

УДК 544.344.3

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ СПИРТ–ЭФИР С ГЛУБОКИМИ ЭВТЕКТИЧЕСКИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ НА ОСНОВЕ ХЛОРИДА ХОЛИНА ПРИ 293.15 И 313.15 К

© 2021 г. А. А. Самаров^а, *, М. А. Тойкка^а, А. М. Тойкка^а

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

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

Поступила в редакцию 16.11.2020 г.

После доработки 07.12.2020 г.

Принята к публикации 07.12.2020 г.

Проведено исследование фазового равновесия жидкость–жидкость в системах этанол–*n*-пропил-ацетат и *n*-пропанол–этилацетат с глубокими эвтектическими растворителями (DES) при температурах 293.15 и 313.15 К и атмосферном давлении. Были изучены DES хлорид холина–глицерин и хлорид холина–мочевина в мольном соотношении 1 : 2. Проведена проверка экспериментальных данных на внутреннюю согласованность с помощью уравнения Отмера–Тобиаса. На основании полученных данных были рассчитаны коэффициенты распределения и значения селективности. Установлено влияние спирта и эфира на положение области фазового равновесия. Для корреляции экспериментальных данных о равновесия жидкость–жидкость была применена модель локального состава NRTL.

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

DOI: 10.31857/S004035712102010X

ВВЕДЕНИЕ

Защита окружающей среды от промышленных загрязнений является актуальной проблемой для многих отраслей промышленности. Поэтому в настоящее время внимание ученых направлено на разработку и модификацию экологически чистых соединений, способных растворять многие вещества, в том числе, отходы промышленных предприятий [1, 2]. Несмотря на то, что вода является одним из самых безопасных “зеленых” растворителей, она не подходит для экстракции различных устойчивых соединений. Именно глубокие эвтектические растворители (DES) привлекли внимание исследователей, так как они являются экологически безопасной альтернативной традиционным летучим органическим растворителям [3]. Традиционно DES представляют собой смесь, находящуюся в жидком состоянии при комнатной температуре и состоящей из донора и акцептора водородной связи [4]. Большинство DES являются биоразлагаемыми, биосовместимыми и нетоксичными [5, 6]. Они обладают низким давлением пара, в широком температурном диапазоне сохраняют жидкое состояние, а также имеют низкую воспламеняемость и высокую сольватационную способность [7, 8]. По своим физическим

свойствам DES схожи с ионными жидкостями, но их стоимость гораздо ниже и их проще синтезировать [5, 9, 10].

Сегодня DES находят самое разнообразное применение в различных областях промышленности. DES могут быть подходящими растворителями для разнообразных биокаталитических реакций [11]. В работе [12] приводится краткий обзор использования DES в различных химических процессах. Они выступают в качестве пластификаторов полимерных мембран [13–15]. Но основной областью исследований по-прежнему остаются экстракция и фазовое равновесие [16, 17].

Сложные эфиры являются важными продуктами и промежуточными соединениями в современной химической промышленности. Их обычно получают путем реакции этерификации, которая ограничена условиями термодинамического равновесия, в результате получается смесь исходных реагентов и продуктов, включающих сложный эфир. Ректификационный метод не позволяет эффективно разделить эти смеси, так как в большинстве из них присутствует азеотроп, поэтому необходимы специальные способы (экстрактивная ректификация, экстракция) выделения целевых продуктов. Это в свою очередь невозмож-

Таблица 1. Чистота реактивов

CAS номер	Вещество	Чистота, мас. д. ^a	Метод очистки	Метод анализа
64-17-5	Этанол	0.990	Осушка	ГХ ^b
71-23-8	Пропанол-1	0.990	Нет	ГХ ^b
141-78-6	Этилацетат	0.980	Нет	ГХ ^b
109-60-4	Пропилацетат	0.980	Нет	ГХ ^b
56-81-5	Глицерин	0.990	Нет	ГХ ^b
57-13-6	Мочевина	0.980	Нет	ГХ ^b
67-48-1	Хлорид холина	0.980	Осушка	ТГА ^b

^a Стандартная неопределенность концентрации 0.002 мас. д.

^b Газовая хроматография.

^b Термогравиметрический анализ.

но без полной термодинамической картины поведения фазового равновесия. В одной из недавних работ проведен обзор и анализ закономерностей формирования структур фазовых диаграмм со сложным физико-химическим поведением [18].

Настоящая работа является продолжением серии исследований, посвященных изучению фазового равновесия жидкость–жидкость и экстракционных свойств глубоких эвтектических растворителей на основе хлорида холина [19–23] в системах спирт–сложный эфир. Целью данной работы является анализ фазовых диаграмм и оценка влияния спирта и эфира на область нерастворимости, а также определение эффективности экстракции спиртов изучаемыми DES.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы. *n*-пропанол, этилацетат, пропилацетат, глицерин и мочевина (Вектон, Россия) использовались без дополнительной очистки. Этиловый спирт (0.96 мас. д., Вектон, Россия) осушали с помощью молекулярных сит. Была использована дважды дистиллированная вода. Чистота указанных выше реактивов оценена методом газовой хроматографии (ГХ). Хлорид холина (>0.98 мас. д., ArpliChem, Германия) осушали под вакуумом, оценка чистоты проводилась 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. Хлорид холина подвергался сушке в вакууме (1 Па) при нагревании до 363.15 К в течение 5 ч. Затем хлорид холина и глицерин/мочевину помещали в виалы объемом 10 мл в молярном соотношении 1 : 2 [10]. Исходные составы были приготовлены гравиметрическим методом с помощью аналитических весов Shinko VIBRA

HT-120CE (с точностью до 0.001 г, Япония). Далее виалы помещали в ультразвуковую ванну при температуре 313.15 К на 3 ч. В результате были получены бесцветные прозрачные жидкости DES (ChCl:Gl) и DES (ChCl:Ur). Содержание воды после приготовления DES измеряли титриметрическим методом по Карлу Фишеру. Было установлено, что все образцы DES содержат менее 0.1 мас. д. воды.

Исследование фазового равновесия. В виалы с подготовленными DES помещали определенное количество спирта и эфира. Смеси термостатировали в жидкостном термостате (LOIP LT-117 с точностью 0.1 К, Россия) при заданной температуре и перемешивали с помощью магнитной мешалки в течение 3–4 ч. Затем эти смеси выдерживали в течение 12 ч, чтобы обеспечить полное разделение фаз. После установления фазового равновесия образцы каждой из фаз отбирали отдельно и анализировали методом ГХ. Использовали газовый хроматограф “Кристалл 5000.2” (Россия) с детектором по теплопроводности (ДТП) и насадочной колонкой Porapak R (диаметр 3 мм, длина 1 м). В качестве газоносителя использовали гелий марки “А” со скоростью 30 мл/мин. Рабочая температура колонки, испарителя и ДТП составила 483.15, 503.15 и 513.15 К соответственно. Количественный анализ проводили с использованием метода внутреннего стандарта. Стандартная неопределенность хроматографического анализа составила 0.005 мас. д. Анализ каждой из фаз проводили не менее 4 раз.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ранее нами было установлено, что DES, образованные хлоридом холина и глицерином/мочевинной, сохраняют начальное соотношение исходных компонентов во всей области составов в обогащенной DES фазе [24]. Поэтому в данной работе DES рассматривается как псевдокомпонент, и для удоб-

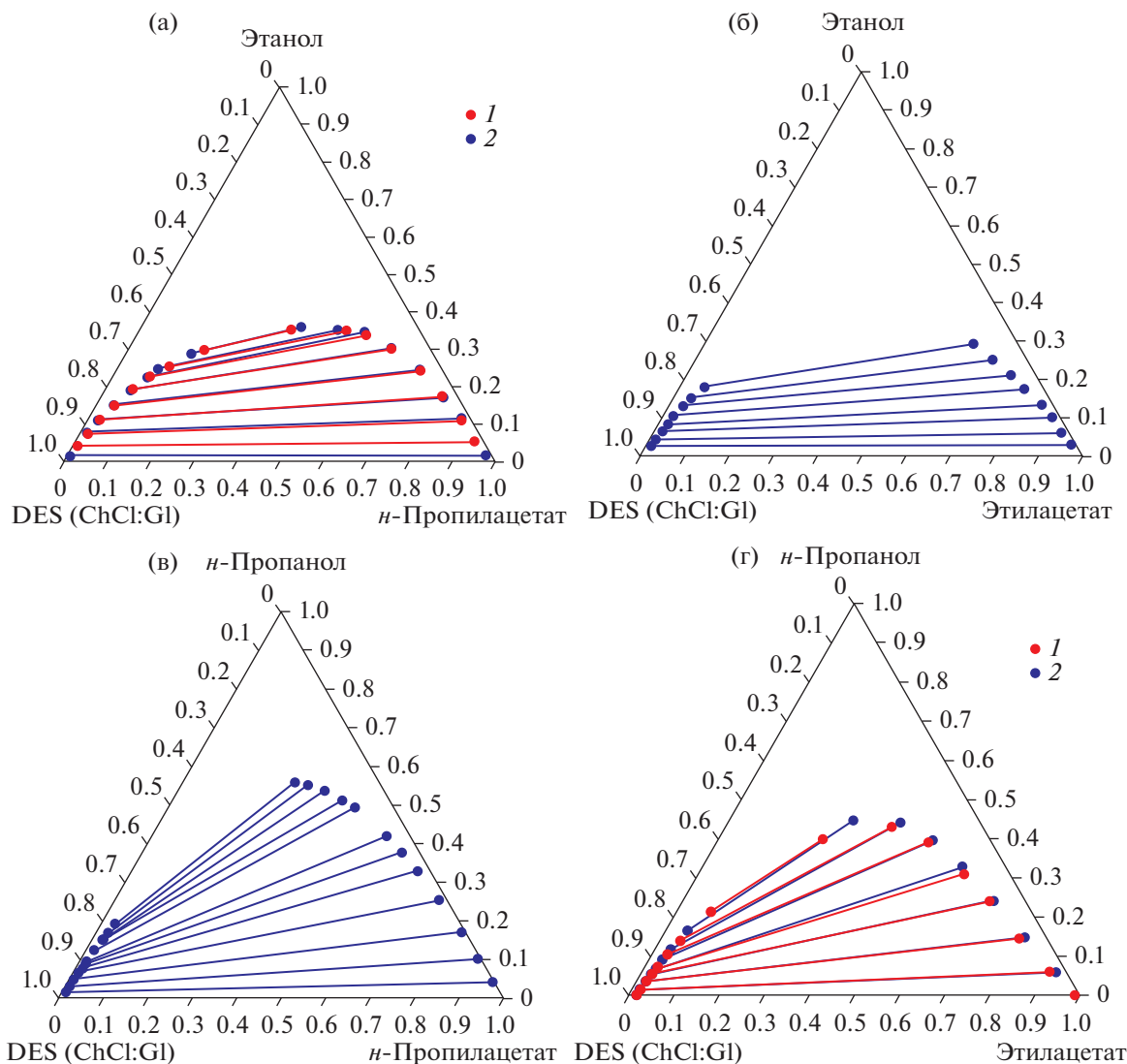


Рис. 1. Ноды равновесия жидкость–жидкость в псевдотройных системах с участием DES (ChCl:Gl): (а) – этанол–*n*-пропилацетат–DES (*1* – 293.15 К, *2* – 313.15 К), (б) – этанол–этилацетат–DES (293.15 К) [16], (в) – *n*-пропанол–*n*-пропилацетат–DES (293.15 К) [16], (г) – *n*-пропанол–этилацетат–DES (*1* – 293.15, *2* – 313.15 К).

ства равновесные составы смесей представлены в концентрационных равносторонних треугольниках. В этом случае две из вершин треугольника отвечают чистым спирту и эфиру, а одна из вершин – смеси двух компонентов, образующих DES. Экспериментальные данные о фазовом равновесии жидкость–жидкость в системе этанол–*n*-пропилацетат–DES при температурах 293.15 и 313.15 К представлены в табл. 2 и на рис. 2. Экспериментальные данные о фазовом равновесии жидкость–жидкость в системе *n*-пропанол–этилацетат–DES при температурах 293.15 и 313.15 К приведены в табл. 3 и на рис. 3.

Была проведена проверка экспериментальных данных о фазовом равновесии на внутреннюю со-

гласованность с использованием модели Отмера–Тобиаса [15].

$$\log\left(\frac{1-w_2^I}{w_2^I}\right) = a + b \log\left(\frac{1-w_3^{II}}{w_3^{II}}\right), \quad (1)$$

где w_2^I – массовая доля эфира в органической фазе, w_3^{II} – массовая доля DES в фазе DES, a и b – настраиваемые параметры. Результаты обработки экспериментальных данных представлены на рис. 3 и в табл. 4.

Коэффициент корреляции выше 0.9 указывает на высокую согласованность полученных экспериментальных данных (табл. 4).

Помимо информации о фазовом равновесии, полученной в данной работе, на рис. 2, 3 приведе-

Таблица 2. Экспериментальные данные о фазовом равновесии жидкость–жидкость в системе этанол (1)–*n*-пропилацетат (2)–DES (3) при 293.15 и 313 К^а и атмосферном давлении^б (w_i – массовые доли^в)

Органическая фаза		Фаза DES		β_1	β_2	S
w_1	w_2	w_1	w_2			
DES (ChCl:Gl), 293.15 K						
0.000	1.000	0.000	0.006	1.391	0.008	
0.019	0.967	0.016	0.009	0.847	0.010	86.3
0.120	0.870	0.079	0.016	0.657	0.019	35.5
0.173	0.791	0.112	0.024	0.646	0.031	21.0
0.246	0.700	0.151	0.041	0.615	0.058	10.5
0.306	0.606	0.192	0.058	0.627	0.096	6.5
0.347	0.523	0.226	0.080	0.652	0.154	4.2
0.354	0.458	0.249	0.095	0.704	0.208	3.4
0.360	0.371	0.289	0.153	0.802	0.412	1.9
DES (ChCl:Gl), 313.15 K						
0.000	1.000	0.000	0.007			
0.06	0.92	0.04	0.01	0.764	0.014	53.7
0.111	0.867	0.076	0.019	0.684	0.022	31.5
0.176	0.790	0.110	0.029	0.626	0.037	17.0
0.243	0.707	0.152	0.043	0.627	0.060	10.4
0.301	0.610	0.196	0.064	0.652	0.105	6.2
0.340	0.531	0.228	0.087	0.672	0.164	4.1
0.351	0.480	0.256	0.117	0.729	0.244	3.0
0.353	0.352	0.298	0.177	0.844	0.503	1.7
DES (ChCl:Ur), 313.15 K						
0.000	1.000	0.000	0.006	0.659	0.006	
0.066	0.923	0.039	0.008	0.595	0.009	64.9
0.15	0.83	0.08	0.01	0.509	0.013	37.8
0.244	0.723	0.108	0.018	0.442	0.025	17.9
0.304	0.655	0.124	0.019	0.407	0.029	14.1
0.362	0.572	0.142	0.023	0.393	0.040	9.9
0.404	0.491	0.151	0.025	0.373	0.050	7.4
0.436	0.409	0.169	0.028	0.387	0.069	5.6
0.451	0.344	0.196	0.036	0.434	0.104	4.2
0.455	0.294	0.216	0.042	0.476	0.142	3.3
0.455	0.267	0.228	0.048	0.502	0.180	2.8

^а Стандартная неопределенность температуры проведения эксперимента составляет 0.05 К.

^б Стандартная неопределенность измерения атмосферного давления составляет 1.5 кПа.

^в Стандартная неопределенность концентрации составляет 0.005 мас. д.

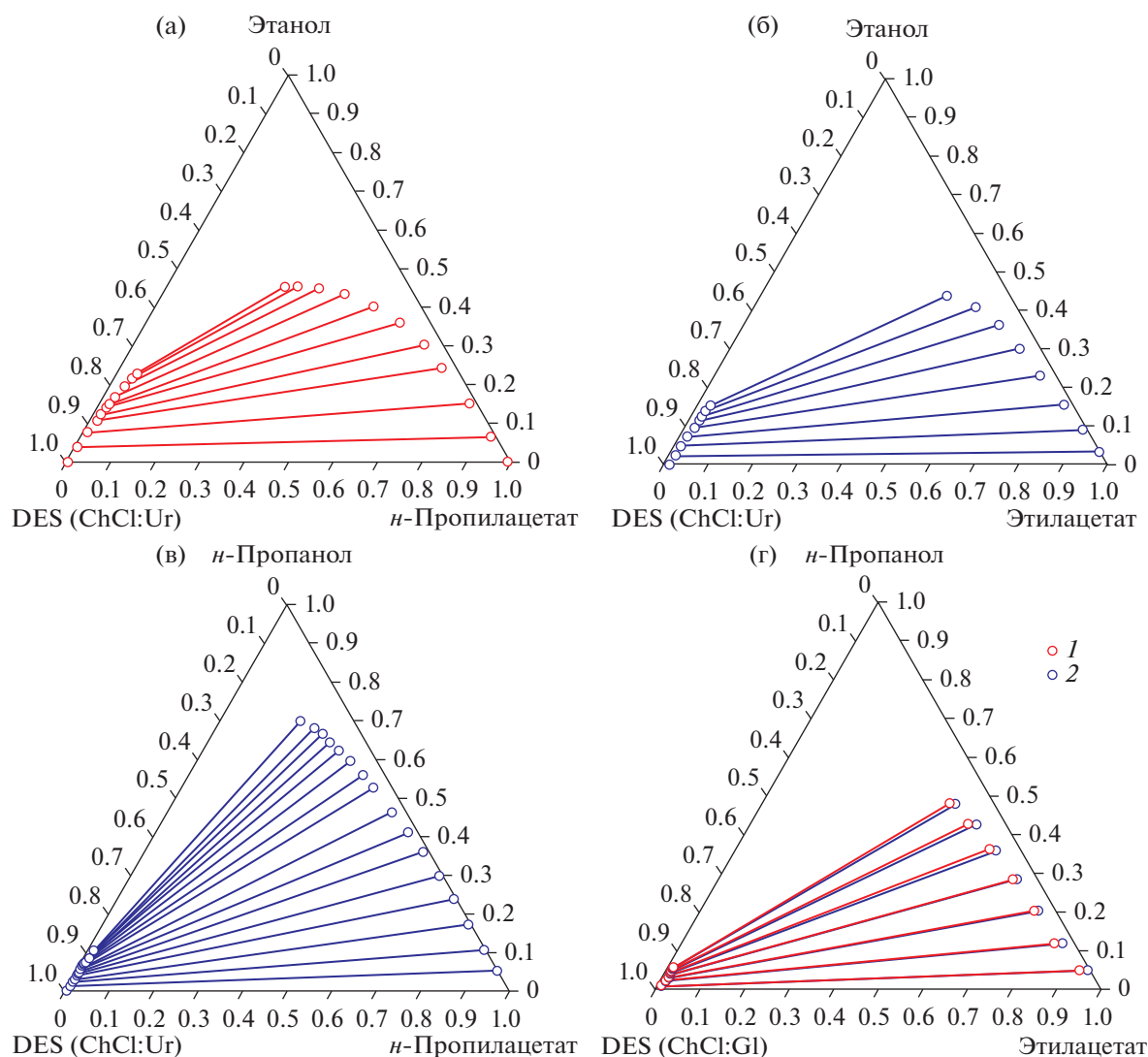


Рис. 2. Ноды равновесия жидкость–жидкость в псевдотройных системах с участием DES (ChCl:Ur): (а) – этанол–*n*-пропилацетат–DES (313.15 К), (б) – этанол–этилацетат–DES (293.15 К) [16], (в) – *n*-пропанол–*n*-пропилацетат–DES (293.15 К) [16], (г) – *n*-пропанол–этилацетат–DES (1 – 293.15, 2 – 313.15 К).

ны ноды для систем этанол–этилацетат–DES и *n*-пропанол–*n*-пропилацетат–DES, изученные в работе [16]. Подобный сравнительный анализ топологии диаграмм дает возможность оценить влияние спирта и эфира на положение фазового равновесия. На рис. 2а представлена система этанол–*n*-пропилацетат–DES (ChCl:Gl), а на рис. 2б система этанол–этилацетат–DES (ChCl:Gl), область нерастворимости и угол наклона нод практически идентичные, влияние эфира на положение фазового равновесия в данном случае минимально. Противоположная ситуация иллюстрируется рис. 2а (этанол–*n*-пропилацетат–DES (ChCl:Gl)) и 2в (*n*-пропанол–*n*-пропилацетат–DES (ChCl:Gl)). В данном случае имеется значительное увеличение области нерастворимости и выраженное измене-

ние угла наклона нод. Аналогичное поведение происходит и в системах с этилацетатом. Изменение DES в данном случае не оказывает существенного влияния, а определяющим фактором по-прежнему является только спирт.

Для оценки эффективности процесса экстракции были рассчитаны коэффициенты распределения (β_i) и селективность (S):

$$\beta_i = \frac{w_i^{\text{II}}}{w_i^{\text{I}}}, \quad (2)$$

$$S = \left(\frac{w_i^{\text{I}}}{w_i^{\text{II}}} \right) \left(\frac{w_j^{\text{II}}}{w_j^{\text{I}}} \right), \quad (3)$$

Таблица 3. Экспериментальные данные о фазовом равновесии жидкость–жидкость в системе *n*-пропанол (1)–этилацетат (2)–DES (3) при 293.15 и 313 К^а и атмосферном давлении^б (w_i – массовые доли^в)

Органическая фаза		Фаза DES		β_1	β_2	S
w_1	w_2	w_1	w_2			
DES (ChCl:Gl), 293.15 K						
0.000	1.000	0.000	0.017	0.729	0.017	
0.060	0.917	0.016	0.018	0.261	0.020	13.1
0.15	0.80	0.04	0.02	0.243	0.026	9.3
0.242	0.689	0.055	0.024	0.226	0.035	6.5
0.328	0.576	0.069	0.028	0.209	0.049	4.3
0.396	0.476	0.091	0.030	0.229	0.064	3.6
0.442	0.382	0.118	0.037	0.267	0.097	2.8
0.446	0.275	0.164	0.049	0.368	0.179	2.1
DES (ChCl:Gl), 313.15 K						
0.000	1.000	0.000	0.019	0.506	0.019	
0.061	0.902	0.015	0.020	0.243	0.022	10.9
0.146	0.790	0.04	0.02	0.246	0.029	8.6
0.241	0.680	0.056	0.026	0.232	0.039	6.0
0.311	0.588	0.074	0.030	0.239	0.051	4.7
0.390	0.470	0.105	0.035	0.269	0.074	3.6
0.430	0.369	0.140	0.046	0.324	0.124	2.6
0.399	0.232	0.214	0.077	0.538	0.331	1.6
DES (ChCl:Ur), 293.15 K						
0.000	1.000	0.000	0.007			
0.06	0.92	0.04	0.01	0.764	0.014	53.7
0.111	0.867	0.076	0.019	0.684	0.022	31.5
0.176	0.790	0.110	0.029	0.626	0.037	17.0
0.243	0.707	0.152	0.043	0.627	0.060	10.4
0.301	0.610	0.196	0.064	0.652	0.105	6.2
0.340	0.531	0.228	0.087	0.672	0.164	4.1
0.351	0.480	0.256	0.117	0.729	0.244	3.0
0.353	0.352	0.298	0.177	0.844	0.503	1.7
DES (ChCl:Ur), 313.15 K						
0.000	1.000	0.000	0.006	0.659	0.006	
0.066	0.923	0.039	0.008	0.595	0.009	64.9
0.15	0.83	0.08	0.01	0.509	0.013	37.8
0.244	0.723	0.108	0.018	0.442	0.025	17.9
0.304	0.655	0.124	0.019	0.407	0.029	14.1
0.362	0.572	0.142	0.023	0.393	0.040	9.9
0.404	0.491	0.151	0.025	0.373	0.050	7.4
0.436	0.409	0.169	0.028	0.387	0.069	5.6
0.451	0.344	0.196	0.036	0.434	0.104	4.2
0.455	0.294	0.216	0.042	0.476	0.142	3.3
0.455	0.267	0.228	0.048	0.502	0.180	2.8

^а Стандартная неопределенность температуры проведения эксперимента составляет 0.05 К.

^б Стандартная неопределенность измерения атмосферного давления составляет 1.5 кПа.

^в Стандартная неопределенность концентрации составляет 0.005 мас. д.

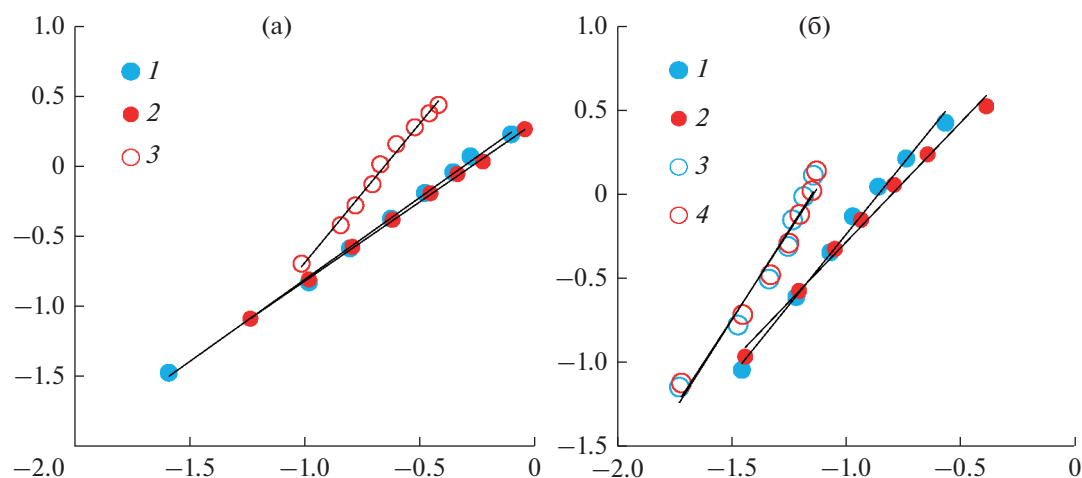


Рис. 3. Зависимости модели Отмера–Тобиаса для систем: (а) – этанол–*n*-пропилацетат–DES (1 – DES (ChCl:Gl) при 293.15 К, 2 – DES (ChCl:Gl) при 313.15 К, 3 – DES (ChCl:Ur) при 313.15 К), (б) – *n*-пропанол–этилацетат–DES (1 – DES (ChCl:Gl) при 293.15 К, 2 – DES (ChCl:Gl) при 313.15 К, 3 – DES (ChCl:Ur) при 293.15 К, 4 – DES (ChCl:Ur) при 313.15 К.

где w – массовая доля компонента i в органической фазе (I) или в фазе DES (II). Значения коэффициентов распределения спирта и эфира для изученных систем представлены в табл. 4 и 5.

На рис. 4 приведены зависимости значения селективности от содержания спирта в системах спирт–этилацетат–DES при температурах 293.15 и 313.15 К. DES (ChCl:Gl) и (ChCl:Ur) показывают большие значения селективности в системах этанол–этилацетат, чем в системах *n*-пропанол–этилацетат. Такой результат объясняется значительным различием в коэффициентах распределения для этанола ($\beta_{\text{этанол}} \approx 0.6$ [16]) и пропанола ($\beta_{\text{n-пропанол}} \approx 0.2$, табл. 3), в то время как для эфира он имеет постоянное значение.

Значения селективности для систем спирт–*n*-пропилацетат–DES представлены на рис. 5. В

данных системах характер зависимостей значений селективности от состава аналогичен. Для систем этанол–этилацетат наблюдаются большие значения селективности, чем для систем *n*-пропанол–этилацетат.

Важно отметить, что значения селективности для DES (ChCl:Ur) находятся выше, чем для DES (ChCl:Gl) в системе этанол–*n*-пропилацетат при 313.15 К. Однако в системе пропанол–этилацетат отсутствует выраженная температурная зависимость селективности от различных DES.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ

Моделирование фазового равновесия осуществлялось с использованием модели локальных соста-

Таблица 4. Параметры уравнения Отмера–Тобиаса и коэффициент корреляции R^2

Система	Параметры		R^2
	a	b	
293.15 К			
Этанол– <i>n</i> -пропилацетат–DES (ChCl:Gl)	1.1724	0.3661	0.9982
<i>n</i> -пропанол–этилацетат–DES (ChCl:Gl)	1.6760	1.4367	0.9922
<i>n</i> -пропанол–этилацетат–DES (ChCl:Ur)	2.1316	2.4498	0.9588
313.15 К			
Этанол– <i>n</i> -пропилацетат–DES (ChCl:Gl)	1.1326	0.3140	0.9993
Этанол– <i>n</i> -пропилацетат–DES (ChCl:Ur)	1.9931	1.3032	0.9913
<i>n</i> -пропанол–этилацетат–DES (ChCl:Gl)	1.4146	1.1290	0.9925
<i>n</i> -пропанол–этилацетат–DES (ChCl:Ur)	2.0795	2.3760	0.9678

Таблица 5. Энергетические параметры g_{ji} , полученные корреляцией экспериментальных данных о фазовом равновесии жидкость–жидкость моделью NRTL

ij	Δg_{ji} , Дж моль ⁻¹	Δg_{ij} , Дж моль ⁻¹	α_{ji}
Этанол (1)– <i>n</i> -пропилацетат (2)–DES (ChCl:Gl) (3)			
1–2	–16915.2	–28828.4	0.3
1–3	7493.4	10046.7	0.3
2–3	33643.0	–16554.2	0.3
$\sigma = 0.49$			
Этанол (1)– <i>n</i> -пропилацетат (2)–DES (ChCl:Ur) (3)			
1–2	–29389.8	–33562.0	0.3
1–3	10719.9	11374.0	0.3
2–3	8264.7	4421.2	0.3
$\sigma = 0.26$			
<i>n</i> -пропанол (1)–этилацетат (2)–DES (ChCl:Gl) (3)			
1–2	–17903.9	22011.6	0.3
1–3	8378.5	7895.2	0.3
2–3	–1509.7	–7277.1	0.3
$\sigma = 0.96$			
<i>n</i> -пропанол (1)–этилацетат (2)–DES (ChCl:Ur) (3)			
1–2	–15603.8	–24355.9	0.3
1–3	5348.4	5576.3	0.3
2–3	18516.1	–12856.0	0.3
$\sigma = 0.46$			

вов NRTL [25]. Уравнение NRTL для коэффициентов активности компонентов системы имеет следующий вид:

$$\ln(\gamma_i) = \frac{\sum_{j=1}^m x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_{l=1}^m x_l G_{li}} + \frac{\sum_{j=1}^m x_j G_{ij}}{\sum_{l=1}^m x_l G_{lj}} \times$$

$$\times \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{r=1}^m x_r \tau_{rj} G_{rj}}{\sum_{l=1}^m x_l G_{lj}} \right),$$

$$\tau_{ji} = \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT} = \frac{\Delta g_{ji}}{RT}, \tag{5}$$

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

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

где g_{ji} – энергетический параметр, характеризующий межмолекулярное взаимодействие между компонентами j и i ; x – мольная доля. Параметр α представляет собой коэффициент в распределении Больцмановского типа. Значения α симмет-

ричны. Для оптимизации параметров модели использована следующая целевая функция:

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

Оптимизацию проводили при средней температуре для каждой из изученных систем, которая составила 303.15 К, только для системы этанол–*n*-пропилацетат–DES (ChCl:Ur) была выбрана температура исследования 313.15 К.

Стандартное отклонение σ было рассчитано по следующей формуле:

$$\sigma(\%) = 100 \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^n \sum_{i=1}^m \left[\left(x_{ik}^{\text{exp}} - x_{ik}^{\text{cal}} \right)_I^2 + \left(x_{ik}^{\text{exp}} - x_{ik}^{\text{cal}} \right)_{II}^2 \right]}{2mn}}, \tag{9}$$

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

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

Результаты моделирования с использованием уравнения NRTL хорошо согласуются с экспери-

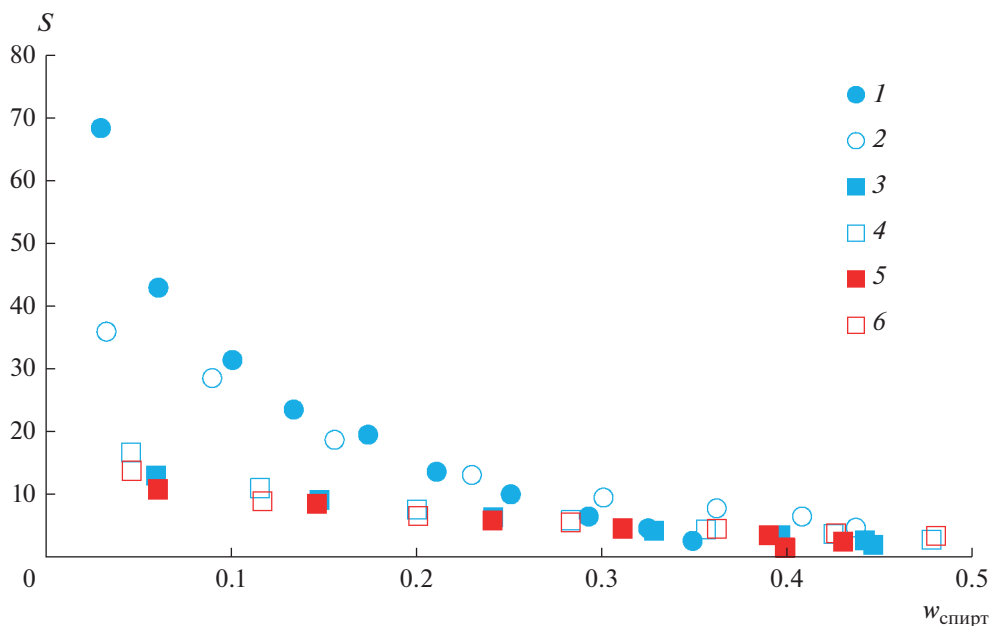


Рис. 4. Зависимость селективности от концентрации спирта в органической фазе в системах с этилацетатом: 1 – этанол–этилацетат–DES (ChCl:G1) при 293.15 К [16]; 2 – этанол–этилацетат–DES (ChCl:Ur), 293.15 К [16]; 3 – *n*-пропанол–этилацетат–DES (ChCl:G1), 293.15 К; 4 – *n*-пропанол–этилацетат–DES (ChCl:Ur), 293.15 К; 5 – *n*-пропанол–этилацетат–DES (ChCl:G1), 313.15 К; 6 – *n*-пропанол–этилацетат–DES (ChCl:Ur), 313.15 К.

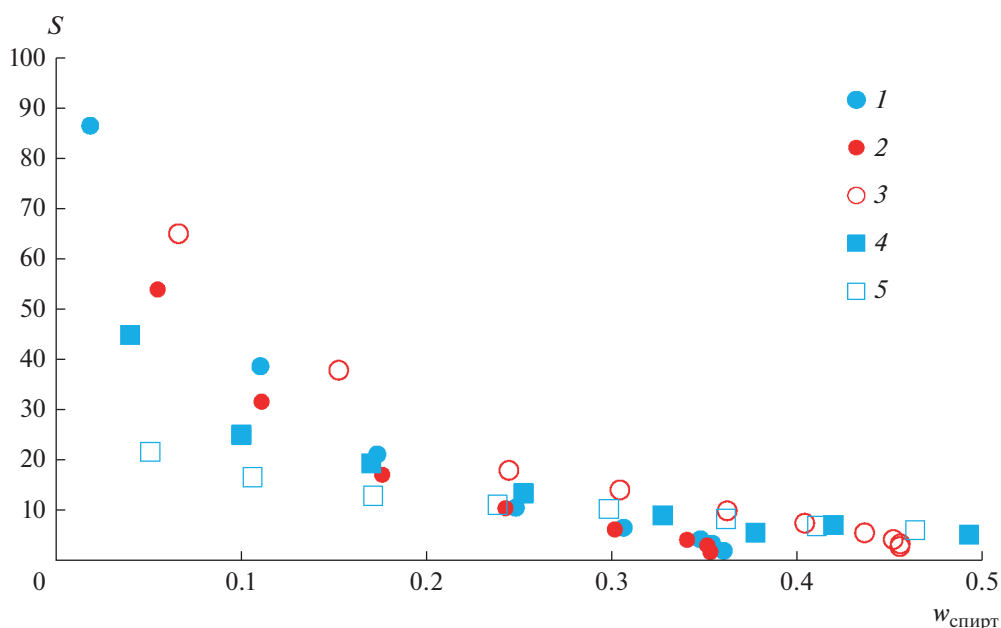


Рис. 5. Зависимость селективности от концентрации спирта в органической фазе в системах: 1 – этанол–*n*-пропилацетат–DES (ChCl:G1) при 293.15 К; 2 – этанол–*n*-пропилацетат–DES (ChCl:G1) при 313.15 К; 3 – этанол–*n*-пропилацетат–DES (ChCl:Ur) при 313.15 К; 4 – *n*-пропанол–*n*-пропилацетат–DES (ChCl:G1) при 293.15 К [16]; 5 – *n*-пропанол–*n*-пропилацетат–DES (ChCl:Ur) при 293.15 К [16].

ментальными данными, величина стандартного отклонения не превышает 0.96%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены данные об экстракционных свойствах DES хлорид холина–глицерин и хлорид хо-

лина–мочевина в мольном соотношении 1 : 2. Экспериментальные результаты газохроматографического исследования фазового равновесия в системах этанол–*n*-пропилацетат и *n*-пропанол–этилацетат с указанными DES во всем диапазоне концентраций при температурах 293.15 и 313.15 К позволили установить определяющее влияние

спиртов на параметры фазового равновесия в изученных системах. Линейный вид зависимости Отмера–Тобиаса подтвердил высокий уровень внутренней согласованности экспериментальных данных. Определены величины селективности и коэффициенты распределения спирта и эфира: для DES, образованного хлоридом холина и мочевиной, значения селективности имеют наибольшие значения. Результаты обработки данных по уравнениям модели NRTL отражают высокий уровень корреляции – величина стандартного отклонения не превышает 0.96%.

Авторы выражают благодарность за финансовую поддержку Российскому научному фонду (проекты № 19-73-00092 и 20-73-10007) и Совету по грантам Президента РФ (Грант Президента РФ МК-1288.2020.3).

ОБОЗНАЧЕНИЯ

a, b	настраиваемые параметры
g_{ji}	энергетический параметр, Дж моль ⁻¹
m	количество компонентов
n	количество вод
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	номер компонента
k	нода

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Haghighbakhsh R., Raeissi S.* Modeling the phase behavior of carbon dioxide solubility in deep eutectic solvents with the cubic plus association equation of state // *J. Chem. Eng. Data.* 2018. V. 63. P. 897.
2. *Haghighbakhsh R., Raeissi S.* Densities and volumetric properties of (choline chloride + urea) deep eutectic

- solvent and methanol mixtures in the temperature range of 293.15–323.15 K // *J. Chem. Thermodyn.* 2018. V. 124. P. 10.
3. *Abbott A.P., Capper G., Davies D.L., Rasheed R.K., Tambyrajah V.* Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures // *Chem. Commun.* 2003. P. 70.
4. *Florindo C., Lima F., Ribeiro B.D., Marrucho I.M.* Deep eutectic solvents: overcoming 21st century challenges // *Curr. Opin. Green Sustainable Chem.* 2019. V. 18. P. 31.
5. *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.
6. *Xu X., Liu W., Li M., Ri Y., Wang Y.* Ternary liquid-liquid equilibrium of azeotropes (ester + alcohol) with different ionic liquids at $T = 298.15$ K // *J. Chem. Eng. Data.* 2017. V. 62. P. 532.
7. *Warrag S.E.E., Peters C.J., Kroon M.C.* Deep eutectic solvents for highly efficient separations in oil and gas industries // *Curr. Opin. Green Sustainable Chem.* 2017. V. 5. P. 55.
8. *Azizi N., Khajeh M., Alipour M.* Rapid and selective oxidation of alcohols in deep eutectic solvent // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014. V. 53. P. 15561.
9. *Dai Y., van Spronsen J., Witkamp G.J., Verpoorte R., Choi Y.H.* Natural deep eutectic solvents as new potential media for green technology // *Anal. Chim. Acta.* 2013. V. 766. P. 61.
10. *Garcia G., Aparicio S., Ullah R., Atilhan M.* Deep Eutectic Solvents: Physicochemical Properties and Gas Separation Applications // *Energy Fuels.* 2015. V. 29. P. 2616.
11. *Pätzold M., Siebenhaller S., Kara S., Liese A., Syldatk C., Holtmann D.* Deep Eutectic Solvents as Efficient Solvents in Biocatalysis // *Trends Biotechnol.* 2019. V. 37. P. 943.
12. *Wazeer I., Hadj-kali M.K.* Deep eutectic solvents: designer fluids for // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2018. V. 93. P. 945.
13. *Sokolova M.P., Smirnov M.A., Samarov A.A., Bobrova N.V., Vorobiov V.K., Popova E.N., Filippova E., Geydt P., Lahderanta E., Toikka A.M.* Plasticizing of chitosan films with deep eutectic mixture of malonic acid and choline chloride // *Carbohydr. Polym.* 2018. V. 197. P. 548.
14. *Smirnov M.A., Nikolaeva A.L., Vorobiov V.K., Bobrova N.V., Abalov I.V., Smirnov A.V., Sokolova M.P.* Ionic conductivity and structure of chitosan films modified with lactic acid-choline chloride NADES // *Polymers (Basel).* 2020. V. 12. P. 350.
15. *Smirnov M.A., Sokolova M.P., Tolmachev D.A., Vorobiov V.K., Kasatkin I.A., Smirnov N.N., Klaving A.V., Bobrova N.V., Lukasheva N.V., Yakimansky A.V.* Green method for preparation of cellulose nanocrystals using deep eutectic solvent // *Cellulose.* 2020. V. 27. P. 4305.
16. *Samarov A.A., Shishaeva L.M., Toikka A.M.* Phase Equilibria and Extraction Properties of Deep Eutectic Solvents in Alcohol–Ester Systems // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2020. V. 54. P. 551.
17. *Li X., Row K.H.* Development of deep eutectic solvents applied in extraction and separation // *J. Sep. Sci.* 2016. V. 39. P. 3505.
18. *Frolkova A.V., Ososkova T.E., Frolkova A.K.* Thermodynamic and Topological Analysis of Phase Diagrams of

- Quaternary Systems with Internal Singular Points // Theor. Found. Chem. Eng. 2020. V. 54. P. 407.
19. *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.
 20. *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.
 21. *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.
 22. *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.
 23. *Toikka M.A., Samarov A.A., Sadaev A.A., Senina A.A., Lobacheva O.L.* Chemical equilibrium in the propionic acid – ethanol – ethyl propionate – water system and extraction processes with participation of deep eutectic solvents // Fine Chem. Technol. 2019. V. 14. P. 47.
 24. *Samarov A., Prikhodko I., Liubichev D., Toikka A.* Liquid-Liquid Equilibrium of Alcohol (Ethanol or *n*-Propanol)-Ester (Ethyl or *n*-Propyl Propionate) Systems with a Deep Eutectic Solvent Based on Choline Chloride at 293.15 K // J. Chem. Eng. Data. 2020. V. 65. P. 5545.
 25. *Renon H., Prausnitz J.M.* Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures // AIChE J. 1968. V. 14. P. 135.