

Научная статья
УДК 544.3
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.039

ЭФФЕКТИВНОСТЬ РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСЕЙ СПИРТ — СЛОЖНЫЙ ЭФИР С ПОМОЩЬЮ ГЛУБОКИХ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ХЛОРИДА ХОЛИНА

**Александр Алексеевич Смирнов¹, Александра Дмитриевна Голикова²,
Мария Александровна Тойкка³**

^{1, 2, 3}Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

¹a.a.smirnov97@yandex.ru

²al.golikova@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-0195-2700>

³m.toikka@spbu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7453-1379>

Аннотация

Приведены результаты исследования фазового равновесия жидкость — жидкость в системах этанол — этилформиат — ГЭР и 1-пропанол — 1-пропилформиат — ГЭР. Были исследованы системы с ГЭР на основе хлорида холина с мочевиной и глutarовой кислотой. Рассчитаны коэффициенты распределения спирта и эфира в системах, а также показания селективности разделения системы спирт — эфир с помощью данных ГЭР. ГЭР на основе хлорида холина и мочевины эффективнее разделяет системы спирт — эфир, чем ГЭР с глutarовой кислотой. Системы с более тяжелыми спиртами и эфирами имеют более высокие показатели селективности разделения.

Ключевые слова:

глубокий эвтектический растворитель, фазовое равновесие, хлорид холина

Благодарности:

статья выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 20-73-10007) в исследованиях равновесия жидкость — жидкость в системах с мочевиной и при поддержке гранта Президента Российской Федерации (МК-3520.2022.1.3.) в исследованиях равновесия жидкость — жидкость в системах с глutarовой кислотой. Аналитическая часть работы выполнена при помощи ресурсного центра Санкт-Петербургского государственного университета «Магнитно-резонансные методы исследования».

Для цитирования:

Смирнов А. А., Голикова А. Д., Тойкка М. А. Эффективность разделения смесей спирт — сложный эфир с помощью глубоких эвтектических растворителей на основе хлорида холина // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 1. С. 218–222. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.039

Original article

EFFICIENCY OF SEPARATION OF ALCOHOL — ESTER MIXTURES BY DEEP EUTECTIC SOLVENTS BASED ON CHOLINE CHLORIDE

Alexander A. Smirnov¹, Alexandra D. Golikova², Maria A. Toikka³

^{1, 2, 3}Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia

¹a.a.smirnov97@yandex.ru

²al.golikova@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-0195-2700>

³m.toikka@spbu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7453-1379>

Abstract

The paper presents results of the study of liquid-liquid equilibrium in the systems ethanol — ethyl formate — DES and 1-propanol — 1-propyl formate — DES. DESs based on choline chloride with urea and glutaric acid were investigated. The distribution coefficients of alcohol and ester in the systems, as well as the selectivity values of the separation of the alcohol — ether systems by these DESs, were calculated using LLE data. DES based on choline chloride and urea more effectively separates the alcohol-ether systems than DES with glutaric acid. Systems with heavier alcohols and esters have higher separation selectivity.

Keywords:

deep eutectic solvent, phase equilibrium, choline chloride

Acknowledgments:

the work was supported by the Russian Science Foundation (grant No. 20-73-10007), studies of liquid — liquid equilibrium in systems with urea, and by the grant of the President of the Russian Federation (MK-3520.2022.1.3.), studies of liquid — liquid equilibrium in systems with glutaric acid. The analytical part of the research was carried out in the Saint Petersburg State University Resource Centre “Magnetic Resonance Research Methods”.

For citation:

Smirnov A. A., Golikova A. D., Toikka M. A. Efficiency of separation of alcohol — ester mixtures by deep eutectic solvents based on choline chloride // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 1. P. 218–222. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.039

Введение

В настоящее время развитие зеленой химии чрезвычайно актуально. Она направлена на снижение негативного воздействия химического производства на окружающую среду, а также неизбежного расхода природного ископаемого сырья. Дальнейшее развитие науки направлено на поиск альтернативных экологически чистых методов производства продуктов химической технологии, в частности «зеленых» растворителей.

Глубинные эвтектические растворители (ГЭР) считаются одной из наиболее перспективных экологически чистых и экономически выгодных альтернатив традиционным летучим органическим растворителям и ионным жидкостям [1, 2]. ГЭР представляет собой жидкую при температуре окружающей среды систему, состоящую из донора и акцептора водородной связи, которые имеют значительно более высокую температуру плавления, чем образуемый ими ГЭР. Понижение температуры плавления смеси происходит за счет образования водородных связей между компонентами ГЭР [3]. Эффективное применение экологически чистых растворителей имеет важное значение для оптимизации процессов синтеза и очистки в различных видах химической технологии, в частности, в производстве сложных эфиров, которые активно используются в производстве биотоплива [4].

В данной работе был проведен сравнительный анализ эффективности разделения систем спирт — сложный эфир, в частности систем этанол — этилформиат и 1-пропанол — 1-пропилформиат, с помощью ГЭР на основе хлорида холина (ChCl) с мочевиной (Ur) и глутаровой кислотой (Glu).

Результаты

В работе [5] было проведено исследование равновесия жидкость — жидкость в системах этанол — этилформиат ГЭР (ChCl/Ur) и этанол — этилформиат ГЭР (ChCl/Glu) при 40 °С и атмосферном давлении. В работах [6, 7] приведены экспериментальные данные о равновесии жидкость — жидкость в системах 1-пропанол — 1-пропилформиат — ГЭР (ChCl/Ur) и 1-пропанол — 1-пропилформиат — ГЭР (ChCl/Glu) при 40 °С и атмосферном давлении. Фазовые диаграммы, построенные на основе этих данных, представлены на рисунках 1, 2.

На диаграммах изображены ноды, соединяющие составы равновесных сосуществующих фаз. При анализе приведенных диаграмм было сделано несколько выводов. При увеличении длины органической цепи спирта и эфира в системе растет гетерогенная область составов, а также изменяется наклон нод. В системах с ГЭР (ChCl/Ur) наблюдается область гетерогенности значительно больше, чем в системах с ГЭР (ChCl/Glu).

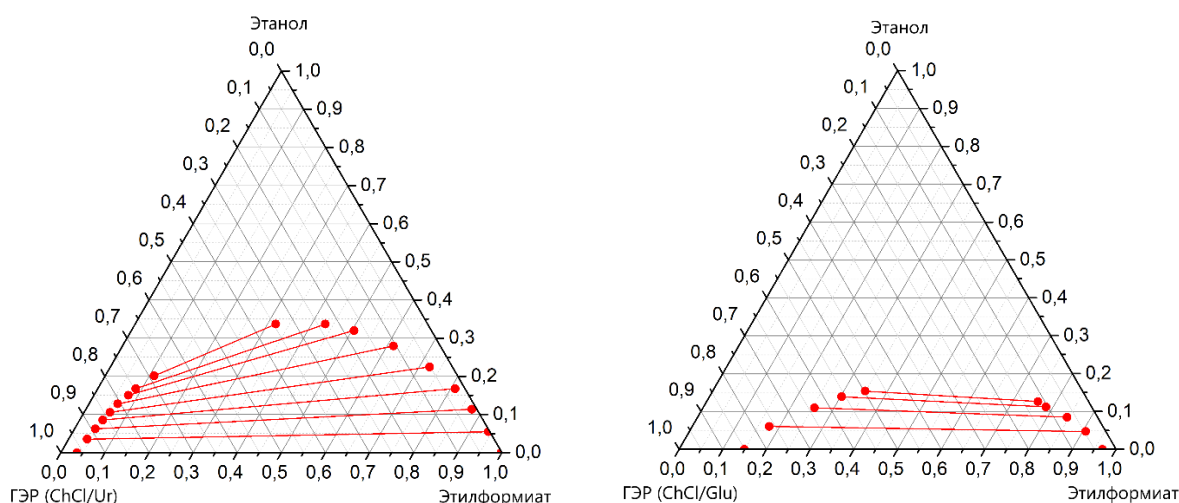


Рис. 1. Экспериментальные данные о равновесии жидкость — жидкость в системах этанол — этилформиат — ГЭР (ChCl/Ur) (слева) и этанол — этилформиат — ГЭР (ChCl/Glu) (справа) при 40 °С и атмосферном давлении [5]

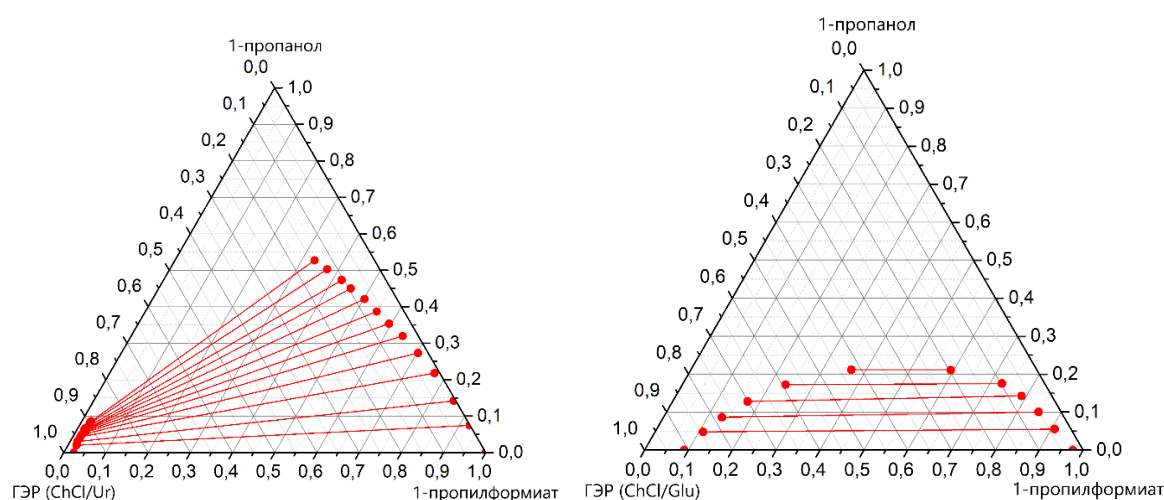


Рис. 2. Экспериментальные данные о равновесии жидкость — жидкость в системах 1-пропанол — 1-пропилформиат — ГЭР (ChCl/Ur) (слева) [6] и 1-пропанол — 1-пропилформиат — ГЭР (ChCl/Glu) (справа) [7] при 40 °С и атмосферном давлении

Для оценки эффективности разделения систем этанол — этилформиат и 1-пропанол — 1-пропилформиат были рассчитаны коэффициенты распределения спирта $\beta_{\text{спирт}}$ и эфира $\beta_{\text{эфир}}$, а также показания селективности S . Расчет производился по формулам:

$$\beta_{\text{спирт}} = \frac{w_{\text{спирт}}^{\text{II}}}{w_{\text{спирт}}^{\text{I}}}, \quad \beta_{\text{эфир}} = \frac{w_{\text{эфир}}^{\text{II}}}{w_{\text{эфир}}^{\text{I}}}; \quad (1)$$

$$S = \left(\frac{w_{\text{спирт}}^{\text{II}}}{w_{\text{спирт}}^{\text{I}}} \right) \left(\frac{w_{\text{эфир}}^{\text{I}}}{w_{\text{эфир}}^{\text{II}}} \right), \quad (2)$$

где w — мольная доля компонента в фазе системы. Индексы I и II соответствуют органической и обогащенной ГЭР фазам соответственно.

На рисунке 3 представлены зависимости коэффициентов активности спирта и эфира от содержания спирта в системе. Зависимость показаний селективности разделения от содержания спирта в системе представлена на рис. 4.

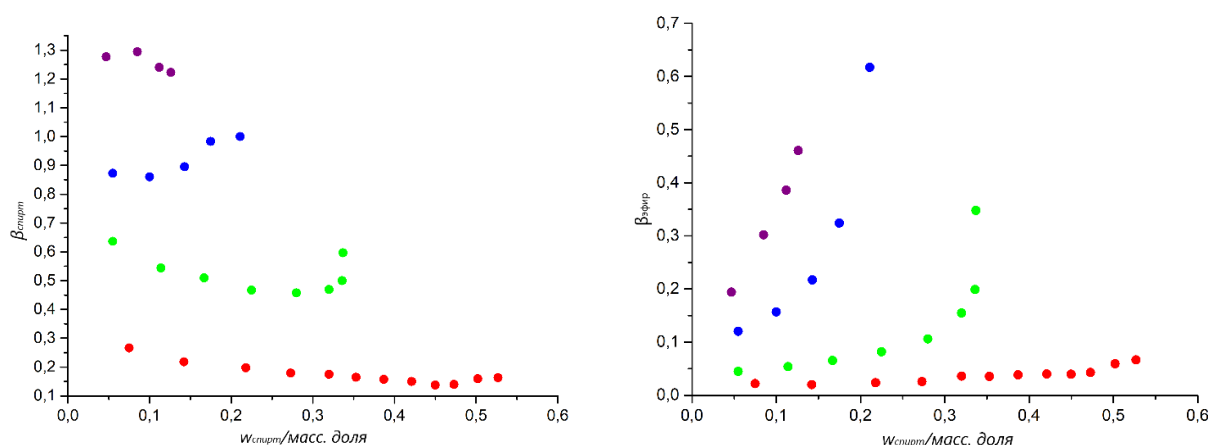


Рис. 3. Зависимости коэффициентов распределения спирта ($\beta_{\text{спирт}}$ — слева) и эфира ($\beta_{\text{эфир}}$ — справа) от массовой доли спирта в системах: этанол — этилформиат — ГЭР (ChCl/Ur) (●); этанол — этилформиат — ГЭР (ChCl/Glu) (●); 1-пропанол — 1-пропилформиат — ГЭР (ChCl/Ur) (●); 1-пропанол — 1-пропилформиат — ГЭР (ChCl/Glu) (●)

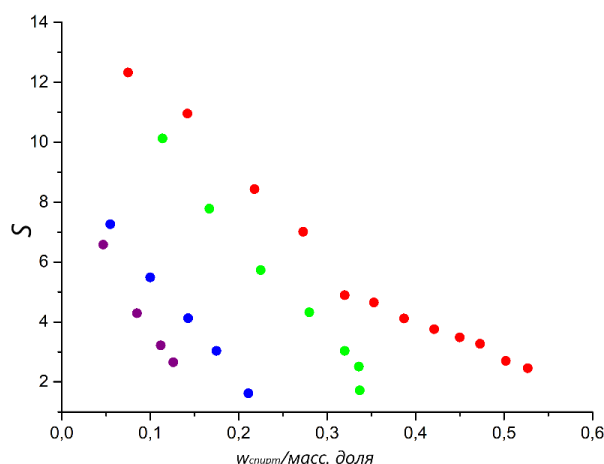


Рис. 4. Зависимость селективности разделения от массовой доли спирта в системах: этанол — этилформиат — ГЭР (ChCl/Ur) (●); этанол — этилформиат — ГЭР (ChCl/Glu) (●); 1-пропанол — 1-пропилформиат — ГЭР (ChCl/Ur) (●); 1-пропанол — 1-пропилформиат — ГЭР (ChCl/Glu) (●)

Анализ зависимостей показал, что коэффициент распределения спирта с ростом доли спирта в системе остается практически одинаковым для каждой исследованной системы. Коэффициент эфира, наоборот, стремительно увеличивается с увеличением содержания спирта в системе. Селективность разделения уменьшается с ростом количества спирта в смеси для каждой исследованной системы. Данное изменение происходит в основном из-за стремительного роста коэффициента распределения эфира при постоянстве коэффициента распределения спирта. В системах с ГЭР (ChCl/Glu) падение селективности происходит интенсивнее, чем в системах с ГЭР (ChCl/Ur). ГЭР (ChCl/Ur) показал более высокую селективность разделения, нежели ГЭР (ChCl/Glu). Все исследованные ГЭР показывают более высокую селективность разделения системы 1-пропанол — 1-пропилформиат по сравнению с разделением системы этанол — этилформиат. Можно сделать вывод, что селективность разделения возрастает с ростом алкильной цепи спирта и сложного эфира.

Выводы

Эффективность разделения систем этанол — этилформиат и 1-пропанол — 1-пропилформиат с помощью ГЭР (ChCl/Ur) и (ChCl/Glu) была оценена по значениям коэффициентов распределения и показаний селективности. ГЭР (ChCl/Ur) показал наивысшую селективность в разделении данных систем. Эффективность разделения смесей спирт — сложный эфир падает с ростом содержания спирта в системе. Падение происходит преимущественно за счет увеличения коэффициента распределения эфира. При увеличении алкильной цепи сложного эфира эффективность разделения возрастает.

Список источников

- Oliveira M. V., Vidal B. T. et al. (Eco)toxicity and biodegradability of protic ionic liquids // *Chemosphere*. 2016. Vol. 147. P. 460–466.
- Dai Y., van Spronsen J. et al. Natural deep eutectic solvents as new potential media for green technology // *Analytica Chimica Acta*. 2013. Vol. 766. P. 61–68.
- Hayyan, M., Mjalli, F. S., Hashim, M. A., AlNashef, I. M. A Novel Technique for Separating Glycerine from Palm Oil-Based Biodiesel Using Ionic Liquids // *Fuel Processing Technology*. 2010. Vol. 91 (1). P. 116–120.
- Troter, D. Z., Todorović, Z. B., Đokić-Stojanović, D. R., Stamenković, O. S., Veljković, V. B. Application of Ionic Liquids and Deep Eutectic Solvents in Biodiesel Production: A Review // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2016. Vol. 61. P. 473–500.
- Smirnov A., Golikova A., Toikka A., Samarov A., Toikka M. Study of the Liquid–Liquid Equilibrium and Extraction Properties of Deep Eutectic Solvents Based on Choline Chloride for the Separation of the Ethanol–Ethyl Formate System for Potential Use in Biofuel Production // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2023. Vol. 62 (1). P. 586–597.

6. Голикова А. Д., Смирнов А. А. Фазовое равновесие в системе пропанол — пропил формиат с глубоким эвтектическим растворителем (хлорид холина : мочеви́на) при 313,15 К // Международный журнал гуманитарных и естественных наук. 2022. № 11–5 (74). С. 125–129.
7. Голикова А. Д., Смирнов А. А. Разделение смеси 1-пропанол — 1-пропил формиат с помощью глубокого эвтектического растворителя (хлорид холина : глутаровая кислота) при 313,15 К // Международный журнал гуманитарных и естественных наук. 2022. № 11–5 (74). С. 119–124.

References

1. Oliveira M. V., Vidal B. T. et al. (Eco)toxicity and biodegradability of protic ionic liquids. *Chemosphere*, 2016, Vol. 147, pp. 460–466.
2. Dai Y., van Spronsen J. et al. Natural deep eutectic solvents as new potential media for green technology. *Analytica Chimica Acta*, 2013, Vol. 766, pp. 61–68.
3. Hayyan, M., Mjalli, F. S., Hashim, M. A., AlNashef, I. M. A Novel Technique for Separating Glycerine from Palm Oil-Based Biodiesel Using Ionic Liquids. *Fuel Processing Technology*, 2010, Vol. 91, No. 1, pp. 116–120.
4. Troter, D. Z., Todorović, Z. B., Đokić-Stojanović, D. R., Stamenković, O. S., Veljković, V. B. Application of Ionic Liquids and Deep Eutectic Solvents in Biodiesel Production: A Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, Vol. 61, pp. 473–500.
5. Smirnov A., Golikova A., Toikka A., Samarov A., Toikka M. Study of the Liquid–Liquid Equilibrium and Extraction Properties of Deep Eutectic Solvents Based on Choline Chloride for the Separation of the Ethanol–Ethyl Formate System for Potential Use in Biofuel Production. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2023, Vol. 62, No. 1, pp. 586–597.
6. Smirnov A., Golikova A. Fazovoe ravnovesie v sisteme propanol – propil formiat s glubokim evtekticheskim rastvoritelem (hlorid holina : mochevina) pri 313,15 K [Phase equilibrium for the system propanol –propyl formate with deep eutectic solvent (chloride choline: urea) at 313.15 K]. *Mezhdunarodnyj zhurnal gumanitarnykh i estestvennykh nauk* [International Journal of Humanities and Natural Sciences], 2022, No. 11–5 (74), pp. 125–129. (In Russ.).
7. Smirnov A., Golikova A. Razdelenie smesi 1-propanol – 1-propil formiat s pomoshch'yu glubokogo evtekticheskogo rastvoritelya (hlorid holina : glutarovaya kislota) pri 313,15 K [Separation of the system 1-propanol – 1-propyl formate by deep eutectic solvent (chloride choline: glutaric acid) at 313.15 K]. *Mezhdunarodnyj zhurnal gumanitarnykh i estestvennykh nauk* [International Journal of Humanities and Natural Sciences], 2022, No. 11–5 (74), pp. 119–124. (In Russ.).

Информация об авторах

А. А. Смирнов — аспирант;

А. Д. Голикова — кандидат химических наук, старший преподаватель;

М. А. Тойкка — кандидат химических наук, доцент.

Information about the authors

A. A. Smirnov — Graduate Student;

A. D. Golikova — PhD (Chemistry), Senior Lecturer;

M. A. Toikka — PhD (Chemistry), Associate Professor.

Статья поступила в редакцию 31.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 31.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.