

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМЕ ПРОПИОНОВАЯ КИСЛОТА –
ЭТИЛОВЫЙ СПИРТ – ЭТИЛПРОПИОНАТ – ВОДА
И ЭКСТРАКЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ С УЧАСТИЕМ ГЛУБОКИХ
ЭВТЕКТИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

М.А. Тойкка^{1,@}, А.А. Самаров¹, А.А. Садаева¹, А.А.Сенина¹, О.Л. Лобачева²

¹Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, Санкт-Петербург 198504, Россия

²Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург 199106, Россия

@ Автор для переписки, e-mail: m.toikka@spbu.ru

В работе приведены новые экспериментальные данные о химическом равновесии в системе пропионовая кислота – этиловый спирт – этилпропионат – вода при 293.15 К и атмосферном давлении. Методом газового хроматографического анализа найдены составы химически равновесных фаз, отвечающие фазовому равновесию жидкость–жидкость. С использованием метода ¹Н-ЯМР определены гомогенные химически равновесные составы, на основании которых рассчитана концентрационная константа равновесия. Поверхность химического равновесия и область расслаивающихся химически равновесных составов представлены в квадрате трансформированных концентрационных переменных. Проведено сравнение полученных в работе данных с литературными при 303.15 и 313.15 К. Экспериментально установлено, что область этих составов уменьшается с ростом температуры, при этом поверхность химического равновесия не меняет форму и положение в концентрационном пространстве в температурном интервале 293.15–313.15 К и атмосферном давлении. Получены также составы, отвечающие фазовому равновесию жидкость–жидкость, методом газохроматографического анализа для псевдотройной системы этиловый спирт и этилпропионат с участием глубоких эвтектических растворителей (deep eutectic solvents, DES) на основе хлорида холина и глицерина/мочевины во всем диапазоне концентраций. Анализ экстракционных свойств DES показал наибольшую эффективность DES на основе хлорида холина и мочевины. Экспериментальные данные о фазовом равновесии обработаны с использованием моделей Отмера-Тобиаса и Ханда. Рассчитанный коэффициент корреляции (выше 0.99) подтверждает высокую внутреннюю согласованность полученных в работе экспериментальных данных.

Ключевые слова: химическое и фазовое равновесие, глубокие эвтектические растворители, этилпропионат.

CHEMICAL EQUILIBRIUM IN THE PROPIONIC ACID – ETHANOL – ETHYL PROPIONATE – WATER SYSTEM AND EXTRACTION PROCESSES WITH PARTICIPATION OF DEEP EUTECTIC SOLVENTS

M.A. Toikka^{1,@}, A.A. Samarov¹, A.A. Sadaeva¹, A.A. Senina¹, O.L. Lobacheva²

¹St. Petersburg State University, Institute of Chemistry, St. Petersburg 198504, Russia

²St. Petersburg Mining University, St. Petersburg 199106, Russia

@ Corresponding author e-mail: m.toikka@spbu.ru

New experimental data on the chemical equilibrium in the propionic acid – ethanol – ethyl propionate – water system at 293.15 K and atmospheric pressure are presented. Chemically equilibrium compositions corresponding to the liquid–liquid equilibrium were obtained by gas chromatographic analysis. Using the method of nuclear magnetic resonance, homogeneous chemically equilibrium compositions were determined and the concentration equilibrium constant is calculated. The surface of chemical equilibrium and the region of splitting chemically equilibrium compositions are represented in the square of the transformed concentration variables. Comparison of the data obtained in the work with the literature was carried out at 303.15 and 313.15 K. It was found that the region of such compositions decreases with increasing temperature, while the surface of chemical equilibrium does not change the shape and position in the concentration space in the temperature range 293.15–313.15 K and atmospheric pressure. Liquid–liquid equilibrium compositions have also been obtained by gas chromatographic analysis for ethanol and ethyl propionate in the pseudo-ternary system using deep eutectic solvents (DES) based on choline chloride and glycerol / urea in whole range of concentration. The analysis of the extraction properties of DES showed the highest efficiency of DES based on choline chloride and urea. Experimental data on phase equilibrium are processed using Othmer-Tobias and Hand models. The calculated correlation coefficient (more than 0.99) indicates a high internal consistency of the experimental data obtained in this work.

Keywords: chemical and phase equilibrium, deep eutectic solvents, ethyl propionate.

Введение

В настоящее время интерес исследователей к изучению свойств многокомпонентных жидкофазных реакционных систем во многом связан с их практической значимостью. Для разработки энерго- и ресурсосберегающих технологических схем получения органических продуктов необходима информация о фазовом поведении систем. Работы, посвященные развитию фундаментальной теории фазовых равновесий для систем, включающих несколько компонентов, представлены только в отдельных публикациях [1–7]. В то же время имеющаяся база данных о физико-химических свойствах расслаивающихся систем с химическими реакциями достаточно ограничена [8–13]. Примером подобных систем могут служить четырехкомпонентные смеси, в которых протекают химические реакции этерификации–гидролиза с участием промышленно значимых сложных эфиров карбоновых кислот [6–13]. В таких системах наблюдаются сильные отклонения от идеальности, которые проявляются в виде азеотропов. Для разделения таких смесей часто используют специальный метод – экстрактивную ректификацию [14–16]. Помимо этого, одним из перспективных направлений исследова-

ований в технологии синтеза органических веществ является изучение совмещенных реакционно-ректификационных процессов, в частности, процессов получения сложных эфиров. Последние часто используются как растворители и широко применяются в различных областях химической технологии. Например, авторами работ [17, 18] показано, что эфиры пропионовой кислоты могут выступать в качестве компонентов биотоплива второго поколения, а также служат топливными присадками. С другой стороны, для разделения смесей, образующих азеотроп [19], часто используют традиционные органические растворители, обладающие высокой токсичностью и летучестью [20]. Поэтому основные подходы к модернизации технологических схем разделения жидкофазных систем продиктованы принципами «зеленой химии». Одним из представителей экологически чистых растворителей являются глубокие эвтектические растворители (*deep eutectic solvent*, DES). Они представляют собой смесь, состоящую из донора и акцептора водородных связей, при смешивании с которой образуется жидкость с более низкой температурой кипения, чем у компонентов, взятых по отдельности [21, 22]. Таким образом, фундаментальное исследование химически реагирующих систем

с расслоением жидких фаз имеет существенное значение для развития теории реакционно-массообменных процессов.

Объектом данного экспериментального исследования является жидкофазная реакционная система пропионовая кислота – этиловый спирт – этилпропионат – вода. Этиловый эфир пропионовой кислоты (этилпропионат) широко применяется в пищевой промышленности, а также в производстве биотоплива [23, 24]. Этот сложный эфир также используется в фармацевтической промышленности для производства некоторых противомаларийных препаратов. Этилпропионат имеет и другие перспективные области применения, например, при изготовлении литиевых батарей [25]. Синтез этилового эфира пропионовой кислоты основан на проведении реакции этерификации пропионовой кислоты этиловым спиртом. Этот процесс может быть организован совмещением в одном аппарате стадий химического превращения и разделения продуктов реакции в жидкофазной смеси. Комплексный подход к изучению таких процессов приводит к выявлению новых физико-химических закономерностей, необходимых при проектировании различных технологических схем. Как было отмечено ранее, несмотря на прикладную значимость этилпропионата, данные о химически равновесных составах в указанной системе представлены только в одной работе, опубликованной нами ранее, при 303.15 и 313.15 К и атмосферном давлении [13]. Эксперименты по выделению

этилового спирта из химически равновесных смесей с участием глубоких эвтектических растворителей в литературе не встречаются.

Целью работы являлось экспериментальное исследование химического равновесия в системе пропионовая кислота – этиловый спирт – этилпропионат – вода, а также анализ и оценка возможности применения DES для экстракции этилового спирта и очистки этилпропионата при 293.15 К и атмосферном давлении.

Экспериментальная часть

Реактивы

Этилпропионат (> 0.98 мол. дол., Вектон, Россия), пропионовая кислота (> 0.98 масс. дол., BASF, Германия), глицерин (> 0.98 масс. дол., Вектон, Россия) и мочевины (> 0.98 масс. дол., Вектон, Россия) были использованы без дополнительной очистки. Этиловый спирт (> 0.96 масс. дол., Вектон, Россия) осушали с помощью молекулярных сит. Была использована дважды дистиллированная вода. Чистоту указанных выше реактивов оценивали методом газовой хроматографии (ГХ). Холин хлорид (> 0.98 масс. дол., AppliChem, Германия) осушали под вакуумом, оценку чистоты проводили 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.

Таблица 1. Методы очистки и чистота используемых реактивов

Вещество	Чистота, масс. дол. ^а	Метод очистки	Метод анализа
Этиловый спирт	0.990	Осушка	ГХ ^б
Пропионовая кислота	0.980	Нет	ГХ ^б
Этилпропионат	0.980	Нет	ГХ ^б
Глицерин	0.990	Нет	ГХ ^б
Мочевина	0.980	Нет	ГХ ^б
Вода	0.999	Дистилляция	ГХ ^б
Холин хлорид	0.980	Осушка	ТГА ^в

^аСтандартная неопределенность определения концентрации 0.002 масс. доли;

^бГазовая хроматография;

^вТермогравиметрический анализ.

Исследование химического равновесия

Исследование химического равновесия в системе пропионовая кислота – этиловый спирт – этилпропионат – вода было проведено при 293.15 К и атмосферном давлении. Реактивы загружали в виалы объемом 5 мл гравиметрическим методом с помощью аналитических весов Shinko VIBRA HT-120CE (с точностью до 0.001 г, Япония). В качестве катализатора использовали соляную кислоту (36.5% масс.),

концентрация которой в общей смеси составляла 0.003 масс. дол. Каждую пробу термостатировали в жидкостном термостате (LOIP LT-117 с точностью 0.05 К, Россия) при температуре 293.15 К. Постоянство концентраций компонентов во всех фазах подтверждало достижение химического равновесия в исследуемой смеси. После достижения химического равновесия (4 дня) проводили количественный анализ проб. Анализ химически равновесных гомо-

генных составов проводился методом ^1H -ЯМР [13]. Образцы отбирали из виал, помещали в ампулы для ЯМР-анализа и анализировали на ЯМР-спектрометре Bruker ADVANCE III (Германия) с частотой 500 МГц. Корректировка базовой линии была выполнена автоматически. Для интегрирования использовали хорошо разделенные пики CH_2 - и CH_3 -групп каждого соединения в смеси. Стандартная неопределенность ^1H -ЯМР-анализа составила 0.005 масс. дол.

Количественный анализ химически равновесных гетерогенных составов был проведен методом газовой хроматографии [8, 10–12]. Газовый хроматограф (ГХ) «Кристалл 5000.2» (Россия) оснащен детектором по теплопроводности (ДТП) и насадочной колонкой Porapak R с внутренним диаметром 3 мм и длиной 1 м. Выбор детектора определяется наличием воды в образцах. В качестве газа-носителя использовали гелий марки «А», скорость подачи которого составила 60 мл/мин. Рабочая температура колонки, испарителя и ДТП равна 483.15, 503.15 и 513.15 К, соответственно. После установления фазового и химического равновесия образцы каждой из фаз отбирали отдельно и анализировали методом ГХ. Количественный анализ химически равновесных расслаивающихся растворов проводили методом внутреннего стандарта. Пропионовая кислота являлась компонентом-спивкой. Стандартная неопределенность хроматографического анализа составила 0.005 масс. дол. Анализ каждой из фаз проводили в среднем 3-5 раз. Согласованность результатов ^1H -ЯМР- и ГХ-анализа подтверждена дополнительным экспериментом. Четырехкомпонентные смеси известного состава анализировали указанными двумя методами [12].

Исследование фазового равновесия в системах, содержащих DES

Холин хлорид является гигроскопичным соединением, поэтому перед исследованием фазового

равновесия он подвергался сушке. Сушку проводили в вакууме (1 Па) при нагревании до 363.15 К в течение 5 ч. Затем холин хлорид и глицерин/мочевину помещали в виалы объемом 10 мл в молярном соотношении 1:2 [26]. Исходные составы были приготовлены гравиметрическим методом. Затем для ускорения образования DES виалы помещали в ультразвуковую ванну при температуре 313.15 К на 3 ч. В результате были получены бесцветные прозрачные жидкости – DES: холин хлорид:глицерин (ChCl:Gl) и холин хлорид:мочевина (ChCl:Ur). Содержание воды после приготовления DES измеряли титриметрическим методом по Фишеру. Было установлено, что все образцы DES содержат менее 0.1 масс. дол. воды. Определенное количество этилового спирта и этилпропионата помещали в виалы с приготовленными ранее DES. Смеси термостатировали и перемешивали с магнитной мешалкой в течение 3-4 ч при температуре 293.15 К. Затем эти смеси выдерживали в течение 12 ч, чтобы обеспечить полное разделение фаз. Каждую из фаз отдельно отбирали и анализировали методом ГХ. Количественную оценку хроматограмм проводили с использованием внешнего стандарта.

В настоящей работе DES рассматривается как псевдокомпонент, и для удобства равновесные составы смесей представлены в концентрационных треугольниках. В этом случае одна из вершин треугольника отвечает смеси двух компонентов, образующих DES.

Результаты и их обсуждение

Данные о составах химически равновесных гомогенных смесей в системе пропионовая кислота – этиловый спирт – этилпропионат – вода при 293.15 К и атмосферном давлении, полученные методом ^1H -ЯМР, приведены в табл. 2.

Таблица 2. Химически равновесные гомогенные составы пропионовая кислота (1) – этиловый спирт (2) – этилпропионат (3) – вода (4) при 293.15 К^а и атмосферном давлении^б, полученные методом ^1H -ЯМР (массовые доли^а, w_i)

w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3
0.094	0.276	0.106	0.077	0.273	0.128
0.105	0.324	0.175	0.092	0.321	0.189
0.096	0.322	0.177	0.086	0.319	0.190
0.086	0.351	0.296	0.147	0.228	0.352
0.079	0.274	0.125	0.119	0.313	0.425
0.092	0.321	0.185	0.082	0.338	0.232
0.085	0.319	0.191	0.105	0.305	0.296
0.079	0.274	0.125	0.127	0.249	0.423
0.126	0.219	0.514	0.127	0.230	0.472
0.728	0.004	0.071	0.191	0.065	0.691
0.674	0.008	0.131	0.127	0.206	0.156
0.663	0.010	0.160	0.455	0.033	0.176

Таблица 2. Окончание

w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3
0.404	0.026	0.493	0.402	0.046	0.251
0.509	0.019	0.353	0.420	0.041	0.299
0.367	0.046	0.494	0.377	0.055	0.389
0.323	0.043	0.552	0.360	0.052	0.454
0.292	0.036	0.613	0.152	0.203	0.482
0.255	0.039	0.651	0.148	0.197	0.506
0.098	0.275	0.153	0.127	0.195	0.563
0.122	0.277	0.253	0.128	0.177	0.603
0.133	0.259	0.310	0.097	0.131	0.715
0.135	0.248	0.375	0.537	0.019	0.166
0.448	0.032	0.391	0.536	0.022	0.218
0.446	0.030	0.411	0.497	0.028	0.296
0.361	0.028	0.541	0.113	0.266	0.506
0.327	0.024	0.607	0.068	0.217	0.640
0.093	0.362	0.250	0.085	0.205	0.637
0.113	0.332	0.311	0.074	0.190	0.682
0.111	0.319	0.368	0.690	0.006	0.087
0.580	0.014	0.309	0.667	0.010	0.153
0.509	0.019	0.379	0.650	0.012	0.196
0.513	0.014	0.409	0.590	0.016	0.272
0.445	0.014	0.502	0.067	0.448	0.254
0.426	0.013	0.526	0.091	0.378	0.311
0.029	0.529	0.109	0.077	0.390	0.375
0.054	0.484	0.188	0.082	0.354	0.433
0.079	0.339	0.478	0.764	0.003	0.074
0.070	0.308	0.538	0.729	0.006	0.131
0.070	0.283	0.574	0.691	0.008	0.182
0.071	0.260	0.600	0.661	0.009	0.229
0.584	0.010	0.343	0.510	0.008	0.452
0.063	0.460	0.326	0.023	0.603	0.107
0.065	0.451	0.353	0.040	0.569	0.161
0.069	0.404	0.400	0.048	0.531	0.218
0.065	0.377	0.457	0.059	0.514	0.254
0.052	0.367	0.500			

Примечание: здесь и далее в табл. 3, 4

^aСтандартная неопределенность температуры проведения эксперимента составляет 0.05 К;

^bСтандартная неопределенность измерения атмосферного давления составляет 1.5 кПа;

^cСтандартная неопределенность концентрации 0.005 масс. доли.

Для химически равновесных гомогенных составов рассчитана концентрационная константа химического равновесия K_x :

$$K_x = \frac{x_{\text{этилпропионат}} x_{\text{вода}}}{x_{\text{этиловый спирт}} x_{\text{пропионовая кислота}}}, \quad (1)$$

где x – мольная доля вещества.

K_x для температуры 293.15 К составила 5.4 ± 1.0 . Сравнение полученных данных о химическом равновесии с ре-

зультатами, представленными нами ранее [13], показало, что значение концентрационной константы химического равновесия практически не зависит от температуры в интервале 293.15–313.15 К. Концентрационные константы химического равновесия для температур 303.15 и 313.15 К равны, соответственно, 5.5 ± 1.0 и 5.0 ± 0.9 [13].

Результаты исследования химически равновесных гетерогенных смесей в системе пропионовая кислота – этиловый спирт – этилпропионат – вода при 293.15 К, полученные методом ГХ, приведены в табл. 3.

Таблица 3. Химически равновесные гетерогенные составы пропионовая кислота (1) – этиловый спирт (2) – этилпропионат (3) – вода (4) при 293.15 К и атмосферном давлении, полученные методом ГХ (массовые доли, w_i)*

Водная фаза			Органическая фаза		
w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3
0.180	0.213	0.185	0.177	0.098	0.669
0.219	0.178	0.147	0.204	0.082	0.663
0.247	0.146	0.144	0.224	0.065	0.658
0.264	0.125	0.138	0.250	0.057	0.637
0.285	0.103	0.138	0.279	0.047	0.614

*См. примечание к табл. 2.

Как известно, составы химически равновесных смесей в концентрационном пространстве четырехкомпонентных систем (тетраэдр составов) образуют поверхность химического равновесия. Две реакционные бинарные подсистемы (пропионовая кислота – этиловый спирт и этилпропионат – вода) и четыре химически неравновесные тройные подсистемы (пропионовая кислота – этилпропионат – вода, этиловый спирт – этилпропионат – вода, пропионовая кислота – этиловый спирт – этилпропионат и пропионовая кислота – этиловый спирт – вода) не принадлежат поверхности химического равновесия. Форма поверхности химического равновесия при 293.15 К аналогична поверхностям при 303.15 и 313.15 К, приведенным в статье [13]. Эта поверхность может быть пред-

ставлена в виде квадрата трансформированных концентрационных переменных (α_i) в декартовой системе координат [27, 28]. В случае химически равновесных смесей α_i рассчитываются следующим образом:

$$\alpha_1 = w_1 + w_4$$

$$\alpha_2 = w_2 + w_4 \tag{2}$$

где w_i – массовые доли компонентов.

На рис. 1 приведены данные о химически гомогенных и гетерогенных составах при 293.15, 303.15, 313.15 К и атмосферном давлении. В этом случае гетерогенные смеси отвечают химически равновесным составам сосуществующих фаз.

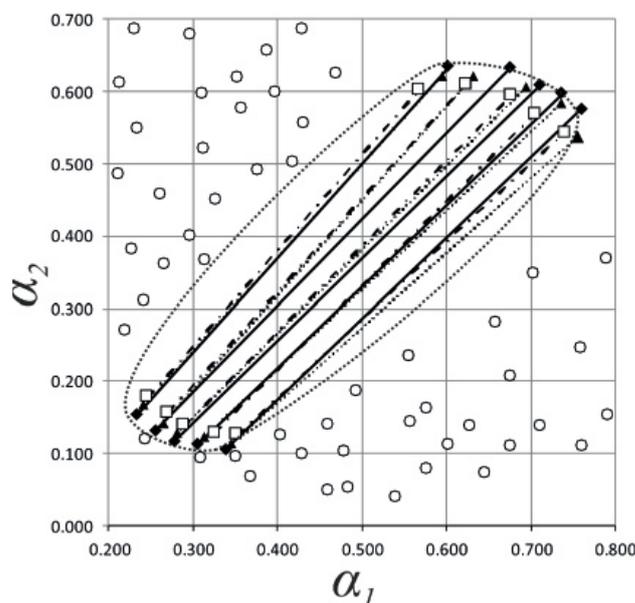


Рис. 1. Поверхность химического равновесия в квадрате трансформированных концентрационных переменных (α_i) для системы пропионовая кислота – этиловый спирт – этилпропионат – вода:
 ○ – химически равновесные гомогенные составы при 293.15 К;
 ◆—◆ – химически равновесные гетерогенные составы при 293.15 К;
 ▲—▲ – химически равновесные гетерогенные составы при 303.15 К [13];
 □—□ – химически равновесные гетерогенные составы при 313.15 К [13].

Из рис. 1 видно, что область расслоения (составы равновесных жидких фаз, одновременно принадлежащие поверхностям фазового и химического равновесия) уменьшается с ростом температуры. Необходимо отметить, что при этом расположение поверхности химического равновесия в concentra-

ционном пространстве не меняется с ростом температуры в интервале 293.15–313.15 К.

Экспериментальные данные о фазовом равновесии жидкость–жидкость в системе этиловый спирт (1) – этилпропионат (2) – DES (3) при температуре 293.15 К представлены в табл. 4 и на рис. 2.

Таблица 4. Экспериментальные данные о фазовом равновесии жидкость–жидкость в системе этиловый спирт (1) – этилпропионат (2) – DES (3) при 293.15 К и атмосферном давлении (массовые доли, w_i)*, β_i – коэффициент распределения, S – селективность

Органическая фаза		DES-фаза		β_1	β_2	S
w_1	w_2	w_1	w_2			
DES ChCl:Gl						
0.000	1.000	0.000	0.008			
0.031	0.964	0.027	0.010	0.882	0.010	88.8
0.06	0.93	0.050	0.01	0.825	0.012	67.1
0.091	0.896	0.068	0.013	0.747	0.015	51.3
0.123	0.849	0.086	0.016	0.705	0.019	36.5
0.158	0.819	0.109	0.020	0.691	0.024	28.8
0.187	0.775	0.119	0.023	0.633	0.030	21.2
0.224	0.734	0.137	0.027	0.613	0.037	16.4
0.265	0.685	0.156	0.033	0.589	0.048	12.3
0.295	0.645	0.177	0.038	0.598	0.059	10.1
0.331	0.584	0.199	0.048	0.603	0.082	7.4
0.358	0.519	0.219	0.060	0.610	0.115	5.3
DES ChCl:Ur						
0.000	1.000	0.000	0.006			
0.046	0.949	0.033	0.007	0.728	0.007	98.7
0.09	0.90	0.05	0.01	0.604	0.009	66.7
0.138	0.849	0.072	0.010	0.519	0.012	44.0
0.184	0.792	0.086	0.010	0.465	0.012	37.7
0.233	0.734	0.098	0.011	0.421	0.016	27.0
0.286	0.671	0.111	0.014	0.389	0.020	19.1
0.328	0.613	0.119	0.013	0.363	0.021	17.5
0.367	0.558	0.130	0.015	0.355	0.026	13.6
0.400	0.504	0.136	0.016	0.340	0.031	11.1
0.428	0.448	0.149	0.017	0.349	0.037	9.4

*См. примечание к табл. 2.

Экспериментальные данные о фазовом равновесии были обработаны с использованием моделей Отмера-Тобиаса [29] и Ханда [30]. Коэффициент корреляции выше 0.99 указывает на высокую согласованность полученных экспериментальных данных (рис. 3).

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

$$\beta_i = \frac{w_i^{II}}{w_i^I}, \quad (3)$$

$$S = \left(\frac{w_i^I}{w_i^{II}} \right) \left(\frac{w_j^{II}}{w_j^I} \right), \quad (4)$$

где w – массовая доля компонента i в фазе I (органическая фаза) или фазе II (DES-фаза). Значения коэффициентов распределения спирта и селективности для изученных систем представлены в табл. 4 и на рис. 4, 5.

В диапазоне концентрации этанола в органической фазе от 0.45 до 0.05 мол. долей селективность

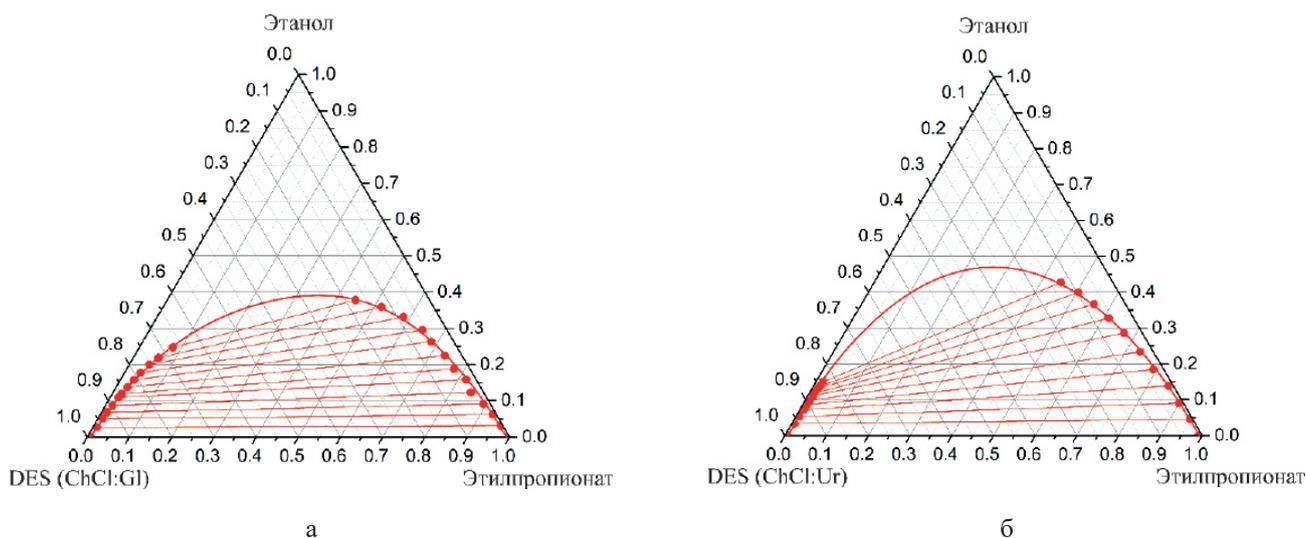


Рис. 2. Ноды равновесия жидкость–жидкость и бинадальная кривая в псевдотройной системе этиловый спирт – этилпропионат – DES при 293.15 К: (а) DES ChCl:Gl; (б) DES ChCl:Ur.

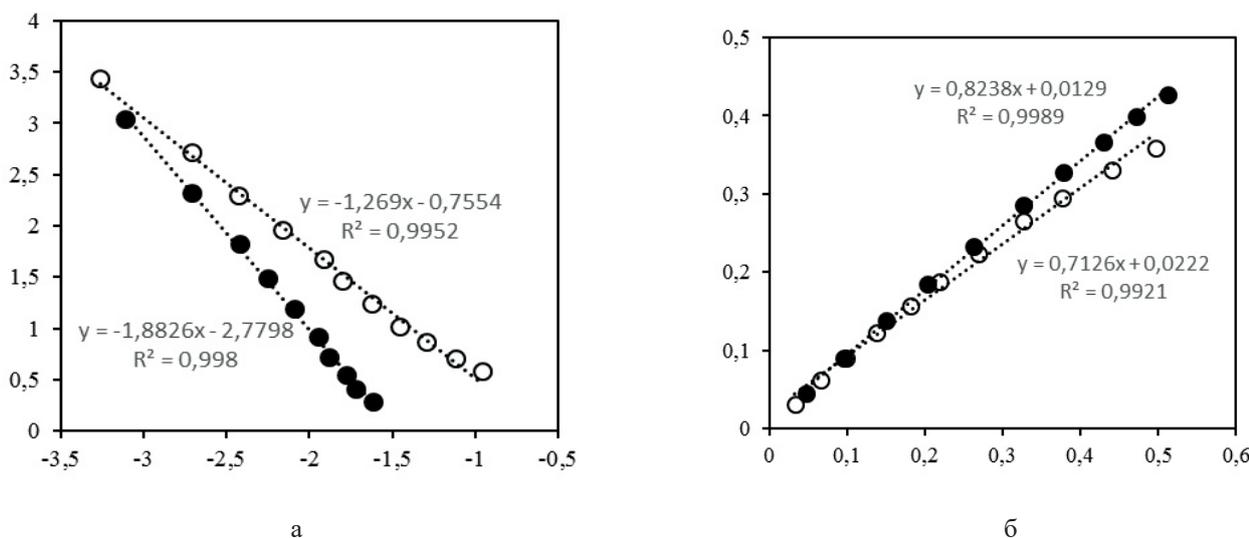


Рис. 3. Зависимости модели Отмера-Тобиаса [29] и Ханда [30] для системы этиловый спирт – этилпропионат – DES: ● – DES ChCl:Ur; ○ – DES ChCl:Gl.

возрастает для всех изученных DES. В работе [31] было исследовано фазовое равновесие в системе этиловый спирт – этилпропионат с участием DES, образованного хлоридом холина и малоновой кислотой. Сравнительный анализ значений селективности для исследуемых в данной работе DES и изученного в [31] представлен на рис. 4. Как видно, DES, образованный холином хлорида и мочевиной, показывает наибольшие показатели селективности во всем диапазоне концентрации этанола. Это объясняется очень низкими значениями коэффициента распределения эфира. Наименьшие значения селективности показывает DES, образованный хлоридом холина и малоновой кислотой (МА).

На рис. 5 представлены интерполированные значения селективности, приведенные для конкретного содержания этилового спирта в органической фазе. Величины селективности были получены путем аппроксимации кубическим уравнением зависимости селективности от концентрации этанола. При содержании этилового спирта в органической фазе 0.1 мол. долей селективность для DES ChCl:Gl падает на 20%, а для DES ChCl:MA [31] – на 50%. При повышении концентрации этилового спирта до 0.3 мол. долей падение селективности составляет 50 и 80% для DES ChCl:Gl и DES ChCl:MA [31], соответственно.

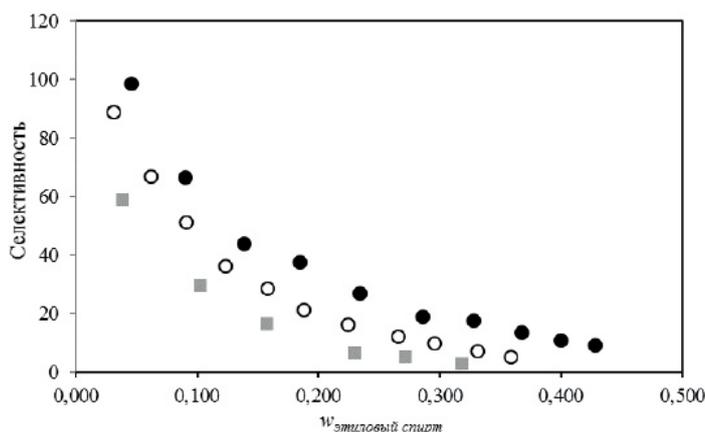


Рис. 4. Зависимость селективности от концентрации этилового спирта в органической фазе в системах этиловый спирт – этилпропионат – DES: ■ – DES ChCl:MA [31]; ○ – DES ChCl:Gl; ● – DES ChCl:Ur.

Заключение

В работе проведено исследование химического равновесия в расслаивающейся системе пропионовая кислота – этиловый спирт – этилпропионат – вода. Получены новые экспериментальные данные о химически равновесных гомогенных и гетерогенных составах при 293.15 К и атмосферном давлении. Рассчитана концентрационная константа равновесия, равная 5.4 ± 1.0 при 293.15 К (для гомогенных смесей). Проведен сравнительный анализ полученных в работе данных с литературными при 303.15 и 313.15 К. Изучены экстракционные свойства глубоких эвтектических растворителей (DES) холин хлорид – глицерин и холин хлорид – мочевины. Исследовано фа-

Список литературы:

1. Фролкива А.В., Акишина А.А., Маевский М.А., Аблизин М.А. Принципиальные схемы разделения многокомпонентных смесей с расслаиванием и особенности расчета их материального баланса // Теор. основы хим. технологии. 2017. Т. 51. № 3. С. 301–307.
2. Фролкива А.В., Акишина А.А., Фролкива А.К. Бинодальные многообразия систем с четырехкомпонентным азеотропом // Теор. основы хим. технологии. 2016. Т. 50. № 1. С. 113–121.
3. Serafimov L., Frolkova A. Determination of vapor-liquid equilibrium diagrams of multicomponent systems // Chem. Papers. 2016. V. 70. № 12. P. 1578–1589.
4. Писаренко Ю.А., Кардона К.А., Серафимов Л.А. Реакционно-ректификационные процессы достижения в области исследования и практического использования. М.: Луч, 2001. 266 с.
5. Heintz A., Verevkin S.P. Simultaneous study of chemical and vapour – liquid equilibria in the reacting system of the methyl cumyl ether synthesis from

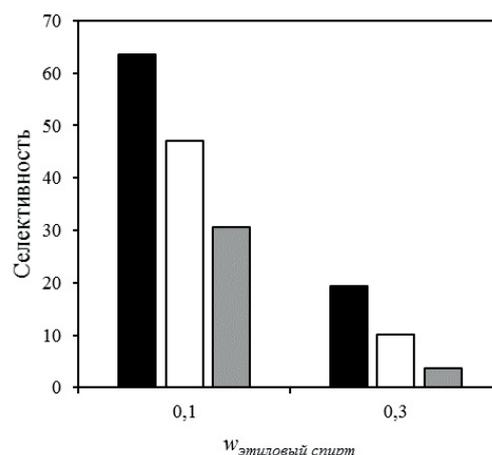


Рис. 5. Зависимость интерполированного значения селективности DES от концентрации этилового спирта в органической фазе в системах этиловый спирт – этилпропионат – DES: ■ – DES ChCl:MA [31]; □ – DES ChCl:Gl; ■ – DES ChCl:Ur.

зовое равновесие в системе этанол – этилпропионат с указанными DES во всем диапазоне концентраций при 293.15 К. Рассчитаны величины селективности и коэффициенты распределения спирта и эфира. Наибольшее значение селективности во всем диапазоне концентраций демонстрирует DES, образованный холином хлоридом и мочевиной.

Благодарности

Тойкка М.А. выражает благодарность за финансовую поддержку Совету по грантам Президента РФ (Стипендия Президента РФ (СП-2140.2016.1)). Самаров А.А. благодарит Российский фонд фундаментальных исследований за финансовую поддержку (грант № 16-33-60128 мол_а_дк).

References:

1. Frolkova A.V., Akishina A.A., Mayevsky M.A., Ablizin M.A. Flowsheets of multicomponent multiphase systems separation and material balance calculation features. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2017; 51(3): 313-319.
2. Frolkova A.V., Akishina A.A., Frolkova A.K. Binodal varieties of the systems with four-component azeotrope. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2016; 50(1): 110-118.
3. Serafimov L., Frolkova A. Determination of vapor-liquid equilibrium diagrams of multicomponent systems. *Chem. Papers*. 2016; 70(12): 1578-1589.
4. Pisarenko Yu.A., Cardona K.A., Serafimov L.A. Reaction distillation processes to achieve research and practical use. Moscow: Luch Publ., 2001. 266 p. (in Russ.).
5. Heintz A., Verevkin S.P. Simultaneous study of chemical and vapour – liquid equilibria in the reacting system of the methyl cumyl ether synthesis from methanol and α -methyl-styrene. *Fluid Phase Equilibria*.

methanol and α -methyl-styrene // *Fluid Phase Equilibria*. 2001. V. 179. P. 85–100.

6. Тойкка А.М., Тойкка М.А., Писаренко Ю.А., Серафимов Л.А. Фазовые равновесия жидкость–пар в системах с реакцией этерификации // *Теор. основы хим. технологии*. 2009. Т. 43. № 2. С. 141–154.

7. Тойкка А.М., Самаров А.А., Тойкка М.А. Фазовое и химическое равновесие в многокомпонентных флюидных системах с химической реакцией // *Успехи химии*. 2015. Т. 84. № 4. С. 378–392.

8. Тойкка А.М., Тойкка М.А., Трофимова М.А. Химическое равновесие в гетерогенной жидкофазной системе: термодинамические закономерности и топология фазовых диаграмм // *Известия Академии наук. Сер. химическая*. 2012. № 4. С. 737–747.

9. Toikka M., Toikka A. Peculiarities of phase diagrams of reactive liquid–liquid systems // *Pure Appl. Chem.* 2013. V. 85. № 1. P. 277–288.

10. Тойкка М.А., Цветов Н.С., Тойкка А.М. Экспериментальное исследование химического равновесия и расчет равновесия жидкость–пар для химически равновесных состояний в системе *n*-пропанол – уксусная кислота – *n*-пропилацетат – вода // *Теор. основы хим. технологии*. 2013. Т. 47. № 5. С. 534–543.

11. 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. основы хим. технологии*. 2016. Т. 50. № 5. С. 561–568.

12. Golikova A., Samarov A., Trofimova M., Rabdano S., Toikka M., Pervukhin O., Toikka A. Chemical equilibrium for the reacting system acetic acid–ethanol–ethyl acetate–water at 303.15 K, 313.15 K and 323.15 K // *J. Solut. Chem.* 2017. V. 46. № 2. P. 374–387.

13. Toikka M., Sadaeva A., Samarov A., Golikova A., Trofimova M., Shcherbakova N., Toikka A. Chemical equilibrium for the reactive system propionic acid + ethanol + ethyl propionate + water at 303.15 and 313.15 K // *Fluid Phase Equilibria*. 2017. V. 451. P. 91–95.

14. Luyben W.L., Chien I-L. Design and control of distillation system for separating azeotropes. 2010. 472 p.

15. 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 Equilibria*. 2015. V. 385. P. 72–78.

16. Sazonova A.Y., Raeva V.M., Frolkova A.K. Design of extractive distillation process with mixed entrainer // *Chem. Papers*. 2016. V. 70. P. 594–601.

17. Jenkins R.W., Munro M., Nash S., Chuck C.J. Potential renewable oxygenated biofuels for the aviation and road transport sectors // *Fuel*. 2013. V. 103 P. 593–599.

18. Olson E.S., Aulich T.R., Sharma R., Timpe R.C. Ester fuels and chemicals from biomass // *Appl. Biochem. & Biotechnol.* 2003. V. 105. P. 843–851.

2001; 179: 85-100.

6. Toykka A.M., Toykka M.A., Pisarenko Yu.A., Serafimov L.A. Liquid–vapor phase equilibria in systems with esterification reaction. *Teoreticheskiye osnovy khimicheskoy tekhnologii* (Theoretical Foundations of Chemical Engineering). 2009; 43(2): 141-154. (in Russ.)

7. Toykka A.M., Samarov A.A., Toykka M.A. Phase and chemical equilibria in multicjponent fluid systems with a chemical reaction. *Uspehi khimii (Russian Chemical Reviews)*. 2015; 84(4): 378-392.

8. Toykka A.M., Toykka M.A., Trofimova M.A. Chemical equilibrium in heterogeneous fluid phase system: Thermodynamic regularities and topology of phase diagrams. *Izvestiya Akademii nauk. Ser. Khimicheskaya (Russian Chemical Bulletin)*. 2012; 64(4): 741-751.

9. Toikka M., Toikka A. Peculiarities of phase diagrams of reactive liquid–liquid systems. *Pure Appl. Chem.* 2013; 85(1): 277-288.

10. Toykka M.A., Tsvetov N.S., Toykka 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. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2013; 47(5): 554-562.

11. Samarov A.A., Toykka M.A., Naumkin P.V., Toykka A.M. Chemical equilibrium and liquid-phase splitting in acid + *n*-propanol + *n*-propyl acetate + water system at 293.15 and 353.15 K. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2016; 50(5): 739-745.

12. Golikova A., Samarov A., Trofimova M., Rabdano S., Toikka M., Pervukhin O., Toikka A. Chemical equilibrium for the reacting system acetic acid–ethanol–ethyl acetate–water at 303.15 K, 313.15 K and 323.15 K. *J. Solut. Chem.* 2017; 46(2): 374-387.

13. Toikka M., Sadaeva A., Samarov A., Golikova A., Trofimova M., Shcherbakova N., Toikka A. Chemical equilibrium for the reactive system propionic acid + ethanol + ethyl propionate + water at 303.15 and 313.15 K. *Fluid Phase Equilibria*. 2017; 451: 91-95.

14. Luyben W.L., Chien I-L. Design and control of distillation system for separating azeotropes. Wiley-AIChE, 2010. 472 p.

15. 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 Equilibria*. 2015; 385: 72-78.

16. Sazonova A.Y., Raeva V.M., Frolkova A.K. Design of extractive distillation process with mixed entrainer. *Chem. Papers*. 2016; 70: 594-601.

17. Jenkins R.W., Munro M., Nash S., Chuck C.J. Potential renewable oxygenated biofuels for the aviation and road transport sectors. *Fuel*. 2013; 103: 593-599.

18. Olson E.S., Aulich T.R., Sharma R., Timpe R.C. Ester fuels and chemicals from biomass. *Appl. Biochem.*

19. 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 Equilibria*. 2011. V. 310. P. 166–181.
20. Zhang Q. Li, J., Zhu Z. Lei, 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. 9006–9012.
21. 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 Chemistry & Engineering*. 2014. V. 2. P. 1063–1071.
22. Smith E.L., Abbott A.P., Ryder K.S. Deep eutectic solvents (DESs) and their applications // *Chem. Rev.* 2014. V. 114. P. 11060–11082.
23. Contino F., Foucher F., Mounaïm-Rousselle C., Jeanmart H. Experimental characterization of ethyl acetate, ethyl propionate, and ethyl butanoate in a homogeneous charge compression ignition engine // *Energy Fuels*. 2011. V. 25. P. 998–1003.
24. Badawy T., Williamson J., Xu H. Laminar burning characteristics of ethyl propionate, ethyl butyrate, ethyl acetate, gasoline and ethanol fuels // *Fuel*. 2016. V. 183. P. 627–640.
25. Kufian M.Z., Majid S.R. Performance of lithium-ion cells using 1 M LiPF₆ in EC/DEC (v/v=1/2) electrolyte with ethyl propionate additive // *Ionics*. 2010. V. 16. P. 409–416.
26. Garcia G., Aparicio S., Ullah R., Atilhan M. Deep eutectic solvents: Physicochemical properties and gas separation applications // *Energy and Fuels*. 2015. V. 29. P. 2616–2644.
27. Жаров В.Т. Процессы открытого испарения растворов химически реагирующих веществ // *Журн. физ. химии*. 1970. Т. 44. С. 1967–1974.
28. Barbosa D., Doherty M.F. A new set of composition variables for the representation of reactive-phase diagrams // *Proceed. of the Royal Society of London. A*. 1987. V. 413. P. 459–464.
29. Othmer D.F., Tobias P.E. Liquid–liquid extraction data // *Ind. & Eng. Chem.* 1942. V. 34. P. 690–692.
30. Hand D.B. Dimeric distribution // *J. Phys. Chem.* 1930. V. 34. P. 1961–2000.
31. 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. Thermodynamics*. 2019. V. 131. P. 369–374.
- & *Biotechnol.* 2003; 105: 843-851.
19. 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 Equilibria*. 2011; 310: 166-181.
20. Zhang Q. Li, J., Zhu Z. Lei, J., Zhu J., Huang X. Selection of ionic liquids as entrainers for the separation of ethyl acetate and ethanol. *Ind. & Eng. Chem. Res.* 2009; 48: 9006-9012.
21. 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 Chemistry & Engineering*. 2014; 2: 1063-1071.
22. Smith E.L., Abbott A.P., Ryder K.S. Deep eutectic solvents (DESs) and their applications. *Chem. Rev.* 2014; 114: 11060-11082.
23. Contino F., Foucher F., Mounaïm-Rousselle C., Jeanmart H. Experimental characterization of ethyl acetate, ethyl propionate, and ethyl butanoate in a homogeneous charge compression ignition engine. *Energy Fuels*. 2011; 25: 998-1003.
24. Badawy T., Williamson J., Xu H. Laminar burning characteristics of ethyl propionate, ethyl butyrate, ethyl acetate, gasoline and ethanol fuels. *Fuel*. 2016; 183: 627-640.
25. Kufian M.Z., Majid S.R. Performance of lithium-ion cells using 1 M LiPF₆ in EC/DEC (v/v=1/2) electrolyte with ethyl propionate additive. *Ionics*. 2010; 16: 409-416.
26. Garcia G., Aparicio S., Ullah R., Atilhan M. Deep eutectic solvents: Physicochemical properties and gas separation applications. *Energy and Fuels*. 2015; 29: 2616-2644.
27. Zharov V.T. Processes of open evaporation of solutions of chemically reacting substances. *Zhurnal fizicheskoi khimii* (Russian Journal of Physical Chemistry). 1970; 44(8): 1967-1974. (in Russ.)
28. Barbosa D., Doherty M.F. A new set of composition variables for the representation of reactive-phase diagrams. *Proceed. of the Royal Society of London. A*. 1987; 413: 459-464.
29. Othmer D.F., Tobias P.E. Liquid–liquid extraction data. *Ind. & Eng. Chem.* 1942; 34: 690-692.
30. Hand D.B. Dimeric distribution. *J. Phys. Chem.* 1930; 34: 1961-2000.
31. 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. Thermodynamics*. 2019; 131: 369-374.

Об авторах:

Тойкка Мария Александровна, кандидат химических наук, доцент кафедры химической термодинамики и кинетики Института химии Санкт-Петербургского государственного университета (199034, Россия, Санкт-Петербург, Университетская набережная, д. 7-9). E-mail: m.toikka@spbu.ru, ORCID: 0000-0002-7453-1379, Researcher ID: I-7147-2013.

Самаров Артемий Андреевич, кандидат химических наук, ассистент кафедры химической термодинамики и кинетики Института химии Санкт-Петербургского государственного университета (199034, Россия, Санкт-Петербург, Университетская набережная, д. 7-9). E-mail: artemy.samarov@spbu.ru, ORCID: 0000-0002-9385-1335, Researcher ID: I-7156-2013.

Садаева Анна Анатольевна, аспирант кафедры химической термодинамики и кинетики Института химии Санкт-Петербургского государственного университета (199034, Россия, Санкт-Петербург, Университетская набережная, д. 7-9). E-mail: a.sadaeva@2011.spbu.ru, ORCID: 0000-0003-4859-3792, Researcher ID: O-6613-2017.

Сенина Алина Андреевна, студент кафедры химической термодинамики и кинетики Института химии Санкт-Петербургского государственного университета (199034, Россия, Санкт-Петербург, Университетская набережная, д. 7-9). ORCID: 0000-0003-3910-1047, Researcher ID: X-6846-2018.

Лобачева Ольга Леонидовна, кандидат химических наук, доцент кафедры общей химии факультета переработки минерального сырья Санкт-Петербургского горного университета (199106, Россия, Санкт-Петербург, Васильевский остров, 21 линия, д. 2). ORCID: 0000-0002-8383-8890, Researcher ID: G-6008-2011.

About the authors:

Maria A. Toikka, Ph.D., Associate Professor, Chair of Chemical Thermodynamics and Kinetics, Institute of Chemistry, Saint Petersburg State University (7-9, Universitetskaya Emb., St. Petersburg, 199034, Russia). E-mail: m.toikka@spbu.ru, ORCID: 0000-0002-7453-1379, Researcher ID: I-7147-2013.

Artemiy A. Samarov, Ph.D., Assistant Professor, Chair of Chemical Thermodynamics and Kinetics, Institute of Chemistry, Saint Petersburg State University (7-9, Universitetskaya Emb., St. Petersburg, 199034, Russia). E-mail: artemy.samarov@spbu.ru, ORCID: 0000-0002-9385-1335, Researcher ID: I-7156-2013.

Anna A. Sadaeva, Postgraduate Student, Chair of Chemical Thermodynamics and Kinetics, Institute of Chemistry, Saint Petersburg State University (7-9, Universitetskaya Emb., St. Petersburg 199034, Russia). E-mail: a.sadaeva@2011.spbu.ru, ORCID: 0000-0003-4859-3792, Researcher ID: O-6613-2017.

Alina A. Senina, Student, Chair of Chemical Thermodynamics and Kinetics, Institute of Chemistry, Saint Petersburg State University (7-9, Universitetskaya Emb., St. Petersburg, 199034, Russia). ORCID: 0000-0003-3910-1047, Researcher ID: X-6846-2018.

Olga L. Lobacheva, Ph.D., Associate Professor, Chair of General Chemistry, Faculty of Mineral Processing, St. Petersburg Mining University (2, 21st Line, St. Petersburg 199106, Russia). ORCID: 0000-0002-8383-8890, Researcher ID: G-6008-2011.

Для цитирования: Тойкка М.А., Самаров А.А., Садаева А.А., Сенина А.А., Лобачёва О.Л. Химическое равновесие в системе пропионовая кислота – этиловый спирт – этилпропионат – вода и экстракционные процессы с участием глубоких эвтектических растворителей // Тонкие химические технологии / Fine Chemical Technologies. 2019. Т. 14. № 1. С. 47–58. DOI: 10.32362/2410-6593-2019-14-1-47-58

For citation: Toikka M.A., Samarov A.A., Sadaeva 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. *Tonkie khimicheskie tekhnologii / Fine Chemical Technologies*. 2019; 14(1): 47-58. (in Russ.). DOI: 10.32362/2410-6593-2019-14-1-47-58