

УДК: 544.344.016+536.44:544.344.013–16–14+544.344.3

## ПОЛИТЕРМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ КОМПОНЕНТОВ И ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ ВОДА – ДИПРОПИЛАМИН – ДИИЗОПРОПИЛАМИН ДЛЯ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ПРАКТИКИ

© 2024 г. М. П. Смотров, В. В. Данилина, К. К. Ильин, Д. Г. Черкасов\*

*Институт химии, Саратовский национальный исследовательский университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов*

*\*e-mail: dgcherkasov@mail.ru*

Поступила в редакцию 29.05.2024

После доработки 19.08.2024

Принята в печать 01.09.2024

Фазовые равновесия, взаимная растворимость компонентов и критические явления изучены визуально-политермическим методом в смесях компонентов тройной системы вода – дипропиламин – диизопропиламин в интервале  $-5-90^{\circ}\text{C}$ . Политермы фазовых состояний были построены по четырнадцати сечениям треугольника состава. В смесях компонентов обнаружено расслоение на две жидкие фазы. При температурах ниже  $0^{\circ}\text{C}$  в ряде смесей наблюдалось образование насыщенных растворов с твердой фазой льда. Методом отношения объемов жидких фаз найдена температурная зависимость составов смесей, отвечающих критическим точкам растворимости. Растворимость компонентов определена при двенадцати температурах и изотермические фазовые диаграммы построены при  $-5.0$ ,  $-4.7$ ,  $-3.0$ ,  $-2.0$ ,  $-1.9$ ,  $0.0$ ,  $10.0$ ,  $15.0$ ,  $25.0$ ,  $27.3$ ,  $30.0$  и  $90.0^{\circ}\text{C}$ . Топологическая трансформация фазовой диаграммы тройной системы с изменением температуры характерна для тройных жидкостных систем с одной входящей двойной жидкостной системой с преобладающим взаимодействием компонентов. Во всем температурном интервале исследования такой системой является дипропиламин – диизопропиламин. Установлено, что при  $27.3-90.0^{\circ}\text{C}$  на фазовой диаграмме существует поле расслоения, простирающееся от стороны треугольника состава вода – дипропиламин до стороны вода – диизопропиламин. Ниже  $27.3^{\circ}\text{C}$  поле двух жидких фаз примыкает к стороне концентрационного треугольника вода – дипропиламин. В интервале  $-4.7 - -1.9^{\circ}\text{C}$  расслоение становится метастабильным. С понижением температуры взаимная растворимость компонентов возрастает и площадь поля двух жидких фаз уменьшается. Отмечается возможность применения смеси дипропиламин – диизопропиламин при экстракционном извлечении воды и экстрактивной кристаллизации солей из водных растворов, для опреснения морской воды и гиперсоленых растворов.

**Ключевые слова:** фазовые равновесия, растворимость, фазовая диаграмма, расслоение, монотектическое состояние, критическая точка, дипропиламин, диизопропиламин

**DOI:** 10.31857/S0040357124050095 **EDN:** WCUQQZ

### ВВЕДЕНИЕ

Алифатические амины, благодаря уникальному сочетанию физико-химических свойств и реакционной способности, а также высокой доступности, находят все большее применение как реагенты и катализаторы в фармацевтической промышленности [1–8], экстракции, разделении и растворении соединений различных классов [9–16], в экстрактивной кристаллизации солей из их водных растворов [17–20]. В связи с проблемой дефицита пресной воды исследователи обратили внимание на низкомолекулярные амины как лучшие экстрагенты воды в процессе опреснения при изменении температуры из при-

родных рассолов низкой и высокой солености [21–32].

Алифатические амины и смеси на их основе находят применение для извлечения соединений ценных металлов. Новая гидрофобная бифункциональная ионная жидкость на основе три-*n*-октиламина и октановой кислоты предложена для экстракции соединений некоторых редкоземельных элементов (Y, Eu, Gd, Tb) из водных нитратных растворов [9]. Авторы исследования построили изотермы экстракции, определили закономерности межфазного распределения изученных соединений в зависимости от времени проведения процесса экстракции, кон-

центрации высаливателя и ионной жидкости в смесях, pH водной фазы и температуры. Дипропиламин использовали при селективной экстракции и отделении урана и тория из раствора, полученного при выщелачивании природного монацита серной кислотой [10]. Извлечение до 98% тория было достигнуто при использовании раствора дипропиламина в керосине при pH 1. Селективное извлечение урана (до 97%) этим же экстрагентом осуществлялось при pH 3. Показана возможность получения товарных чистых продуктов тория и урана.

В работе [15] впервые диизопропиламин и диэтанолламин использовали для разделения азеотропной смеси углекислого газа и тетрафторэтилена. Механизм разделения был проанализирован с помощью симулятора процесса ASPEN Plus. Дипропиламин предложено использовать для экстракции полициклических ароматических соединений из остатков прямого ожижения угля [16]. Пропускание углекислого газа через экстракт приводит к осаждению извлекаемых соединений за счет изменения полярности системы.

Влияние нитрата натрия на фазовое поведение водно-аминовых смесей в широком интервале температур исследовано в работах [17–19]. Рассчитан выход кристаллов этой соли в результате ее экстрактивной кристаллизации под действием диизопропиламина [19]. Выявлены наилучшие условия извлечения хлорида натрия из его водных растворов при введении этого амина [20].

В исследовании [21] оцениваются свойства аминов, содержащих от пяти до тринадцати атомов углерода, которые связаны с экстракционным извлечением воды из солевых растворов. Отмечается, что наилучшим сочетанием свойств обладают вторичные и третичные амины.

В работах [22–26] подробно рассматриваются процессы опреснения воды методом ее экстракции органическими растворителями при изменении температуры и изучается влияние температуры на равновесное распределение воды, солей (хлорида натрия и ряда других) и растворителя. Полученные результаты призваны решить проблему сброса гиперсоленых растворов в окружающую среду. При этом для селективного извлечения воды из солевого сырья предлагается применить безмембранные технологии с использованием низкотемпературного тепла и растворителей низкой полярности с зависящей от температуры растворимостью в воде. В качестве растворителя, наиболее оптимального по ряду физико-химических свойств, предложен диизо-

пропиламин. В обзоре [27] проанализированы потенциальные воздействия процесса опреснения и сбрасываемых рассолов на окружающую среду и представлены предложения по смягчению их последствий.

Диизопропиламин, N-этилциклогексиламин и N,N-диметилизопропиламин, проявляющие различную растворимость в воде и основность, были исследованы в качестве добавки к растворам, содержащим ионы  $Mg^{2+}$  или  $Ca^{2+}$  для их осаждения в виде гидроксидов [28]. Установлено, что только диизопропиламин осаждает > 90% ионов магния и > 33% ионов кальция из гиперсоленых растворов. Повышение температуры до 70°C приводит к расслоению раствора с возможностью регенерации амина.

Авторы работы [29] оценили эффективность опреснения воды семью различными аминами. Среди них дипропиламин был выбран в качестве лучшего растворителя, обладающего более высоким потенциалом извлечения воды из рассолов и эффективностью удаления солей.

Моделирование методом молекулярной динамики используется для понимания структурного и термодинамического поведения воды в двухфазных системах в процессе опреснения высокосоленых рассолов. В работе [30] для этого исследовали взаимодействие солевого раствора с диизопропиламином и трипропиламином. Используя данные молекулярного моделирования, проанализированы характеристики 60 аминов и сгруппированы в кластеры на основе их различных термодинамических свойств [31]. Обнаружено, что вторичные амины с шестиглеродной разветвленной или линейной структурой демонстрируют наиболее многообещающие свойства для процессов опреснения с экстракцией растворителем при изменении температуры. В монографии [32] этот способ обессоливания воды также упоминается как перспективный.

Таким образом, в процессе извлечения воды при изменении температуры дипропиламин и диизопропиламин показывают наилучшие результаты благодаря значительному изменению растворимости в водно-аминных смесях в небольшом температурном интервале и ряду других физико-химических свойств. Определение растворимости смешанного растворителя дипропиламин–диизопропиламин в воде может выявить наилучшие условия для опреснения рассолов различного состава. Данная работа посвящена изучению фазовых равновесий в ранее неисследованной тройной системе вода–дипропиламин–диизопропиламин в интервале

–5–90°C с целью оценки изменения растворимости компонентов этой системы.

**Двойные системы, входящие в тройную изученную систему.** Изученная тройная система  $\text{H}_2\text{O} - (\text{n-C}_3\text{H}_7)_2\text{NH} - (\text{i-C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$  включает три двойные системы. Кратко их охарактеризуем.

Растворимость компонентов в двойных системах вода–дипропиламин и вода–диизопропиламин исследовалась неоднократно и результаты исследований согласовываются удовлетворительно. Детальное исследование фазовых равновесий в смесях компонентов двойной системы вода–дипропиламин в интервале от –25 до 90°C проведено визуально-политермическим методом [33]. Установлено, что на фазовой диаграмме при –1.9°C поле кристаллизации льда соприкасается с полем расслоения, образуя трехфазное неинвариантное монотектическое равновесие двух жидких и одной твердой фаз. Растворимость компонентов с понижением температуры возрастает. Фазовая диаграмма этой двойной системы характеризуется областью расслоения с нижней критической температурой растворения (НКТР) при –4.7°C и содержании 27.2 мас. % дипропиламина в критическом растворе, который находится в метастабильной области. То есть расслоение и критические явления в таком растворе наблюдали только при переохлаждении смесей. В области высоких концентраций амина (около 90 мас. %) на линии солидуса обнаружен максимум при –15.6°C. Этот экстремум соответствует составу конгруэнтно плавящегося химического соединения дипропиламина и воды в молярном соотношении 2 : 1  $[\text{2}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_2\text{NH} \cdot \text{H}_2\text{O}]$ . При –20.4°C в смесях компонентов системы осуществляется трехфазное неинвариантное эвтектическое равновесие, твердыми фазами которого являются кристаллы льда и обнаруженного соединения  $2(\text{n-C}_3\text{H}_7)_2\text{NH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . В эвтектической смеси содержание дипропиламина составляет 80.4 мас. %.

Наиболее подробно растворимость компонентов двойной системы вода–диизопропиламин исследована визуально-политермическим методом в интервале от –20 до 90°C в работе [20]. Подтверждено, что фазовая диаграмма этой двойной системы характеризуется областью расслоения с НКТР при 27.3°C и содержании 28.98 мас. % диизопропиламина в критическом растворе. Кривая кристаллизации льда пологая с коротким горизонтальным участком в области составов, отвечающих критическим растворам.

Двойная система дипропиламин–диизопропиламин при 20°C является гомогенной [34].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Деионизированную воду высокой чистоты (удельное сопротивление 18,2 МОм·см при 25°C) получали с помощью установки Gamma SMART (Synergy UV) для фильтрации и очистки воды.

Препараты диизопропиламина (ACROSS ORGANICS, содержание основного вещества  $\geq 99.0\%$ ) и дипропиламина (Merck KGaA 64271 Darmstadt, Germany, содержание основного вещества  $\geq 99.0\%$ ) дополнительной очистке не подвергались, ввиду того что, их физико-химические константы (температура кипения, плотность и показатель преломления) в пределах погрешности совпали со справочными данными [35]. Подготовленные препараты дипропиламина и диизопропиламина хранили в сухой атмосфере.

Визуально-политермический метод использовали для изучения фазовых равновесий и определения растворимости в смесях компонентов тройной системы вода – дипропиламин – диизопропиламин в интервале –5–90°C. Смеси воды и аминов готовили взвешиванием на аналитических весах AND HR-250AZ6 с абсолютной точностью  $\pm 2 \cdot 10^{-4}$  г в термостойких стеклянных ампулах объемом 6 мл. Для определения температур фазовых переходов в интервале –5–10°C запаиваемые ампулы со смесями поочередно помещали в прозрачную рабочую камеру криотермостата “Крио-вист-Т-05” (рабочая жидкость – 95%-ный этиловый спирт). Ультратермостат Lauda A-100 с прозрачными стенками (рабочая жидкость – дистиллированная вода) использовали для исследования в диапазоне 10–90°C. Температуру поддерживали с точностью до 0.1°C и измеряли электронным лабораторным термометром ЛТ-300-Н с той же точностью. Нагревание и охлаждение ампул со смесями веществ вблизи температуры фазового перехода осуществлялись с небольшой скоростью (около 0.5°C/мин). Определение температуры появления и растворения второй жидкой фазы проводили при нагревании и охлаждении смесей. При изучении метастабильного состояния смеси компонентов медленно охлаждали до появления расслаивания. Их интенсивное, длительное перемешивание приводило к кристаллизации.

Методом отношения объемов жидких фаз были найдены составы смесей трех компонентов, в которых наблюдались критические явления и равные объемы двух жидких фаз при температуре фазового перехода. Критерием установления термодинамического равновесия в гетерогенных смесях компонентов являлась воспроизводимость измерений температур фа-

зовых переходов. Растворимость компонентов определяли с относительной погрешностью 0.5–1.0%. Процедура политермического исследования фазовых переходов, графического определения растворимости компонентов и построения изотермических фазовых диаграмм подробно описана в [36].

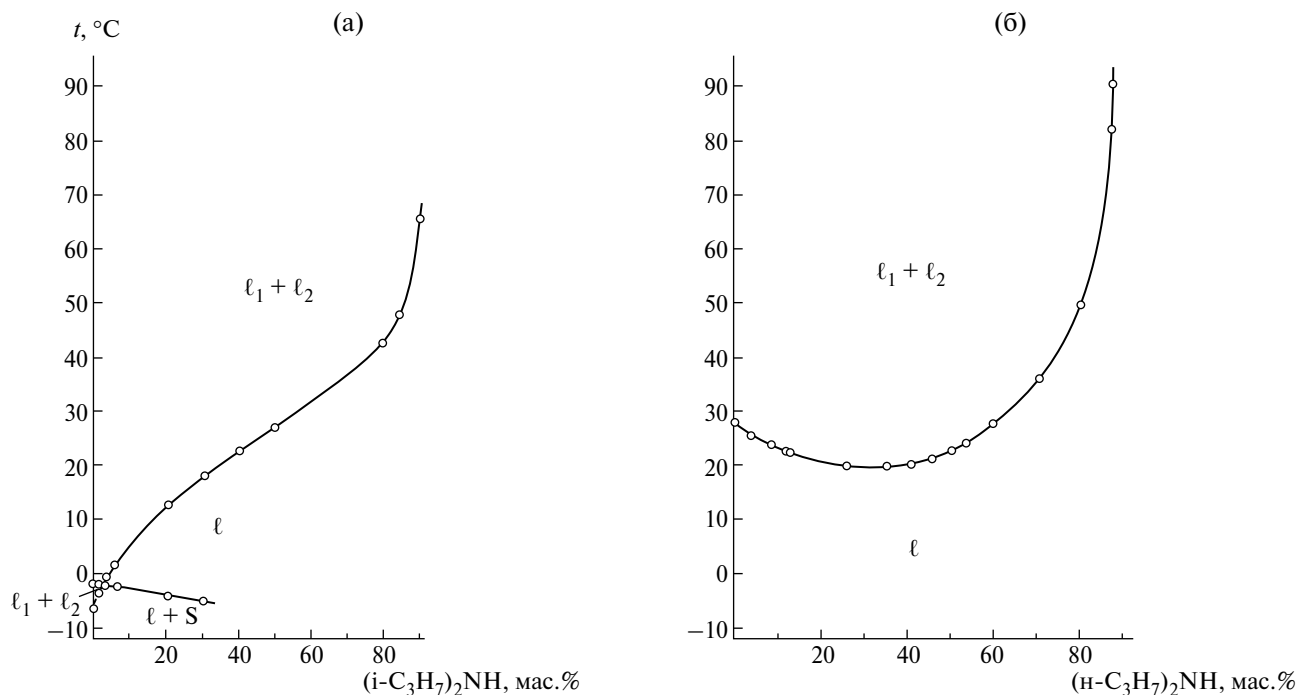
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Политермические исследования.** Политермическое изучение фазовых равновесий и растворимости в тройной системе вода – дипропиламин – диизопропиламин было проведено для смесей компонентов по четырнадцати сечениям трех типов треугольника состава. Смесей компонентов по сечениям I–X характеризовались переменным содержанием диизопропиламина и постоянным соотношением масс дипропиламина и воды: 5.00:95.00 (сечение I), 14.00:86.00 (сечение II), 30.00:70.00 (сечение III), 45.00:55.00 (сечение IV), 53.00:47.00 (сечение V), 56.00:44.00 (сечение VI), 58.00:42.00 (сечение VII), 60.70:39.30 (сечение VIII), 65.00:35.00 (сечение IX), 73.00:27.00 (сечение X). Смесей компонентов по сечениям XI–XIII характеризовались переменным содержанием дипропиламина и постоянным соотношением масс диизопропиламина и воды: 14.00:86.00 (сечение XI), 29.00:71.00

(сечение XII), 45.00:55.00 (сечение XIII). Смесей компонентов по сечению XIV характеризовались переменным содержанием воды и постоянным соотношением масс диизопропиламина и дипропиламина – 64.50:35.50.

На политермах фазовых состояний по сечениям II–XIV присутствует линия, отделяющая поле гомогенного состояния  $\ell$  от поля расслоения  $\ell_1 + \ell_2$  ( $\ell_1$  – органическая фаза,  $\ell_2$  – водная фаза). На политермах по сечениям XI–XIII эта линия проходит через минимум (например, на рис. 1б). На политермах по сечениям I–IV, VII и IX построена кривая, отвечающая плавлению льда (например, на рис. 1а); она разделяет поля гомогенно-жидкого состояния  $\ell$  и насыщенных растворов  $\ell + S$  ( $S$  – твердая фаза, представляющая лед). В ряде смесей компонентов по сечениям II–IV с небольшим содержанием диизопропиламина (0.0–2.3 мас. %) при переохлаждении наблюдали появление метастабильного расслаивания (например, на рис. 1а поле этого состояния обозначено пунктирной линией).

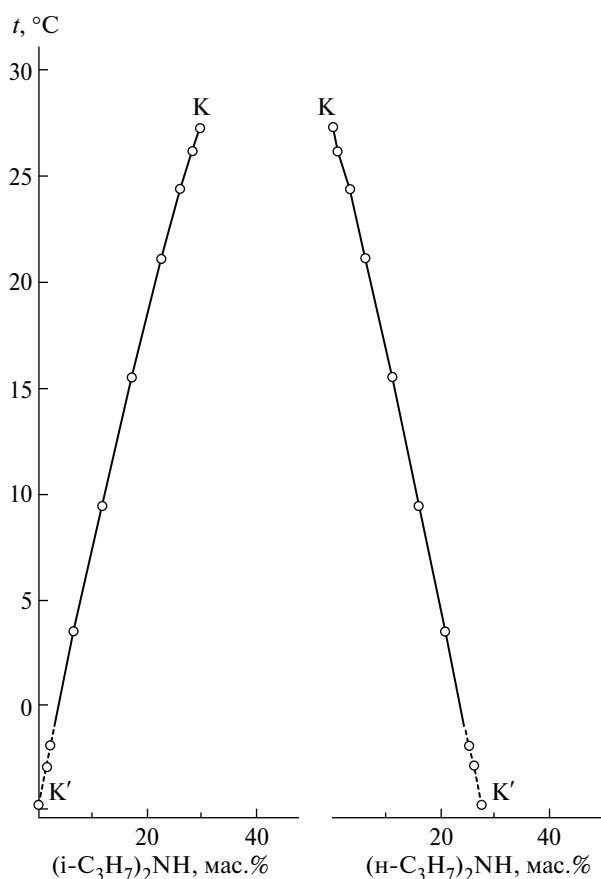
Для нахождения зависимости состава критического раствора от температуры исследовали фазовые переходы в смесях компонентов восьми дополнительных сечений. Они характеризовались переменным содержанием диизопропиламина и постоянным соотношением масс дипропиламина и воды: 0.86:99.14, 4.63:95.37,



**Рис. 1.** Политермы фазовых состояний по сечениям III (а) и XIII (б) концентрационного треугольника тройной системы вода – дипропиламин – диизопропиламин ( $\ell$  – гомогенное состояние,  $\ell_1 + \ell_2$  – две жидкие фазы,  $\ell + S$  – насыщенные растворы).

7.98:92.02, 13.30:86.70, 18.22:81.78, 21.80:78.20, 25.69:74.31, 26.19:73.81. Графические зависимости содержания диизопропиламина и дипропиламина в критических растворах от температуры представлены на рис. 2. Они представляют собой плавные линии, начинающиеся в точках  $K'$ , отвечающих составу метастабильного критического раствора двойной системы вода — дипропиламин при  $-4.7^\circ\text{C}$  [33], а заканчиваются при  $27.3^\circ\text{C}$  в точках  $K$ , соответствующих составу критического раствора двойной системы вода — диизопропиламин [20]. С повышением температуры содержание диизопропиламина в критических растворах возрастает, а дипропиламина снижается.

**Растворимость и изотермические фазовые диаграммы.** Нами были построены изотермы фазовых состояний изучаемой системы при двенадцати температурах: 90.0, 30.0, 27.3, 25.0, 15.0,



**Рис. 2.** Содержание диизопропиламина и дипропиламина в критических растворах с равновесием жидкость—жидкость в тройной системе вода — дипропиламин — диизопропиламин в зависимости от температуры.  $K$  — состав раствора, отвечающего нижней критической точке двойной системы вода — диизопропиламин.  $K'$  — состав раствора, отвечающего нижней критической точке двойной системы вода — дипропиламин (метастабильное состояние).

10.0, 0.0,  $-1.9$ ,  $-2.0$ ,  $-3.0$ ,  $-4.7$ ,  $-5.0^\circ\text{C}$  (рис. 3, 4). Данные о растворимости компонентов системы при этих температурах представлены в таблице. Построенные изотермы фазовых состояний позволили выявить топологическую трансформацию фазовой диаграммы тройной системы с изменением температуры.

На изотермической фазовой диаграмме тройной системы при  $90.0^\circ\text{C}$  (рис. 3) существует большая по размерам полособразная область расслоения  $\ell_1 + \ell_2$ , которая простирается от стороны  $\text{H}_2\text{O}-(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$  концентрационного треугольника до стороны  $\text{H}_2\text{O}-(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$ . Кроме того, имеются поля гомогенных растворов  $\ell_1$  и  $\ell_2$ . С понижением температуры, вследствие увеличения растворимости компонентов в двойных системах, область расслоения уменьшается и растворимость компонентов тройной системы возрастает.

На диаграмме при  $27.3^\circ\text{C}$  область расслоения касается стороны треугольника  $\text{H}_2\text{O}-(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$  в точке  $K$ , отвечающей составу критического раствора двойной системы вода—диизопропиламин (рис. 3). При понижении температуры область расслоения отходит от стороны  $\text{H}_2\text{O}-(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$ . Ниже  $27.3^\circ\text{C}$  (изотермы при  $25.0$ ,  $15.0$  и  $10.0^\circ\text{C}$ , рис. 3) на диаграммах существует область расслоения, примыкающая к стороне треугольника состава  $\text{H}_2\text{O}-(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$  с критической точкой  $K$ . Видно, что с понижением температуры площадь области расслоения значительно уменьшается. При  $25.0$ ,  $15.0$  и  $10.0^\circ\text{C}$  критическая точка  $K$  бинодальной кривой располагается против стороны треугольника состава вода — диизопропиламин, что в соответствии с концепцией Мерцлина [37] косвенно указывает на преобладающий характер взаимодействия компонентов в системе дипропиламин — диизопропиламин. Таким образом, критическая точка является важным элементом фазовой диаграммы и ее положение на бинодальной кривой характеризует взаимодействие компонентов системы. Обращают на себя внимание подробные исследования линий и поверхностей критических точек в трех- и четырехкомпонентных системах, проводимые научным коллективом под руководством профессора Тойкка [38–42].

Ниже  $0^\circ\text{C}$  в системе начинается кристаллизация льда. При понижении температуры поле кристаллизации льда  $\ell + S$  ( $S$  — лед) увеличивается в размерах, и на фазовой диаграмме при  $-1.9^\circ\text{C}$  оно контактирует в точке  $\ell_2$  с полем расслоения  $\ell_1 + \ell_2$  на стороне треугольника состава, отвечающей двойной системе вода — дипропиламин (рис. 4). При этой температуре в двойной

Таблица. Растворимость компонентов тройной системы вода — дипропиламин — диизопропиламин, мас. %

| $t, ^\circ\text{C}$ | Состав насыщенного раствора |                                       |                                       |                      |                                       |                                       |
|---------------------|-----------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|----------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
|                     | $\text{H}_2\text{O}$        | $(\text{n-C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$ | $(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$ | $\text{H}_2\text{O}$ | $(\text{n-C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$ | $(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$ |
| 1                   | 2                           | 3                                     | 4                                     | 5                    | 6                                     | 7                                     |
| −5.0                | 66.2                        | 0.0                                   | 33.8                                  | 41.0                 | 48.7                                  | 10.3                                  |
|                     | 61.6                        | 10.0                                  | 28.4                                  | 35.8                 | 62.9                                  | 1.3                                   |
|                     | 50.5                        | 21.6                                  | 27.9                                  | 34.2                 | 65.8                                  | 0.0                                   |
|                     | 43.9                        | 35.9                                  | 20.2                                  |                      |                                       |                                       |
| −4.7                | 69.8                        | 0.0                                   | 30.2                                  | 42.8                 | 51.1                                  | 6.1                                   |
|                     | 64.2                        | 10.4                                  | 25.4                                  | 40.0                 | 60.0                                  | 0.0                                   |
|                     | 52.1                        | 22.3                                  | 25.6                                  | 77.8 <sup>a</sup>    | 27.2 <sup>a</sup>                     | 0.0 <sup>a</sup>                      |
|                     | 44.9                        | 36.7                                  | 18.4                                  |                      |                                       |                                       |
| −3.0                | 85.4                        | 0.0                                   | 14.6                                  | 87.8 <sup>c</sup>    | 12.2 <sup>c</sup>                     | 0.0 <sup>c</sup>                      |
|                     | 84.8                        | 4.5                                   | 10.7                                  | 85.7 <sup>c</sup>    | 13.9 <sup>c</sup>                     | 0.4 <sup>c</sup>                      |
|                     | 72.2                        | 11.7                                  | 16.1                                  | 72.7 <sup>b</sup>    | 26.1 <sup>b</sup>                     | 1.2 <sup>b</sup>                      |
|                     | 60.5                        | 25.9                                  | 13.6                                  | 69.1 <sup>c</sup>    | 29.6 <sup>c</sup>                     | 1.3 <sup>c</sup>                      |
|                     | 50.2                        | 41.1                                  | 8.7                                   | 58.3 <sup>c</sup>    | 41.7 <sup>c</sup>                     | 0.0 <sup>c</sup>                      |
|                     | 43.4                        | 56.6                                  | 0.0                                   |                      |                                       |                                       |
| −2.0                | 89.6                        | 0.0                                   | 10.4                                  | 89.5 <sup>c</sup>    | 10.5 <sup>c</sup>                     | 0.0 <sup>c</sup>                      |
|                     | 90.3                        | 4.8                                   | 5.0                                   | 85.2 <sup>c</sup>    | 13.9 <sup>c</sup>                     | 0.9 <sup>c</sup>                      |
|                     | 83.0                        | 13.5                                  | 3.5                                   | 72.9 <sup>b</sup>    | 25.2 <sup>b</sup>                     | 1.9 <sup>b</sup>                      |
|                     | 67.6                        | 29.0                                  | 3.5                                   | 68.4 <sup>c</sup>    | 29.3 <sup>c</sup>                     | 2.3 <sup>c</sup>                      |
|                     | 54.5                        | 44.6                                  | 1.0                                   | 54.7 <sup>c</sup>    | 45.1 <sup>c</sup>                     | 0.2 <sup>c</sup>                      |
|                     | 52.5                        | 47.5                                  | 0.0                                   | 53.7 <sup>c</sup>    | 46.3 <sup>c</sup>                     | 0.0 <sup>c</sup>                      |
| −1.9                | 90.0                        | 0.0                                   | 10.0                                  | 72.9 <sup>b</sup>    | 25.1 <sup>b</sup>                     | 2.0 <sup>b</sup>                      |
|                     | 90.6                        | 4.8                                   | 4.6                                   | 68.3                 | 29.3                                  | 2.4                                   |
|                     | 89.8                        | 10.2                                  | 0.0                                   | 54.8                 | 44.8                                  | 0.4                                   |
|                     | 83.9                        | 13.7                                  | 2.5                                   | 52.8                 | 47.2                                  | 0.0                                   |
| 0.0                 | 90.8                        | 9.2                                   | 0.0                                   | 67.1                 | 28.8                                  | 4.1                                   |
|                     | 84.1                        | 13.7                                  | 2.2                                   | 53.8                 | 44.1                                  | 2.1                                   |
|                     | 73.0 <sup>b</sup>           | 23.5 <sup>b</sup>                     | 3.5 <sup>b</sup>                      | 50.0                 | 50.0                                  | 0.0                                   |
| 10.0                | 93.6                        | 6.4                                   | 0.0                                   | 40.3                 | 51.4                                  | 8.3                                   |
|                     | 77.3                        | 12.6                                  | 10.1                                  | 38.8                 | 53.6                                  | 7.6                                   |
|                     | 73.2                        | 14.9                                  | 11.9                                  | 38.4                 | 55.4                                  | 6.2                                   |
|                     | 72.3 <sup>b</sup>           | 15.6 <sup>b</sup>                     | 12.1 <sup>b</sup>                     | 37.4                 | 57.7                                  | 4.9                                   |
|                     | 58.8                        | 25.2                                  | 16.0                                  | 34.7                 | 64.5                                  | 0.8                                   |
|                     | 47.1                        | 38.6                                  | 14.3                                  | 34.0                 | 66.0                                  | 0.0                                   |
|                     | 42.0                        | 47.3                                  | 10.7                                  |                      |                                       |                                       |

Таблица. Окончание

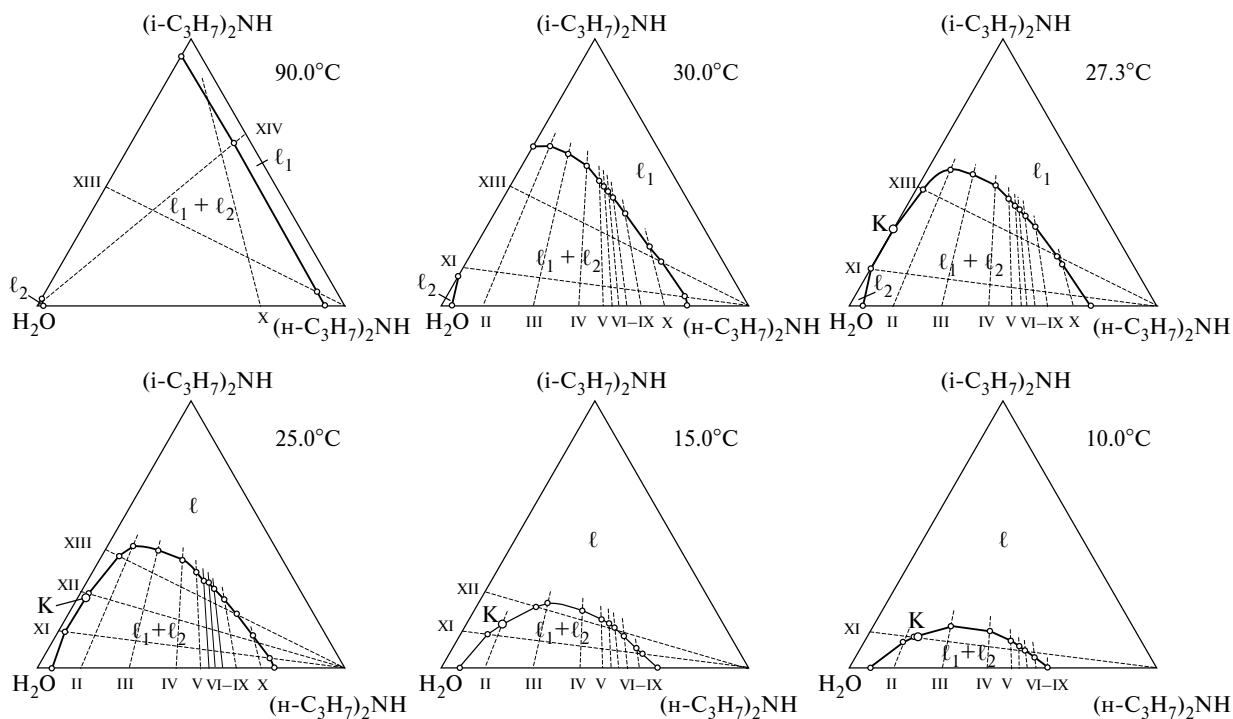
| 1    | 2                 | 3                 | 4                 | 5    | 6    | 7    |
|------|-------------------|-------------------|-------------------|------|------|------|
| 15.0 | 94.3              | 5.7               | 0.0               | 38.3 | 43.2 | 18.5 |
|      | 78.9              | 8.2               | 12.9              | 37.1 | 47.3 | 15.6 |
|      | 72.0              | 11.7              | 16.3              | 35.6 | 49.2 | 15.2 |
|      | 71.6 <sup>b</sup> | 11.5 <sup>b</sup> | 16.9 <sup>b</sup> | 34.4 | 53.1 | 12.5 |
|      | 57.1              | 19.6              | 23.3              | 32.4 | 60.3 | 7.3  |
|      | 52.9              | 22.7              | 24.4              | 30.5 | 64.5 | 5.0  |
|      | 43.1              | 35.2              | 21.7              | 29.2 | 70.8 | 0.0  |
| 25.0 | 95.8              | 4.2               | 0.0               | 29.3 | 37.2 | 33.5 |
|      | 84.8              | 1.4               | 13.8              | 28.2 | 38.9 | 32.9 |
|      | 70.5 <sup>b</sup> | 2.6 <sup>b</sup>  | 26.9 <sup>b</sup> | 27.4 | 42.4 | 30.2 |
|      | 69.4              | 2.2               | 28.4              | 25.9 | 48.2 | 25.9 |
|      | 51.8              | 5.8               | 42.4              | 24.9 | 54.7 | 20.4 |
|      | 46.2              | 7.5               | 46.3              | 23.7 | 63.9 | 12.4 |
|      | 38.5              | 16.5              | 45.0              | 22.6 | 69.1 | 8.3  |
|      | 32.3              | 26.5              | 41.2              | 22.1 | 74.3 | 3.6  |
|      | 29.8              | 33.7              | 36.5              | 22.8 | 77.2 | 0.0  |
| 27.3 | 96.2              | 3.8               | 0.0               | 27.2 | 34.6 | 38.2 |
|      | 85.7              | 0.4               | 13.9              | 26.3 | 36.3 | 37.4 |
|      | 70.5 <sup>d</sup> | 0.0 <sup>d</sup>  | 29.5 <sup>d</sup> | 25.7 | 39.8 | 34.5 |
|      | 54.2              | 1.4               | 44.4              | 24.4 | 45.4 | 30.2 |
|      | 41.1              | 6.7               | 52.2              | 22.8 | 58.5 | 18.7 |
|      | 34.9              | 14.9              | 50.2              | 22.5 | 60.9 | 16.6 |
|      | 29.7              | 24.3              | 46.0              | 21.5 | 78.5 | 0.0  |
|      | 27.6              | 31.2              | 41.2              |      |      |      |
| 30.0 | 96.5              | 3.5               | 0.0               | 24.2 | 33.4 | 42.5 |
|      | 89.8              | 0.0               | 10.2              | 23.7 | 36.6 | 39.7 |
|      | 40.2              | 0.0               | 59.8              | 22.7 | 42.1 | 35.2 |
|      | 34.7              | 5.6               | 59.7              | 21.1 | 56.9 | 22.0 |
|      | 31.0              | 13.3              | 55.7              | 20.1 | 63.5 | 16.4 |
|      | 26.3              | 21.6              | 52.1              | 18.7 | 78.2 | 3.1  |
|      | 25.0              | 28.1              | 46.9              | 19.8 | 80.2 | 0.0  |
|      | 24.6              | 31.3              | 44.1              |      |      |      |
| 90.0 | 98.6              | 1.4               | 0.0               | 5.4  | 33.6 | 61.0 |
|      | 97.5              | 0.0               | 2.5               | 6.6  | 88.0 | 5.4  |
|      | 6.1               | 0.0               | 93.9              | 6.2  | 93.8 | 0.0  |
|      | 5.8               | 15.8              | 78.4              |      |      |      |

<sup>a</sup> Состав раствора, отвечающего нижней критической точке двойной системы вода — дипропиламин (метастабильное состояние)

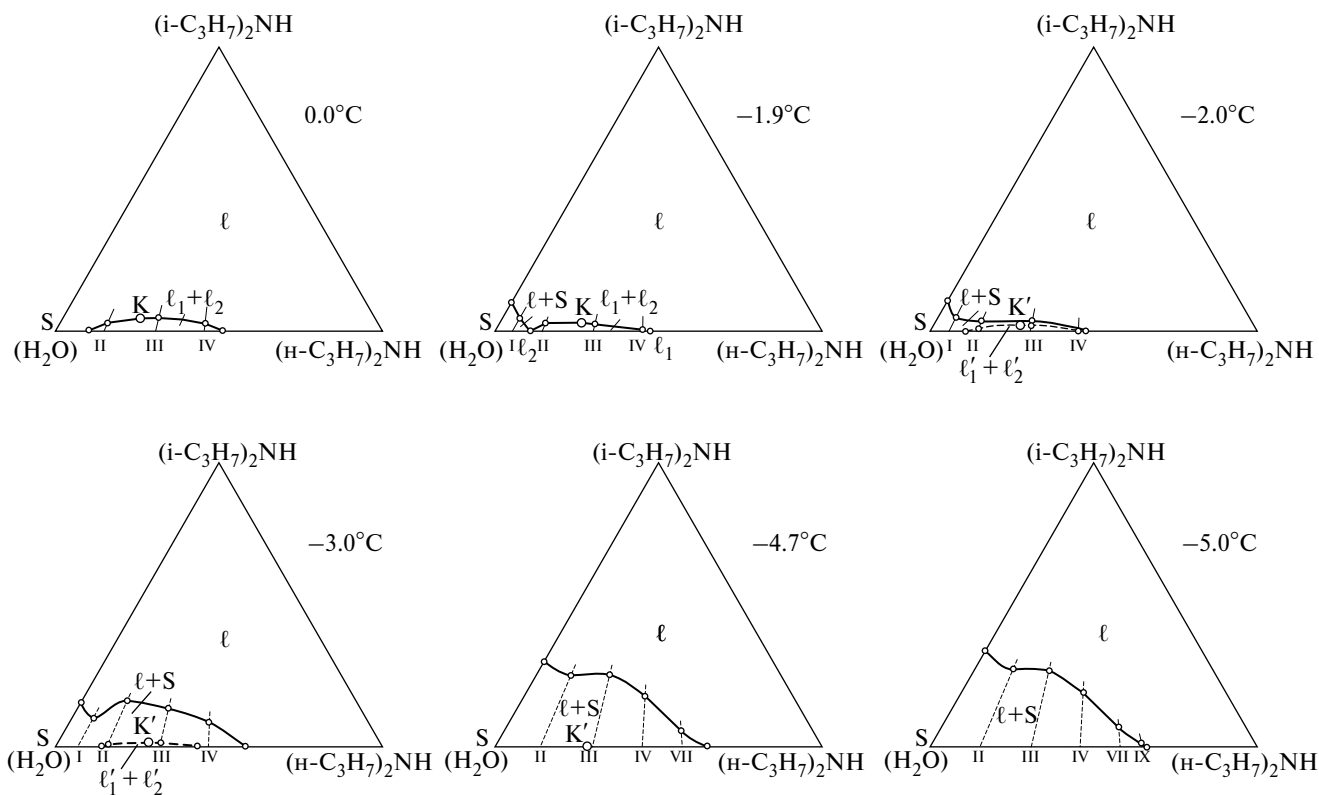
<sup>b</sup> Составы смесей, отвечающих критической точке растворимости тройной системы

<sup>c</sup> Составы смесей, отвечающих метастабильной области расслаивания тройной системы

<sup>d</sup> Состав раствора, отвечающего нижней критической точке двойной системы вода — диизопропиламин



**Рис. 3.** Изотермические фазовые диаграммы (мас.%) тройной системы вода – дипропиламин – диизопропиламин при 90.0, 30.0, 27.3, 25.0, 15.0 и 10.0°C. Сплошные линии разделяют поля фазовых состояний; тонкие пунктирные линии показывают положение сечений на концентрационном треугольнике.



**Рис. 4.** Изотермические фазовые диаграммы (мас.%) тройной системы вода – дипропиламин – диизопропиламин при 0.0, -1.9, -2.0, -3.0, -4.7 и -5.0°C. Сплошные линии разделяют поля фазовых состояний; тонкие пунктирные линии показывают положение сечений на концентрационном треугольнике.

системе вода—дипропиламин осуществляется монотектическое равновесие, обозначенное на диаграмме отрезком  $S\ell_2\ell_1$  (рис. 4). С дальнейшим понижением температуры поле кристаллизации льда  $\ell+S$  закрывает поле расслоения, которое становится метастабильным. Метастабильное поле расслоения  $\ell_1'+\ell_2'$  обозначено плавной пунктирной линией с критической точкой  $K'$  на изотермах при  $-2.0^\circ$  и  $-3.0^\circ\text{C}$  (рис. 4). Понижение температуры ведет к уменьшению его площади и при  $-4.7^\circ\text{C}$  (изотерма на рис. 4) оно сжимается в критическую точку  $K'$ , отвечающую составу метастабильной нижней критической точки двойной системы вода—дипропиламин. На фазовой диаграмме при  $-5.0^\circ\text{C}$  (рис. 4) остается только поле кристаллизации льда  $\ell+S$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Несмотря на то, что диизопропиламин и дипропиламин являются структурными изомерами, их растворимость в воде при одинаковых температурах значительно отличается. Водные растворы диизопропиламина ниже  $27.3^\circ\text{C}$  гомогенные, в то время как смеси воды и дипропиламина даже при более низких температурах в значительном концентрационном интервале расслаиваются. Это открывает широкие перспективы управления растворимостью в трехкомпонентных смесях воды и аминов при изменении температуры и концентрации компонентов. Варьированием содержания аминов в смеси при фиксированной концентрации воды при одной и той же температуре можно получить как гомогенные, так и расслаивающиеся смеси. Анализ фазовых диаграмм показывает, что относительно небольшое понижение температуры (например, от  $30.0$  до  $10.0^\circ\text{C}$ ) приводит к резкому возрастанию растворимости в смесях компонентов. Повышение температуры ведет к значительному увеличению площади поля расслоения, что указывает на повышение концентрации смеси аминов в органической фазе и их значительное снижение в водной фазе. Эта информация является важной для использования аминов и их смесей в качестве экстрагентов и антирастворителей при экстрактивной кристаллизации солей. Полученные в нашем исследовании данные о растворимости несомненно являются полезными для планирования эксперимента по экстракционному извлечению воды из морской воды и рассолов в процессе их опреснения, для которого диизопропиламин и дипропиламин признаны лучшими среди других алифатических аминов [21–26].

### ОБОЗНАЧЕНИЯ

$t$  температура,  $^\circ\text{C}$ .

### ИНДЕКСЫ

- 1 органическая фаза;
- 2 водная фаза.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bao H., Zhou B., Luo S.-P., Xu Z., Jin H., Liu Y. P/N Heteroleptic Cu(I)-photosensitizer-Catalyzed Deoxygenative Radical Alkylation of Aromatic Alkynes with Alkyl Aldehydes Using Dipropylamine as a Traceless Linker Agent // ACS Catalysis. 2020. V. 10. № 14. P. 7563.
2. Personne H., Siriwardena T.N., Javor S., Reymond J.-L. Dipropylamine for 9-Fluorenylmethyloxycarbonyl (Fmoc) Deprotection with Reduced Aspartimide Formation in Solid-Phase Peptide Synthesis // ACS Omega. 2023. V. 8. № 5. P. 5050.
3. Zhang X.-Y., Zheng L., Guan B.-T. Lithium Diisopropylamide Catalyzed Allylic C—H Bond Alkylation with Styrenes // Org. Lett. 2018. V. 20. № 22. P. 7177.
4. Algera R.F., Ma Y., Collum D.B. Sodium Diisopropylamide in Tetrahydrofuran: Selectivities, Rates, and Mechanisms of Alkene Isomerizations and Diene Metalations // J. Amer. Chem. Soc. 2017. V. 139. № 33. P. 11544.
5. Ma Y., Algera R.F., Collum D.B. Sodium Diisopropylamide in N,N-Dimethylethylamine: Reactivity, Selectivity, and Synthetic Utility // J. Org. Chem. 2016. V. 81. № 22. P. 11312.
6. Nxumalo W., Dinsmore A. Magnesiation of N-Heterocycles Using  $i\text{-PrMgCl} \cdot \text{LiCl}$  and Catalytic Diisopropylamine // Synth. Commun. 2015. V. 45. № 21. P. 2478.
7. Xue F., Zhou X., Zhou R., Zhou X., Xiao D., Gu E., Guo X., Xiang J., Wang K., Yang L., Zhong W., Qin. Y. Improvement of the C-glycosylation Step for the Synthesis of Remdesivir // Org. Process Res. Dev. 2020. V. 24. № 9. P. 1772.
8. Dong G., Chen Q., Jiang F., Yu D., Mao Q., Xia W., Shi R., Wang J., Xu L. Diisopropylamine dichloroacetate enhances radiosensitization in esophageal squamous cell carcinoma by increasing mitochondria-derived reactive oxygen species levels // Oncotarget. 2016. V. 7. № 42. P. 68170.
9. Kozhevnikova A.V., Zinov'eva I.V., Milevskii N.A., Zakhodyaeva Y.A., Voshkin A.A. Complex extraction of rare earth elements from nitrate solutions with a tri-n-octylamine-octanoic acid bifunctional ionic liquid // J. Mol. Liq. 2023. V. 390. Part B. 123073.
10. Orabi A.H., Mohamed B.T., Ismaiel D.A., Elyan S.S. Sequential separation and selective extraction of uranium

- and thorium from monazite sulfate leach liquor using dipropylamine extractant // *Miner. Eng.* 2021. V. 172. 107151.
11. Haghtalab A., Asadi E., Shahsavari M. High-Pressure Vapor–Liquid Equilibrium Measurement of CO<sub>2</sub> Solubility into Aqueous Solvents of (Diisopropylamine + L-Lysine) and (Diisopropylamine + Piperazine + L-Lysine) at Different Temperatures and Compositions // *J. Chem. Eng. Data.* 2021. V. 66. № 11. P. 4254.
  12. Wanderley R.R., Ponce G.J.C., Knuutila H.K. Solubility and Heat of Absorption of CO<sub>2</sub> into Diisopropylamine and *N,N*-Diethylethanolamine Mixed with Organic Solvents // *Energy Fuels.* 2020. V. 34. № 7. P. 8552.
  13. Wagaarachchige J.D., Idris Z., Arstad B., Kummamuru N.B., Sætre K.A. S., Halstensen M., Jens K.-J. Low-Viscosity Nonaqueous Sulfolane–Amine–Methanol Solvent Blend for Reversible CO<sub>2</sub> Capture // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2022. V. 61. № 17. P. 5942.
  14. Zhang Y., Liu D., Dai, S., Lu H. Surfactant-Free Microemulsion Based on CO<sub>2</sub>-Induced Ionic Liquids // *J. Phys. Chem. B.* 2019. V. 123. № 42. P. 9024.
  15. Javed N., Salman M., Pachon E. R., Huang S., Liu X., He M. Separation of CO<sub>2</sub> and TFE by using diethanolamine and diisopropylamine // *Sep. Sci. Technol.* 2024. V. 59. № 2. P. 193.
  16. Wang Y.-G., Niu Z.-S., Shen J., Bai L., Niu Y.-X., Wei X.-Y., Li R.-F., Zhang J., Zou W.-Y. Extraction of direct coal liquefaction residue using dipropylamine as a CO<sub>2</sub>-triggered switchable solvent // *Fuel Process. Technol.* 2017. V. 159. P. 27.
  17. Cherkasov D.G., Il'in K.K. Polythermal study of the salting-out of triethylamine from aqueous solutions with sodium nitrate // *Russ. J. Appl. Chem.* 2011. V. 84. № 3. P. 388. [Черкасов Д.Г., Ильин К.К. Политермическое исследование высаливания триэтиламина из водных растворов нитратом натрия // *Журн. прикл. химии.* 2011. Т. 84. № 3. С. 396.]
  18. Il'in K.K., Cherkasov D.G., Kurskii V.F. Phase equilibria and critical phenomena in a sodium nitrate–water–diethylamine ternary system // *Russ. J. Phys. Chem.* 2010. V. 84. № 3. P. 370. [Ильин К.К., Черкасов Д.Г., Курский В.Ф. Фазовые равновесия и критические явления в тройной системе нитрат натрия–вода–диэтиламин // *Журн. физ. химии.* 2010. Т. 84, № 3. С. 434.]
  19. Межуева М.А., Данилина В.В., Курский В.Ф., Черкасов Д.Г. Экстрактивная кристаллизация соли и фазовые равновесия в тройной системе нитрат натрия – вода – дипропиламин // *Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология.* 2019. Т. 19. Вып. 4. С. 401. [Mezhueva M.A., Danilina V.V., Kurskiy V.F., Cherkasov D.G. Extractive Crystallization of Salt and Phase Equilibria in the Ternary System Sodium Nitrate – Water – Dipropylamine // *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology.* 2019. V. 19. № 4. P. 401.]
  20. Cherkasov D.G., Danilina V.V., Il'in K.K. Phase Equilibria, Critical Phenomena, and Extractive Crystallization of the Salt in the Sodium Chloride–Water–Diisopropylamine Ternary System // *Rus. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. № 6. P. 883. [Черкасов Д.Г., Данилина В.В., Ильин К.К. Фазовые равновесия, критические явления и экстрактивная кристаллизация соли в тройной системе хлорид натрия–вода–диизопропиламин // *Журн. неорган. химии.* 2021. Т. 66. № 6. С. 785.]
  21. Davison R.R., Smith W.H., Hood D.W. Structure and Amine–Water Solubility in Desalination by Solvent Extraction // *J. Chem. Eng. Data.* 1960. Vol. 5. № 4. P. 420.
  22. Shah K.M., Billinge I.H., Chen X., Fan H., Huang Y., Winton R.K., Yip N.Y. Drivers, challenges, and emerging technologies for desalination of high-salinity brines: A critical review // *Desalination.* 2022. V. 538. 115827.
  23. Barbosa G.D., Dach E., Liu X., Yip N.Y., Turner C.H. Computational and experimental study of different brines in temperature swing solvent extraction desalination with amine solvents // *Desalination.* 2022. V. 537. 115863.
  24. Shah K.M., Dach E., Winton R., Fan H., Yip N.Y. Phase equilibria insights into amine–water–NaCl interactions in liquid–liquid biphasic systems for temperature swing solvent extraction desalination // *Desalination.* 2023. V. 548. 116259.
  25. Boo C., Billinge I.H., Chen X., Shah K.M., Yip N.Y. Zero Liquid Discharge of Ultrahigh Salinity Brines with Temperature Swing Solvent Extraction // *Environ. Sci. Technol.* 2020. V. 54. № 14. P. 9124.
  26. Boo C., Winton R.K., Conway K.M., Yip N.Y. Membrane-less and Non-evaporative Desalination of Hypersaline Brines by Temperature Swing Solvent Extraction // *Environ. Sci. Technol. Lett.* 2019. V. 6. P. 359.
  27. Panagopoulos A., Haralambous K.-J. Environmental impacts of desalination and brine treatment – Challenges and mitigation measures // *Mar. Pollut. Bull.* 2020. V. 161. 111773.
  28. Boo C., Qi H., Billinge I.H., Shah K.M., Fan H., Yip N.Y. Thermomorphic Hydrophilicity Base-Induced Precipitation for Effective Descaling of Hypersaline Brines // *ACS ES&T Eng.* 2021. V.1. № 9. P. 1351.
  29. Choi O.K., Seo J.H., Kim G.S., Hendren Z., Kim G.D., Kim D., Lee J.W. Non-membrane solvent extraction desalination (SED) technology using solubility-switchable amine // *J. Hazard. Mater.* 2021. V. 403. 123636.
  30. Sappidi P., Barbosa G., Rabideau B.D., Weinman S.T., Turner C.H. Molecular Simulation of High-Salinity Brines in Contact with Diisopropylamine and Tripro-

- pylamine Solvents // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2021. V. 60. № 21. P. 7917.
31. *Barbosa G.D., Turner C.H.* Computational Assessment of an Amine-Based Solvent Library for High-Salinity Brine Desalination // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2023. V. 62. N 20. P. 8033.
32. *Theodore L., Dupont R.R.* Introduction to Desalination: Principles, Processes, and Calculations. John Wiley & Sons, 2022.
33. *Смотров М.П., Уметчиков В.А., Данилина В.В., Черкасов Д.Г.* Фазовые равновесия и растворимость компонентов в двойной системе вода–дипропиламин // *Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология.* 2018. Т. 18. Вып. 4. С. 378. [*Smotrov M.P., Umetchikov V.A., Danilina V.V., Cherkasov D.G.* Phase Equilibria and Component Solubility in the Binary System Water+Dipropylamine. // *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology.* 2018. V. 18. № 4. P. 378.]
34. *Jackson W.M., Drury J.S.* Miscibility of Organic Solvent Pairs. 1959. *Ind. Eng. Chem.* V. 51. № 12. P. 1491.
35. *Химическая энциклопедия.* Т. 1–5. / Под ред. *Кнунянц И.Л.* М.: Сов. энциклопедия, 1988–1998.
36. *Ильин К.К., Черкасов Д.Г.* Топология фазовых диаграмм тройных систем соль – два растворителя с всаливанием – высаливанием. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2020.
37. *Никурашина Н.И., Мерцлин Р.В.* Метод сечений. Приложение его к изучению многофазного состояния многокомпонентных систем. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1969.
38. *Trofimova M., Sadaev A., Samarov A., Toikka M., Toikka A.* Solubility, liquid-liquid equilibrium and critical states for the quaternary system formic acid – ethanol – ethyl formate – water at 298.15 K and 308.15 K // *Fluid Phase Equilib.* 2019. V. 485. P. 111.
39. *Toikka M., Sadaeva A., Samarov A., Toikka A.* Solubility and critical surface in the system propionic acid–ethanol–ethyl propionate–water at 293.15, 303.15 and 313.15 K // *J. Chem. Thermodyn.* 2019. V. 132. P. 113.
40. *Trofimova M., Sadaev A., Samarov A., Golikova A., Tsvetov N., Toikka M., Toikka A.* Liquid-liquid equilibrium of acetic acid – ethanol – ethyl acetate – water quaternary system: Data review and new results at 323.15 K and 333.15 K // *Fluid Phase Equilib.* 2020. V. 503. 112321.
41. *Toikka A.M., Gorovits B.I., Toikka M.A.* Thermodynamic Analysis of Peculiarities of the State Diagrams of Chemically Reacting Systems in the Vicinity of Critical Points // *Russ. J. Phys. Chem.* 2022. V. 96. № 3. P. 478. [*Тойкка А.М., Горовиц Б.И., Тойкка М.А.* Термодинамический анализ особенностей диаграмм состояния химически реагирующих систем в окрестности критических точек // *Журн. физ. химии.* 2022. Т. 96. № 3. С. 332.]
42. *Misikov G.K., Petrov A.V., Toikka A.M.* Application of artificial neural networks for the analysis of data on liquid–liquid equilibrium in three-component systems // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2022. Т. 56. № 2. С. 200. [*Мисиков Г.Х., Петров А.В., Тойкка А.М.* Применение метода искусственных нейронных сетей для анализа данных о равновесии жидкость–жидкость в трехкомпонентных системах // *Теорет. основы хим. технологии.* 2022. Т. 56. № 2. С. 197.]