

Теоретические основы химической технологии
Theoretical basis of chemical technology

УДК 544.344.3

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2026-21-1-7-17>

EDN UBVFQV



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Фазовое равновесие в системах трет-бутанол – метил-трет-бутиловый эфир с глубокими эвтектическими растворителями на основе хлорида холина

А.А. Самаров✉, Н.Ю. Володина, И.В. Приходько, А.М. Тойкка

Санкт-Петербургский Государственный Университет, Институт химии, Санкт-Петербург, 198504 Россия

✉ Автор для переписки, e-mail: artemy.samarov@spbu.ru

Аннотация

Цели. Разделение смеси метил-трет-бутилового эфира (МТБЭ) и трет-бутанола или трет-бутилового спирта (ТБС) представляет собой актуальную задачу химической технологии из-за ограниченных исследований в этой области по сравнению со смесью МТБЭ–метанол. Целью данной работы является оценка возможности и эффективности использования глубоких эвтектических растворителей (ГЭР) на основе хлорида холина в качестве «зеленых» экстрагентов для разделения смеси МТБЭ–ТБС методом жидкостно-жидкостной экстракции (ЖЖЭ).

Методы. ГЭР были приготовлены методом смешения и нагревания акцептора водородной связи с соответствующими донорами водородной связи в определенных молярных соотношениях. Экспериментально изучено фазовое равновесие жидкость–жидкость в четырех трехкомпонентных системах, содержащих МТБЭ, ТБС и ГЭР на основе хлорида холина в сочетании с малоновой кислотой (1 : 1), глутаровой кислотой (1 : 1), мочевиной (1 : 2) и глицерином (1 : 2). Эксперименты проведены при температурах 293.15 и 315.15 К и атмосферном давлении. Определены составы равновесных жидких фаз методом спектроскопии ядерного магнитного резонанса ^1H (500 МГц, диметилсульфоксид- d_6).

Результаты. На основе экспериментальных данных рассчитаны ключевые параметры экстракции: коэффициенты распределения для ТБС и селективность разделения МТБЭ–ТБС для каждого из исследованных ГЭР. Проведен сравнительный анализ экстракционной способности исследуемых ГЭР по отношению к разделяемым компонентам. Экспериментальные данные по фазовому равновесию подтверждают принципиальную возможность использования исследованных ГЭР на основе хлорида холина в качестве экстрагентов для разделения смеси МТБЭ–ТБС. Рассчитанные значения селективности и коэффициентов распределения позволяют оценить относительную эффективность различных доноров водородной связи в составе ГЭР для данной задачи разделения. Сравнительный анализ экстракционной способности ГЭР показал сильную зависимость селективности от природы донора водородной связи и ее незначительную зависимость от температуры. Наибольшие значения селективности наблюдались для ГЭР на основе систем хлорида холина с глицерином (1 : 2) и хлорида холина с мочевиной (1 : 2).

Выводы. Экспериментально подтверждена возможность использования ГЭР на основе хлорида холина в комбинации с малоновой кислотой, глутаровой кислотой, мочевиной и глицерином в качестве эффективных экстрагентов для разделения смеси МТБЭ–ТБС методом ЖЖЭ. Рассчитанные коэффициенты распределения и селективности позволили количественно оценить и сравнить эффективность различных ГЭР для данной задачи, выявив наиболее перспективные составы. Полученные результаты представляют собой необходимую основу для дальнейшей разработки и оптимизации процесса ЖЖЭ МТБЭ и ТБС с использованием перспективных «зеленых» растворителей.

Ключевые слова

равновесие жидкость–жидкость, глубокие эвтектические растворители, метил-*трет*-бутиловый эфир, *трет*-бутанол, экстракция, селективность

Поступила: 25.05.2025

Доработана: 23.09.2025

Принята в печать: 12.01.2026

Для цитирования

Самаров А.А., Володина Н.Ю., Приходько И.В., Тойкка А.М. Фазовое равновесие в системах *трет*-бутанол – метил-*трет*-бутиловый эфир с глубокими эвтектическими растворителями на основе хлорида холина. *Тонкие химические технологии*. 2026;21(1): 7–17. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2026-21-1-7-17>

RESEARCH ARTICLE

Liquid–liquid phase equilibrium for the *tert*-butanol–methyl *tert*-butyl ether system with choline chloride-based deep eutectic solvents

Artemy A. Samarov✉, Natalya Y. Volodina, Igor V. Prikhodko, Alexander M. Toikka

Saint Petersburg State University, Institute of Chemistry, Saint Petersburg, 198504 Russia

✉ *Corresponding author, e-mail: artemy.samarov@spbu.ru*

Abstract

Objectives. In comparison with methyl *tert*-butyl ether (MTBE) and methanol mixtures, the separation of MTBE and *tert*-butanol (*tert*-butyl alcohol, TBA) mixtures represents a relevant challenge in chemical technology due to limited research in this area. Our aim was to evaluate the potential and efficiency of using choline chloride-based deep eutectic solvents (DESs) as green extractants for the separation of the MTBE–TBA system via liquid–liquid extraction (LLE).

Methods. DESs were prepared by mixing and heating a hydrogen bond acceptor (choline chloride, ChCl) with hydrogen bond donors (HBDs) as follows: malonic acid (1 : 1 molar ratio), glutaric acid (1 : 1), urea (1 : 2), and glycerol (1 : 2). Liquid–liquid phase equilibrium was experimentally studied in four ternary systems containing MTBE, TBA, and DES at temperatures of 293.15 and 313.15 K and atmospheric pressure. The compositions of the equilibrium liquid phases were determined using ¹H nuclear magnetic resonance spectroscopy (500 MHz, dimethyl sulfoxide-*d*₆).

Results. The experimental data allowed the key extraction parameters to be calculated: distribution coefficients for TBA and selectivity for MTBE–TBA separation for each investigated DES. A comparative analysis of the extraction capacity of the synthesized solvents toward the separated components was performed. The experimental phase equilibrium data confirm the fundamental possibility of using the ChCl-based DESs under study as extractants for separating the MTBE–TBA system. The calculated selectivity and distribution coefficient values allow the efficiency of various HBDs within the DES composition to be evaluated for solving this separation task. The comparative analysis of the DES extraction capacity showed a dependence of selectivity on the HBD and a slight dependence of selectivity on temperature. The highest selectivity values were observed for DESs based on ChCl/glycerol (1 : 2) and ChCl/urea (1 : 2) systems.

Conclusions. The feasibility of using DESs based on choline chloride with malonic acid, glutaric acid, urea, and glycerol as extractants for separating the MTBE–TBA mixture by LLE method has been experimentally confirmed. The calculated distribution coefficients and selectivity values enable a quantitative assessment and comparison of the efficiency of different DESs for this task, identifying the most promising compositions. The results obtained can be used as the basis for further development and optimization of the LLE process for MTBE and TBA using promising green solvents.

Keywords

liquid–liquid equilibrium, deep eutectic solvents, methyl *tert*-butyl ether, *tert*-butanol, extraction, selectivity

Submitted: 25.05.2025

Revised: 23.09.2025

Accepted: 12.01.2026

For citation

Samarov A.A., Volodina N.Y., Prikhodko I.V., Toikka A.M. Liquid–liquid phase equilibrium for the *tert*-butanol–methyl *tert*-butyl ether system with choline chloride-based deep eutectic solvents. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2026;21(1):7–17. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2026-21-1-7-17>

ВВЕДЕНИЕ

Метил-*трет*-бутиловый эфир (МТБЭ) и *трет*-бутанол (*трет*-бутиловый спирт, ТБС) являются важными компонентами в различных химических процессах. МТБЭ долгое время использовался как высокооктановая добавка к моторным топливам, которая улучшает стойкость к детонации двигателей внутреннего сгорания и снижает выбросы парниковых газов [1], хотя в последнее время его применение ограничивается из-за экологических соображений [2]. ТБС является ценным промежуточным продуктом в органическом синтезе, а также может выступать в качестве реагента в синтезе МТБЭ из ТБС и метанола [3] или в реакциях алкилирования [4].

Ключевая сложность разделения МТБЭ и ТБС связана с их близкими физико-химическими свойствами, такими как низкая полярность и схожие температуры кипения, что делает традиционные методы, например ректификацию, недостаточно эффективными для получения продуктов высокой чистоты. Для решения подобных задач в промышленности часто применяют альтернативные подходы, включая экстрактивную ректификацию или жидкостно-жидкостную экстракцию (ЖЖЭ) с использованием селективных экстрагентов [5].

Следует отметить, что различные способы разделения бинарной системы МТБЭ–метанол, включая такие методы, как перапарация с использованием полимерных мембран [6, 7] и ЖЖЭ с применением глубоких эвтектических растворителей (ГЭР) [8], уже были предметом ряда исследований. Однако разделение смеси МТБЭ и ТБС остается значительно менее изученной областью, что и представляет собой актуальную задачу химической технологии. В связи с этим, разработка эффективных методов разделения смеси МТБЭ–ТБС представляет значительный практический интерес для обеспечения высокой чистоты продуктов, рециркуляции реагентов и оптимизации технологических процессов.

В последние годы особое внимание уделяется поиску и применению «зеленых» растворителей, обладающих низкой летучестью, низкой токсичностью и возможностью регенерации. К таким перспективным растворителям относятся ГЭР [9, 10]. ГЭР представляют собой смеси двух или более компонентов (акцептора и донора водородной связи), с температурой плавления значительно ниже, чем у индивидуальных компонентов. Благодаря своей низкой стоимости, простоте приготовления, низкой летучести, потенциальной биоразлагаемости и широким возможностям варьирования свойств путем подбора компонентов [9], ГЭР активно применяются в различных областях, включая экстракционные

процессы [11], органический синтез [12], катализ [13] и электрохимию [14]. Способность ГЭР к селективному растворению различных соединений делает их потенциально эффективными экстрагентами для разделения сложных смесей, включая азеотропные.

Для оценки возможности разделения смеси МТБЭ–ТБС с использованием ГЭР в качестве экстрагента требуется изучить фазовое равновесие в соответствующих многокомпонентных системах. Данные по равновесию жидкость–жидкость являются необходимыми, в частности, для выбора подходящего экстрагента. Несмотря на растущий интерес к ГЭР, экспериментальные данные по фазовым равновесиям в тройных системах ГЭР–простой эфир–спирт в литературе крайне ограничены.

В настоящей работе представлены результаты исследования фазового равновесия жидкость–жидкость в трехкомпонентных системах МТБЭ–ТБС–ГЭР на основе хлорида холина. В качестве доноров водородной связи для ГЭР были использованы малоновая кислота, глутаровая кислота, мочевины и глицерин. Целью работы является оценка возможности использования этих ГЭР в качестве селективных экстрагентов для разделения смеси МТБЭ–ТБС.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Реактивы

В работе были использованы следующие реактивы: ТБС, МТБЭ, хлорид холина, малоновая кислота, глутаровая кислота, мочевины, глицерин. В качестве акцептора водородной связи использовали хлорид холина, приобретенный у *AppliChem* (Германия). Ввиду высокой гигроскопичности перед применением хлорид холина высушивали под вакуумом в течение 5 ч при 313.15 К. В качестве доноров водородной связи были использованы малоновая кислота, глутаровая кислота, мочевины и глицерин (*Vekton*, Россия). МТБЭ и ТБС также были коммерческого происхождения (*Vekton*, Россия). Источники и степень чистоты всех использованных реактивов приведены в табл. 1.

Приготовление ГЭР

Предварительно осушенный хлорид холина и соответствующие доноры водородной связи смешивали в виалах объемом 10 мл в молярных соотношениях 1 : 1 для хлорида холина с малоновой кислотой и глутаровой кислотой и 1 : 2 для хлорида холина с мочевиной и глицерином [15]. Компоненты взвешивали на аналитических весах Pioneer PA-214C (*Ohaus*, США) с точностью ± 0.1 мг. Смеси интенсивно перемешивали с использованием магнитной мешалки

Таблица 1. Методы очистки и чистота используемых реактивов**Table 1.** Purification methods and reagent purity

Вещество Chemical name	Источник Source	Чистота Purity	Метод очистки Purification method	Метод анализа Analysis method
МТБЭ Methyl <i>tert</i> -butyl ether	<i>Vekton</i>	0.990	Нет No	ГХ GC
ТБС <i>tert</i> -Butanol	<i>Vekton</i>	0.990	Нет No	ГХ GC
Глутаровая кислота Glutaric acid	<i>Vekton</i>	0.990	Нет No	ЯМР NMR
Малоновая кислота Malonic acid	<i>Vekton</i>	0.990	Нет No	ЯМР NMR
Мочевина Urea	<i>Vekton</i>	0.990	Нет No	ЯМР NMR
Глицерин Glycerol	<i>Vekton</i>	0.980	Нет No	ЯМР NMR
Хлорид холина Choline chloride	<i>AppliChem</i>	0.960	Сушка Drying	ЯМР NMR

Примечание: ГХ — газовая хроматография; ЯМР — ядерный магнитный резонанс.

Note: GC — gas chromatography; NMR — nuclear magnetic resonance.

с нагревом и магнитного якоря при 323 К (скорость вращения 300 об/мин) до образования прозрачного гомогенного раствора (обычно 30–60 мин), что свидетельствовало о формировании ГЭР. Образование глубоких эвтектических смесей для всех составов подтверждали методом спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) ^1H [16]. Синтезированные ГЭР хранили в герметично закрытых стеклянных виалах при комнатной температуре.

Исследование фазового равновесия

Эксперименты по изучению фазового равновесия жидкость–жидкость проводили в стеклянных виалах (10 мл). Трехкомпонентные смеси получали добавлением к предварительно приготовленному ГЭР точных навесок МТБЭ и ТБС. Смеси интенсивно перемешивали с использованием магнитной мешалки (900 об/мин) в течение 4–6 ч при заданной температуре, поддерживаемой с помощью термостатируемой водяной бани (точность ± 0.1 К), для достижения эффективного массопереноса и установления равновесия. После перемешивания смеси отстаивались не менее 10 ч для полного разделения фаз. Визуально контролировалось наличие четкой границы раздела между верхней органической фазой и нижней фазой ГЭР. Состав каждой из сосуществующих фаз определяли методом ^1H ЯМР-спектроскопии. Измерения проводили при 298.15 К в диметилсульфоксиде- d_6 на спектрометре

AVANCE III (500 МГц, Bruker, Германия). Спектры обрабатывали с помощью программного обеспечения TopSpin 4.0. Количественный анализ проводили путем интегрирования характеристических сигналов протонов каждого компонента в обеих фазах.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В данном исследовании были экспериментально получены данные о фазовом равновесии жидкость–жидкость для трехкомпонентных систем ТБС–МТБЭ–ГЭР при температурах 293.15 и 313.15 К и атмосферном давлении. В качестве ГЭР были использованы системы: хлорид холина/малоновая кислота (1 : 1), хлорид холина/глутаровая кислота (1 : 1), хлорид холина/мочевина (1 : 2) и хлорид холина/глицерин (1 : 2). Эффективность разделения исследуемых смесей с использованием ГЭР оценивали с помощью коэффициентов распределения компонента (β_i) и селективности (S), рассчитанных по формулам (1) и (2):

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

$$S = \frac{\omega_i^{\text{I}} \omega_j^{\text{II}}}{\omega_i^{\text{II}} \omega_j^{\text{I}}}, \quad (2)$$

где ω_i — массовая доля; I, II — органическая фаза и фаза ГЭР соответственно; i, j — индексы, отвечающие компонентам системы. Результаты представлены

в табл. 2–7; в них ω_1 , ω_2 и ω_3 — массовые доли ТБС, МТБЭ и хлорида холина соответственно; β_1 — коэффициент распределения спирта; β_2 — коэффициент распределения простого эфира; S — селективность. Во всех экспериментах стандартная неопределенность

определения температуры проведения эксперимента составляла 0.05 К; стандартная неопределенность измерения атмосферного давления — 1.5 кПа; стандартная неопределенность определения концентраций — 0.005 мас. доли.

Таблица 2. Экспериментальные данные о фазовом равновесии жидкость–жидкость в системе ТБС–МТБЭ–ГЭР (хлорид холина/малоновая кислота) при 293.15 К и атмосферном давлении

Table 2. Experimental data on the liquid–liquid phase equilibrium in the *tert*-butanol–methyl *tert*-butyl ether–deep eutectic solvents (DES) (choline chloride/malonic acid) system at 293.15 K and atmospheric pressure

Органическая фаза Organic phase			ГЭР фаза DES phase			β_1	β_2	S
ω_1	ω_2	ω_3	ω_1	ω_2	ω_3			
0.000	1.000	0.000	0.000	0.004	0.570	–	–	–
0.077	0.855	0.000	0.005	0.005	0.576	0.060	0.006	9.8
0.114	0.818	0.000	0.011	0.009	0.564	0.097	0.011	8.8
0.162	0.766	0.000	0.015	0.015	0.557	0.093	0.019	4.9
0.230	0.698	0.000	0.017	0.013	0.560	0.072	0.018	4.0
0.320	0.580	0.000	0.023	0.013	0.562	0.070	0.023	3.1
0.379	0.527	0.000	0.025	0.016	0.574	0.066	0.030	2.2
0.433	0.472	0.000	0.030	0.016	0.596	0.070	0.033	2.1
0.503	0.372	0.000	0.031	0.014	0.572	0.062	0.037	1.7

Примечание. Обозначения в табл. 2–7: ω_1 , ω_2 и ω_3 — массовые доли ТБС, МТБЭ и хлорида холина соответственно; β_1 — коэффициент распределения спирта; β_2 — коэффициент распределения простого эфира; S — селективность. Стандартная неопределенность температуры проведения эксперимента составляла 0.05 К. Стандартная неопределенность измерения атмосферного давления 1.5 кПа. Стандартная неопределенность концентрации 0.005 мас. доли.

Note. Notations in Tables 2–7: ω_1 , ω_2 , ω_3 are the mass fractions of *tert*-butanol, methyl *tert*-butyl ether, and choline chloride, respectively; β_1 is the distribution coefficient of alcohol; β_2 is the distribution coefficient of ether; S is the selectivity. Standard uncertainty of the experimental temperature is 0.05 K. Standard uncertainty of atmospheric pressure measurement is 1.5 kPa. Standard uncertainty of concentration is 0.005.

Таблица 3. Экспериментальные данные о фазовом равновесии жидкость–жидкость в системе ТБС–МТБЭ–ГЭР (хлорид холина/малоновая кислота) при 313.15 К и атмосферном давлении

Table 3. Experimental data on the liquid–liquid phase equilibrium in the *tert*-butanol–methyl *tert*-butyl ether–DES (choline chloride/malonic acid) system at 313.15 K and atmospheric pressure

Органическая фаза Organic phase			ГЭР фаза DES phase			β_1	β_2	S
ω_1	ω_2	ω_3	ω_1	ω_2	ω_3			
0.000	0.936	0.000	0.000	0.008	0.568	–	–	–
0.068	0.860	0.000	0.005	0.007	0.575	0.070	0.008	8.4
0.118	0.809	0.000	0.007	0.008	0.578	0.058	0.010	6.0
0.167	0.745	0.000	0.013	0.012	0.575	0.080	0.016	4.9
0.217	0.693	0.000	0.017	0.013	0.573	0.079	0.018	4.4
0.297	0.614	0.000	0.025	0.014	0.573	0.082	0.023	3.6
0.367	0.546	0.000	0.025	0.012	0.589	0.069	0.023	3.0
0.439	0.479	0.000	0.037	0.013	0.595	0.083	0.028	3.0
0.480	0.393	0.000	0.056	0.016	0.627	0.118	0.041	2.9

Таблица 4. Экспериментальные данные о фазовом равновесии жидкость–жидкость в системе ТБС–МТБЭ–ГЭР (хлорид холина/глутаровая кислота) при 313.15 К и атмосферном давлении**Table 4.** Experimental data on the liquid–liquid phase equilibrium in the *tert*-butanol–methyl *tert*-butyl ether–DES (choline chloride/glutaric acid) system at 313.15 K and atmospheric pressure

Органическая фаза Organic phase			ГЭР фаза DES phase			β_1	β_2	S
ω_1	ω_2	ω_3	ω_1	ω_2	ω_3			
0.000	0.949	0.000	0.000	0.014	0.503	–	–	–
0.057	0.887	0.000	0.007	0.011	0.505	0.125	0.013	9.6
0.117	0.793	0.000	0.015	0.011	0.526	0.127	0.014	9.3
0.166	0.738	0.000	0.027	0.014	0.505	0.162	0.020	8.3
0.234	0.653	0.000	0.039	0.016	0.522	0.165	0.025	6.7
0.303	0.576	0.000	0.048	0.017	0.515	0.159	0.030	5.3
0.379	0.508	0.000	0.055	0.016	0.509	0.144	0.031	4.7
0.435	0.452	0.000	0.075	0.022	0.537	0.172	0.049	3.5
0.491	0.394	0.000	0.089	0.022	0.534	0.181	0.055	3.3
0.523	0.367	0.000	0.101	0.024	0.534	0.193	0.064	3.0
0.564	0.314	0.000	0.113	0.025	0.555	0.200	0.080	2.5

Таблица 5. Экспериментальные данные о фазовом равновесии жидкость–жидкость в системе ТБС–МТБЭ–ГЭР (хлорид холина/мочевина) при 313.15 К и атмосферном давлении**Table 5.** Experimental data on the liquid–liquid phase equilibrium in the *tert*-butanol–methyl *tert*-butyl ether–DES (choline chloride/urea) system at 313.15 K and atmospheric pressure

Органическая фаза Organic phase			ГЭР фаза DES phase			β_1	β_2	S
ω_1	ω_2	ω_3	ω_1	ω_2	ω_3			
0.000	1.000	0.000	0.000	0.000	0.527	–	–	–
0.053	0.947	0.000	0.004	0.004	0.525	0.072	0.004	18.9
0.140	0.860	0.000	0.008	0.004	0.532	0.054	0.005	10.5
0.233	0.767	0.000	0.010	0.005	0.530	0.044	0.007	6.5
0.305	0.695	0.000	0.014	0.006	0.530	0.047	0.008	5.8
0.348	0.648	0.000	0.017	0.006	0.514	0.050	0.009	5.6
0.390	0.607	0.000	0.026	0.008	0.532	0.068	0.013	5.3
0.435	0.561	0.000	0.041	0.011	0.549	0.094	0.019	5.0
0.536	0.451	0.000	0.068	0.012	0.520	0.127	0.026	4.9
0.609	0.373	0.000	0.097	0.013	0.498	0.159	0.034	4.7
0.654	0.333	0.000	0.144	0.021	0.456	0.221	0.063	3.5
0.709	0.274	0.000	0.158	0.023	0.466	0.222	0.083	2.7
0.777	0.200	0.000	0.174	0.021	0.464	0.224	0.107	2.1

Таблица 6. Экспериментальные данные о фазовом равновесии жидкость–жидкость в системе ТБС–МТБЭ–ГЭР (хлорид холина/глицерин) при 293.15 К и атмосферном давлении

Table 6. Experimental data on the liquid–liquid phase equilibrium in the *tert*-butanol–methyl *tert*-butyl ether–DES (choline chloride/glycerol) system at 293.15 K and atmospheric pressure

Органическая фаза Organic phase			ГЭР фаза DES phase			β_1	β_2	S
ω_1	ω_2	ω_3	ω_1	ω_2	ω_3			
0.000	1.000	0.000	0.000	0.002	0.425	–	–	–
0.053	0.947	0.000	0.004	0.002	0.421	0.070	0.002	28.5
0.105	0.895	0.000	0.007	0.002	0.418	0.066	0.003	24.0
0.134	0.866	0.000	0.008	0.004	0.419	0.062	0.005	13.1
0.207	0.793	0.000	0.013	0.006	0.416	0.061	0.007	8.4
0.283	0.702	0.000	0.018	0.005	0.414	0.062	0.008	8.1
0.351	0.634	0.000	0.020	0.005	0.414	0.056	0.008	7.1
0.412	0.571	0.000	0.022	0.005	0.416	0.053	0.009	5.8
0.481	0.498	0.000	0.025	0.007	0.411	0.051	0.014	3.7
0.556	0.412	0.000	0.035	0.008	0.421	0.062	0.020	3.1

Таблица 7. Экспериментальные данные о фазовом равновесии жидкость–жидкость в системе ТБС–МТБЭ–ГЭР (хлорид холина/глицерин) при 313.15 К и атмосферном давлении

Table 7. Experimental data on the liquid–liquid phase equilibrium in the *tert*-butanol–methyl *tert*-butyl ether–DES (choline chloride/glycerol) system at 313.15 K and atmospheric pressure

Органическая фаза Organic phase			ГЭР фаза DES phase			β_1	β_2	S
ω_1	ω_2	ω_3	ω_1	ω_2	ω_3			
0.000	1.000	0.000	0.000	0.002	0.425	–	–	–
0.043	0.957	0.000	0.007	0.005	0.419	0.172	0.005	33.6
0.105	0.895	0.000	0.009	0.003	0.420	0.090	0.003	26.0
0.132	0.855	0.000	0.012	0.006	0.417	0.090	0.007	13.7
0.206	0.780	0.000	0.015	0.004	0.411	0.073	0.006	13.2
0.309	0.675	0.000	0.015	0.007	0.408	0.050	0.011	4.7
0.362	0.624	0.000	0.018	0.007	0.415	0.049	0.011	4.5
0.399	0.580	0.000	0.023	0.008	0.414	0.057	0.013	4.4
0.480	0.494	0.000	0.027	0.009	0.417	0.057	0.017	3.2
0.570	0.400	0.000	0.032	0.009	0.418	0.056	0.022	2.6

Экспериментальные данные, приведенные в табл. 2–6, были представлены в виде треугольных диаграмм Гиббса–Розебома (рис. 1–4). Анализ диаграмм показывает, что все исследованные системы характеризуются наличием значительных областей гетерогенности. Во всех случаях наблюдается крайне низкая

взаимная растворимость между органической фазой (богатой МТБЭ и ТБС) и фазой ГЭР. Концентрация ГЭР в равновесной органической фазе (ω_3) минимальна (близка к нулю) во всех экспериментальных точках, что сводит к минимуму потери экстрагента и упрощает дальнейшую очистку конечных веществ.

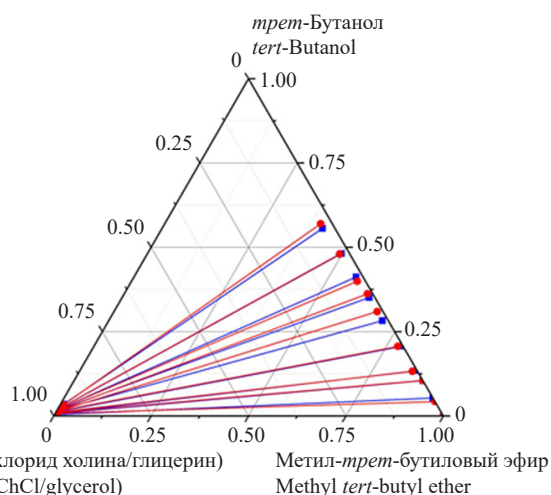


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы ТБС–МТБЭ–ГЭР на основе хлорида холина и глицерина при температуре 293.15 К (■) и 313.15 К (●) и атмосферном давлении

Fig. 1. Phase diagram of the *tert*-butanol–methyl *tert*-butyl ether–DES system based on choline chloride and glycerol at temperatures of 293.15 K (■) and 313.15 K (●) and atmospheric pressure

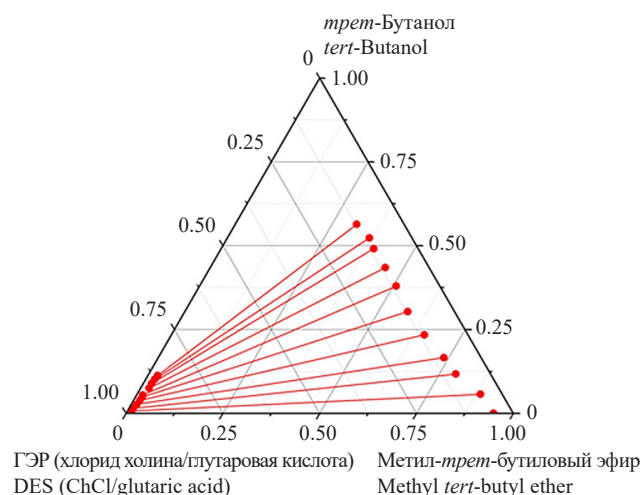


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы ТБС–МТБЭ–ГЭР на основе хлорида холина и глутаровой кислоты при температуре 313.15 К и атмосферном давлении

Fig. 2. Phase diagram of the *tert*-butanol–methyl *tert*-butyl ether–DES system based on choline chloride and glutaric acid at a temperature of 313.15 K and atmospheric pressure

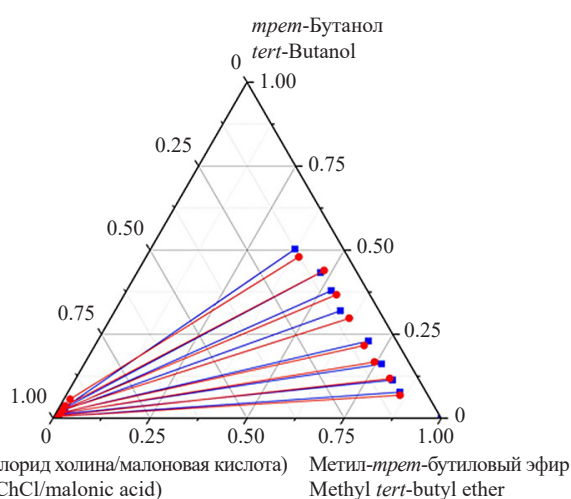


Рис. 3. Фазовая диаграмма системы МТБЭ–ТБС–ГЭР на основе хлорида холина и малоновой кислоты при температуре 293.15 К (■) and 313.15 К (●) и атмосферном давлении

Fig. 3. Phase diagram of the *tert*-butanol–methyl *tert*-butyl ether–DES system based on choline chloride and malonic acid at temperatures of 293.15 K (■) and 313.15 K (●) and atmospheric pressure

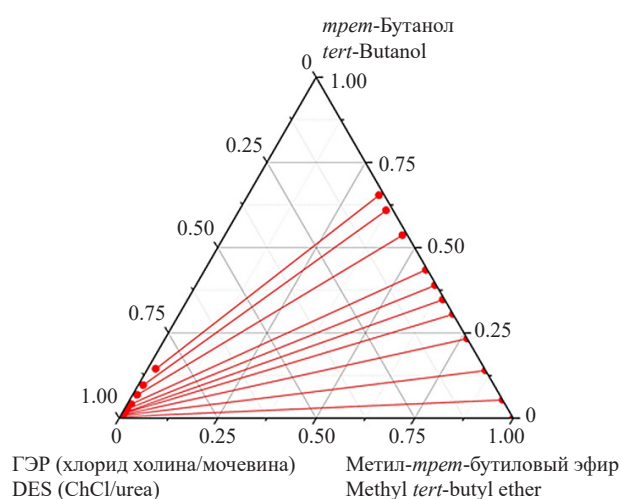


Рис. 4. Фазовая диаграмма системы МТБЭ–ТБС–ГЭР на основе хлорида холина и мочевины при температуре 313.15 К (●) и атмосферном давлении

Fig. 4. Phase diagram of the *tert*-butanol–methyl *tert*-butyl ether–DES system based on choline chloride and urea at a temperature of 313.15 K (●) and atmospheric pressure

Эффективность экстракции ТБС из смеси с МТБЭ оценивалась с помощью коэффициентов распределения ТБС (β_1) и селективности (S). Коэффициенты распределения ТБС, рассчитанные для всех систем (табл. 2–7), в большинстве случаев имеют значения меньше единицы, что указывает на то, что равновесная концентрация ТБС выше в органической фазе, чем в фазе ГЭР. Несмотря на это, для оценки

пригодности ГЭР в качестве экстрагента ключевым параметром является селективность, показывающая способность ГЭР преимущественно извлекать ТБС по сравнению с МТБЭ. Значения селективности для всех исследованных ГЭР значительно превышают единицу, подтверждая их способность селективно экстрагировать ТБС из смеси с МТБЭ. Наибольшие значения селективности наблюдаются при низких

концентрациях ТБС в органической фазе и постепенно снижаются с ростом его содержания (рис. 5). Для аппроксимации значений селективности была использована степенная функция. Конкретное выражение этой функции для каждой из исследованных систем представлено на рис. 5.

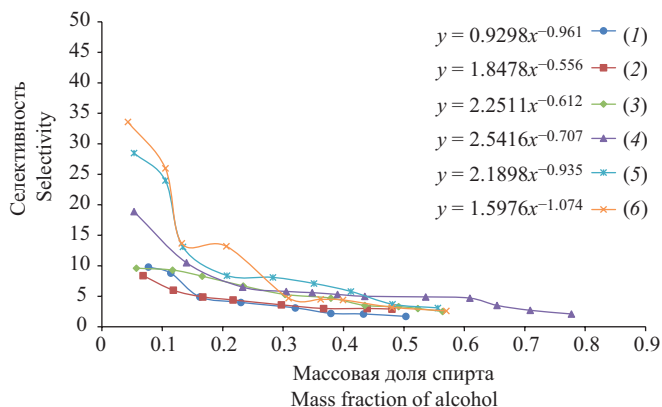


Рис. 5. Значения селективности в зависимости от массовой доли спирта: (1) малоновая кислота при 293.15 К; (2) малоновая кислота при 313.15 К; (3) глутаровая кислота при 313.15 К; (4) мочевины при 313.15 К; (5) глицерин при 293.15 К; (6) глицерин при 313.15 К

Fig. 5. Selectivity values vs alcohol mass fraction: (1) malonic acid at 293.15 K; (2) malonic acid at 313.15 K; (3) glutaric acid at 313.15 K; (4) urea at 313.15 K; (5) glycerol at 293.15 K; (6) glycerol at 313.15 K

Сравнительный анализ эффективности различных ГЭР показывает зависимость селективности от природы донора водородной связи. Наиболее высокие значения селективности демонстрируют системы с ГЭР на основе глицерина и мочевины. Например, при 313.15 К максимальная селективность для ГЭР состава хлорид холина/глицерин достигает 33.6, а для ГЭР состава хлорид холина/мочевина при 313.15 К — 18.9. Системы с ГЭР на основе дикарбоновых кислот (малоновой и глутаровой) показывают заметно более низкую селективность, максимальные значения которой сопоставимы между собой и составляют 9.8 и 9.6 соответственно. Различия в селективности связаны с различиями в силе и характере водородных связей, образующихся между компонентами ГЭР и экстрагируемым ТБС. Глицерин и мочевина способны формировать более разветвленную и стабильную сетку водородных связей с ТБС по сравнению с дикарбоновыми кислотами, что заметно увеличивает их селективность по отношению к ТБС.

Влияние температуры на фазовое равновесие и селективность было изучено на примере систем

с ГЭР состава хлорид холина/малоновая кислота и хлорид холина/глицерин. В обоих случаях наблюдается незначительное влияние температуры на селективность разделения при температурах 293.15 и 313.15 К. Таким образом, проведение процесса экстракции возможно при комнатной температуре без существенной потери эффективности.

Полученные экспериментальные данные демонстрируют высокую селективность ГЭР на основе глицерина и мочевины по отношению к ТБС, что делает их перспективными «зелеными» растворителями для разделения данной смеси методом ЖЖЭ, особенно в областях низких концентраций спирта.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведено исследование фазового равновесия жидкость–жидкость в трехкомпонентных системах МТБЭ–ТБС–ГЭР. Получены новые экспериментальные данные о составах сосуществующих жидких фаз с использованием четырех ГЭР на основе хлорида холина и доноров водородной связи: малоновой кислоты, глутаровой кислоты, мочевины и глицерина, при температурах 293.15 и 313.15 К и атмосферном давлении.

На основе экспериментальных данных рассчитаны коэффициенты распределения ТБС и селективности разделения ТБС–МТБЭ, подтверждающие пригодность исследованных ГЭР для экстракционного разделения данной смеси. Сравнительный анализ показал, что ГЭР на основе глицерина и мочевины обладают наибольшей селективностью. Установлено незначительное влияние температуры на селективность разделения в исследованном диапазоне.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 24-23-00054). Авторы выражают благодарность Ресурсному центру СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследования» за помощь в проведении аналитических исследований.

Acknowledgments

The reported study was funded by the Russian Science Foundation (project No. 24-23-00054). The authors acknowledge the Resource Center of Saint Petersburg State University “Magnetic Resonance Research Center” for the help in analytical investigations.

Вклад авторов

А.А. Самаров — разработка концепции исследования, интерпретация экспериментальных данных, обсуждение результатов, написание текста статьи.

Н.Ю. Володина — проведение экспериментальных исследований, разработка эксперимента, обсуждение результатов, написание текста статьи.

И.В. Приходько — написание текста статьи.

А.М. Тойкка — разработка концепции исследования, обсуждение результатов, написание текста статьи.

Authors' contributions

A.A. Samarov — research concept, analysis of the results, writing the text of the manuscript.

N.Y. Volodina — conducting the experiments, design of the experiments, analysis of the results, writing the text of the manuscript.

I.V. Prikhodko — writing the text of the manuscript.

A.M. Toikka — research concept, analysis of the results, writing the text of the manuscript.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

- Li S., Qian K., Wang S., Liang K., Yan W. Polypyrrole-Grafted Coconut Shell Biological Carbon as a Potential Adsorbent for Methyl *Tert*-Butyl Ether Removal: Characterization and Adsorption Capability. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 2017;14(2):113. <https://doi.org/10.3390/ijerph14020113>
- Levchuk I., Bhatnagar A., Sillanpää M. Overview of Technologies for Removal of Methyl *Tert*-Butyl Ether (MTBE) from Water. *Sci. Total Environ.* 2014;476–477:415–433. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.01.037>
- Knifton J.F., Edwards J.C. Methyl *Tert*-Butyl Ether Synthesis from *Tert*-Butanol via Inorganic Solid Acid Catalysis. *Appl. Catal. A Gen.* 1999;183(1):1–13. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(98\)00374-3](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00374-3)
- Yadav G.D., Doshi N.S. Alkylation of Aniline with Methyl-*Tert*-Butyl Ether (MTBE) and *Tert*-Butanol over Solid Acids: Product Distribution and Kinetics. *J. Mol. Catal. A Chem.* 2003;194(1-2):195–209. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(02\)00526-5](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(02)00526-5)
- Zeng Q., Hu B., Cheng H., Chen L., Huang J., Qi Z. Liquid–Liquid Equilibrium for the System of Ionic Liquid [BMIm][HSO₄] Catalysed Isobutyl Isobutyrate Formation. *J. Chem. Thermodyn.* 2018;122:162–169. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2018.03.015>
- Castro-Muñoz R., Galiano F., Fila V., Drioli E., Figoli A. Matrimid@5218 Dense Membrane for the Separation of Azeotropic MeOH-MTBE Mixtures by Pervaporation. *Sep. Purif. Technol.* 2018;199:27–36. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.01.045>
- Villegas M., Romero A.I., Parentis M.L., Castro Vidaurre E.F., Gottifredi J.C. Acrylic Acid Plasma Polymerized Poly-(3-Hydroxybutyrate) Membranes for Methanol/MTBE Separation by Pervaporation. *Chem. Eng. Res. Des.* 2016;109:234–248. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.01.018>
- Esfahani H.S., Khoshsima A., Pazuki G., Hosseini A. Separation of Methanol and Ethanol from Azeotropic MTBE Mixtures Using Choline Chloride-Based Deep Eutectic Solvents. *J. Mol. Liq.* 2023;381:121641. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.121641>
- Gao Y., Fan M., Cheng X., Liu X., Yang H., Ma W., Guo M., Li L. Deep Eutectic Solvent: Synthesis, Classification, Properties and Application in Macromolecular Substances. *Int. J. Biol. Macromol.* 2024;278(Part 2):134593. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.134593>
- Ganorkar S.B., Hadole P.M., Patil M.R., Pardeshi C.V., Bobade P.S., Shirkhedkar A.A., Vander Heyden Y. Deep Eutectic Solvents in Analysis, Delivery and Chemistry of Pharmaceuticals. *Int. J. Pharm.* 2025;672:125278. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2025.125278>
- Cardona Jimenez M.E., Rodríguez-Ruiz A.C., Velez A., Agudelo-Laverde L.M., Bodoira R.M., Santagapita P.R. An Approach to Subcritical Fluid and Natural Deep Eutectic Solvent-Ultrasound Assisted Extractions as Green Alternatives for Pecan Nutshell Phenolic Compounds Recovery. *Food Bioprod. Process.* 2025;151:137–147. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2025.03.005>
- Alqahtani A.S. Indisputable Roles of Different Ionic Liquids, Deep Eutectic Solvents and Nanomaterials in Green Chemistry for Sustainable Organic Synthesis. *J. Mol. Liq.* 2024;399:124469. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2024.124469>
- Samarov A., Volodina N., Prikhodko I., Toikka A. Liquid–Liquid Equilibrium in Systems with Transesterification of Alcohol (*n*-Propanol Or *n*-Butanol)–Ethyl Formate with Deep Eutectic Solvent Based on Choline Chloride at 293.15 and 313.15 K. *J. Chem. Eng. Data* 2024;69(9):3103–3110. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.4c00281>
- Lan S., Li Y., Xue S., Zhu T., Yan H. Application of Deep Eutectic Solvents Modified Oxidized Hydrogen-Substituted Graphyne in Adsorption and Electrochemistry. *J. Mol. Liq.* 2021;335:116532. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116532>
- Samarov A., Prikhodko I., Liubichev D., Toikka M. Liquid–Liquid Equilibrium of Alcohol–Ester Systems with Deep Eutectic Solvents Based on Choline Chloride and Alkanediols (Ethylene Glycol or Propylene Glycol). *J. Chem. Eng. Data* 2022;67(3):707–716. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.1c00913>
- 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. Solution Chem.* 2017;46:374–387. <https://doi.org/10.1007/s10953-017-0583-1>

Об авторах

Самаров Артемий Андреевич, к.х.н., доцент кафедры «Химическая термодинамика и кинетика», ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет» (198504, Россия, Санкт-Петербург, Университетский пр-т, д. 26). E-mail: artemy.samarov@spbu.ru. Scopus Author ID 55335306400, ResearcherID I-7156-2013, SPIN-код РИНЦ 4621-1390, <https://orcid.org/0000-0002-9385-1335>

Володина Наталья Юрьевна, аспирант, кафедра «Химическая термодинамика и кинетика», ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет» (198504, Россия, Санкт-Петербург, Университетский пр-т, д. 26). E-mail: natalya-volodina-2012@mail.ru. Scopus Author ID 57204088812, SPIN-код РИНЦ 5899-3233, <https://orcid.org/0000-0002-5606-544X>

Приходько Игорь Владимирович, к.х.н., доцент кафедры «Химическая термодинамика и кинетика», ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет» (198504, Россия, Санкт-Петербург, Университетский пр-т, д. 26). E-mail: i.prikhodko@spbu.ru. Scopus Author ID 6508122109, ResearcherID J-4316-2013, SPIN-код РИНЦ 7077-7137, <https://orcid.org/0000-0003-0789-3772>

Тойкка Александр Матвеевич, д.х.н., профессор кафедры «Химическая термодинамика и кинетика», ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет» (198504, Россия, Санкт-Петербург, Университетский пр-т, д. 26). E-mail: a.toikka@spbu.ru. Scopus Author ID 6603464176, ResearcherID A-5698-2010, SPIN-код РИНЦ 1545-7137, <http://orcid.org/0000-0002-1863-5528>

About the Authors

Artemy A. Samarov, Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of Chemical Thermodynamics and Kinetics, Saint Petersburg State University (26, Universitetskii pr., St. Petersburg, 198504, Russia). E-mail: artemy.samarov@spbu.ru. Scopus Author ID 55335306400, ResearcherID I-7156-2013, RSCI SPIN-code 4621-1390, <https://orcid.org/0000-0002-9385-1335>

Natalya Y. Volodina, Postgraduate Student, Department of Chemical Thermodynamics and Kinetics, Saint Petersburg State University (26, Universitetskii pr., St. Petersburg, 198504, Russia). E-mail: natalya-volodina-2012@mail.ru. Scopus Author ID 57204088812, RSCI SPIN-code 5899-3233, <https://orcid.org/0000-0002-5606-544X>

Igor V. Prikhodko, Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of Chemical Thermodynamics and Kinetics, Saint Petersburg State University (26, Universitetskii pr., St. Petersburg, 198504, Russia). E-mail: i.prikhodko@spbu.ru. Scopus Author ID 6508122109, ResearcherID J-4316-2013, RSCI SPIN-code 7077-1388, <https://orcid.org/0000-0003-0789-3772>

Alexander M. Toikka, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Department of Chemical Thermodynamics and Kinetics, Saint Petersburg State University (26, Universitetskii pr., St. Petersburg, 198504, Russia). E-mail: a.toikka@spbu.ru. Scopus Author ID 6603464176, ResearcherID A-5698-2010, RSCI SPIN-code 1545-7137, <http://orcid.org/0000-0002-1863-5528>