <i>n</i> -пропилацетат (2)–DES (ChCl:Gl) (3)			
1–2	–23133.6	–14551.1	0.3
1–3	5194.6	–8565.0	0.3
2–3	14741.1	9808.9	0.3
$\sigma = 0.50$			
<i>H</i> -бутанол (1)– <i>n</i> -бутилацетат (2)–DES (ChCl:Gl) (3)			
1–2	–12923.5	–4212.8	0.3
1–3	4508.2	5808.4	0.3
2–3	13959.1	10614.3	0.3
$\sigma = 1.21$			

это изменение выражено наиболее сильно в сравнении с эфиром. Расчеты по модели NRTL подтверждают хорошую согласованность полученных экспериментальных данных: стандартное отклонение для исследованных систем не превысило 1.21%.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-73-00092).

ОБОЗНАЧЕНИЯ

a, b	настраиваемые параметры
g_{ji}	энергетический параметр, Дж моль ⁻¹
m	количество компонентов
n	количество нод
R^2	коэффициент корреляции
S	селективность
T	температура, К
w	массовая доля
x	мольная доля
α	коэффициент в распределении больцмановского типа
β	коэффициент распределения
σ	стандартное отклонение, %

ИНДЕКСЫ

1	спирт
2	эфир уксусной кислоты
3	DES
I	органическая фаза
II	фаза DES
i, j	номера компонентов
k	нода

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Luyben W.L., Chien I.-L.* Design and Control of Distillation Systems for Separating Azeotropes. Hoboken: Wiley, 2010.
2. *Rodríguez N.R., González A.S.B., Tijssen P.M.A., Kroon M.C.* Low transition temperature mixtures (LTTMs) as novel entrainers in extractive distillation // Fluid Phase Equilib. 2015. V. 385. P. 72.
3. *Serafimov L.A., Bushina D.I., Chelyuskina T.V.* Heterogeneous systems of extractive rectification with one high-boiling component // Theor. Found. Chem. Eng. 2007. V. 41. № 6. P. 839. [*Серафимов Л.А., Бушина Д.И., Челюскина Т.В.* Гетерогенные системы экстрактивной ректификации с одним тяжелокипящим агентом // Теор. осн. хим. технол. 2007. Т. 41. № 6. С. 643.]
4. *Serafimov L.A., Frolkova A.K., Bushina D.I.* Extractive distillation of binary azeotropic mixtures // Theor. Found. Chem. Eng. 2008. V. 42. № 5. P. 507. [*Серафимов Л.А., Фролкова А.К., Бушина Д.И.* Ректификация азеотропных бинарных смесей с экстрактивным агентом // Теор. осн. хим. технол. 2008. Т. 42. № 5. С. 521.]
5. *Sazonova A.Y., Raeva V.M., Frolkova, A.K.* Design of extractive distillation process with mixed entrainer // Chem. Pap. 2016. V. 70. № 5. P. 594.
6. *Li Q., Zhang J., Lei Z., Zhu J., Zhu J., Huang X.* Selection of ionic liquids as entrainers for the separation of ethyl acetate and ethanol // Ind. Eng. Chem. Res. 2009. V. 48. P. 9006.
7. *Paiva A., Craveiro R., Aroso I., Martins M., Reis R.L., Duarte A.R.C.* Natural deep eutectic solvents – Solvents for the 21st century // ACS Sustainable Chem. Eng. 2014. V. 2. P. 1063.
8. *Smith E.L., Abbott A.P., Ryder K.S.* Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications // Chem. Rev. 2014. V. 114. P. 11060.
9. *Zhang Q., De Oliveira Vigier K., Royer S., Jérôme F.* Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. P. 7108.
10. *Ruß C., König B.* Low melting mixtures in organic synthesis – an alternative to ionic liquids? // Green Chem. 2012. V. 14. P. 2969.
11. *Bewley B.R., Berkaliev A., Henriksen H., Ball D.B., Ott L.S.* Waste glycerol from biodiesel synthesis as a component in deep eutectic solvents // Fuel Process. Technol. 2015. V. 138. P. 419.
12. *Shahbaz K., Mjalli F.S., Hashim M.A., Al Nashef I.M.* Using Deep Eutectic Solvents Based on Methyl Triphenyl Phosphonium Bromide for the Removal of Glycerol from Palm-Oil-Based Biodiesel // Energy Fuels. 2011. V. 25. P. 2671.
13. *Maugeri Z., Leitner W., Domínguez De María P.* Practical separation of alcohol-ester mixtures using Deep-Eutectic-Solvents // Tetrahedron Lett. 2012. V. 53. P. 6968.
14. *Liu X., Xu D., Diao B., Gao J., Zhang L., Ma Y., Wang Y.* Separation of Dimethyl Carbonate and Methanol by Deep Eutectic Solvents: Liquid-Liquid Equilibrium Measurements and Thermodynamic Modeling // J. Chem. Eng. Data. 2018. V. 63. P. 1234.
15. *Liu X., Xu D., Diao B., Zhang L., Gao J., Liu D., Wang Y.* Choline chloride based deep eutectic solvents selection and liquid-liquid equilibrium for separation of dimethyl carbonate and ethanol // J. Mol. Liq. 2019. V. 275. P. 347.
16. Handbook of Chemistry and Physics / Ed. Lide D.R. Boca Raton, Fla.: CRC, 2004.
17. *Matsuda H., Takahara H., Fujino S., Constantinescu D., Kurihara K., Tochigi K., Ochi K., Gmehling J.* Selection of entrainers for the separation of the binary azeotropic system methanol+dimethyl carbonate by extractive distillation // Fluid Phase Equilib. 2010. V. 310. P. 166.
18. *Toikka A.M., Toikka M.A., Pisarenko YA., Serafimov L.A.* Vapor-liquid equilibria in systems with esterification reaction // Theor. Found. Chem. Eng. 2009. V. 43. № 2. P. 129. [*Тойкка А.М., Тойкка М.А., Писаренко Ю.А., Серафимов Л.А.* Фазовые равновесия жидкость-пар в системах с реакцией этерифи-

- кации // Теор. осн. хим. технол. 2009. Т. 43. № 2. С. 141.]
19. *Toikka A.M., Samarov A.A., Toikka M.A.* Phase and chemical equilibria in multicomponent fluid systems with a chemical reaction // *Russ. Chem. Rev.* 2015. V. 84. P. 378.
 20. *Toikka M.A., Tsvetov N.S., Toikka A.M.* Experimental study of chemical equilibrium and vapor-liquid equilibrium calculation for chemical-equilibrium states of the *n*-propanol-acetic acid-*n*-propyl acetate-water system // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2013. V. 47. P. 554.
 21. *Samarov A.A., Toikka M.A., Naumkin P.V., Toikka A.M.* Chemical equilibrium and liquid-phase splitting in acetic acid + *n*-propanol + *n*-propyl acetate + water system at 293.15 and 353.15 K // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2016. V. 50. № 5. P. 739. [*Самаров А.А., Тойкка М.А., Наумкин П.В., Тойкка А.М.* Химическое равновесие и расслаивание жидких фаз в системе уксусная кислота + *n*-пропанол + *n*-пропилацетат + вода при 293.15 и 353.15 К // Теор. осн. хим. технол. 2016. Т. 50. № 5. С. 561.]
 22. *Altuntepe E., Greinert T., Hartmann F., Reinhardt A., Sadowski G., Held C.* Thermodynamics of enzyme-catalyzed esterifications: I. Succinic acid esterification with ethanol // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2017. V. 101. P. 5973.
 23. *Altuntepe E., Emel'yanenko V.N., Forster-Rotgers M., Sadowski G., Verevkin S.P., Held C.* Thermodynamics of enzyme-catalyzed esterifications: II. Levulinic acid esterification with short-chain alcohols // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2017. V. 101. P. 7509.
 24. *Samarov A.A., Smirnov M.A., Toikka A.M., Prikhodko I.V.* Study of Deep Eutectic Solvent on the Base Choline Chloride as Entrainer for the Separation Alcohol-Ester Systems // *J. Chem. Eng. Data.* 2018. V. 63. P. 1877.
 25. *Samarov A.A., Smirnov M.A., Sokolova M.P., Toikka A.M.* Liquid-Liquid Equilibrium Data for the System *N*-Octane + Toluene + DES at 293.15 and 313.15 K and Atmospheric Pressure // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2018. V. 52. P. 258.
 26. *Samarov A.A., Smirnov M.A., Sokolova M.P., Popova E.N., Toikka A.M.* Choline chloride based deep eutectic solvents as extraction media for separation of *n*-hexane-ethanol mixture // *Fluid Phase Equilib.* 2017. V. 448. P. 123.
 27. *Samarov A., Shner N., Mozheeva E., Toikka A.* Liquid-liquid equilibrium of alcohol-ester systems with deep eutectic solvent on the base of choline chloride // *J. Chem. Thermodyn.* 2019. V. 131. P. 369.
 28. *Тойкка М.А., Самаров А.А., Садаева А.А., Сенина А.А., Лобачева О.Л.* Химическое равновесие в системе пропионовая кислота-этиловый спирт-этилпропионат-вода и экстракционные процессы с участием глубоких эвтектических растворителей // *Тонкие хим. технол.* 2019. Т. 14. № 1. С. 47.
 29. *Abbott A.P., Harris R.C., Ryder K.S., D'Agostino C., Gladden L.F., Mantle M.D.* Glycerol eutectics as sustainable solvent systems // *Green Chem.* 2011. V. 13. P. 82.
 30. *Hand D.B.* Dimeric distribution // *J. Phys. Chem.* 1930. V. 34. № 9. P. 1961.
 31. *Renon H., Prausnitz J.M.* Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures // *AIChE J.* 1968. V. 14. P. 135.