.qxp 06.02.2007 13:08 Page 89

УДК 664.8.022

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ С УЧАСТИЕМ КОМПОНЕНТОВ БИОДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА И СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

[1]Ф.М. Гумеров, [1]Ф.Р. Габитов, [1]Р.А. Газизов, [1]Т.Р. Билалов, [2]И.А. Якушев

[1] Казанский государственный технологический университет, Казань, Россия
[2]Татнефтехиминвест-холдинг Республики Татарстан, Казань, Россия

Поступила в редакцию 12.07.2006 г.

Изучена растворимость компонентов биодизельного топлива (метиловые эфиры стеариновой и пальмитиновой кислот) в сверхкритическом диоксиде углерода. Результаты описаны с помощью уравнения Пенга-Робинсона. Показана возможность эффективного выделения целевых продуктов (метиловые эфиры жирных кислот, глицерин) из реакционной смеси, полученной в результате реакции переэтерификации и их очистки в сверхкритическом диоксиде углерода.

Ключевые слова: *рапсовое масло, биодизельное топливо, сверхкритический метанол, метиловые эфиры, жирные кислоты, переэтерификация, сверхкритический диоксид углерода, растворимость, уравнение Пенга-Робинсона.*

Введение

Производство компонентов моторных топлив на основе возобновляемого растительного сырья является актуальной технологической задачей. Одним из наиболее активно развиваемых направлений ее решения является получение так называемого биодизельного топлива, в частности - смеси метиловых или этиловых эфиров жирных кислот, образующихся в процессе переэтерификации триглицеридов рапсового масла [1,2]. Использование сверхкритических сред весьма перспективно как на стадии синтеза метиловых эфиров кислот рапсового масла (МЭРМ), так и при их выделении из реакционной смеси и очистке [2]. При этом, однако, необходимо знание характеристик фазовых равновесий в сложных смесях в условиях, в которых некоторые компоненты могут находиться в сверхкритическом состоянии. Такого рода информация чрезвычайно важна как для подбора условий протекания реакции в сверхкритическом растворителе (которым может быть один из реагентов, например, метанол [2-5]), так и для оптимизации процесса выделения компонентов реакционной смеси.

.qxp 06.02.2007 13:08 Page 90

Известно, например, что технико-экономические показатели процесса значительно улучшаются при реализации побочного продукта, которым в случае процесса переэтерификации является глицерин, образующийся в количестве примерно 100 кг на 1 т МЭРМ. Потребительские свойства (и, соответственно, цена) обоих продуктов в значительной мере определяется их чистотой.

В патенте [6] рассматривается возможность использования процесса суб- или сверхкритической экстракции для выделения МЭРМ из реакционной смеси. В качестве экстрагента рекомендуются диоксид углерода, пропан, бутан, диметиловый эфир, этилацетат или их смеси. При этом удается не только добиться высокой чистоты целевого продукта, но и повысить его выход.

К сожалению, имеющаяся в литературе информация о фазовых равновесиях с участием сверхкритических сред весьма скудна, а опубликованные данные часто противоречат друг другу. Например, на Рис. 1 приведены данные о растворимости глицерина в сверхкритическом диоксиде углерода [7-9]. Видно, что данные различаются весьма значительно. Такие различия выходят далеко за пределы суммарной погрешности сопоставляемых измерений.

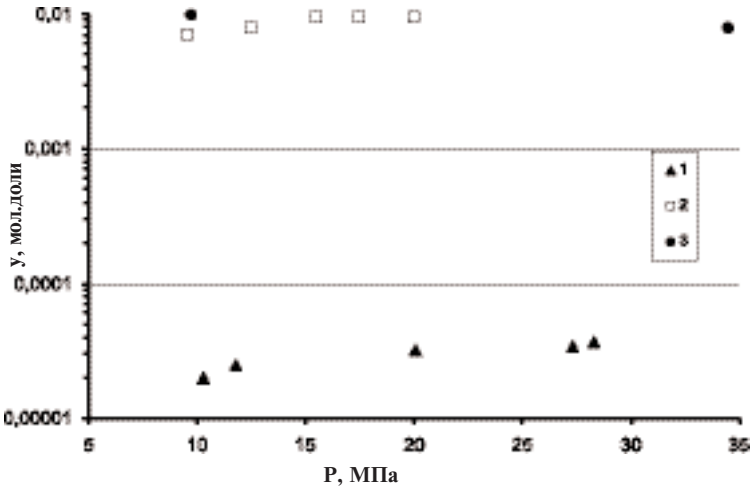

Рис. 1. Растворимость глицерина в сверхкритическом диоксиде углерода при 323,15 К. Данные работ [8] (1), [9] (2) и [7] (3).

По мнению авторов работ [8,9], главной причиной этих различий является разная чистота исследованных веществ, в частности глицерина.

Так, в работах [7,9] содержание основного компонента составляло 99,5-99,6 %, тогда как в работе [8] оно было лишь 99,0%.

Метод исследования и методика проведения измерений являются не менее важными и могут существенно повлиять на достоверность получаемых результатов. В данном случае хотелось бы остановиться на методах, которые были использованы в обсуждаемых работах: статическом и динамическом (циркуляционном). В первом случае одна порция растворителя контактирует с одной порцией глицерина до установления равновесных составов, а в другом через глицерин барботирует циркулирующий с некоторым расходом сверхкритический диоксид углерода. На Рис. 2 приведена качественная зависимость концентрации растворяемого вещества от расхода растворителя, в пределе изменяющегося от нуля (что соответствует статическому методу), до любой иной величины; некоторое конечное значение расхода отвечает

.qxp 06.02.2007 13:08 Page 91

динамическому методу измерения растворимости.

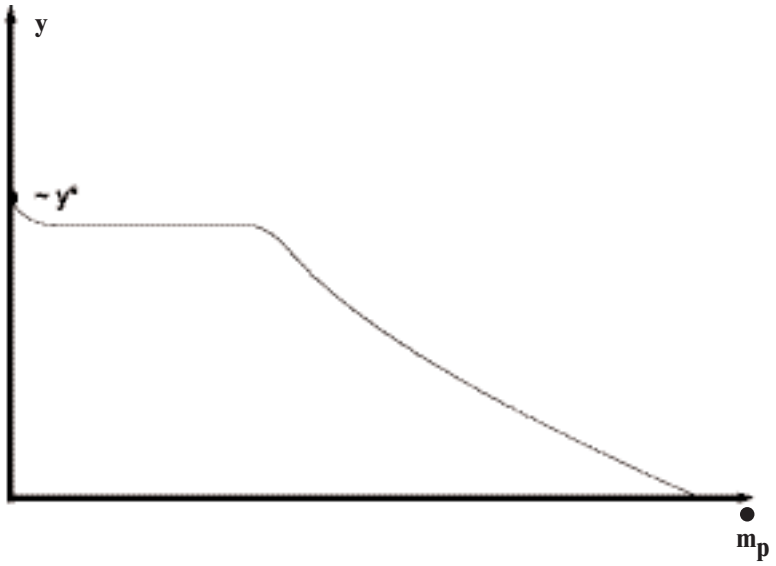

Рис 2. Зависимость концентрации растворяемого вещества от расхода растворителя [10]; y* – равновесная концентрация (растворимость).

Лишь нулевому значению расхода растворителя отвечает равновесная концентрация растворяемой компоненты, по определению являющаяся "растворимостью". Динамический метод реализуется в диапазоне расходов, в котором концентрация оказывается неизменной (плато на Рис. 2). Именно, эта концентрация в рамках несколько большей погрешности метода и принимается за растворимость. Учитывая сказанное, авторы настоящей работы отдали предпочтение статическому методу измерения растворимости. Исходя из изложенного, целью данной работы было исследование взаимной растворимости сложных эфиров метанола - компонентов МЭРМ - и диоксида углерода в сверхкритическом состоянии (СК CO_2).

Экспериментальная часть

Для исследования растворимости метиловых эфиров жирных кислот в сверхкритическом диоксиде углерода использована экспериментальная установка высокого давления (Рис. 3), реализующая статический метод. Установка состоит из системы создания и измерения давления, системы регулирования и измерения температуры, сосуда равновесия, узла качания и аналитической части.

Система создания и измерения давления состоит из баллона с CO_2 (1) объемом 50 л, термокомпрессора (2) объемом 1 л, холодильного агрегата (4) мощностью 0,25 кВт, электронагревателя (9) мощностью 1 кВт, вентилей высокого давления (13), (14), (16), (17) и (18), фильтра-осушителя (15), образцовых пружинных манометров (19) и (20) с классом точности 1 и 0,15, соответственно, и соединительных трубопроводов. Давление в сосуде равновесия (3) создается термокомпрессором (2), за счет изохорного нагрева

.qxp 06.02.2007 13:08 Page 92

газа в последнем. Для этой цели термокомпрессор помещен в термостатирующий бак (12), заполненный антифризом. Туда же погружен испаритель холодильного агрегата (11) и электронагреватель (9), которые обеспечивают соответственно охлаждение и нагрев термокомпрессора.

Точность поддержания температуры в сосуде равновесия составляет ±0,05 K.

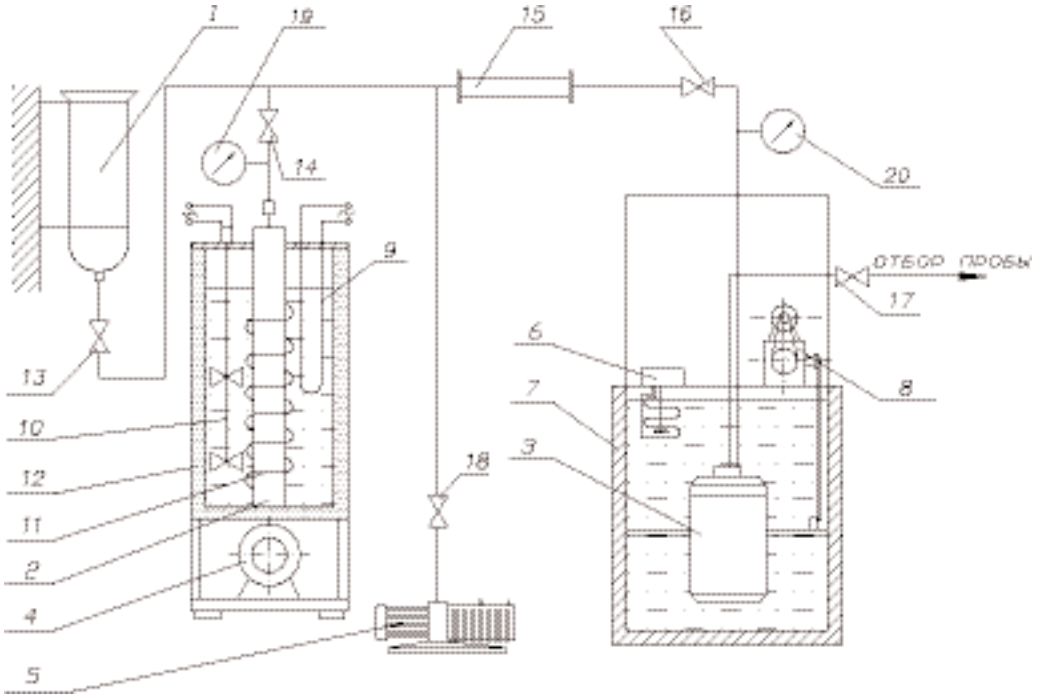

Рис. 3. Схема экспериментального стенда для исследования растворимости.

Для достижения равновесия в ячейке необходимо проводить интенсивное перемешивание обеих фаз при заданных давлении и температуре. Перемешивание производится качанием сосуда равновесия при помощи качающего устройства (8) с частотой 2 оборота в минуту. Время перемешивания, необходимое для достижения состояния насыщения жидкости газом, определяется двумя независимыми методами:

1) с помощью отбора проб на анализ;
2) по изменению давления в сосуде равновесия.

В первом случае при температуре и давлении опыта определяется содержание газа в жидкости через каждые 15 минут перемешивания. На начальном этапе растворения количество газа, содержащегося в жидкости, возрастает со временем перемешивания.

Во втором случае через определенные интервалы времени (15 минут) перемешивание прекращается и измеряется давление в сосуде равновесия. На начальном этапе растворения давление в сосуде уменьшается. Для поддержания постоянства давления в сосуде в ходе всего процесса установления равновесия проводится нагнетание новых порций газа из термокомпрессора. Время, необходимое для насыщения жидкости газом,

.qxp 06.02.2007 13:08 Page 93

определяемое с помощью отбора пробы жидкости на анализ, совпадало со временем, полученным по изменению давления в сосуде равновесия. Поэтому в дальнейшем о наступлении насыщения жидкости газом судили по изменению давления.

После перемешивания сосуд равновесия закрепляется в вертикальном положении, и газо-жидкостная смесь отстаивается 1–1,5 часа. Это необходимо для сепарации сосуществующих фаз. В зависимости от цели опыта и рабочего давления штуцер сосуда равновесия с пробоотборником занимает верхнее или нижнее положение. Затем проба исследуемого вещества, насыщенная газом, или сверхкритический диоксид углерода с растворенным веществом отбирается на анализ. Величина пробы и способ ее отбора оптимизируются так, чтобы не нарушалось равновесие - как в пробе, так и в сосуде равновесия. Необходимое при этом постоянство давления обеспечивается подачей газа в сосуд равновесия из термокомпрессора.

В экспериментах был использован диоксид углерода сорта "пищевой" с 99,8% содержания CO_2. Образцы исходных метиловых эфиров стеариновой и пальмитиновой кислот содержали, соответственно, 97,0% и 99,7% основного компонента.

Теоретическая часть

В работе [11] предложена и апробирована модель, которая позволяет описывать растворимость низколетучих и несжимаемых веществ в сверхкритических флюидах

$$ln(y) = ln\,(1-x_2)+ln(P_v/P)-ln(\Phi_2)+PV_m/RT \qquad (1)$$

где y – растворимость вещества в сверхкритическом растворителе, мольные доли;

x_2 – растворимость сверхкритического компонента (в данном случае - диоксида углерода) в веществе, мольные доли;

P_v – давление насыщенных паров растворяемого вещества при температуре Т;

P – давление в системе;

Φ_2 – коэффициент летучести растворяемого вещества во флюиде;

V_m – приведенный мольный объем чистого растворяемого вещества;

R – универсальная газовая постоянная.

Коэффициент летучести растворяемого вещества во флюидной фазе может быть вычислен с помощью одного из кубических многопараметрических уравнений состояния. В настоящей работе было использовано двухпараметрическое уравнение состояния Пенга-Робинсона [12], широко применяемое для расчета фазовых равновесий в системах жидкость – сверхкритический флюид

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2+2bV-b^2} \qquad (2)$$

.qxp 06.02.2007 13:08 Page 94

где V – удельный объем;

a и b – параметры уравнения Пенга-Робинсона для смеси, определяемые как

$$a = \sum_i \sum_j y_i y_j a_{ij} \left(\frac{b}{b_{ij}}\right)^{m_{ij}}$$

$$b = \sum_i y_i b_i$$

где y_i и y_j – мольные доли соответственно i- и j-го компонентов смеси в любой из равновесных фаз.

Параметры уравнения Пенга-Робинсона для чистых компонентов являются комбинациями критических давлений и температур

$$a_i = 0{,}45724 R^2 T_{кр}^2 \alpha_i(T)/P_{кр}$$

$$b_i = 0{,}0778 R T_{кр}/P_{кр}$$

$$\alpha_i(T) = [1+(0{,}37464+1{,}54226\,\omega_i - 0{,}26992\,\omega_i^2)(1-(T/T_{кр})^{1/2}]^2,$$

где $P_{кр}$, $T_{кр}$ и ω – критическое давление, критическая температура и фактор ацентричности (см. ниже) i-го компонента.

Перекрестные параметры, которые учитывают особенности парного взаимодействия разнородных молекул, рассчитываются согласно правилу комбинирования Мухопадхьяи и Рао с введением эмпирической поправки m_{ij} [12].

Замена переменных $A=aP/(RT)^2$, $B=bP/RT$, $Z=PV/RT$ приводит исходное уравнение Пенга-Робинсона (2) к кубическому виду относительно Z

$$Z^3-(1-B)Z^2+(A-2B-3B^2)Z-(AB-B^2-B^3) = 0 \qquad (3)$$

Окончательное выражение для вычисления коэффициента летучести компонентов выглядит следующим образом [12]:

$$\ln(\Phi_2) = (z-1)B_1 - \ln(z-B) - \frac{a}{2\sqrt{2}RTb}(A_1 + A_2 - B_1)\ln\left(\frac{z+2{,}414B}{z+0{,}414B}\right) \qquad (4)$$

$$B_1 = b_i/b, \quad A_1 = \frac{2}{a}\sum_i y_i a_{i2}\left(\frac{b}{b_{i2}}\right)^{m_{i2}}$$

$$A_2 = \frac{1}{a}(B_1 - 1)\sum_i \sum_j y_i y_j a_{ij} m_{ij}\left(\frac{b}{b_{ij}}\right)^{m_{ij}}$$

где j – номер второй компоненты, взаимодействие с молекулами которой учитывается при расчете коэффициента летучести i-ой компоненты.

Подгоночный эмпирический параметр межмолекулярного взаимодействия m_{ij} определяется при фиксированной температуре путем минимизации функции ошибок:

.qxp 06.02.2007 13:08 Page 95

$$F = \sqrt{\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{y_i^{расч} - y_i^{эксп}}{y_i^{эксп}}\right)^2}$$

где n – количество экспериментальных точек на изотерме.

В работе [13] предложено обобщение для a_i и b_i, основанное на использовании мольного объёма ν_{L20} при температуре 20°С и температуру кипения $T_{кип}$:

$$b_i/\Omega_b = b^{(1)}\, \nu_{L20}\, T_{кип} + b^{(2)}$$

$$a_i/\Omega_a = a^{(1)}(\, b_к T_{кип}/\Omega b)^{a(2)}$$

где $b^{(1)} = 0{,}02556188\ К^{-1}$;

$b^{(2)} = 0{,}168721\ м^3\ кмоль^{-1}$;

$a^{(1)} = 21{,}26924\ кДж\ кмоль^{-1}К^{-1}$;

$a^{(2)} = 0{,}913049$.

Приведенные выше параметры определены в результате указанного ранее обобщения для 380 веществ.

Установление численных значений a_i и b_i, позволяет рассчитать неизвестные критические параметры веществ $T_{кр}$ и $P_{кр}$ по соотношениям:

$$T_{кр} = \frac{a_i \Omega_b}{\Omega_a b_i R}$$

$$P_{кр} = \frac{a_i}{\Omega_a}\left(\frac{\Omega_b}{b_i}\right)^2$$

Авторы работы [13] рекомендуют следующую корреляцию для фактора ацентричности:

$$\omega = -\frac{3}{7}\frac{\lg(101{,}3\, kПП / P_{кр})}{(T_{кр} / T_{кип} - 1)} - 1$$

Давление насыщенных паров вещества в методе Ли-Кеслера определяется следующим образом:

$$f1 = 5{,}92714 - (6{,}09648 / T_r) - 1{,}28862 \ln(T_r) + 0{,}169347\, T_r^6$$

$$f2 = 15{,}2518 - (15{,}6875 / T_r) - 13{,}4721 \ln(T_r) + 0{,}43577\, T_r\, 6$$

$$\ln(P_{vr}) = f1 + f2\,\omega$$

$$P_v = EXP(P_{vr})\, P_{kp}$$

где $T_r = T/T_{kp}$ - приведённая температура;

P_v – давление насыщенных паров при данной температуре, Па.

.qxp 06.02.2007 13:09 Page 96

Результаты и их обсуждение

На Рис. 4 приведены результаты измерения растворимости диоксида углерода в метиловых эфирах стеариновой и пальмитиновой кислот.

Термодинамические параметры веществ, рассчитанные на основе обсуждавшихся выше методик [13] приведены в Таблице 1.

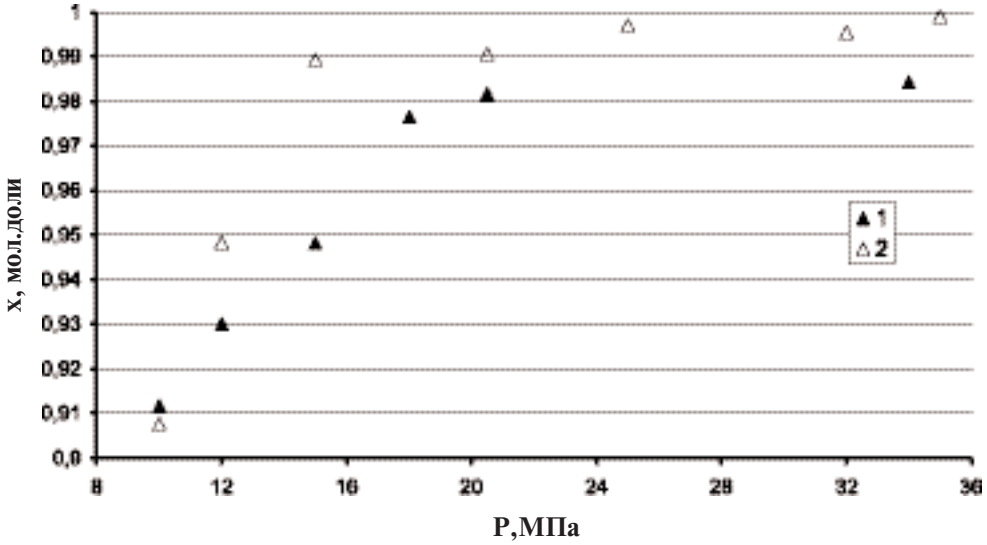

Рис. 4. Растворимость сверхкритического диоксида углерода в метиловом эфире: 1 – стеариновой кислоты (318,15 K); 2 – пальмитиновой кислоты (323,15 K).

Таблица 1. Термодинамические параметры веществ.

Критические параметры	Метиловый эфир		CO_2
	стеариновой кислоты	пальмитиновой кислоты	
$T_к$, K	877,3673	775,3289	304,14
$P_к$, Па	1108185	1261444	7386593
ω	0,9682962	0,7317233	0,225
$P_{нас}$, Па	0,00006990481	0,2752295	–
$V_{мольн}$, м^3/моль	0,00035067	0,0003169	–

В Таблице 2 приведены значения коэффициента бинарного взаимодействия для изученных в настоящей работе систем.

Таблица 2. Значения коэффициента бинарного взаимодействия.

Система "сверхкритический диоксид углерода – метиловый эфир"	Температура, K	Коэффициент бинарного взаимодействия, m_{ij}
стеариновой кислоты	318,15	0,8357
	338,15	0,7933
пальмитиновой кислоты	308,15	1,0761
	323,15	1,0107

.qxp 06.02.2007 13:09 Page 97

На Рис. 4-6 приведены данные о равновесных составах сосуществующих растворов - диоксида углерода в метилстеарате и метилпальмитате и этих эфиров в СК CO_2. Из Рис. 4 следует, что в изученном диапазоне температур и давлений CO_2 одинаково хорошо растворяется в обоих эфирах, если тем более учесть, что в этих экспериментах погрешность измерений была довольно высокой (в пределах 20%).

Результаты экспериментального исследования растворимости метиловых эфиров стеариновой и пальмитиновой кислот в сверхкритическом диоксиде углерода, а также их описания с использованием уравнения Пенга-Робинсона приведены на Рис. 5 и 6. Относительная погрешность результатов этих измерений колеблется в диапазоне от 8,3% до 14,1%, за исключением узкой области давлений с близкими значениями плотностей сосуществующих фаз, где погрешность возрастает до 23,0%.

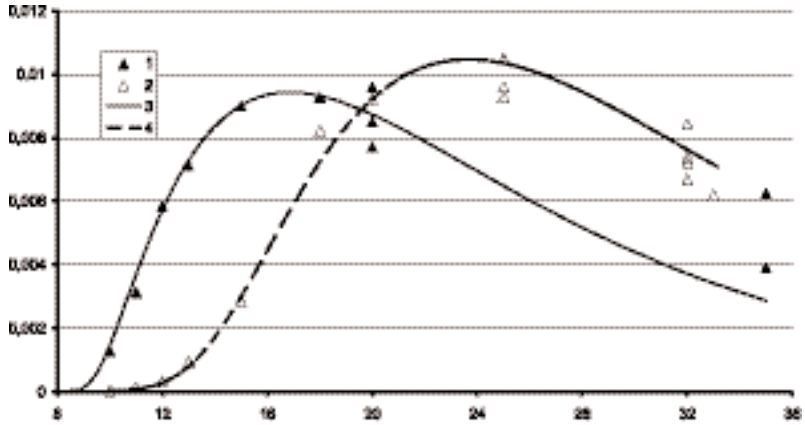

Рис. 5. Растворимость метилового эфира стеариновой кислоты в СК CO_2. 1 – 318,15 K; 2 – 338,15 K, 3 – описание, учитывающее растворимость диоксида углерода в МЭРМ, 4 – описание без соответствующего учета.

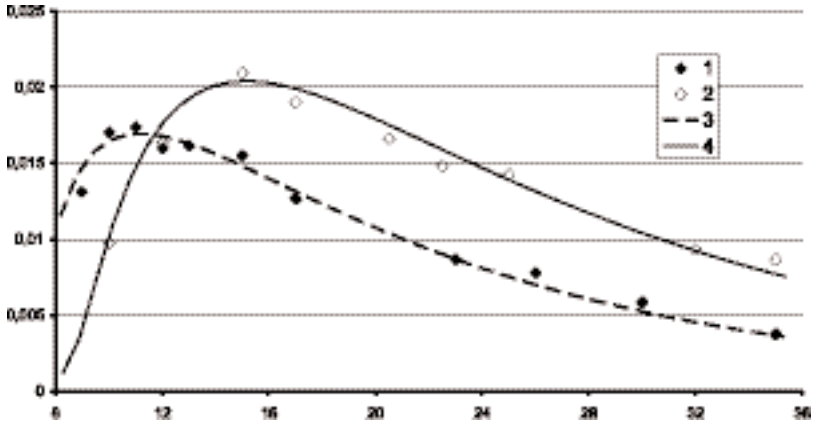

Рис. 6. Растворимость метилового эфира пальмитиновой кислоты в СК CO_2. 1 – 308,15 K; 2 – 323,15 K. 4 – описание, учитывающее растворимость диоксида углерода в МЭРМ, 3 – описание без соответствующего учета.

.qxp 06.02.2007 13:09 Page 98

Из приведенных данных следует, что растворимость метиловых эфиров жирных кислот в СК CO_2 довольно сильно зависит от температуры и имеет сложную зависимость от давления. С другой стороны, эти данные показывают, что изложенный в теоретической части подход позволяет хорошо описать экспериментальные данные. При этом практически нет различия в применимости описаний, учитывающих и не учитывающих растворимость CO_2 в соответствующих эфирах. Иными словами, для получения достаточно точного описания растворимости метиловых эфиров жирных кислот в СК CO_2 поправку на обратную растворимость можно не учитывать.

Исследование растворимости метиловых эфиров стеариновой и пальмитиновой кислот в сверхкритическом диоксиде углерода в диапазоне давлений до 35 МПа проведено впервые. В более ранней работе [14] эта область была ограниченна давлением 20 МПа. При сходных методах исследования разногласия, обусловленные, в том числе, различной чистотой исследуемых образцов, в ряде экспериментальных точек выходят за пределы суммарной экспериментальной погрешности реализованных методик. Напомним, что в работе [14] образцы метилстеарата и метилпальмитата содержали соответственно 98,0% и 95,0% основной компоненты.

Результаты сопоставления полученных значений растворимости метилпальмитата в СК CO_2 с литературными данными [14,15] представлены на Рис. 7.

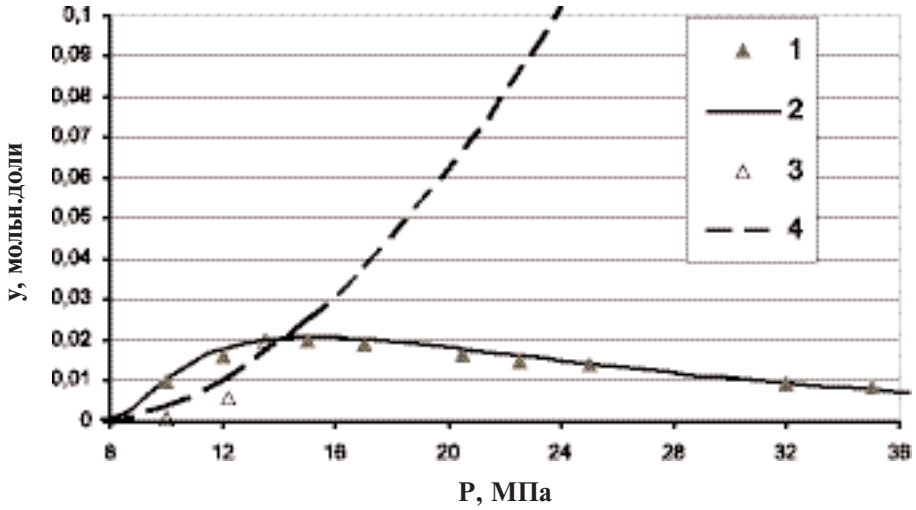

Рис. 7. Растворимость метилового эфира пальмитиновой кислоты в сверхкритическом диоксиде углерода: 323,15 K. 1 – настоящая работа; 2 – описание экспериментальных данных, полученных в настоящей работе; 3 – [14]; 4 – [15].

В пользу достоверности результатов, полученных в настоящей работе, косвенно свидетельствует тенденция снижения растворимости, имеющая место после достижения пологого максимума при 15 МПа. Такого рода зависимости (падение величины растворимости при возрастании давления выше определенной величины), как правило [16], характерны для систем,

.qxp 06.02.2007 13:09 Page 99

в которых критические температуры растворяемого вещества и растворителя значительно отличаются, что и имеет место в рассматриваемом случае.

На Рис. 8 представлены зависимости от давления растворимости основных компонентов реакционной смеси, образующейся в процессе переэтерификации триглицеридов рапсового масла, построенные на основании литературных данных и результатов настоящей работы.

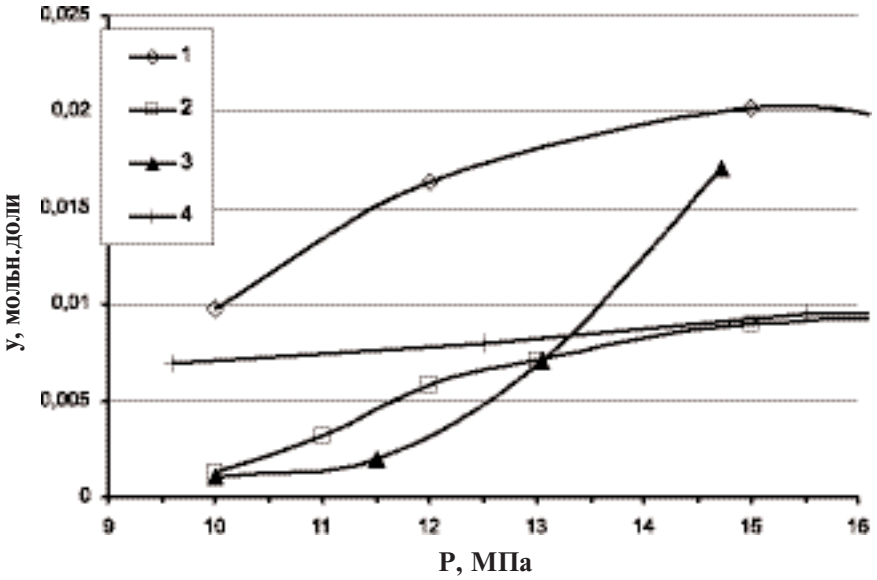

Рис. 8. Растворимость основных компонентов продукта реакции переэтерификации в сверхкритическом диоксиде углерода. 1 – метилпальмитат, 323,15 K (данная работа); 2 – метилстеарат, 318,15 K (данная работа); 3 – метилолеат, 323,15 K [14]; 4 – глицерин, 323,15 K [9].

Характер приведенных зависимостей указывает на существование возможности селективного разделения продукта реакции с использованием экстракции в СК CO_2. В сочетании с изложенным теоретическим подходом, применимость которого к исследуемым системам также продемонстрирована в настоящей работе, эти экспериментальные данные позволяют направленно определять условия разделения, близкие к оптимальным.

Список литературы

1. Ж. Нефть и капитал, №1, с. 72, 2002.
2. Ф.М. Гумеров, Ф.Р. Габитов, Р.А. Газизов, Т.Р. Билалов, Р.С. Яруллин. Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика, т.1, №1, с. 66, 2006.
3. M.A. Jackson, J.W. King. JAOCS, v. 73, No 3, p. 353, 1996.
4. D. Kusdiana, S. Saka. J. Chem. Eng. Jpn., v. 34, p. 383, 2001b.
5. D. Kusdiana, S. Saka. Fuel, v. 80, p. 225, 2001.
6. Пат. США 6,211,390 B1 (2001).
7. R.L. Eissler, J.P. Freiedrich. JAOCS, v. 65, p. 764, 1988.

.qxp 06.02.2007 13:09 Page 100

8. Sovova, J. Jez, M. Khachaturyan. Fluid phase equilibria, v. 137, p. 185, 1997.
9. А.Р. Ахунов. Автореферат диссертации. Казань, 2000.
10. R. Eggers, U. Sievers. In Supercritical Fluid Science and Technology. Am. Chem. Soc., 1989, Ch. 30, p. 478.
11. K.D. Bartle, A.A. Clifford, G.F. Shilstone. J. of Supercritical fluids, No 5, p. 220, 1992.
12. M. Mukhopadhyay, G. V. Raghuram Rao. Ind. Eng. Chem. Res., No 32, p. 922, 1993.
13. R. Dohrn, G. Brunner. Proceedings of the 3rd International Symposium on Supercritical Fluids, Strasburg (France), 1994, v. 1, p. 241.
14. H. Inomata, T. Kondo, S. Hirohama, K. Arai, Y. Suzuki, M. Konno. Fluid phase equilibria, v. 46, p. 41, 1989.
15. Zer-Ran Yu, Bhajmohan Singh, Syed S.H. Rizvi, John A. Zollweg. The Journal of Supercritical Fluids, v. 7, No 1, p. 51, 1994.
16. T. Clifford. Fundamentals of Supercritical Fluids. Oxford University Press. 1999, p. 210.

DETERMINATION OF PHASE EQUILIBRIA PARAMETERS IN BINARY SYSTEMS CONTAINING COMPONENTS OF BIO-DIESEL FUEL AND SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE

[1]F.M. Gumerov, [1]F.R. Gabitov, [1]R.A. Gasisov, [1]T.R. Bilalov, [2]I.A. Yakushev

[1]Kazan State Technological University, Kazan, Russia
[2]Tatneftekhiminvest-holding of the Republic of Tatarstan, Kazan, Russia

The solubility of bio-diesel fuel components (methyl esters of stearic and palmetic acid) in supercritical carbon dioxide is studied. The results are described in the framework of Peng-Robinson theoretical approach. The possibility of efficient separation of the target compounds (methyl esters of fatty acids, glycerol) from re-esterification reaction mixture and their purification using SC-CO_2 are demonstrated.

Key-words: *rape-seed oil, bio-diesel fuel, supercritical methanol, methyl esters, fatty acid, re-esterification, supercritical carbon dioxide, solubility, Peng-Robinson equation.*