

Химия и технология органических веществ
Chemistry and technology of organic substances

УДК 66.048.625

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-1-17-27>



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Влияние глубоко эвтектического растворителя глюкоза–лимонная кислота на парожидкостное равновесие водного раствора этанола

А.В. Клинов, А.Р. Хайруллина ✉

Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, 420015
Республика Татарстан, Россия

✉ Автор для переписки, e-mail: khalina@kstu.ru

Аннотация

Цели. Исследовать влияние глубоко эвтектического растворителя (ГЭР) на основе глюкозы и лимонной кислоты на парожидкостное равновесие водного раствора этанола.

Методы. Для качественного и количественного анализа условий парожидкостного равновесия в трехкомпонентной смеси этанол–вода–ГЭР использовались метод открытого испарения и измерение TP_{xy} данных в эбулиометре Свентославского. Так как летучесть ГЭР пренебрежимо мала по сравнению с летучестью воды и этанола, состав паровой фазы измерялся титрованием по методу Карла Фишера. Моделирование условий фазового парожидкостного равновесия проводилось на основе модели UNIFAC.

Результаты. Методом открытого испарения получены линии остаточных концентраций в смеси этанол–вода–ГЭР при разных концентрациях ГЭР и различном составе ГЭР (глюкоза–лимонная кислота). Получены TP_{xy} данные при добавлении 30 мас. % ГЭР к водному раствору этанола при атмосферном давлении. Проведенные исследования показали, что ГЭР на основе глюкозы и лимонной кислоты оказывает существенное влияние на относительную летучесть этанола в водном растворе, что приводит к исчезновению азеотропной точки. Это влияние связано только с наличием глюкозы. Лимонная кислота не изменяет состава равновесных фаз, но позволяет увеличить растворимость глюкозы в водных растворах этанола. Это особенно важно при высоких концентрациях этанола, так как глюкоза плохо растворима в этаноле.

Выводы. Добавление ГЭР на основе глюкозы и лимонной кислоты к водному раствору этанола приводит к исчезновению азеотропной точки. Это позволяет рассматривать данный ГЭР в качестве перспективного экстрактивного агента для извлечения этанола из водных растворов с помощью экстрактивной ректификации. Моделирование условий парожидкостного равновесия в системе этанол–вода–ГЭР с использованием модели UNIFAC показали удовлетворительную точность. Ошибка расчетных данных возрастает с увеличением концентрации глюкозы, однако остается приемлемой для практического использования.

Ключевые слова

парожидкостное равновесие, глюкоза, лимонная кислота, этанол–вода, растворимость глюкозы

Поступила: 03.07.2023

Доработана: 17.10.2023

Принята в печать: 19.01.2024

Для цитирования

Клинов А.В., Хайруллина А.Р. Влияние глубоко эвтектического растворителя глюкоза–лимонная кислота на парожидкостное равновесие водного раствора этанола. *Тонкие химические технологии*. 2024;19(1):17–27. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-1-17-27>

RESEARCH ARTICLE

Effect of glucose–citric acid deep eutectic solvent on the vapor–liquid equilibrium of an aqueous ethanol solution

Alexander V. Klinov, Alina R. Khairullina ✉

Kazan National Research Technological University, Kazan, 420015 Republic of Tatarstan, Russia

✉ Corresponding author; e-mail: khalina@kstu.ru

Abstract

Objectives. To study the effect of a deep eutectic solvent (DES) based on glucose and citric acid on the vapor–liquid equilibrium of an aqueous solution of ethanol.

Methods. A qualitative and quantitative analysis of the conditions of vapor–liquid equilibrium in an ethanol–water–DES ternary mixture was performed based on the open evaporation method and the measurement of TP_{xy} data using a Świątosławski ebulliometer. Since the volatility of the DES is negligible in comparison with that of water and ethanol, the composition of the vapor phase was measured by means of Karl Fischer titration. The conditions of vapor–liquid phase equilibrium were modeled using the UNIFAC model.

Results. The open evaporation method was used to determine the curves of residual concentrations for the ethanol–water–DES mixture at various DES concentrations and compositions (glucose–citric acid ratios). TP_{xy} data was obtained for the mixture produced by adding 30 wt % DES to an aqueous solution of ethanol at atmospheric pressure. Studies show that DES based on glucose and citric acid has a significant effect on the relative volatility of ethanol in aqueous solution, leading to the disappearance of the azeotropic point. This effect is due to only the presence of glucose. Citric acid does not change the composition of the equilibrium phases, but rather increases the solubility of glucose in aqueous ethanol solutions. This is especially important at high ethanol concentrations, since glucose is poorly soluble in ethanol.

Conclusions. Addition of DES based on glucose and citric acid to an aqueous solution of ethanol leads to the disappearance of the azeotropic point. DES can thus be considered as a promising entrainer for extracting ethanol from aqueous solutions using extractive distillation. Modeling of the conditions of vapor–liquid equilibrium in the ethanol–water–DES system using the UNIFAC model showed a satisfactory level of accuracy. The error in the calculated data increases with increasing the glucose concentration, while remaining acceptable for practical use.

Keywords

vapor–liquid equilibrium, glucose, citric acid, ethanol–water mixture, glucose solubility

Submitted: 03.07.2023

Revised: 17.10.2023

Accepted: 19.01.2024

For citation

Klinov A.V., Khairullina A.R. Effect of glucose–citric acid deep eutectic solvent on the vapor–liquid equilibrium of an aqueous ethanol solution. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2024;19(1):17–27. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-1-17-27>

ВВЕДЕНИЕ

Этанол является важным органическим растворителем, который применяется во многих отраслях промышленности: в качестве сырья при синтезе эфиров, растворителя в лакокрасочной промышленности, в производстве товаров бытовой химии, лекарств, пищевых продуктов. Так же этанол является одним из наиболее часто используемых компонентов биотоплива [1–3]. В промышленных технологиях этанол нередко присутствует в смесях с водой, которые являются азеотропными. В связи с этим возникает

проблема разделения этих смесей на индивидуальные вещества.

Разделение азеотропных смесей является важной задачей для многих технологических процессов. Для ее решения используются различные методы, включая дистилляцию под избыточным давлением или вакуумом, специальные методы перегонки (азеотропная и экстрактивная ректификация)¹ [4], мембранные и экстракционные процессы. В настоящее время в промышленных технологиях в основном используются различные

¹ Hilmen E.K. *Separation of Azeotropic Mixtures: Tools for Analysis and Studies on Batch Distillation Operation*. PhD Thesis. Norwegian Univ. of Science and Technology; 2000. 288 p.

методы перегонки. Так, например, в процессе экстрактивной ректификации к разделяемой смеси добавляется дополнительный компонент, экстрактивный агент, который изменяет относительную летучесть компонентов смеси при взаимодействии с ними. Подбор оптимального экстрактивного агента с экономической и экологической точек зрения является важным этапом разработки данной технологии [5].

На сегодняшний день существует четыре класса экстрактивных агентов для разделения смеси этанол–вода: органические растворители, твердые соли, смеси органических растворителей с твердыми солями, ионные жидкости (ИЖ). Органические растворители, используемые в качестве экстрактивных агентов, могут оставаться в получаемом этаноле, тем самым загрязняя его. ИЖ являются более экологически безопасными (зелеными) растворителями и многообещающей альтернативой традиционным органическим растворителям [6]. Недостатком ИЖ является сложность синтеза и выделения целевого компонента требуемой чистоты, что определяет высокую стоимость продукта. Поэтому поиск альтернативных растворителей для разделения азеотропных смесей является актуальной задачей. В настоящее время начались исследования по использованию в качестве экстрактивных агентов глубоко эвтектических растворителей (ГЭР). ГЭР представляют собой новый класс экологически чистых растворителей, которые обладают многими свойствами, аналогичными ИЖ [7, 8]. Основными преимуществами ГЭР по сравнению с ИЖ являются простота получения и как следствие низкая стоимость, а также возможность варьировать физико-химические свойства в зависимости от природы компонентов, их молярного соотношения и содержания воды. ГЭР имеют практически нулевое давление пара и представляют собой вязкие жидкости. Повышая температуру или добавляя небольшое количество воды, вязкость ГЭР можно значительно снизить [9–11].

ГЭР получают смешиванием двух или более компонентов, среди которых одни выступают в качестве донора водородной связи другие в качестве акцептора водородной связи. В результате образуется эвтектическая смесь, температура плавления которой ниже, чем температуры плавления чистых компонентов [9, 10]. Эвтектическая точка смеси представляет собой молярное соотношение компонентов смеси, при котором наблюдается самая низкая температура плавления². Ярким примером эвтектической смеси является комбинация хлорида холина и мочевины, которые при комнатной температуре

являются твердыми веществами, но при их смешивании в определенной пропорции образуют жидкий раствор [12].

В данной работе исследовалось использование глюкозосодержащих смесей как ГЭР для разделения водно-спиртовой смеси этанол–вода.

Глюкоза, или декстроза (D-глюкоза), $C_6H_{12}O_6$ — органическое соединение, моносахарид, один из самых распространенных источников энергии в живых организмах, служит представителем C_6 -сахаров, содержащим шесть атомов углерода, альдегидную группу и пять гидроксильных групп [13]. Большое количество гидроксильных групп должно приводить к значительному влиянию глюкозы на относительную летучесть компонентов смеси этанол–вода. Это дает основание рассматривать глюкозу как эффективный разделяющий агент для экстрактивной ректификации смеси этанол–вода. В то же время глюкоза при нормальных условиях находится в твердом состоянии и слабо растворяется в этаноле. Эти обстоятельства ограничивают возможность использования глюкозы в качестве разделяющего агента. Цель настоящей работы — показать, что использование свойств глюкозы как разделяющего агента азеотропной смеси этанол–вода возможно в ее ГЭР с лимонной кислотой (ЛК).

СИНТЕЗ ГЭР ИЗ ГЛЮКОЗЫ С ЛК

Для приготовления ГЭР моногидрат глюкозы (ЛенРеактив, Россия) с содержанием воды 9.12 мас. % смешивали с моногидратом ЛК (ЛенРеактив, Россия) с содержанием воды 8.34 мас. % в круглодонной колбе, которая помещалась в термостатированную среду силиконового масла (Solins, Россия) и непрерывно вращалась. Процесс перемешивания осуществлялся в течение 2 ч до образования однородной жидкости желтого цвета [14]. Температура термостатированной среды поддерживалась от 85–95°C в зависимости от соотношения компонентов. Исследования показали, что ГЭР в жидкофазном состоянии образуется при разных молярных соотношениях компонентов. В наших экспериментах компоненты (глюкоза–ЛК) смешивались в молярных соотношениях 0.25 : 0.75; 1 : 1; 0.75 : 0.25; 0.90 : 0.10. Для всех соотношений наблюдалось жидкофазное состояние после смешения. Так как смешивались моногидраты, содержание воды в образующемся ГЭР составляло порядка 9 мас. %. Попытка удаления воды из смеси путем ее испарения под вакуумом привела к карамелизации.

Синтезированный ГЭР хранился в стеклянных бутылках в эксикаторе.

² Harris R.C. *Physical Properties of Alcohol Based Deep Eutectic Solvents*. PhD Thesis. University of Leicester; 2009. 188 p.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для оценки влияния смеси ГЭР на относительную летучесть этанола в растворах необходимы данные по фазовому парожидкостному равновесию (ПЖР) в трехкомпонентной системе этанол–вода–ГЭР. Для изучения ПЖР использовались метод открытого испарения и измерение TPx ³ данных в эбулиометре Свентославского [15]. 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 [16]. Подробно экспериментальная установка и методика проведения эксперимента описаны в [17–19]. По результатам эксперимента рассчитывалась зависимость изменения состава кипящей смеси x от ее массы L (линия остаточной концентрации [19]) согласно уравнению материального баланса:

$$x_i = \frac{\left(L_0 - \sum_{k=1}^{i-1} D_k \right) x_{i-1} + D_i y_i}{L_0 - \sum_{k=1}^i D_k} = \frac{\left(1 - \sum_{k=1}^{i-1} e_k \right) x_{i-1} + e_i y_i}{1 - \sum_{k=1}^i e_k}, \quad i = 1 \dots n, \quad (1)$$

где L_0 и x_0 ($x_0 = x_{i-1}$, при $i = 1$) — начальные масса смеси и ее состав (массовые доли), D_i , D_k — массы i -й и k -й проб дистиллята, y_i — состав дистиллята (массовые доли), n — количество отобранных проб дистиллята, $e_i = \frac{D_i}{L_0}$, $e_k = \frac{D_k}{L_0}$ — относительные массы i -й и k -й проб дистиллята.

Поскольку летучестью ГЭР можно пренебречь, то в дистилляте будут находиться только летучие компоненты, в нашем случае это этанол и вода. Поэтому для удобства анализа результатов за x и L принимались массовая доля этанола в смеси и масса кипящей смеси без учета ГЭР.

Для измерения TPx данных в смеси с ГЭР использовался эбулиометр Свентославского (*Химлаборприбор*, Россия) [15]. Схема установки представлена на рис. 1. Температуру измеряли электронным термометром ЛТ-300-Н (*Термекс*, Россия) с погрешностью $\pm 0.05^\circ\text{C}$. Термометр устанавливался в карман 3, заполненный электрокорундом. Исходную смесь заливали в куб 1

через холодильник 5. Испытываемую смесь нагревали гибким электронагревателем, установленным на внешней поверхности куба 1. Смесь доводили до кипения и выдерживали в течение 2.5 ч для установления равновесия системы, одновременно отбирали пробы паровой фазы для уточнения состава дистиллята 6, пробы жидкой фазы для уточнения состава кипящей смеси со дна переливной трубки 7.

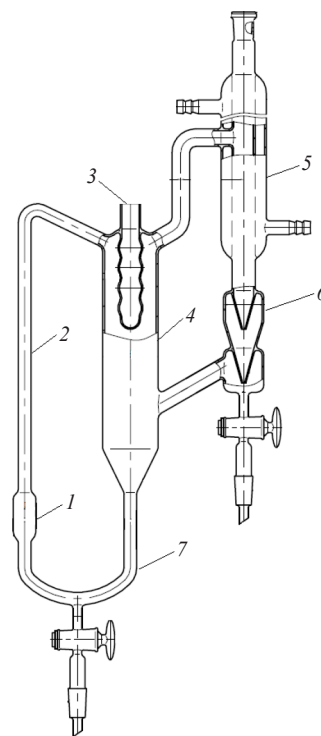


Рис. 1. Эбулиометр Свентославского: (1) куб; (2) насос Коттреля; (3) карман для термометра; (4) сепарационное пространство; (5) холодильник; (6) счетчик капель; (7) переточная труба [15]

Fig. 1. Świętosławski ebullioscope: (1) boiler, (2) Cottrell pump, (3) thermometer pocket, (4) separation space, (5) condenser, (6) drop counter, and (7) overflow tube [15]

Достоверность результатов, полученных на данной экспериментальной установке, проверена путем сравнения TPx данных для бинарной системы этанол–вода при атмосферном давлении 760 мм.рт.ст. с экспериментальными результатами из литературных источников в работе [17].

Содержание воды в исходных реагентах и в отобранных пробах дистиллята и куба определялось на волюметрическом титраторе V20 Compact Karl Fischer Volumetric (*MettlerToledo*, США) по методу Карла Фишера (с относительной погрешностью измерения $\pm 3\%$).

³ T — температура, P — давление, x — концентрация легколетучего компонента в жидкой фазе, и y — концентрация легколетучего компонента в паровой фазе. / T is temperature, P is pressure, x is the concentration of the volatile component in the liquid phase, and y is the concentration of the volatile component in the vapor phase.

МОДЕЛИРОВАНИЕ УСЛОВИЙ ФАЗОВОГО ПЖР

Математически процесс открытого испарения бинарной смеси описывается дифференциальным уравнением:

$$(\bar{e} - 1) \frac{d\bar{x}}{d\bar{e}} = \bar{y}^*(\bar{x}) - \bar{x}, \quad (2)$$

где $\bar{x}$ и $\bar{y}^*$ — состав жидкости и равновесный ему состав пара в мольных долях, $\bar{e}$ — мольная доля отгона. Условие ПЖР при умеренных давлениях имеет вид:

$$\bar{y}^* = \frac{P^S(T) \bar{x} \gamma(x, T)}{P}, \quad (3)$$

здесь P^S и γ — давление насыщенных паров чистого компонента и его коэффициент активности в смеси, P — давление в системе.

Решение уравнения (2) вместе с моделью равновесия $\bar{y}^* = f(\bar{x}, T, P)$ позволяет рассчитать кривые остаточных концентраций, экспериментально определяемые по уравнению (1).

Равновесное распределение компонентов между паровой и жидкой фазой часто характеризуют величиной относительной летучести:

$$\alpha = \frac{\bar{y}(1 - \bar{x})}{\bar{x}(1 - \bar{y})}. \quad (4)$$

Если считать, что $\alpha = \text{const}$, что допустимо, если в процессе открытого испарения изменение концентраций в жидкой фазе происходит в небольшом диапазоне, то условие равновесия (3) преобразуется к виду:

$$\bar{y}^* = \frac{\alpha \bar{x}}{1 + (\alpha - 1) \bar{x}}. \quad (5)$$

Подставляя условие (5) в уравнение (2), получим следующее решение:

$$\bar{e} = 1 - \left[\frac{\bar{x}}{\bar{x}_0} \left(\frac{1 - \bar{x}_0}{1 - \bar{x}} \right)^\alpha \right]^{\frac{1}{\alpha - 1}}, \quad (6)$$

здесь $\bar{x}_0$ — состав исходной смеси.

По сопоставлению решения уравнения (6) с экспериментальными данными линий остаточных концентраций (1) были определены значения относительной летучести этанола и воды при добавлении

определенного количества ГЭР. Таким образом, по результатам метода открытого испарения можно количественно оценить влияние ГЭР на относительную летучесть компонентов разделяемой смеси. Для такого сопоставления в уравнении (6) необходимо выполнить перевод мольных концентраций в массовые и учесть, что $\bar{e} = e \frac{M(\bar{x})}{M(\bar{x}_0)}$, M — молекулярная

масса смеси.

Для моделирования ТРху условий фазового равновесия в трехкомпонентной системе этанол–вода–ГЭР использовалась модель UNIFAC⁵ [20]. В этом случае коэффициенты активности рассчитываются по параметрам групповых составляющих молекул смеси.

В рамках модели UNIFAC молекулы веществ разделяются на групповые составляющие. Логарифм коэффициента активности компонента i $\ln \gamma_i$, представляет сумму комбинаторной составляющей $\ln \gamma_i^C$, обусловленной различиями в размерах молекул, и остаточной составляющей $\ln \gamma_i^R$, связанной с различиями в энергиях межмолекулярных взаимодействий:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R. \quad (7)$$

Для определения комбинаторного вклада в коэффициент активности требуется внести данные по параметрам группового объема R и групповой поверхности Q , которые связаны со значениями Ван-дер-Ваальсовского группового объема V_k и площадью поверхности A_k функциональной группы k (van der Waals group volume and surface areas) [20, 21]:

$$R_k = \frac{V_k}{15.17}, \quad (8)$$

$$Q_k = \frac{A_k}{2.5 \cdot 10^9}. \quad (9)$$

Остаточная (энергетическая) часть коэффициента активности в групповых моделях представляется суммой вкладов групп, которые характеризуются параметром группового взаимодействия a_{mn} :

$$\psi_{mn} = \exp\left(\frac{-a_{mn}}{T}\right), \quad (10)$$

где a_{mn} — энергетический групповой параметр, показывающий меру различия в энергиях взаимодействия групп n - m и m - n . Для каждого взаимодействия группа-группа используется два параметра a_{mn} , a_{nm} .

⁴ В статье мы придерживались обозначений: строчная переменная с чертой – это мольные доли, строчная без черты – массовые доли. / In this article, a lowercase variable with an overline is mole fraction, a lowercase variable without an overline is mass fraction.

⁵ UNIFAC – UNIQUAC (universal quasichemical) Functional-group Activity Coefficients – полуэмпирическая система для прогнозирования неэлектролитной активности в неидеальных смесях. / UNIFAC stands for UNIQUAC (universal quasichemical) Functional-group Activity Coefficients, a semi-empirical system for the prediction of nonelectrolyte activity in nonideal mixtures.

В модели UNIFAC различают основные группы и подгруппы. Подгруппы основной группы энергетически идентичны, то есть они имеют одни и те же энергетические параметры взаимодействия с другими группами и различаются только геометрическими характеристиками. Например, в одну основную группу CH_2 включаются подгруппы CH_3 , CH_2 , CH , C алифатических углеводородов и так далее.

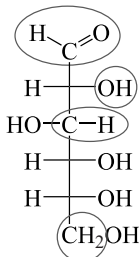
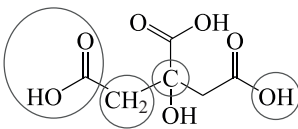
В рамках модели UNIFAC для молекул воды и различных спиртов такое разбиение уже предложено [20]. Разбиения молекул глюкозы и ЛК (табл. 1) взяты из наиболее полной базы данных по параметрам группового взаимодействия для модели UNIFAC в виде UNIFAC Matrix 2020, представленной в Dortmund Data Bank⁶. Таким образом, глюкоза состоит из следующих подгрупп: CH_2 -2; C -1; OH -1; COOH -3. ЛК состоит из подгрупп: CH_2 -1;

CH -4; OH -5; CHO -1. Параметры взаимодействия групп приведены ниже в табл. 1.

Адекватность модели UNIFAC с параметрами из табл. 1 проверялась сравнением рассчитанных и имеющихся экспериментальных данных. Для смеси этанол–вода удовлетворительная точностью была показана в работе [17]. Для водных растворов глюкозы и ЛК на рис. 2 представлены рассчитанные и экспериментальные [22–24] концентрационные зависимости температур кипения. Средняя ошибка для смеси глюкоза–вода составила 0.35%, а для смеси ЛК–вода 5.2%, что говорит об удовлетворительной точности. Кроме того, на рис. 3 и рис. 4 приводятся рассчитанные по уравнению (2) экспериментальные кривые остаточных концентраций для смеси этанол–вода–ГЭР, совпадение которых так же является удовлетворительным.

Таблица 1. Параметры взаимодействия групп a_{mn} , К

Table 1. Group interaction parameters a_{mn} , К

Вещество Substance	Формула Formula
D-глюкоза D-Glucose	
ЛК Citric acid (CA)	
Этанол Ethanol	
Вода Water	

n m	CH ₂	COOH	CHO	OH	H ₂ O
CH ₂	–	315.3	505.7	156.4	300
COOH	663.5	–	497.5	199	–14.09
CHO	677	–165.5	–	–203.6	–116
OH	986.5	–151	529	–	–229.1
H ₂ O	1318	–66.17	480.8	353.5	–

Примечание: n и m – параметры взаимодействия между группами.

Note: n and m are group interaction parameters.

⁶ <https://www.ddbst.com/ddb-search.html>. Дата обращения 03.07.2023. / Accessed July 03, 2023.

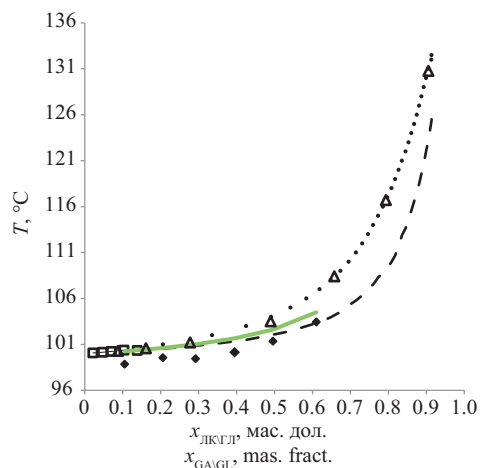


Рис. 2. Температуры кипения водных растворов глюкозы и ЛК. Глюкоза–вода ($P = 93.6$ кПа): непрерывная линия — расчет по модели UNIFAC, ромб — экспериментальные данные [22]; ЛК–вода ($P = 101.3$ кПа): пунктирная линия — расчет по модели UNIFAC, экспериментальные данные: точки, квадраты — [23], треугольники — [24].

Fig. 2. Boiling points of aqueous solutions of glucose and citric acid (CA). Glucose–water system ($P = 93.6$ kPa). The solid line represents the results of calculation using the UNIFAC model. The diamonds represent the experimental data [22]. CA–water system ($P = 101.3$ kPa). The dotted line represents the results of calculation using the UNIFAC model. The experimental data is represented by the bullets, squares [23], and triangles [24].

Растворимости компонентов ГЭР в водных растворах этанола

В работах [25, 26] приведена растворимость глюкозы в воде, этаноле и в их растворах в зависимости от температуры. Растворимость глюкозы в воде линейно возрастает с повышением температуры, независимо от концентрации этанола. Однако эта растворимость снижается при увеличении концентрации этанола. Например, растворимость глюкозы в воде при 60°C составляет 74.1 г глюкозы/100 г смеси, а в водном растворе этанола 80 мас. % при той же температуре — 36.2 г глюкозы/100 г смеси, при 20°C — 4.2 г глюкозы/100 г смеси [25].

Такая низкая растворимость глюкозы в этаноле не позволяет использовать ее в чистом виде для разбавления азеотропа смеси этанол–вода.

В данной работе была сделана оценка изменения растворимости глюкозы в водном растворе этанола в виде ГЭР при разном соотношении с ЛК при 20°C . Исследования проводились для двух концентраций этанола в воде 80 и 70 мас. %. Были приготовлены растворы с заданной концентрацией этанола и различным содержанием глюкозы при растворении ГЭР в мольном соотношении глюкозы к ЛК 50 : 50; 75 : 25; 90 : 10. Концентрация глюкозы изменялась с некоторым шагом от концентрации растворимости

чистой глюкозы до превышающей ее в пять раз. Например, для 80 мас. % водного раствора этанола были приготовлены растворы с концентрацией глюкозы 4, 8, 12, 16 и 20 мас. %. Далее приготовленные растворы нагревали до 60°C в герметичных емкостях с использованием магнитной мешалки. Контроль температуры осуществлялся термодатчиком. После полного растворения растворы остужали до температуры 20°C и оставляли на несколько суток. Растворимость определяли по наличию или отсутствию белой кристаллической фазы в растворах. В результате исследований выявлено, что использование глюкозы в виде ГЭР совместно с ЛК позволяет увеличить ее растворимость примерно в три раза. Влияние количества ЛК было выявлено только для ГЭР 90 : 10 (10 мол. % ЛК). В этом случае отмечается двукратное увеличение растворимости.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поскольку ГЭР состоит из двух компонентов, один из которых (ЛК) хорошо растворяется в смеси этанол–вода, было исследовано влияние ЛК на ПЖР этой смеси. Полученные экспериментальные результаты по методу открытого испарения (рис. 3) и измеренные составы равновесных фаз на эбулиометре показывают незначительное влияние ЛК на относительную летучесть компонентов смеси этанол–вода. На рис. 3 видно, что линии остаточных концентраций при добавлении к водному раствору этанола моногидрата ЛК 60 мас. % и в ее отсутствии совпадают.

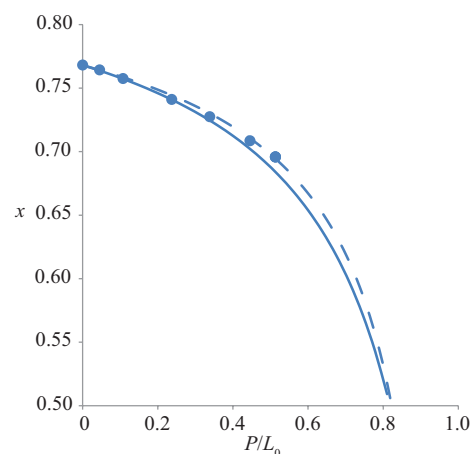


Рис. 3. Линии остаточных концентраций смеси этанол–вода при добавлении смеси ЛК 60 мас. %. P — масса i -й порции дистиллята P_i , L_0 — начальная масса смеси. Точки — экспериментальные данные, линия — расчет по модели UNIFAC, пунктирная линия — без учета ЛК

Fig. 3. Curves of residual concentrations of an ethanol–water mixture after adding 60 wt % CA. P is the mass of the i th portion of the distillate P_i ; L_0 is the initial mass of the mixture. The points represent experimental data; the solid line, the results of calculation using the UNIFAC model; and the dotted line, the results of calculation without CA

Рассчитанные по формуле (2) и модели UNIFAC линии остаточных концентраций тоже предсказывают незначительное, хотя и немного большее по сравнению с экспериментальными данными, влияние ЛК на летучесть воды и этанола.

Далее было изучено влияние ГЭР на относительную летучесть этанола в водном растворе. На рис. 4 показано влияние ГЭР при добавлении ее в количестве 60 мас. % при различном содержании глюкозы и ЛК.

По поведению линий остаточных концентраций видно, что добавление ГЭР (рис. 4) увеличивает относительную летучесть этанола, что приводит к его более быстрому истощению в кубе вследствие исчезновения азеотропной точки. Увеличение концентрации глюкозы в смеси приводит к увеличению относительной летучести этанола. Рассчитанные путем сравнения формул (6) и (1) относительные летучести представлены в табл. 2. По сравнению с бинарной смесью этанол–вода добавление ГЭР увеличивает летучесть почти до 2 раз.

Таблица 2. Относительная летучесть этанола в водном растворе при добавлении ГЭР

Table 2. Relative volatility of ethanol in an aqueous solution with the addition of DES

Соотношение глюкоза : ЛК Glucose : CA ratio	α
0 : 1	2.0
25 : 75	2.6
50 : 50	2.9
75 : 25	3.0
90 : 10	3.7

Примечание: α — относительная летучесть определенная по уравнению (4).

Note: α is the relative volatility determined using Eq. (4).

На рис. 4 так же представлены расчетные по уравнению (6) и модели UNIFAC линии остаточных концентраций. Расхождение с экспериментальными данными увеличивается с увеличением концентрации

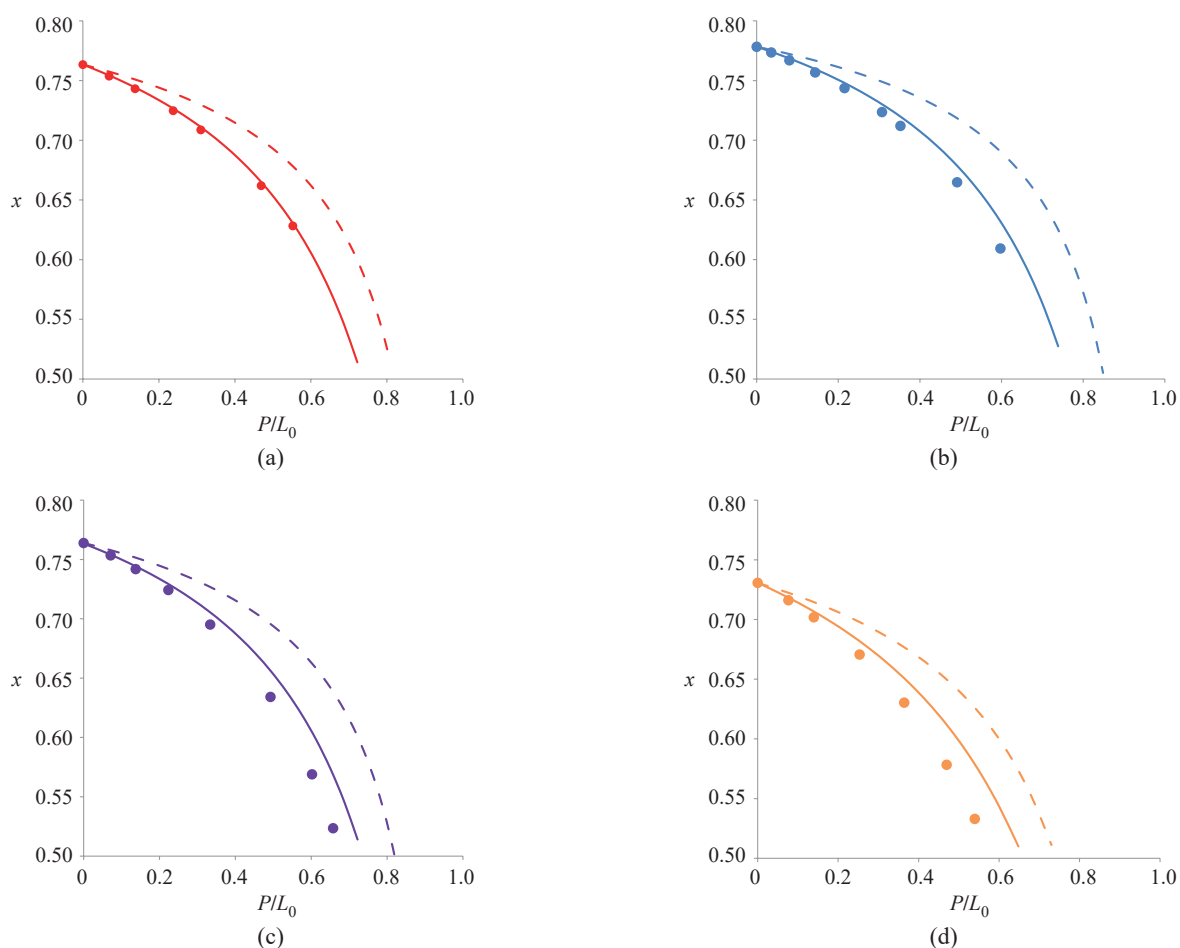


Рис. 4. Линии остаточных концентраций получены для смеси этанол–вода при добавлении 60 мас. % ГЭР в разном соотношении глюкоза : ЛК, мол. %: (а) 25 : 75, (б) 50 : 50, (с) 75 : 25, (д) 90 : 10. Точки — экспериментальные данные, линия — расчет по модели UNIFAC, пунктирная линия — без учета ГЭР

Fig. 4. Curves of residual concentrations of an ethanol–water mixture after adding 60 wt % DES at various ratios of glucose and CA, mol %: (a) 25 : 75, (b) 50 : 50, (c) 75 : 25, and (d) 90 : 10. The points represent experimental data; the solid line, the results of calculation using the UNIFAC model; and the dotted line, the results of calculation without the DES

глюкозы. Так как модель UNIFAC удовлетворительно описывает ПЖР в водных растворах глюкозы (рис. 4), расхождение скорее всего связано с погрешностью описания энергии взаимодействия этанола с глюкозой.

В работе были получены TP_{xy} данные в системе этанол–вода. При добавлении в систему 30 мас. % ГЭР в мольном соотношении глюкоза/ЛК = 50 : 50 (рис. 5, рис. 6 и табл. 3) наблюдается исчезновение азеотропной точки. При этом заметное

влияние на равновесные составы фаз происходит в концентрационной области, когда содержание этанола больше 50%. Расчетные TP_{xy} зависимости на основе модели UNIFAC показывают удовлетворительную точность. Также на рис. 6 показаны составы равновесных фаз при добавлении 30 мас. % ЛК, которые совпадают с данными в ее отсутствии, что подтверждает сделанный ранее вывод о слабом влиянии ЛК на относительные летучести компонентов в смеси этанол–вода.

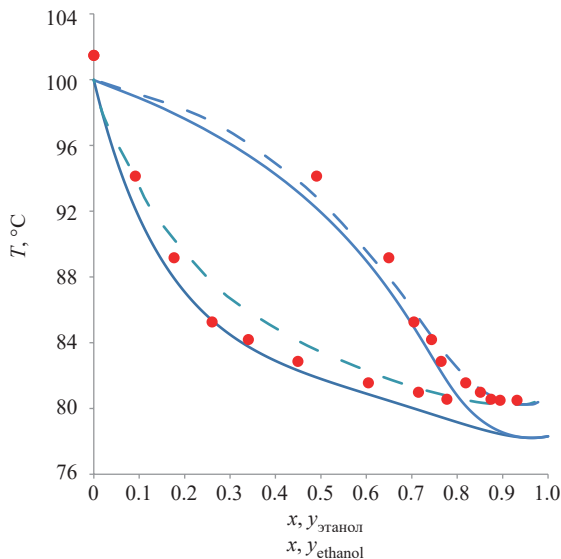


Рис. 5. Фазовая диаграмма для тройной смеси этанол–вода–ГЭР при атмосферном давлении 760 мм. рт. ст. Сплошная линия — бинарная смесь этанол–вода, точки — экспериментальные данные, пунктирная линия — расчет по модели UNIFAC (30 мас. % ГЭР)

Fig. 5. Phase diagram of the ethanol–water–DES ternary mixture at an atmospheric pressure of 760 mm Hg. The solid line represents the data on the ethanol–water binary mixture; the points, experimental data; and the dotted line, the results of calculation using the UNIFAC model (30 wt % DES)

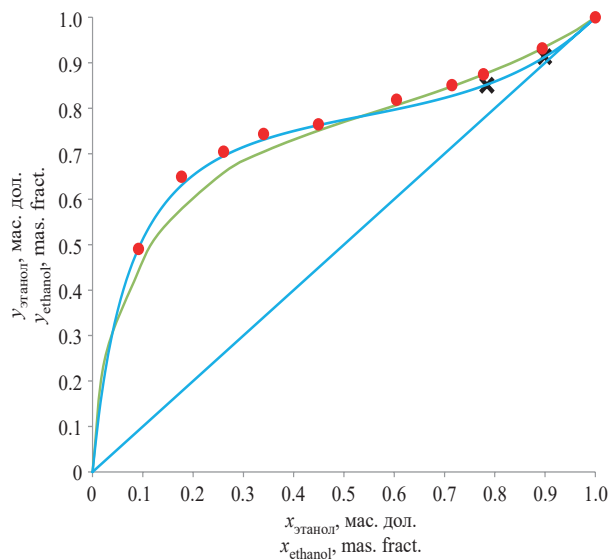


Рис. 6. ПЖР в системе этанол–вода–ГЭР при атмосферном давлении 760 мм. рт. ст. Синяя линия — бинарная смесь, точки — 30 мас. % ГЭР, крестики — 30 мас. % ЛК, зеленая линия — расчет по модели UNIFAC

Fig. 6. Liquid–vapor equilibrium in the ethanol–water–DES system at an atmospheric pressure of 760 mm Hg. The blue line represents the data on the binary mixture; the bullets, on the mixture containing 30 wt % DES; and the crosses, on the mixture containing 30 wt % CA. The green line represents the results of calculation using the UNIFAC model

Таблица 3. Экспериментальные данные

Table 3. Experimental data

$T, ^\circ\text{C}$	$x_{\text{ЭТ}}$ мас. доли Mass fraction x_{ethanol}	$y_{\text{ЭТ}}$ мас. доли Mass fraction y_{ethanol}	α	α (без ГЭР) α (without DES)
80.49	0.8945	0.9315	1.60	1.21
80.55	0.7773	0.8746	1.99	1.66
80.98	0.7145	0.8510	2.28	1.91
81.55	0.6043	0.8189	2.96	2.49
82.86	0.4493	0.7645	3.97	3.81
84.19	0.3401	0.7436	5.62	5.11
85.26	0.2604	0.7046	6.77	6.47
89.17	0.1767	0.6493	8.62	8.54
94.13	0.0913	0.4905	9.57	10.99

Примечание: $x_{\text{ЭТ}}$ — концентрация этанола в жидкой фазе, $y_{\text{ЭТ}}$ — концентрация этанола в паровой фазе.

Note: x_{ethanol} and y_{ethanol} are the ethanol concentrations in the liquid and vapor phases, respectively.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что ГЭР на основе глюкозы и ЛК оказывает существенное влияние на относительную летучесть этанола в водном растворе. Это влияние связано только с наличием глюкозы. ЛК не изменяет состава равновесных фаз, но позволяет увеличить растворимость глюкозы в водных растворах этанола. Это особенно важно при высоких концентрациях этанола, так как глюкоза плохо растворима в этаноле. Для оценки влияния количества ЛК на растворимость глюкозы состав ГЭР варьировался от 25 до 90 мол. % по глюкозе. Однако указанной зависимости в таком концентрационном диапазоне установить не удалось. Скорее всего, она является не сильной.

Полученные *TP*_{xy} данные при добавлении 30 мас. % ГЭР к водному раствору этанола показали исчезновение азеотропной точки. Это позволяет рассматривать ГЭР на основе глюкозы и ЛК перспективным экстрактивным агентом для извлечения этанола

из водных растворов с экологической и экономической точек зрения. Моделирование экспериментальных данных по ПЖР моделью UNIFAC показывают удовлетворительную согласованность. Ошибка расчетных данных возрастает с увеличением концентрации глюкозы, однако остается приемлемой для практического использования.

Вклад авторов

А.В. Клинов – руководство и научное консультирование, анализ материалов исследований.

А.Р. Хайруллина – проведение исследований, анализ материалов исследований.

Authors' contributions

A.V. Klinov – guidance and scientific advice, analysis of research materials.

A.R. Khairullina – conducting research, analysis of research materials.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
The authors declare no conflicts of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Xu K.X. *Handbook of Fine Organic Chemical Raw Materials and Intermediates*, 2nd ed. Beijing, China: Chemical Industry Press; 2002.
2. Mahdi T., Ahmad A., Nasef M.M., Ripin A. State-of-the-Art Technologies for Separation of Azeotropic Mixtures. *Sep. Purif. Rev.* 2014;44(4):308–330. <https://doi.org/10.1080/15422119.2014.963607>
3. Bajpai P. *Developments in Bioethanol. Green Energy and Technology*. Springer; 2021. 222 p. <https://doi.org/10.1007/978-981-15-8779-5>
4. Lei Z., Chen B., Ding Z. *Special Distillation Processes*. Elsevier; 2005. 370 p.
5. Laroche L., Andersen H.W., Morari M., Bekiaris N. Homogeneous azeotropic distillation: Comparing entrainers. *The Canadian J. Chem. Eng.* 1991;69(6):1302–1319. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450690611>
6. Pereira A.B., Araújo J.M.M., Esperança J.M.S.S., Marrucho I.M., Rebelo L.P.N. Ionic liquids in separations of azeotropic systems – A review. *J. Chem. Thermodyn.* 2012;46:2–28. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2011.05.026>
7. Abbott A.P., Capper G., Davies D.L., Rasheed R.K., Tambyrajah V. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures. *Chem. Commun.* 2002;(1):70–71. <https://doi.org/10.1039/B210714G>
8. 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;126(29):9142–9147. <https://doi.org/10.1021/ja048266j>
9. Neubauer M., Wallek N., Lux S. Deep eutectic solvents as entrainers in extractive distillation – A review. *Chem. Eng. Res. Des.* 2022;184:402–418. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2022.06.019>
10. Hansen B.B., Spittle S., Chen B., Poe D., Zhang Y., Klein J.M., et al. Deep Eutectic Solvents: A Review of Fundamentals and Applications. *Chem. Rev.* 2021;121(3):1232–1285. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00385>
11. Smith E.L., Abbott A.P., Ryder K.S. Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications. *Chem. Rev.* 2014;114(21):11060–11082. <https://doi.org/10.1021/cr300162p>
12. Paiva A., Craveiro R., Aroso I., Martins M., Reis R.L., Duarte A.R.C. Natural deep eutectic solvents – solvents for the 21st century. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2014;2(5):1063–1071. <https://doi.org/10.1021/sc500096j>
13. Степаненко Б.Н., Городецкий В.К., Ковалев П.В. (фарм.). Глюкоза. В кн.: *Большая медицинская энциклопедия*; гл. ред. Акад. Б.В. Петровский; в 30 т. Т. 6. М.: Сов. Энциклопедия; 1977.
14. [Stepanenko B.N., Gorodetsky V.K., Kovalev G.V. (farm.). Glucose. In: Petrovsky B.V. (Ed.). *Bol'shaya meditsinskaya entsiklopediya (Big Medical Encyclopedia)*; in 30 v. V. 6. Moscow: Sov. Entsiklopediya; 1977.]
15. Troter D.Z., Zlatkovic M., Đokić-Stojanović D.R. Konstantinović S.S., Todorović Z.B. Citric acid-based deep eutectic solvents: Physical properties and their use as cosolvents in sulphuric acid-catalysed ethanolysis of oleic acid. *Adv. Technol.* 2016;5(1): 53–65. <https://doi.org/10.5937/savteh1601053T>
16. Świątosławski W. *Azeotropy and Polyazeotropy*. NY, USA: Macmillan Company; 1963. 226 p.
17. Gmehling J., Kleiber M., Kolbe B., Rarey J. *Chemical Thermodynamics for Process Simulation*. WILEY-VCH; 2019. 808 p.
18. Davletbaeva I.M., Klinov A.V., Khairullina A.R., et al. Organoboron ionic liquids as extractants for distillation process of binary ethanol+ water mixtures. *Processes*. 2020;8(5):628. <https://doi.org/10.3390/pr8050628>

18. Klinov A.V., Malygin A.V., Khairullina A.R., *et al.* Alcohol Dehydration by Extractive Distillation with Use of Aminoethers of Boric Acid. *Processes*. 2020;8(11):1466. <https://doi.org/10.3390/pr8111466>
19. Davletbaeva I.M., Klinov A.V., Khairullina A.R., *et al.* Vapor–Liquid Equilibrium in Binary and Ternary Azeotropic Solutions Acetonitrile–Ethanol–Water with the Addition of Amino Esters of Boric Acid. *Processes*. 2022;10(10):2125. <https://doi.org/10.3390/pr10102125>
20. Reid R.C., Prausnitz J.M., Poling B.E. *The Properties of Gases and Liquids*. McGraw-Hill Publisher; 1987. 753 p.
21. Abrams D.S., Prausnitz J.M. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. *AIChE J.* 1975;21(1):116–128. <https://doi.org/10.1002/aic.690210115>
22. Maximo G.J., Meirelles A.J.A., Batista E.A.C. Boiling point of aqueous D-glucose and D-fructose solutions: Experimental determination and modeling with group-contribution method. *Fluid Phase Equilib.* 2010;299(1):32–41. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2010.08.018>
23. Timmermans J. *The Physico-Chemical Constants of Binary Systems in Concentrated Solutions. V. IV. Systems with Inorganic + Organic or Inorganic Compounds (Excepting Metallic Derivatives)*. NY: Interscience Publishers.; 1960. 1347 p.
24. Hall R.E., Sherill M.S. Freezing point lowering of aqueous solutions. In: Washburn E.W. (Ed.). *International Critical Tables of Numerical Data Physics. Chemistry and Technology*. V. IV. NY: McGraw-Hill; 1926.
25. Alves L.A., Almeida e Silva J.B., Giuliatti M. Solubility of d-Glucose in Water and Ethanol/Water Mixtures. *J. Chem. Eng. Data*. 2007;52(6):2166–2170. <https://doi.org/10.1021/jc700177n>
26. Bockstanz J.G.L., Buffa M., Lira C.T. Solubility of anhydrous-glucose in ethanol/water mixture. *J. Chem. Eng. Data*. 1989;34(4):426–429. <https://doi.org/10.1021/jc00058a016>

Об авторах

Клинов Александр Вячеславович, д.т.н., зав. кафедрой процессов и аппаратов химической технологии, ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (420015, Россия, Казань, ул. Карла Маркса, д. 68). E-mail: alklin@kstu.ru. Scopus Author ID 36907475500, ResearcherID K-8270-2017, SPIN-код РИНЦ 2116-4141, <https://orcid.org/0000-0002-7833-8330>

Хайруллина Алина Ришатовна, к.т.н., ассистент кафедры процессов и аппаратов химической технологии, ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (420015, Россия, Казань, ул. Карла Маркса, д. 68). E-mail: khalina@kstu.ru. Scopus Author ID 57278592000, SPIN-код РИНЦ 4262-7100, <https://orcid.org/0000-0003-3789-5904>

About the authors

Alexander V. Klinov, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Chemical Process Engineering Department, Kazan National Research Technological University (68, Karla Marksa ul., Kazan, 420015, Russia). E-mail: alklin@kstu.ru. Scopus Author ID 36907475500, ResearcherID K-8270-2017, RSCI SPIN-code 2116-4141, <https://orcid.org/0000-0002-7833-8330>

Alina R. Khairullina, Cand. Sci. (Eng.), Assistant, Chemical Process Engineering Department, Kazan National Research Technological University (68, Karla Marksa ul., Kazan, 420015, Russia). E-mail: khalina@kstu.ru. Scopus Author ID 57278592000, RSCI SPIN-code 4262-7100, <https://orcid.org/0000-0003-3789-5904>