

А. В. Клинов, А. Р. Хайруллина, А. Ф. Габидуллин

**ВЛИЯНИЕ ГЛУБОКО ЭВТЕКТИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ С ГЛИЦЕРИНОМ
НА ОТНОСИТЕЛЬНУЮ ЛЕТУЧЕСТЬ КОМПОНЕНТОВ СМЕСИ ЭТАНОЛ-ВОДА***Ключевые слова:* фазовое равновесие пар-жидкость, экстрактивная ректификация, ГЭР

В работе исследовалось влияние глубоко эвтектических растворителей (ГЭР), представляющих смесь глицерина с триэтаноламином, мочевиной и глюкозой на относительную летучесть компонентов водного раствора этанола. На основе метода открытого испарения проведены экспериментальные исследования условий фазового равновесия пар-жидкость системы этанол-вода при добавлении ГЭР. По поведению линий остаточных концентраций видно, что добавление ГЭР увеличивает относительную летучесть этанола, что приводит к его более быстрому истощению в кубе. Моделирование условий фазового парожидкостного равновесия проводилось на основе модели NRTL, полученные результаты демонстрируют хорошую согласованность с результатами экспериментальных данных. При детальном анализе было установлено, что отклонение между модельными прогнозами и экспериментальными данными не превышает 3.5%, что указывает на высокую надежность модели. Исследование представленных данных свидетельствует о том, что добавление различных компонентов к глицерину позволяет целенаправленно изменять относительную летучесть этанола в водно-спиртовой смеси. Данный эффект достигается за счет формирования комплексного синергетического воздействия между всеми компонентами смеси в процессе их смешения. Полученные в ходе эксперимента результаты могут быть успешно применены при проектировании технологической схемы процесса экстрактивной ректификации для разделения азеотропной смеси этанол-вода. Данная методика обеспечивает получение обезвоженного этанола с использованием ГЭР в качестве эффективного разделяющего агента. Моделирование процесса экстрактивной ректификации позволяет осуществлять прогнозные вычисления параметров фазового равновесия для водно-спиртовых систем в присутствии потенциальных экстрагентов с высокой эффективностью.

A. V. Klinov, A. R. Khairul lina, A. F. Gabidullin

**THE INFLUENCE OF DEEPLY EUTECTIC SOLVENTS WITH GLYCERIN
ON THE RELATIVE VOLATILITY OF COMPONENTS IN AN ETHANOL-WATER MIXTURE***Key words:* vapor-liquid phase equilibrium, extractive distillation, DES.

The effect of deep eutectic solvents (DES), a mixture of glycerol with triethanolamine, urea and glucose, on the relative volatility of the components of an aqueous ethanol solution was investigated. Based on the open evaporation method, experimental studies of the vapor-liquid phase equilibrium conditions of the ethanol-water system with the addition of DES were carried out. The behavior of the residual concentration lines shows that the addition of DES increases the relative volatility of ethanol, which leads to its faster depletion in the cube. Modeling of the vapor-liquid phase equilibrium conditions was carried out based on the NRTL model, the results obtained demonstrate good agreement with the results of experimental data. A detailed analysis showed that the deviation between the model predictions and experimental data does not exceed 3.5%, indicating a high reliability of the model. The study of the presented data indicates that the addition of various components to glycerol allows one to purposefully change the relative volatility of ethanol in a water-alcohol mixture. This effect is achieved by forming a complex synergistic effect between all components of the mixture during their mixing. The results obtained during the experiment can be successfully applied in designing a process flow chart for extractive rectification for separating an ethanol-water azeotropic mixture. This technique ensures the production of dehydrated ethanol using DES as an effective separating agent. Modeling the extractive rectification process allows predictive calculations of phase equilibrium parameters for water-alcohol systems in the presence of potential highly efficient extractants.

Введение

Практически в каждом производстве проводятся процессы разделения для извлечения целевых продуктов, побочных продуктов и непрореагировавшего сырья. В целом, это достигается многоступенчатыми процессами, но при этом дистилляционные процессы разделения доминируют во всей химической промышленности. Несмотря на то, что в настоящее время разрабатываются множество новых методов разделения, дистилляционные методы остаются основными, особенно для крупнотонажного разделения неидеальных смесей [1]. Как известно большинство водно-спиртовых смесей являются азеотропными, поэтому их разделение дистилляцией связано с трудностями.

Для получения спирта высокой частоты используются различные методы, к примеру, абсолютирование под вакуумом. Если данный метод разделения не может быть использован, потому что состав азеотропа не сильно зависит от давления, используют другие методы разделения азеотропных смесей: мембранные технологии, азеотропная или экстрактивная ректификация, связывание воды твердыми водосвязывающими материалами (сорбенты, негашеная известь).

Преимуществом экстрактивной ректификации является эффективное разделение смесей с близкими температурами кипения или азеотропных смесей, добавление дополнительного компонента в разделяемую смесь, который изменяет условия термодинамического равновесия пар-жидкость, не вступая с ними в химическую реакцию, обеспечивая, таким образом,

повышение эффективности разделения исходной смеси или выделения из нее целевого компонента [2].

Экстрактивный агент должен удовлетворять следующим требованиям: значительно увеличивать относительную летучесть компонентов исходной смеси или разрушать азеотроп; быть нелетучим; легко регенерироваться; быть термически стабильным, неагрессивным, нетоксичным, чтобы обеспечить безопасное обращение и минимизировать экологические риски; быть химически стабильными в используемых условиях [3].

В настоящее время известно достаточное количество веществ (органические растворители, твердые соли, ионные жидкости и др.), которые используются или потенциально могут использоваться для разделения азеотропных смесей методом экстрактивной ректификации. Однако существует ряд недостатков, которые затрудняют их промышленное применение. К примеру, использование твердых солей имеет проблемы, связанные с их коррозионной активностью и регенерацией, а органические растворители являются летучими и попадают в дистиллят. В связи с этим, существует необходимость поиска новых более эффективных и экологичных растворителей для использования в экстрактивной ректификации. В последнее время большой интерес как к потенциальным экстрагентам проявляется к группе веществ, называемых глубоководными растворителями (ГЭР), которые, благодаря особенностям своих свойств, имеют широкие перспективы применения в промышленных технологиях.

Эвтектические растворители, в частности глубокие эвтектические растворители (ГЭР) и натуральные глубокие эвтектические растворители (НГЭР), появились как инновационные альтернативы традиционным органическим растворителям. Эти растворители характеризуются своими уникальными свойствами и применением в различных областях [4-8].

Их получают путем физического смешивания как минимум двух компонентов. При смешении происходит комплексообразование и делокализация заряда, из-за сильных межмолекулярных взаимодействий и образования водородных связей, что приводит к образованию эвтектической точки, где смесь имеет низкую температуру плавления по сравнению с точками плавления отдельных компонентов.

Эвтектические растворители обладают низкой токсичностью, негорючестью и низким давлением паров, что делает их экологически чистыми. Они могут растворять широкий спектр полярных и неполярных соединений благодаря своей регулируемой полярности [6]. ГЭР используются в катализе, органическом синтезе, процессах экстракции, электрохимии и химии материалов [4, 6]. НГЭР особенно эффективны при извлечении биологически активных соединений из натуральных продуктов [9].

Способность ГЭР растворять соединения с низкой растворимостью в воде делает их ценными в фармацевтической и химической промышленности [8], но при этом сложность их межмолекулярных взаимодействий может сделать их свойства чувствительными к таким факторам, как температура и соотношение компонентов [6].

В данной работе исследовалось использование глицерин-содержащих смесей ГЭР как перспективных экстрагентов для дальнейшего использования при разделении водно-спиртовой смеси этанол-вода.

Синтез

Для приготовления ГЭР смешивали компоненты в круглодонной колбе, которая помещалась в термостатированную среду силиконового масла и непрерывно вращалась. Процесс перемешивания осуществлялся в течение двух часов до образования однородной жидкости желтого цвета [10]. Температура термостатированной среды поддерживалась от 85°C-95°C в зависимости от соотношения компонентов. Исследования показали, что ГЭР в жидкофазном состоянии образуется при разных соотношениях компонентов.

Для всех соотношений наблюдалось жидкофазное состояние после смешения.

Синтезированный ГЭР хранился в закрытых стеклянных бутылках в эксикаторе.

В ходе работы были синтезированы следующие ГЭР в соотношении:

Глицерин- триэтаноламин (ТЭА): 50-50 масс%

Глицерин-мочевина: 75,7- 24,3 масс%

Глицерин-глюкоза: 50-50 масс%

Глицерин-глюкоза-мочевина: 14,2-43,3-42,4 масс%

Экспериментальные исследования

Для изучения парожидкостного равновесия использовались метод открытого испарения, подробно описанный в статье [10-11].

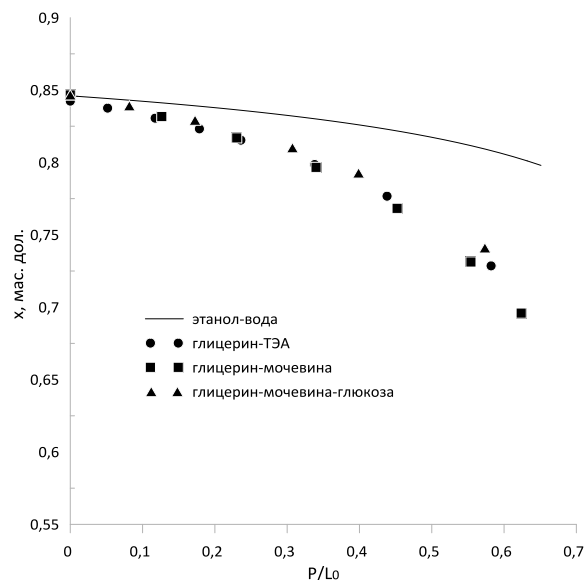


Рис. 1 – Линии остаточных концентраций смеси этанол-вода при добавлении 60 % мас. ГЭР. Геометрические фигуры-экспериментальные данные, линии-расчет по модели NRTL

Fig. 1 – Residual concentration lines of the ethanol-water mixture with the addition of 60% by mass of DES. Geometric figures – experimental data, lines – calculations based on the NRTL model

Метод открытого испарения в сравнении с другими методами измерения равновесия является менее трудоемким и достаточно быстро позволяет качественно и количественно оценить влияние добавления растворителей на условия фазового равновесия в азеотропной смеси в определенном интервале концентраций [12]. На рис 1 показаны экспериментально полученные линии остаточных концентраций при добавлении различных ГЭР в смеси этанол-вода.

По поведению линий остаточных концентраций видно, что добавление ГЭР увеличивает относительную летучесть этанола, что приводит к его более быстрому истощению в кубе.

Моделирование условий фазового равновесия пар – жидкость

Моделирование проводилось с использованием пакета ChemCad 6.5. Коэффициенты активности компонентов в растворе рассчитывались по модели NRTL. NRTL (англ. Non-Random Two Liquid) — одна из моделей локального состава, используемая для описания уравнения состояния жидкостей. Предложена Реноном и Праусницем и применяется в моделировании технологических процессов [13-14]. Модель NRTL была выбрана для описания смеси этанол-вода, поскольку эта же модель демонстрирует высокую точность при описании трёхкомпонентной смеси, включающей этанол, воду и глицерин [11, 15-16]. Эти компоненты являются ключевыми в смесях, исследуемых в данной работе. Однако для триэтанол-ламина, мочевины и глюкозы бинарные параметры модели NRTL отсутствуют в литературных данных. Поэтому неизвестные NRTL параметры для этих компонентов были определены по результатам моделирования условий парожидкостного равновесия в бинарных смесях с использованием предсказательного метода групповых составляющих UNIFAC. Разбиение молекул компонентов рассматриваемых здесь смесей на группы, в рамках модели UNIFAC

представлено в [17-19]. Параметры групп приведены в табл. 1 и 2.

Полученные, в результате моделирования, неизвестные параметры для модели NRTL приведены в табл.3.

Таблица 1 – Параметры группового объема R и групповой поверхности Q:

Table 1 – Parameters of group volume R and group surface area Q:

Группа	R_i	Q_i
NH ₂	1.4660	1.336
CO	0.9597	0.632
H ₂ O	0.92	1.4
CH ₂	0.6744	0.54
OH	1	1.2

В рамках эксперимента, результаты которого отображены на рис. 2-4, проведен анализ за изменением характера кривых остаточных концентраций при добавлении ГЭР в смесь этанол-вода.

Выполненное моделирование демонстрирует хорошее согласование с результатами экспериментальных данных. При детальном анализе было установлено, что отклонение между модельными прогнозами и экспериментальными данными не превышает 3.5%, что указывает на высокую надежность модели.

Таблица 2 – Параметры группового взаимодействия

Table 2 – Parameters of group interaction

	NH ₂	CO	H ₂ O	CH ₂	OH
NH ₂	0	0	-1080	272	0
CO	0	0	-598.8	-83.98	28.6
H ₂ O	365	304	0	300	-229.1
CH ₂	383	206.6	1318	0	986.5
OH	0	-323	353.5	156.4	0

Таблица 3 – Параметры взаимодействия для модели NRTL

Table 3 – Interaction parameters for the NRTL model

Компонент i	Компонент j	β_{ij}	β_{ji}	α
Этанол	ТЭА	4.069542	-200.938	0.343864
Этанол	Мочевина	-196.832	323.7654	0.399742
Этанол	Глюкоза	-89.3136	21.3392	0.237845
Вода	ТЭА	-200.194	-114.412	0.395547
Вода	Глюкоза	-441.8	29.58825	0.991518
Глицерин	ТЭА	68.20096	-5.06564	0.295228
Глицерин	Мочевина	-386.26	366.2074	0.33276
Глицерин	Глюкоза	-108.182	32.43679	0.442781

Исследование представленных на рис. 2-4 данных свидетельствует о том, что добавление различных компонентов к глицерину позволяет целенаправленно изменять относительную летучесть этанола в водно-спиртовой смеси. Данный эффект достигается

за счет формирования комплексного синергетического воздействия между всеми компонентами смеси в процессе их смешения.

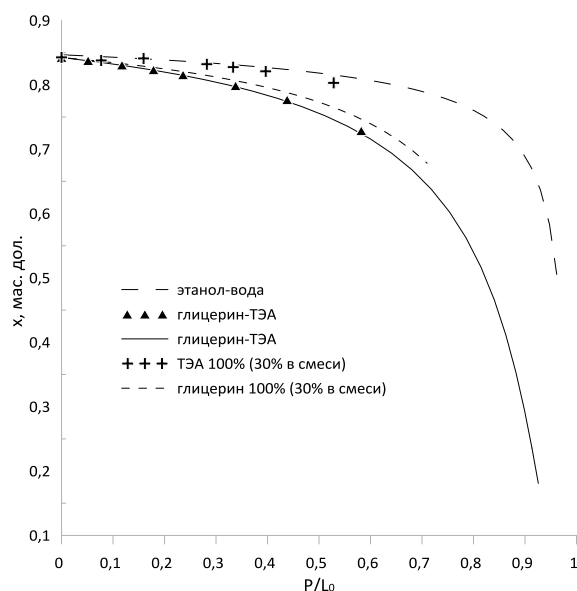


Рис. 2 – Линии остаточных концентраций смеси этанол-вода при добавлении 60 % мас. ГЭР (Глицерин+ТЭА) и компонентов ГЭР. Геометрические фигуры-экспериментальные данные, линии-расчет по модели NRTL

Fig. 2 – Residual concentration lines of the ethanol-water mixture with the addition of 60% by mass of DES (glycerol + TEA) and DES components. Geometric figures – experimental data, lines – calculation according to the NRTL model

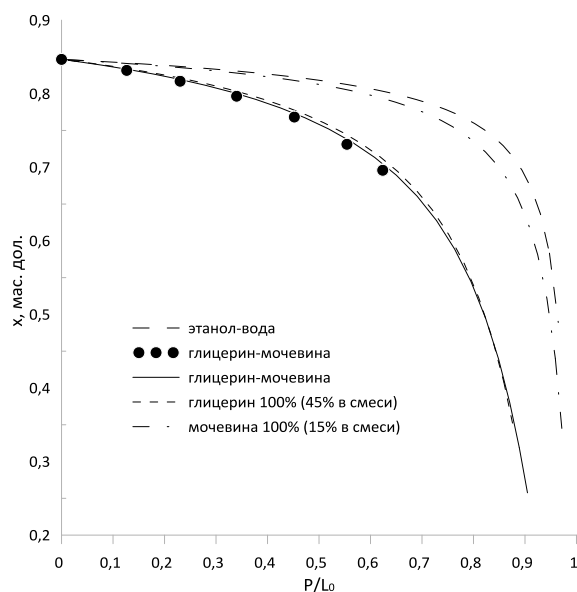


Рис. 3 – Линии остаточных концентраций смеси этанол-вода при добавлении ГЭР (Глицерин+мочевина) и компонентов ГЭР. Геометрические фигуры-экспериментальные данные, линии-расчет по модели NRTL

Fig. 3 – Residual concentration lines of the ethanol-water mixture with the addition of DES (glycerol + urea) and DES components. Geometric figures – experimental data, lines – calculation according to the NRTL model

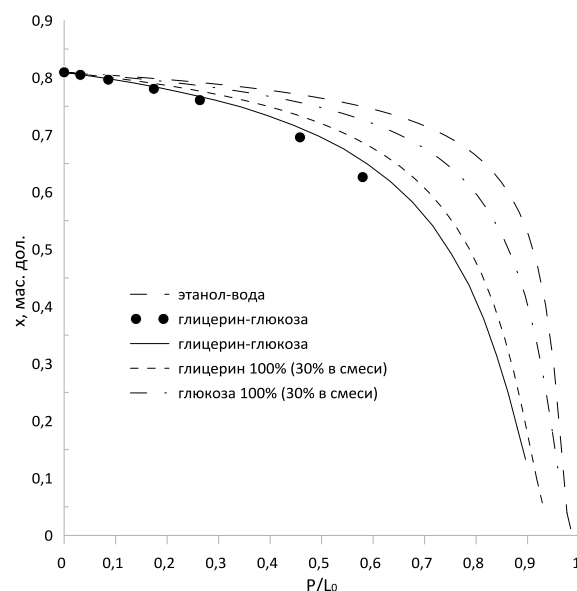


Рис. 4 – Линии остаточных концентраций смеси этанол-вода при добавлении 60 % мас. ГЭР (Глицерин+глюкоза) и компонентов ГЭР. Геометрические фигуры-экспериментальные данные, линии-расчет по модели NRTL

Fig. 4 – Residual concentration lines of the ethanol-water mixture with the addition of 60% by mass of DES (glycerol + glucose) and DES components. Geometric figures – experimental data, lines – calculation according to the NRTL model

Закключение

Проведенные исследования показали, что исследуемые в работе ГЭР оказывают существенное влияние на относительную летучесть этанола в водном растворе.

Использование ГЭР позволяет увеличить растворимость компонентов в водных растворах этанола. Это особенно важно при высоких концентрациях этанола, так как, к примеру, глюкоза плохо растворима в этаноле.

В дальнейшем полученные данные могут быть использованы при расчете технологической схемы процесса экстрактивной ректификации, позволяющей получать обезвоженный этанол с применением ГЭР в качестве разделяющего агента.

Литература

1. S. Widagdo, W.D. Seider, *AIChE Journal* **42**, 96 (1996).
2. X. Gong, Y. Lü, M. Li, X. Ma, Q. Ni, G. Luo, *Chinese Journal of Chemical Engineering* **16**, 876 (2008).
3. X. Gong, Y. Lü, M. Li, X. Ma, Q. Ni, G. Luo, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, **16**, 876 (2008).
4. E.L. Smith, A.P. Abbott, K.S. Ryder, *Chem. Rev.*, **114**, 11060 (2014).
5. T. Negi, A. Kumar, S.K. Sharma, N. Rawat, D. Saini, R. Sihori, O. Prakash, A. Dubey, A. Dutta, N.C. Shahi, *Heliyon* **10**, e28784 (2024).
6. Q. Zhang, K. De Oliveira Vigier, S. Royer, F. Jérôme, *Chem. Soc. Rev.* **41**, 7108. (2012).
7. B. Gurkan, H. Squire, E. Pentzer, *J. Phys. Chem. Lett.* **10**, 7956 (2019).

8. Y. Liu, J.B. Friesen, J.B. McAlpine, D.C. Lankin, S.-N. Chen, G.F. Pauli, *J. Nat. Prod.* 81, 679 (2018).
9. T. Negi, A. Kumar, S.K. Sharma, N. Rawat, D. Saini, R. Si-rohi, O. Prakash, A. Dubey, A. Dutta, N.C. Shahi, *Heliyon*, 10, e28784 (2024).
10. A.V. Klinov, A.R. Khairullina, *Fine Chem. Technol.* 19, 17 (2024).
11. I.M. Davletbaeva, A.V. Klinov, A.R. Khairullina, A.V. Malygin, S.E. Dulmaev, A.R. Davletbaeva, T.A. Mukhametzyanov, *Processes* 8, 628 (2020).
12. B. Kolbe, J. Gmehling, M. Kleiber, J. Rarey, *Chemical Thermodynamics for Process Simulation*, Wiley-VCH, Weinheim 2019.
13. Reed, J. Prausnitz, T. Sherwood., *Properties of Gases and Liquids.*, Chemistry 1982.
14. J.F. Richardson, J.H. Harker, J.R. Backhurst, *Chemical Engineering Volume 2 - Particle Technology and Separation Processes*, Elsevier 2002.
15. K. Kurihara, T. Minoura, K. Takeda, K. Kojima, *J. Chem. Eng. Data* 40, 679 (1995).
16. K.A.G. Schmidt, Y. Maham, A.E. Mather, *J Therm Anal Calorim.*, 89, 61 (2007).
17. Reid R.C., Prausnitz J.M., Poling B.E., *The Properties of Gases and Liquids*, McGraw-Hill Publisher 1987.
18. J. De J. Dos Santos, J.A.A.B. Rocha, G.M.N. Costa, E.C.M. Cabral-Albuquerque, T.L.M. Alves, J.C. Pinto, R.L. Fialho, *The Journal of Chemical Thermodynamics* 103, 142 (2016).
19. J.M. Prausnitz, *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, Prentice Hall PTR, Upper Saddle River, N.J 1999.
5. T. Negi, A. Kumar, S.K. Sharma, N. Rawat, D. Saini, R. Si-rohi, O. Prakash, A. Dubey, A. Dutta, N.C. Shahi, *Heliyon* 10, e28784 (2024).
6. Q. Zhang, K. De Oliveira Vigier, S. Royer, F. Jérôme, *Chem. Soc. Rev.* 41, 7108. (2012).
7. B. Gurkan, H. Squire, E. Pentzer, *J. Phys. Chem. Lett.* 10, 7956 (2019).
8. Y. Liu, J.B. Friesen, J.B. McAlpine, D.C. Lankin, S.-N. Chen, G.F. Pauli, *J. Nat. Prod.* 81, 679 (2018).
9. T. Negi, A. Kumar, S.K. Sharma, N. Rawat, D. Saini, R. Si-rohi, O. Prakash, A. Dubey, A. Dutta, N.C. Shahi, *Heliyon*, 10, e28784 (2024).
10. A.V. Klinov, A.R. Khairullina, *Fine Chem. Technol.* 19, 17 (2024).
11. I.M. Davletbaeva, A.V. Klinov, A.R. Khairullina, A.V. Malygin, S.E. Dulmaev, A.R. Davletbaeva, T.A. Mukhametzyanov, *Processes* 8, 628 (2020).
12. B. Kolbe, J. Gmehling, M. Kleiber, J. Rery, *Chemical Thermodynamics for Process Modeling*, Wiley-VCH, Weinheim 2019.
13. Reid, J. Prausnick, T. Sherwood., *Properties of Gases and Liquids.*, Chemistry 1982.
14. J.F. Richardson, J.H. Harker, J.R. Backhurst, *Chemical Engineering, Volume 2 — Particle Technology and Separation Processes*, Elsevier 2002.
15. K. Kurihara, T. Minoura, K. Takeda, K. Kojima, *J. Chem. Eng. Data* 40, 679 (1995).
16. K.A.G. Schmidt, Y. Maham, A.E. Mather, *J Therm Anal Calorim.*, 89, 61 (2007).
17. Reid R.C., Prausnitz J.M., Poling B.E., *The Properties of Gases and Liquids*, McGraw-Hill Publisher 1987.
18. J. De J. Dos Santos, J.A.A.B. Rocha, G.M.N. Costa, E.C.M. Cabral-Albuquerque, T.L.M. Alves, J.C. Pinto, R.L. Fialho, *The Journal of Chemical Thermodynamics* 103, 142 (2016).
19. J.M. Prausnitz, *Молекулярная термодинамика равновесия жидких фаз*, Prentice Hall PTR, Upper Saddle River, N.J 1999.

References

1. S. Widagdo, W.D. Seider, *AIChE Journal* 42, 96 (1996).
2. X. Gong, Y. Lü, M. Li, X. Ma, Q. Ni, G. Luo, *Chinese Journal of Chemical Engineering* 16, 876 (2008).
3. X. Gong, Y. Lü, M. Li, X. Ma, Q. Ni, G. Luo, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 16, 876 (2008).
4. E.L. Smith, A.P. Abbott, K.S. Ryder, *Chem. Rev.*, 114, 11060 (2014).

© **А. В. Клинов** – зав. кафедрой Процессов и аппаратов химической технологии (ПАХТ), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, alklin@kstu.ru; **А. Р. Хайруллина** – доц. Каф. ПАХТ, КНИТУ, KhAlina@kstu.ru; **А. Ф. Габидуллин** – аспирант Каф. ПАХТ, КНИТУ.

© **A. V. Klinov** – Head of the Processes and Devices of Chemical Technology (PDCT) department, Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, alklin@kstu.ru; **A. R. Khairullina** – Associate Professor of the PDCT department, KNRTU, KhAlina@kstu.ru; **A. F. Gabidullin** – PhD-student of the PDCT department, KNRTU.

Дата поступления рукописи в редакцию – 21.05.25.

Дата принятия рукописи в печать – 30.05.25.