

УДК 622.276; 544.344.9

DOI: 10.15372/ChUR2024565

EDN: PJNXHE

Получение глубоких эвтектических растворителей для создания нефтewытесняющей композиции на основе четырехатомного спирта, карбамида, соли четвертичного аммониевого основания и ПАВ

М. Р. ШОЛИДОДОВ, А. Р. САЙДЕНЦАЛЬ, Л. К. АЛТУНИНА, В. В. КОЗЛОВ, В. А. КУВШИНОВ,
Л. А. СТАСЬЕВА, Р. Н. МУСТАФИН

Институт химии нефти СО РАН,
Томск, Россия

E-mail: sholidodov93@inbox.ru

(Поступила 02.10.2023; после доработки 13.11.2023; принята к печати 22.12.2023)

Аннотация

Синтезированы и исследованы бинарные системы глубоких эвтектических растворителей (ГЭР): “четырёхатомный спирт – соль четвертичного аммониевого основания” (ГЭР₁), “четырёхатомный спирт – карбамид” (ГЭР₂), “соль четвертичного аммониевого основания – карбамид” (ГЭР₃), и тройная система “четырёхатомный спирт – соль четвертичного аммониевого основания – карбамид” (ГЭР₄). Эвтектические составы бинарных систем характеризуются существенно более низкими температурами застывания/плавления по сравнению с исходными компонентами. Самое низкое значение температуры среди бинарных смесей наблюдается для эвтектического состава ГЭР₃. Тройная система ГЭР₄ обладает еще более низкой температурой плавления (–14 °С), что связано с образованием межмолекулярных донорно-акцепторных водородных связей внутри системы. На основе ГЭР₄ был приготовлен водный раствор с концентрацией 26 мас. % и определен его водородный показатель в зависимости от температурных условий приготовления. При комнатной температуре рН трехкомпонентного ГЭР составляет 6.6–7.1, а после термостатирования в течение 6 ч при 150 °С увеличивается до 9.2 за счет гидролиза карбамида. Предполагается, что в дальнейшем при использовании ГЭР₄ в качестве основы щелочной нефтewытесняющей композиции непосредственно в пласте, под действием температуры закачиваемого теплоносителя образуется СО₂ и аммиачная буферная система с максимальной буферной емкостью в интервале рН 9–10. Образовавшийся углекислый газ, растворяясь преимущественно в нефти, будет приводить к снижению ее вязкости, с одной стороны, а сформированная щелочная среда, являясь наиболее благоприятной для работы поверхностно-активных веществ за счет снижения межфазного натяжения и разжижения высоковязких слоев или пленок на границах “нефть – вода – порода”, с другой – обеспечит эффективное применение такой системы для нефтewытеснения. Кроме того, нефтewытесняющая композиция на основе ГЭР₄ будет низкозастывающей, что открывает возможности ее транспортировки и применения в условиях северных регионов и Арктической зоны.

Ключевые слова: глубокие эвтектические растворители, точка эвтектики, эвтектический состав, нефтewытесняющая композиция, методы увеличения нефтеотдачи пластов

ВВЕДЕНИЕ

Постоянный спрос на ископаемое топливо, с одной стороны, и истощение запасов легких

нефтей, с другой, диктуют необходимость разработки новых и эффективных технологий повышения нефтеотдачи пластов [1–5]. Для этого используют различные физико-химические и

комплексные методы, основанные на использовании химических реагентов, способствующих нефтеизвлечению [3–9]. Новым и перспективным направлением в разработке реагентов для нефтевытеснения является создание химических композиций на основе глубоких эвтектических растворителей (ГЭР) [10–13].

Интерес исследователей к ГЭР возник после публикации [12], где впервые были представлены результаты, показывающие возможность смещения донора и акцептора водородных связей в разных соотношениях для образования эвтектической смеси с температурой плавления ниже 100 °С [11–13].

Глубокие эвтектические растворители считаются новым поколением экологически чистых реагентов (“зеленая химия”), благодаря таким преимуществам, как простота получения, уникальные физико-химические свойства, низкая токсичность, невоспламеняемость, широкий диапазон вязкости, низкое давление пара, биоразлагаемость, высокая термическая стабильность и низкая температура плавления (застывания), что открывает новые перспективы их применения в условиях низких температур [11–14]. Кроме того, свойства ГЭР можно легко подстраивать для решения конкретной задачи, изменяя состав компонентов и их соотношение, а также добавляя воду.

Как правило, ГЭР состоят из двух и более компонентов: акцепторов водородных связей (хлорид холина, борная кислота и т. д.) и их доноров (мочевина, карбоновые кислоты, полиолы и т. д.). Температура плавления ГЭР значительно ниже, чем у исходных компонентов, что обусловлено образованием межмолекулярных водородных связей между молекулами ГЭР и формированием молекулярных комплексов [11–24].

Цель работы – синтез и исследование ГЭР на основе четырехатомного спирта, карбамида и соли четвертичного аммониевого основания в качестве будущей основы для новой низкозастывающей нефтевытесняющей композиции.

ТАБЛИЦА 1

Физико-химические характеристики исходных компонентов глубокого эвтектического растворителя (ГЭР)

Реагент	Химическая формула	Молекулярная масса, г/моль	Температура плавления, °С
Пентаэритрит	$C_5H_{12}O_4$	136.0	253.0
Карбамид	$(NH_2)_2CO$	60.0	132.5
Хлорид холина	$C_5H_{14}ONCl$	139.5	302.0

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все химические вещества, используемые в экспериментальной работе, соответствовали классу чистоты “ч. д. а.” и применялись без дополнительной очистки.

Для получения трех двухкомпонентных и одной трехкомпонентной систем ГЭР, лежащих в основе будущей нефтевытесняющей композиции, использовали следующие вещества: четырехатомный спирт – пентаэритрит ($C_5H_{12}O_4$); диамид угольной кислоты – карбамид ($(NH_2)_2CO$); соль четвертичного аммониевого основания – хлорид холина ($C_5H_{14}ONCl$). Физико-химические свойства реагентов представлены в табл. 1.

Получение бинарных систем ГЭР: “пентаэритрит – хлорид холина” (ГЭР₁); “пентаэритрит – карбамид” (ГЭР₂); “хлорид холина – карбамид” (ГЭР₃) – осуществляли следующим образом: предварительно взвешенные на аналитических весах компоненты ГЭР в различных молярных соотношениях (от 1 : 10 до 10 : 1) растирали в ступке до полной однородности. Полученные смеси засыпали в чистые сухие колбы и нагревали на песчаной бане при постоянном перемешивании до образования прозрачных расплавов. Колбы с расплавами помещали в термостат, нагретый до 80 °С, выдерживали при заданной температуре 4–6 ч, а затем охлаждали до комнатной температуры.

Для бинарных систем с температурой застывания выше комнатной (20–25 °С) фиксировали температуру плавления; для бинарных систем с температурой застывания ниже комнатной измеряли температуру застывания.

Определение температуры плавления проводили на приборе Stuart SMP 30 (Великобритания). Для этого полученные твердые расплавы растирали в ступке в порошок, а затем небольшое количество тонко растертого сухого расплава помещали в запаянный с одного конца тонкостенный стеклянный капилляр. Задавали начальную температуру приблизительно на 5 °С ниже предполагаемой температуры плавления, а после нагревали стеклянный капилляр со скоростью 1 °С/мин. Температура, при которой последний кристалл расплава переходил в жидкую фазу, регистрировалась как температура плавления исследуемой смеси.

Для определения температуры кристаллизации в диапазоне от комнатной до –30 °С образцы помещали в термостат (криостат), заполненный охлаждающей смесью с температурой на 3–5 °С ниже ожидаемой температуры кристал-

лизации. Температуру кристаллизации определяли на установке, состоящей из стеклянного бюкса с исследуемым образцом, помещенным в охлаждающую жидкость криостата, термодпары внутри объема образца, и регистратора изменений температуры. При изменении фазового состояния исследуемого образца, регистратор, фиксирующий охлаждение, показывает перелом на кривой охлаждения, соответствующий температуре фазового перехода (ГОСТ 18995.5-73).

Значение растворимости тройной системы ГЭР₄ определялось путем ее растворения в избытке воды [25]. При постоянном перемешивании в водный раствор добавляли порции смеси компонентов ГЭР с шагом 1 мас. %. Максимальной растворимостью считалась суммарная навеска смеси ГЭР, при которой раствор оставался прозрачным без видимых признаков осадка.

Плотность растворов композиций и пластовых флюидов определяли пикнометрическим методом и с помощью плотномера EASY D40 (Mettler Toledo, Швейцария).

Определение значений водородного показателя (рН) осуществляли с использованием микропроцессорного лабораторного рН-метра (HANNA Instruments, Германия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По описанной выше методике были получены бинарные смеси в различных молярных соотношениях компонентов: “пентаэритрит – хлорид холина”, “пентаэритрит – карбамид”, “хлорид холина – карбамид”. Измеренные температуры плавления/кристаллизации позволили построить диаграммы фазового равновесия бинарных систем в виде зависимости температуры

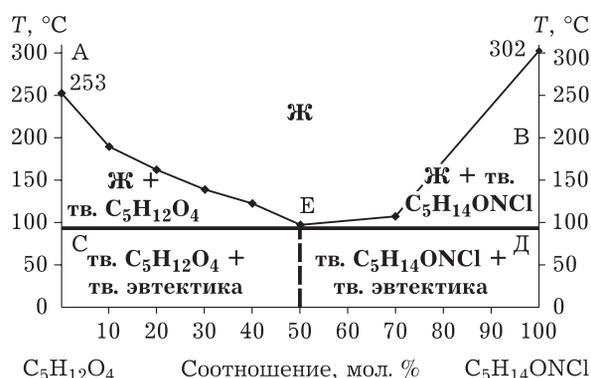


Рис. 1. Диаграмма фазового равновесия системы ГЭР₁. Здесь и на рис. 2–5: Ж – жидкость; тв. – твердый; ГЭР – глубокий эвтектический растворитель; Е – точка эвтектики.

ных систем в виде зависимости температуры плавления (кристаллизации) от молярного соотношения компонентов.

На рис. 1 представлена диаграмма фазового равновесия ГЭР₁. Видно, что для бинарной системы ГЭР₁ характерна одна точка эвтектики (Е) – самая нижняя точка линии солидуса (линия на фазовых диаграммах, ниже которой находится только твердая фаза) с температурой плавления 98 °С. Температура плавления смеси (C₅H₁₂O₅/C₅H₁₄ClNO) с молярным соотношением, равным 50 : 50, значительно ниже температур плавления отдельных исходных компонентов смеси ($T_{пл}$ пентаэритрита = 253 °С, $T_{пл}$ хлорида холина = 302 °С). В процессе приготовления ГЭР химические соединения не образуются, о чем свидетельствует наличие одной точки эвтектики и отсутствие других экстремумов на линии ликвидуса (линия, выше которой находится только жидкость), система существует в виде смеси компонентов с донорно-акцеп-

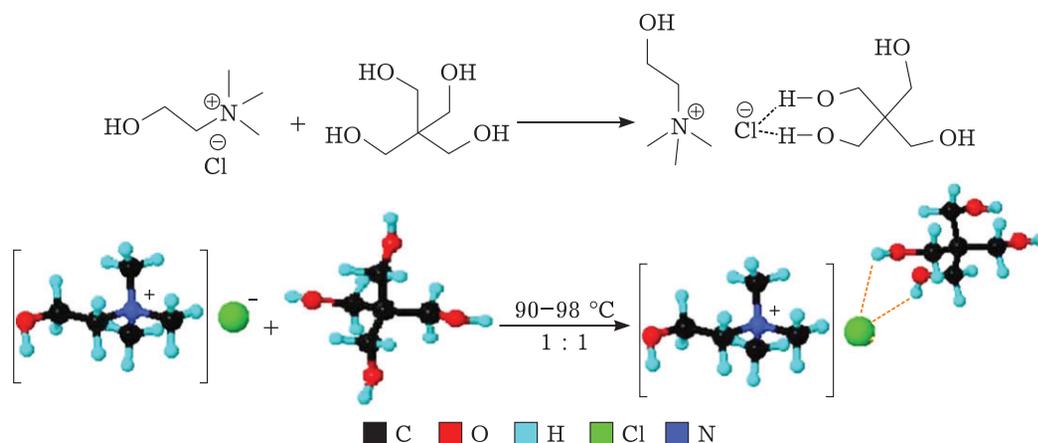
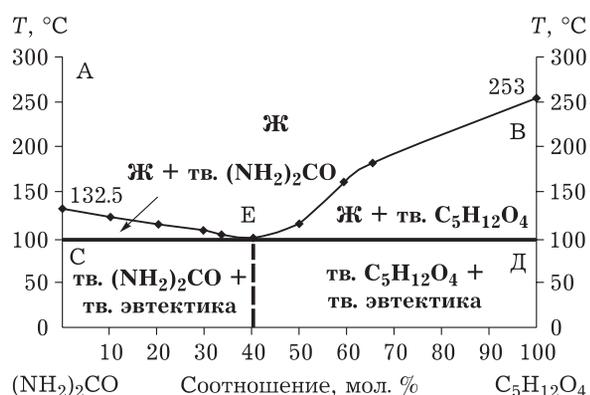
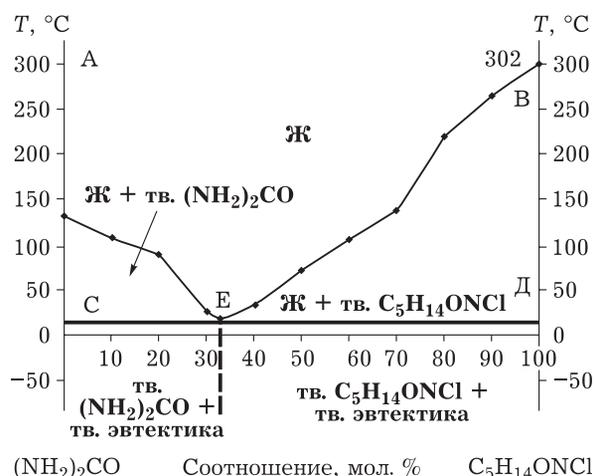


Схема 1. Предполагаемая схема донорно-акцепторного взаимодействия соли четвертичного аммониевого основания (хлорида холина) и четырехатомного спирта (пентаэритрита) в ГЭР₁. Здесь и в схемах 2-4: ГЭР – глубокий эвтектический растворитель.

Рис. 2. Фазовая диаграмма системы ГЭР₂. Обозн. см. рис. 1.

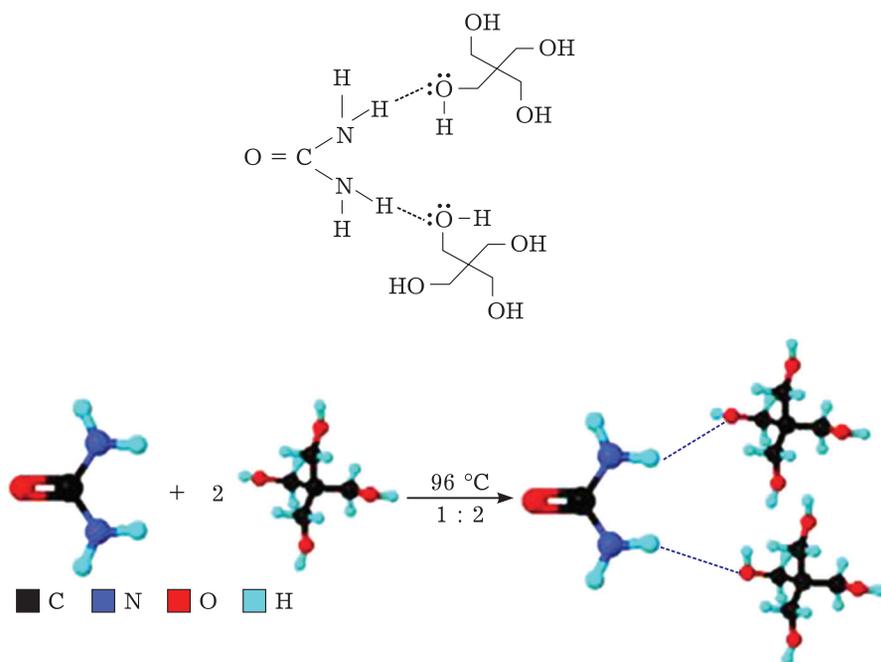
торным взаимодействием. В результате формируется комплекс, в котором хлорид холина является акцептором, а пентаэритрит – донором водородных связей (схема 1).

Для бинарной системы ГЭР₂ на основе “пентаэритрит – карбамид” характерна одна точка эвтектики (рис. 2) при молярном соотношении компонентов 40 : 60. Образования химических соединений, как и в системе ГЭР₁, не наблюдалось. Температура плавления ГЭР₂ в точке эвтектики равна 96 °С, при этом у отдельных компонентов она значительно выше ($T_{пл}$ карбамида составляет 132,5 °С).

Рис. 3. Фазовая диаграмма системы ГЭР₃. Обозн. см. рис. 1.

Донорно-акцепторное взаимодействие компонентов ГЭР₂ приводит к получению молекулярного комплекса, в котором карбамид является акцептором, а пентаэритрит – донором водородных связей (схема 2).

Температура застывания/плавления эвтектической смеси ГЭР₃, полученным при молярном соотношении соли четвертичного аммониевого основания и карбамида 33 : 67, составляет 18 °С, что значительно ниже, чем у исходных компонентов, и позволяет использовать ГЭР при температурах выше установленного для данной системы значения (рис. 3). Значительное

Схема 2. Предполагаемая схема донорно-акцепторного взаимодействия карбамида и пентаэритрита в ГЭР₂.

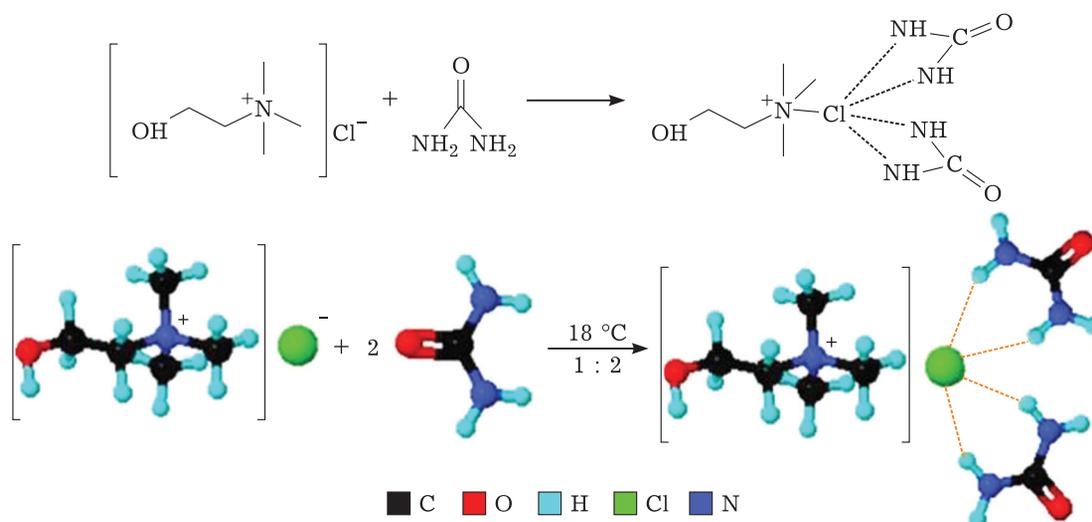


Схема 3. Предполагаемая схема донорно-акцепторного взаимодействия хлорида холина и карбамида в ГЭР₃.

снижение температуры плавления/застывания смеси ГЭР возникает в результате донорно-акцепторного взаимодействия между молекулами $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ и ионами хлора в молекулах $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{ClNO}$ с образованием молекулярного комплексного соединения, как и в случаях ГЭР₁ и ГЭР₂. В ГЭР₃ хлорид холина является акцептором, а карбамид – донором водородных связей (схема 3).

Согласно недавним публикациям, касающихся ГЭР, водородные связи являются ключевой межмолекулярной силой, приводящей к сниже-

нию температуры плавления, наблюдаемому при образовании ГЭР [18].

На основе результатов исследования бинарных систем ГЭР₁, ГЭР₂, ГЭР₃ и теоретически рассчитанного содержания компонентов смеси эвтектического состава была получена трехкомпонентная система ГЭР₄. Эвтектическая точка ГЭР₄ характеризуется более низкой температурой застывания/плавления, чем эвтектические смеси бинарных систем, из компонентов которых приготовлена тройная система.

Температура застывания ГЭР₄ при молярном соотношении $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_5/\text{C}_5\text{H}_{14}\text{ClNO}/(\text{NH}_2)_2\text{CO} =$

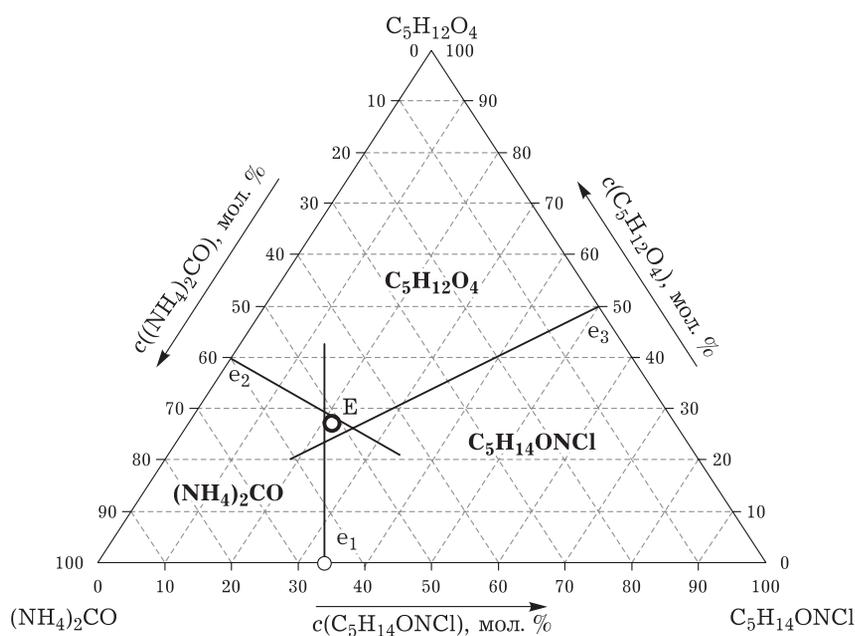


Рис. 4. Фазовая диаграмма системы ГЭР₄. Обозн. см. рис. 1.

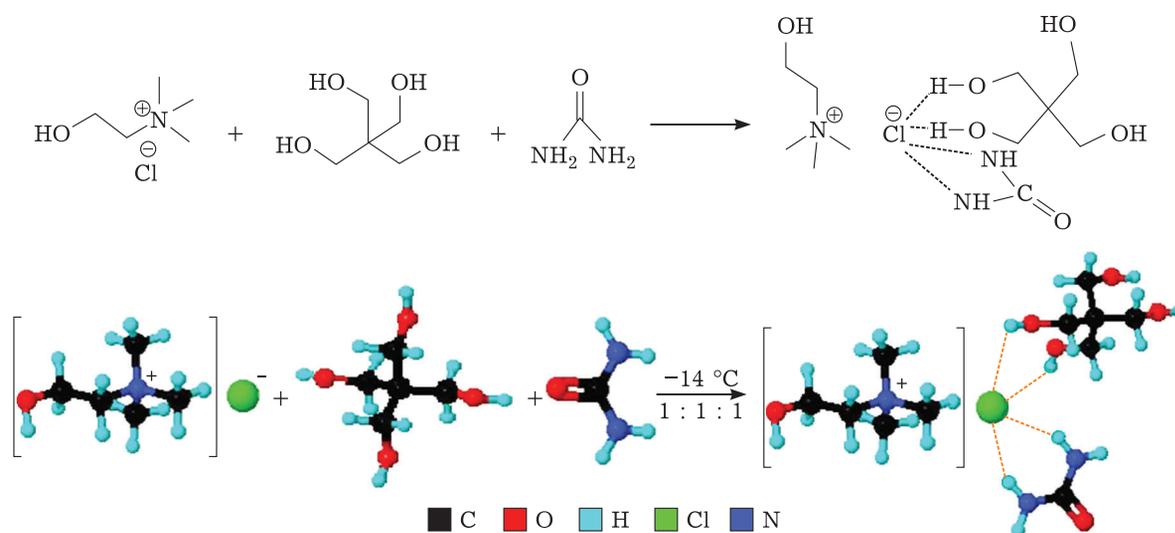


Схема 4. Предполагаемая схема донорно-акцепторного взаимодействия хлорида холина, пентаэритрита и карбамида в ГЭР₄.

= 27.0 : 21.5 : 51.5 составляет $-14\text{ }^{\circ}\text{C}$. Диаграмма фазового равновесия эвтектического состава трехкомпонентной системы ГЭР₄ приведена на рис. 4.

В ГЭР₄ соль аммониевого основания является акцептором водородных связей по отношению к донорам – карбамиду и четырехатомному спирту. На схеме 4 представлен механизм донорно-акцепторного взаимодействия компонентов ГЭР₄.

Расплавы представляют собой гомогенные прозрачные растворы. Физико-химические характеристики ГЭР представлены в табл. 2.

На основе эвтектического состава смеси ГЭР₄ был приготовлен ряд водных растворов с различным его содержанием (5–26 мас. %). Растворимость ГЭР₄ в воде при $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ составляет 35.1 г в 100 г H₂O.

По мере увеличения концентрации ГЭР₄ в водном растворе от 5 до 26 мас. % при комнатной температуре величина pH растворов повышается от 6.6 до 7.1 (рис. 5, а). После выдерживания ГЭР₄ при $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 6 ч значение pH возрастает до 9.2 (рис. 5, б) за счет гидролиза карбамида. Предполагается, что при исполь-

зовании щелочной нефтewытесняющей композиции на основе ГЭР₄ непосредственно в пласте, под действием температуры или закачиваемого теплоносителя образуется CO₂ и аммиачная буферная система с максимальной буферной емкостью в интервале pH 9–10. Это является оптимальным условием для нефтewытеснения за счет снижения межфазного натяжения, разжижения высоковязких слоев или пленок на границах “нефть – вода – порода”. При растворении CO₂ вязкость нефти снижается в 2–6 раз, что способствует увеличению степени извлечения нефти. Способность трехкомпонентной системы генерировать CO₂ и повышать pH среды будет использовано при создании новой щелочной нефтewытесняющей композиции на основе эвтектической смеси ГЭР₄.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе получены и исследованы бинарные системы ГЭР с различным молярным соотношением компонентов: “пента-

ТАБЛИЦА 2

Физико-химические характеристики глубоких эвтектических растворителей (ГЭР₁, ГЭР₂, ГЭР₃ и ГЭР₄)

ГЭР	Компоненты	Соотношение компонентов, мол. %	Молекулярная масса, г/моль	Температура плавления (застывания), $^{\circ}\text{C}$	Плотность, г/см ³
ГЭР ₁	C ₅ H ₁₂ O ₄ / C ₅ H ₁₄ ONCl	50 : 50	275.5	98	1.2458
ГЭР ₂	C ₅ H ₁₂ O ₄ / (NH ₂) ₂ CO	60 : 40	198.0	96	1.2346
ГЭР ₃	C ₅ H ₁₄ ONCl / (NH ₂) ₂ CO	33 : 67	201.5	12–18	1.2158
ГЭР ₄	C ₅ H ₁₂ O ₄ / C ₅ H ₁₄ ONCl / (NH ₂) ₂ CO	27.0 : 21.5 : 51.5	335.5	-14	1.2476

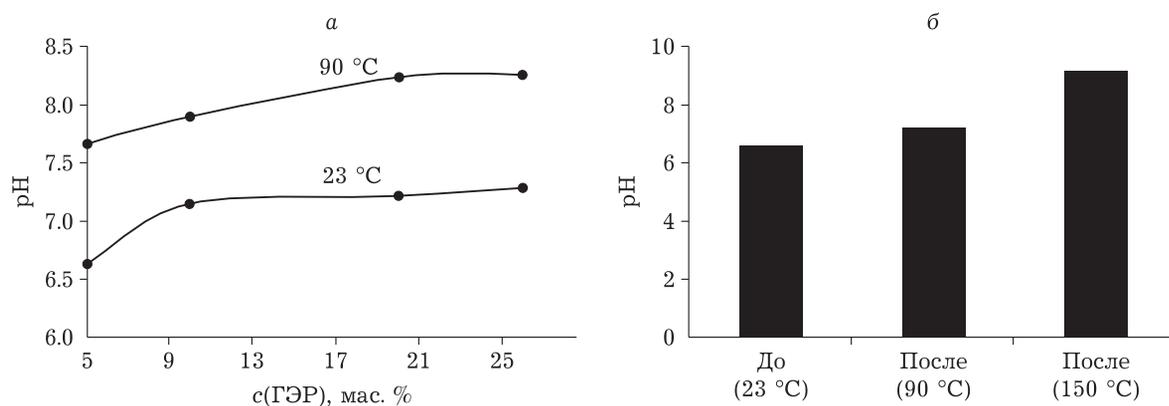


Рис. 5. Зависимость pH от концентрации ГЭР₄ (а) и от условий термической обработки 26 % водного раствора ГЭР₄ (б). Обозн. см. рис. 1.

эритрит – хлорид холина” (ГЭР₁), “пентаэритрит – карбамид” (ГЭР₂), “хлорид холина – карбамид” (ГЭР₃). Определены температуры застывания/плавления этих систем и построены диаграммы фазового состояния. Установлено, что самой низкой температурой застывания (18 °C) эвтектической смеси среди синтезированных бинарных систем обладает ГЭР₃ при молярном соотношении компонентов (соли четвертичного аммониевого основания/карбамид), равном 33 : 67. Теоретически рассчитанное компонентное содержание позволило синтезировать смесь ГЭР₄ эвтектического состава. На основе результатов исследования бинарных систем была построена диаграмма фазового равновесия трехкомпонентной системы ГЭР₄ (“пентаэритрит – хлорид холина – карбамид”) и определена эвтектическая точка. Установлено, что тройная система характеризуется более низкой температурой застывания (–14 °C) по сравнению с эвтектическими составами бинарных систем.

Согласно проведенным исследованиям бинарных и тройной систем ГЭР сделано предположение, что снижение температуры плавления связано с образованием водородных связей между компонентами ГЭР за счет межмолекулярных донорно-акцепторных связей. Изменение соотношения компонентов позволит в будущем создать нефтевытесняющие композиции с регулируемой температурой застывания, что является актуальным для работы в условиях северных регионов и Арктической зоны России. Гидролиз карбамида, входящего в состав смеси ГЭР₄, приводящий к образованию углекислого газа и аммиачной буферной системы при высоких температурах, позволит создать композицию, эво-

люционирующую непосредственно в пласте и способную работать в широком интервале pH.

Исследование выполнено в рамках проекта “Проведение инициативных исследований молодыми учеными” Президентской программы исследовательских проектов, реализуемых ведущими учеными, в том числе молодыми учеными, финансируемого Российским научным фондом (РНФ № 23-73-01045).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Алтунина Л. К., Стасьева Л. А., Кувшинов В. А., Шолитодов М. Р., Козлов В. В., Кувшинов И. В. Кислотная нефтевытесняющая композиция пролонгированного действия на основе глубоких эвтектических растворителей // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2023. Т. 31, № 2. С. 140–152.
- Рузин Л. М., Морозюк О. А. Методы повышения нефтеотдачи пластов (теория и практика): учеб. пособие. Ухта: УГТУ, 2014. 126 с.
- Алтунина Л. К., Кувшинов В. А. Физико-химические методы увеличения нефтеотдачи пластов нефтяных месторождений // *Успехи химии*. 2007. Т. 76, № 10. С. 1034–1052.
- Сургучев М. Л. Вторичные и третичные методы увеличения нефтеотдачи пластов. М.: Недра, 1985. 308 с.
- Козлов В. В., Алтунина Л. К., Стасьева Л. А., Чернова У. В., Шолитодов М. Р. Лабораторные исследования нефтевытесняющей способности многофункциональной химической композиции на основе поверхностно-активных веществ // *Изв. высш. учеб. заведений. Нефть и газ*. 2021. № 2 (146). С. 136–146.
- Sholidodov M. R., Kozlov V. V., Altunina L. K., Kuvshinov V. A., Stas'eva L. A. Laboratory testing of acidic EOR oil-displacing compositions based on surfactants, inorganic acid adduct and polyols // *Журн. Сибирского федер. ун-та. Химия*. 2022. Т. 15, № 2. С. 186–196.
- Altunina L. K., Kuvshinov V. A., Kuvshinov I. V., Stasyeva L. A. Surfactant-based compositions for enhanced oil recovery in Arctic high-viscosity oil fields // *Pet. Chem*. 2022. Vol. 62, No. 2. P. 169–182.
- Chemical Enhanced Oil Recovery (сEOR): A Practical Overview / L. Romero-Zeron (Ed.). Croatia: InTechOpen, 2016. 202 p.

- 9 Dong X., Liu H., Chen Z., Wu K., Lu N., Zhang Q. Enhanced oil recovery techniques for heavy oil and oilsands reservoirs after steam injection // *Appl. Energy*. 2019. Vol. 239. P. 1190–1211.
- 10 Алтунина Л. К., Кувшинов В. А., Стасьева Л. А., Кувшинов И. В. Тенденции и перспективы развития физико-химических методов увеличения нефтеотдачи месторождений тяжелой нефти // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2018. Т. 26, № 3. С. 261–277.
- 11 Шолитодов М. Р., Алтунина Л. К., Козлов В. В., Кувшинов В. А., Стасьева Л. А. Низкозастывающая кислотная нефтьвытесняющая композиция на основе ПАВ и глубоких эвтектических растворителей для Арктики // *Башкирский хим. журн.* 2023. Т. 30, № 1. С. 34–42.
- 12 Abbott A. P., Capper G., Davies D. L., Rasheed R. K., Tambyrajah V. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures // *Chem. Commun.* 2003. No. 1. P. 70–71.
- 13 Li X., Choi J., Ahn W.-S., Row K. H. Preparation and application of porous materials based on deep eutectic solvents // *Crit. Rev. Anal. Chem.* 2018. Vol. 48, No. 1. P. 73–85.
- 14 Wang X. L., Lu Y., Shi L., Yang D., Yang Y. Novel low viscous hydrophobic deep eutectic solvents liquid-liquid microextraction combined with acid base induction for the determination of phthalate esters in the packed milk samples // *Microchem. J.* 2020. Vol. 159. Art. 105332.
- 15 Ghaedi H., Ayoub M., Sufian S., Lal B., Shariff A. M. Measurement and correlation of physicochemical properties of phosphonium-based deep eutectic solvents at several temperatures (293.15 K–343.15 K) for CO₂ capture // *J. Chem. Thermodyn.* 2017. Vol. 113. P. 41–51.
- 16 Ghaedi H., Ayoub M., Sufian S., Shariff A. M., Lal B., Wilfred C. D. Density and refractive index measurements of transition-temperature mixture (deep eutectic analogues) based on potassium carbonate with dual hydrogen bond donors for CO₂ capture // *J. Chem. Thermodyn.* 2018. Vol. 118. P. 147–158.
- 17 Scancapà-Cartagena A., Masiá A., Picó Y. Simultaneous determination of pyrethroids and pyrethrins by dispersive liquid-liquid microextraction and liquid chromatography triple quadrupole mass spectrometry in environmental samples // *Anal. Bioanal. Chem.* 2017. Vol. 409, No. 20. P. 4787–4799.
- 18 Song X., Yuan J., Yang C., Deng G., Wang Z., Gao J. Carbon dioxide separation performance evaluation of amine-based versus choline-based deep eutectic solvents // *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2023. Vol. 184. Art. 113499.
- 19 Sanati A., Malayeri M. R., Busse O., Weigand J. J. Utilization of ionic liquids and deep eutectic solvents in oil operations: progress and challenges // *J. Mol. Liq.* 2022. Vol. 361. Art. 119641.
- 20 Mandal A. Chemical flood enhanced oil recovery: a review // *Int. J. Oil, Gas Coal Technol.* 2015. Vol. 9, No. 3. P. 241–264.
- 21 Martins M. A. R., Pinho S. P., Coutinho J. A. P. Insights into the nature of eutectic and deep eutectic mixtures // *J. Solution Chem.* 2019. Vol. 48, No. 7. P. 962–982.
- 22 Kalhor P., Ghandi K. Deep eutectic solvents for pretreatment, extraction, and catalysis of biomass and food waste // *Molecules*. 2019. Vol. 24, No. 22. P. 4012.
- 23 Abbott A. P., Boothby D., Capper G., Davies D. L., Rasheed R. K. Deep eutectic solvents formed between choline chloride and carboxylic acids: versatile alternatives to ionic liquids // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. Vol. 126, No. 29. P. 9142–9147.
- 24 Smith E. L., Abbott A. P., Ryder K. S. Deep eutectic solvents (DESs) and their applications // *Chem. Rev.* 2014. Vol. 114, No. 21. P. 11060–11082.
- 25 Sholododov M. R., Altunina L. K., Kozlov V. V., Chernova U. V. Deep eutectic solvents as a basis for chemical oil-displacing compositions // *AIP Conf. Proc.* 2022. Vol. 2509, No. 1. Art. 020177.