

Л.Х. Мифтахова, Р.А. Усманов, Ф.М. Гумеров

**ПОЛУЧЕНИЕ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ И РАСЧЕТ КРИТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ БИНАРНОЙ СМЕСИ «ЭТАНОЛ - ТРИГЛИЦЕРИД РАПСОВОГО МАСЛА» В ПРОГРАММЕ VMGSIM***Ключевые слова: бинарная смесь, биодизель, критическая точка, сверхкритический флюид, VMGSim.**При помощи программы VMGSim рассчитаны критические температуры и давления некоторых бинарных смесей «этанол - триглицерид рапсового масла» при различных мольных соотношениях. Получены фазовые диаграммы этих смесей.**Key words: binary mixture, biodiesel, a critical point, supercritical fluid, VMGSim.**Using the software VMGSim the critical temperature and pressure of certain binary mixtures " ethanol - triglyceride rapeseed oil" at different molar ratios. Obtained phase diagrams of these mixtures.***Введение**

Критическая точка представляет собой максимальную температуру и давление, при которых жидкая и газовая фазы вещества находятся в равновесии, и является частным случаем точки фазового перехода, характеризующаяся потерей термодинамической устойчивости по плотности или составу вещества. Критическая точка характеризуется конкретными значениями температуры и давления, называемыми критическими [1]. Критическая температура  $T_{кр}$  - это температура, выше которой газ невозможно сконденсировать ни при каком давлении. Аналогичным образом, критическое давление ( $p_{кр}$ ) можно определить, как предельное (наивысшее) давление насыщенного пара в условиях сосуществования жидкой фазы и пара.

В окрестности критической точки наблюдается ряд особенностей в поведении вещества, обязанные своим происхождением росту флуктуации плотности, концентрации и других физических величин вблизи точки фазового перехода. В критической точке две фазы, жидкая и газовая, становятся неразличимы. Многие физические свойства сверхкритического флюида (СКФ) (плотность, вязкость, скорость диффузии) являются промежуточными между свойствами жидкости и газа. [2]

Начиная с 1990 года, наблюдается экспоненциальный рост числа публикаций и патентов в области СКФ-сред. Однако это "возвращение" следует связывать не просто с принятыми новыми экологическими нормами, но еще и новейшими академическими исследованиями в этой области. Эти исследования показали, что применение сверхкритических флюидных технологий дают высокий уровень контроля качества и производительности в реакционной химии и при обработке материалов, который сложно обеспечить при использовании традиционных растворителей и технологий. Подобные исследования особенно уместны в российских условиях, поскольку сверхкритические среды значительно облегчают производство высокотехнологичных материалов, а также уменьшают объем оборудования и затраты энергии, необходимые для некоторых типов химического производства. Переход сверхкритическим флюидным технологиям – это

выигрыш с очень большой и долговременной перспективой во многих отраслях современной промышленности. Одним из перспективных направлений использования СКФ-технологий является производство биодизельного топлива. Для разработки модели реакторов проточного типа для организации процесса синтеза биодизеля необходимо знать природу критических явлений, свойства индивидуальных компонентов, а также их смесей. Целью настоящей работы является расчет и оценка критических свойств исходной бинарной смеси для производства биодизеля в СКФ-условиях. Результаты данных расчетов в дальнейшем будут использованы как при расчете теплофизических свойств реакционной смеси, так и для решения задачи оптимальных условий проведения технологического процесса.

**Методическая часть**

*Критические параметры чистых веществ.* С математической точки зрения критическая точка является точкой перегиба на критической изотерме и, соответственно, характеризуется соотношениями:

$$\left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_{T_{кр}} = 0 \quad ; \quad (1)$$

$$\left( \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right)_{T_{кр}} = 0 \quad , \quad (2)$$

где  $p$  – давление,  $v$  – удельный объем,  $T_{кр}$  – критическая температура.

Из (1) и (2) следует, что изотермическая сжимаемость вещества в критической точке обращается в бесконечность [3]. В критической точке обращается в ноль и теплота испарения, а теплоемкость обращается в бесконечность

Для определения критических параметров бинарной системы необходимо изучить критические параметры отдельных, чистых компонентов. Критическая точка этанола соответствует температуре 514 К и давлению 6,3 МПа. Для этой точки свойственны аномальные изменения физических величин: изобарная теплоемкость скачкообразно увеличивается, а вязкость – наоборот, уменьшается.

Рапсовое масло относится к растительным маслам и представляет собой смесь триглицеридов (в рафинированном – не менее 98-99%) – органических соединений сложных полных эфиров глицерина и различных жирных кислот, а также восков, фосфатидов, свободных жирных кислот, липохром, токоферолов, витаминов и других веществ, придающих ему окраску, вкус и запах. Свойства рапсового масла определяются, в основном, составом и содержанием жирных кислот, образующих триглицериды. Обычно это насыщенные и ненасыщенные (с одной, двумя и тремя двойными связями) одноосновные кислоты с неразветвленной углеродной цепью и четным количеством углеродных атомов (преимущественно C<sub>16</sub> и C<sub>18</sub>). Кроме того, по своему составу рапсовое масло отличается от других растительных масел повышенным содержанием эруковой кислоты. Поскольку постоянным составом рапсовое масло не обладает и по составу представляет сложную, многокомпонентную смесь, то критические параметры рапсового масла измерить сложно и не представляется целесообразным. Для дальнейших расчетов критических параметров бинарной смеси будем рассматривать не всю совокупность этих триглицеридов, а использовать бинарные смеси «этанол – триглицерид олеиновой кислоты (триолеин)», «этанол – триглицерид линоленовой кислоты», «этанол – триглицерид линолевой кислоты», «этанол – триглицерид пальмитиновой кислоты», «этанол – паль-олеин-линолевый глицерид». Эти триглицериды были выбраны из всей совокупности триглицеридов жирных кислот благодаря самому высокому процентному содержанию в образцах рапсового масла исходя из результатов хроматографического анализа, проведенному в лаборатории физико-химического анализа ИОФХ им. Арбузова (г. Казань).

*Фазовые диаграммы бинарных смесей.* При наличии в системе двух и более компонентов в закономерностях перехода в окологкритическую область возникают свои особенности. Критическая точка в бинарных и многокомпонентных системах характеризуется лишь одинаково интенсивными свойствами газовых и жидких фаз. При этом в зоне пересечения кривых точек конденсации и парообразования возникает область, в которой могут существовать две фазы даже при температурах и давлениях, превышающих критические значения [4].

Если задан постоянный и неизменный состав одной фазы двухкомпонентной системы, то температура и давление насыщения этой фазы должны быть связаны функциональной зависимостью, ставящей в соответствие каждой заданной температуре определенное давление насыщения и наоборот. Представляя эту зависимость в системе координат «давление – температура», можно получить две кривые, отвечающие некоторому постоянному составу бинарной системы, но различным ее фазовым состояниям: одна кривая отвечает жидкой, а другая – паровой фазе того же состава. Учитывая непрерывность состояний жидкости и пара, можно сказать, что обе эти кривые следует рассматривать как две ветви одной и той же

кривой постоянного состава. Ветви кривой постоянного состава замыкают область устойчивого существования двухфазных паро-жидких состояний. Вся остальная часть графика характеризует гомогенные состояния системы. [5] Следует отметить, что критическая точка *K* бинарной системы не отвечает ни максимальной температуре, ни максимальному давлению, при которых система может еще существовать в двухфазном состоянии. Критические точки на всех кривых постоянного состава бинарной системы расположены в точках их касания с огибающей линией (т.н. кривая точек складки), соединяющей критические точки чистых компонентов системы. В этом явлении – основное своеобразие поведения бинарных систем в критических условиях. Таким образом, положение критической точки на кривой постоянного состава по отношению к точке максимума давления и максимума температуры определяется, прежде всего, составом бинарной смеси и расположением кривой точек складки.

Для расчетов критических параметров бинарных смесей «этанол - триглицерид рапсового масла» была использована программа VMGSim, которая позволяет успешно моделировать термодинамические свойства веществ и их смесей в критической и окологкритической областях. Программа для моделирования химико-технологических процессов VMGSim предлагает широкие возможности для расчета, в том числе и критических параметров смеси. Были изучены различные термодинамические модели – Пенга – Робинсона, Редлиха – Квонга, Соавье – Редлиха – Квонга, Барнера – Адлера, Ли – Кеслера, Суги – Лью. Наиболее удовлетворительные результаты по сравнению с экспериментальными данными и данными, полученными в [6] дает использование в расчетах модели Пенга-Робинсона (PR EOS):

$$P = \frac{R \cdot T}{V - b} - \frac{a}{V(V + b) + b(V - b)}, \quad (3)$$

где  $a = a_c \cdot \alpha$ ;

$$\alpha^{0.5} = 1 + (0.37646 + 1.54226 \cdot \omega - 0.26992 \cdot \omega^2)(1 - T_r^{0.5});$$

$$a_c = 0.457235 \cdot \frac{(RT_c)^2}{P_c};$$

$$b = 0.077796 \frac{RT_c}{P_c} \quad T_r = \frac{T}{T_c}$$

Критические параметры вещества определяются в программе VMGSim по методу Чью – Праусница. Согласно этому методу была определена поверхностная доля каждого из веществ:

$$\theta_j = \frac{y_j V_{c,j}^{2/3}}{\sum_i y_i V_{c,i}^{2/3}}$$

Истинная критическая температура смеси определяется следующим образом:

$$T_{c,T} = \sum_j \theta_j T_{c,j} + \sum_i \sum_j \theta_i \theta_j \tau_{ij} \quad (5)$$

где  $T_{c,T}$  - истинная критическая температура, К;

$T_{c,j}$  - критическая температура j-го компонента, К;

$y_j$  - мольная доля j-го компонента.

Параметр взаимодействия  $\tau_{ij} = 0$ ,  $\tau_{ij} (i \neq j)$

определяется из следующих соотношений:

$$\psi_T = A + B\delta_T + C\delta_T^2 + D\delta_T^3 + E\delta_T^4 \quad (6)$$

$$\psi_T = \frac{2\tau_{ij}}{T_{c,i} + T_{c,j}} \quad (7)$$

$$\delta_T = \left| \frac{T_{c,i} - T_{c,j}}{T_{c,i} + T_{c,j}} \right| \quad (8)$$

Критический объем смеси рассчитывается по следующему уравнению:

$$V_{c,T} = \sum_j \theta_j V_{c,j} + \sum_i \sum_j \theta_i \theta_j \zeta_{ij} \quad (9)$$

Параметр взаимодействия  $\zeta_{ij} = 0$ ,  $\zeta_{ij} (i \neq j)$

определяется из следующих соотношений:

$$\psi_V = A + B\delta_T + C\delta_T^2 + D\delta_T^3 + E\delta_T^4 \quad (10)$$

$$\psi_T = \frac{2\zeta_{ij}}{V_{c,i} + V_{c,j}} \quad (11)$$

$$\delta_T = \left| \frac{V_{c,i}^{2/3} - V_{c,j}^{2/3}}{V_{c,i}^{2/3} + V_{c,j}^{2/3}} \right| \quad (12)$$

Значение истинного критического давления в этом случае рассчитывается по формуле:

$$P_{c,T} = \frac{RT_{c,T}}{V_{c,T} - b_m} - \frac{a_m}{T^{1/2} V_{c,T} (V_{c,T} + b_m)} \quad (13)$$

где  $P_{c,T}$  - истинное критическое давление, атм;

$V_j^*$  - мольный объем j-го компонента, см<sup>3</sup>/моль;

$y_j$  - мольная доля j-го компонента.

Коэффициенты смеси для определения  $P_{c,T}$  рассчитываются следующим образом:

$$b_m = \sum_j y_j b_j = \sum_j \frac{y_j \Omega_{b,j}^* RT_{c,j}}{P_{c,j}} \quad (14)$$

$$a_m = \sum_i \sum_j y_i y_j a_{ij} \quad (15)$$

$$\Omega_{b,j}^* = 0,0867 - 0,0125 \cdot \omega_j + 0,011 \cdot \omega_j^2 \quad (16)$$

$$a_{ij} = \frac{\Omega_{a,i}^* R^2 T_{c,i}^{2,5}}{P_{c,i}} \quad (17)$$

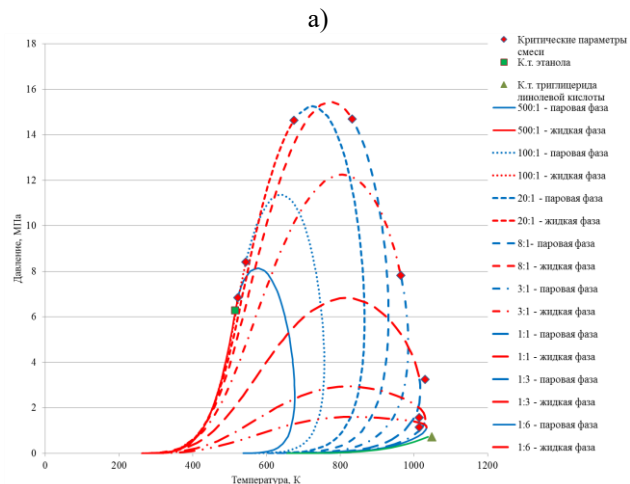
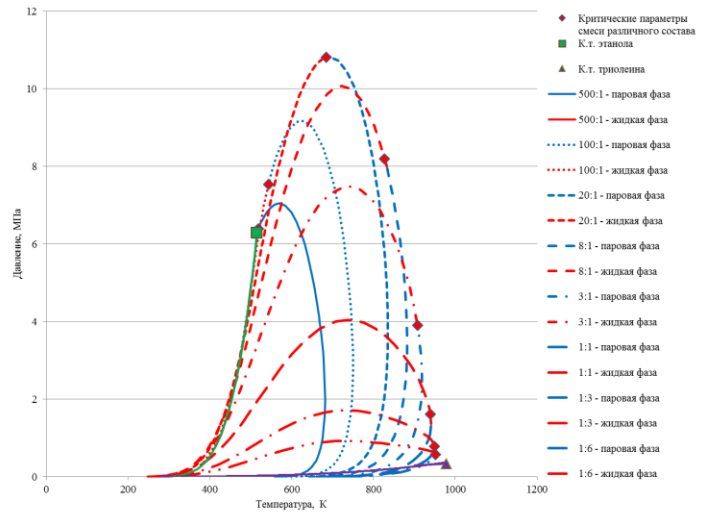
$$a_{ij} = \frac{(\Omega_{a,i}^* + \Omega_{a,j}^*) RT_{c,ij}^{1,5} (V_{c,i} + V_{c,j})}{4[0,291 - 0,04(\omega_i + \omega_j)]} \quad (18)$$

$$T_{c,ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{T_{c,i} T_{c,j}} \quad (19)$$

$$\Omega_{a,i}^* = \left( \frac{RT_{c,j}}{V_{c,j} - b_j} - P_{c,j} \right) \frac{P_{c,j} V_{c,j} (V_{c,j} - b)}{(RT_{c,j})^2} \quad (20)$$

Значение коэффициентов  $k_{ij} = 0,1$

### Результаты и их обсуждение



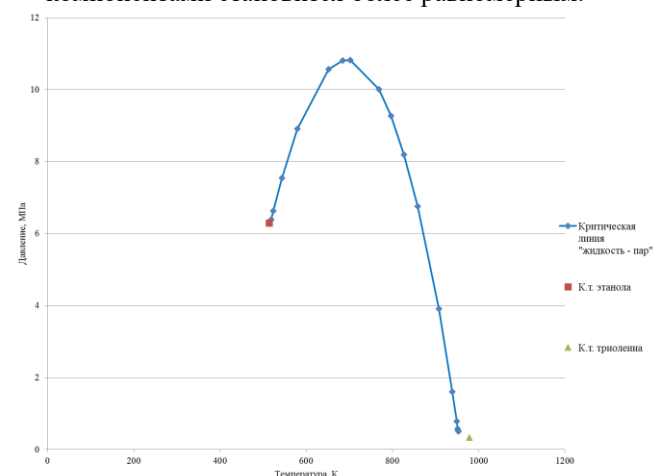
**Рис. 1 - Расположение кривых постоянного состава и p-T-диаграммы смесей: «этанол - триолеин» (а), «этанол - триглицерид линолевой кислоты» (б) (диаграммы получены с использованием программы VMGSim [www.virtualmaterialsgroup.com], используемый термодинамический пакет – Peng – Robinson)**

Как видно из рис. 1, с появлением в системе второго компонента в p-T-диаграммах появляются большие различия по сравнению с диаграммами чистых веществ. Кривые точек кипения и точек росы не совпадают и образуют фазовую диаграмму, на вид которой, помимо температуры и давления, влияет исходный состав смеси. Величина же критической температуры бинарной систем различного соотношения компонентов находится между критическими температурами компонентов. Обычно критическая температура вещества, которое в смеси является более легкоплавким и летучим компонентом, рассматривается как температура перехода в сверхкритическое состояние. Критическое давление смеси обычно выше, чем критическое давление чистых компонентов, кроме тех случаев, когда в

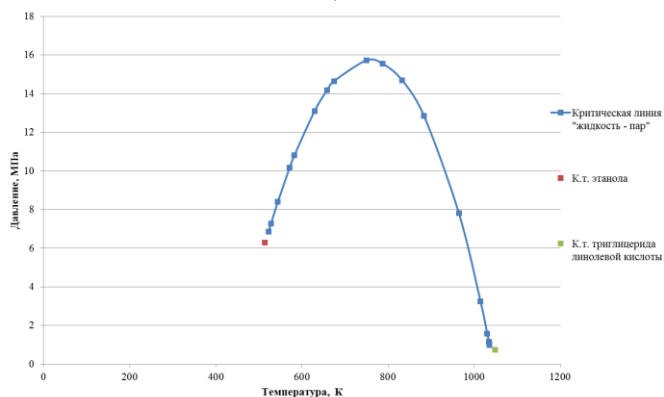
смеси один из компонентов содержится в значительном количестве (т.е. правило аддитивности для вычисления  $p_{кр}$  смеси нельзя применять). Как видно из рис. 1, размеры двухфазной области также зависят от состава смеси – они возрастают по мере того, как в составе смеси распределение между компонентами становится более равномерным.

**Таблица 1 - Критические параметры смеси (температура  $T_{кр}$  (К) (верхняя строка ячейки) и давление  $p_{кр}$  (МПа) (нижняя строка ячейки)) «этанол - триацилглицерид рапсового масла», полученные в программе VMGSim**

Триглицерид / Мольное соотношение	Триацилглицерид пальмитиновой кислоты	Триацилглицерид олеиновой кислоты	Триацилглицерид линолевой кислоты	Триацилглицерид линоленовой кислоты	Паль – олеин – линолевый ацилглицерид
6:1	805,9 1,17	858,95 6,76	883,85 12,84	882,8 12,8	874,6 12,64
8:1	764,8 12,54	827,15 8,2	832,55 14,7	831,5 14,66	821,1 14,4
10:1	730,5 13,16	796,95 9,27	787,25 15,55	786,4 15,5	777,1 15,17
12:1	702,5 13,32	768,95 10	749,55 15,72	748,9 15,67	740,8 15,3
18:1	646,8 12,71	702,05 10,82	674,65 14,65	674,3 14,61	669,1 14,26
20:1	634,5 12,41	685,15 10,81	658,55 14,18	658,2 14,14	653,6 13,81
42:1	573,7 10,01	593,6 9,35	582,5 10,80	582,3 10,79	573,7 10,01



а)



б)

**Рис. 2 - Критическая линия «жидкость - пар» для различных составов бинарной смеси «этанол - триолеин» (а) и «этанол - триглицерид рапсового масла» (б)**

На рис. 2 показана критическая линия «жидкость – пар» для бинарных смесей «этанол - триглицерид рапсового масла».

Результаты расчетов критических параметров различных бинарных систем, состоящих из триацилглицеридов и этанола при различных мольных соотношениях приведены в таблице 1.

### Выводы

Полученные результаты критических температур и давлений бинарных смесей «этанол – триглицерид рапсового масла» имеет важное практическое и теоретическое значение. С одной стороны, эти данные являются необходимым условием поиска оптимальных параметров проведения химической реакции трансэтерификации для получения биодизельного топлива [7-9]. С другой стороны, исследование критических параметров бинарных смесей такого рода позволят пополнить базу данных по свойствам смесей и в дальнейшем поможет решать аналогичные задачи для других веществ.

### Литература

1. Залепутин Д.Ю., Тилькунова Н.А., Чернышова И.В., Поляков В.С. Развитие технологий, основанных на использовании сверхкритических флюидов. – Сверхкритические флюиды: теория и практика, том 1, №1, 2006. – 27-50с.
2. Gomez A.V. Solubility of triolein in dense gases. – Diploma thesis. – Maribor, Slovenia. October 2010 – February 2011.
3. Паршин Д.А. Физика: статическая термодинамика. // Д.А.Паршин, Г.Г.Зегря/ - М.: Просвещение, 2005. – 276с.
4. Росляк А.Т. Физические свойства коллекторов и пластовых флюидов: учебное пособие / А.Т. Росляк; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. – 128с.
5. Багатуров С.А. Курс теории перегонки и ректификации– М: Гос. науч. – тех. изд.-во нефтяной и горно – топливной литературы, 1954. – 480с.
6. Glisic S. The problems in design and detailed analyses of energy consumption for biodiesel synthesis at supercritical conditions / S.Glisic, D.Skala // - Journal of Supercritical Fluids. – 2009. - №49. – P.293-301.

7. Габитова А.Р., Мазанов С.В., Габитов Р.Р., Усманов Р.А. Исследование конверсии рапсового масла в каталитическом процессе сверхкритической переестерификации. // Вестник Казанского государственного технологического университета. Казань. 2014. Т.16. №20. С. 138–140.
8. Габитова А.Р., Мазанов С.В., Усманов Р.А. Экспериментальное исследование зависимости концентрации этиловых эфиров жирных кислот от вязкости. – Вестник Казанского технологического университета, 2013. – Т.16, №8. – С.302-304.
9. Мазанов С.В., Габитова А.Р., Амирханов Р.Д., Усманов Р.А., Габитов Р.Р. Экспериментальное исследование сверхкритического процесса переестерификации рапсового масла этиловым спиртом при молярных соотношениях 18:1, 20:1. // Вестник Казанского государственного технологического университета. Казань. 2014. Т.17. №5. С. 164–166.

---

**Мифтахова Л.Х.** – аспирант кафедры ТОТ ФГБОУ ВПО «КНИТУ», **Усманов Р. А.** – кандидат технических наук, доцент кафедры ТОТ ФГБОУ ВПО «КНИТУ».; **Гумеров Ф. М.** – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой ТОТ ФГБОУ ВПО «КНИТУ».

**Miftakhova L. H.** – Graduate student of Department of theoretical foundations of heat engineering of Kazan National Research Technological University, lina\_miftahova@mail.ru; **Usmanof R. A.** – Ph.D., assistant professor of Department of theoretical foundations of heat engineering of Kazan National Research Technological University, usmanoff@gmail.com; **Gumerov F. M.** – doctor of technical sciences, professor, head of Department of theoretical foundations of heat engineering of Kazan National Research Technological University, gum@kstu.ru.