

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА СИСТЕМЫ СВЕРХКРИТИЧЕСКИЙ ДИОКСИД УГЛЕРОДА — ЭТИЛКАРБИТОЛ

©2019 г. ^{1,2}Т. Р. Билалов*, ¹Н. Б. Завьялова, ²Ф. М. Гумеров

¹Государственный научно-исследовательский институт химических продуктов,
Казань, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования «Казанский национальный
исследовательский технологический университет», Казань, Россия

*t.bilalov@yandex.ru

Поступила в редакцию 21.10.2019 г. Прошла рецензирование 09.11.2019 г.
Принята к публикации 09.11.2019 г.

Исследована фазовая диаграмма системы «сверхкритический диоксид углерода (СК-СО₂) — этилкарбитол (моноэтиловый эфир диэтиленгликоля)» на изотермах 308, 318 и 323 К, дополняющая имеющиеся литературные данные, и проведено их описание с использованием уравнения состояния Пенга—Робинсона и закона смешивания Мухопадхьяи и Рао. Предложен диапазон термодинамических параметров, позволяющих эффективно удалять этилкарбитол из полимеров при их пластификации и сохранять при этом растворимые в СК-СО₂ компоненты готового продукта.

К л ю ч е в ы е с л о в а: сверхкритический диоксид углерода, этилкарбитол, моноэтиловый эфир диэтиленгликоля, фазовое равновесие.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из перспективных пластификаторов, идущих на смену спирто-эфирной смеси при пластифицировании полимеров, в том числе и наполненных масс, является этилкарбитол [1]. Поскольку он обладает достаточно высокой температурой кипения (475 К [2]) и, как следствие, низкой упругостью паров, его удаление из продуктов методом конвективной сушки (провялки) занимает достаточно большое время. С другой стороны, этилкарбитол хорошо растворим в воде в любых соотношениях, поэтому его удаление проводят путем экстракции водой. В то же время, полученные ранее результаты по экстракции спирта [3] из охотничьего пороха позволяют предположить, что подобный процесс может быть реализован и для наполненных масс полимеров на основе этилкарбитола. В этом случае, помимо решенной ранее задачи сохранения стабилизатора химической стойкости — дифениламина [3], необходимо изучить фазовую диаграмму этилкарбитол — СК-СО₂, на основе которой можно будет подобрать оптимальные параметры процесса экстракции с сохранением ключевых компонентов.

В работе [4] проведено исследование растворимости СО₂ в этилкарбитоле на изотермах 308 и 318 К и давлении до 5 МПа, однако этих данных недостаточно для определения оптимальных параметров процесса экстракции, в связи с чем целью настоящей работы явилось исследование фазовой диаграммы системы «СК-СО₂ — этилкарбитол» и ее последующее описание.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали углекислоту первого или высшего сорта с содержанием CO_2 не менее 99,5 %, а также этилкарбитол $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3$ марки CAS 111-90-0 высшего сорта с долей основного продукта не менее 99 %.

Исследование фазовой диаграммы проводили на установке, представленной на рис. 1 и подробно описанной в [3, 5–9] в соответствии с приведенной в них методикой.

Установка, созданная на базе сверхкритической флюидной экстракционной системы R-401 («ReactionEngineeringInk», Ю. Корея), позволяет изучать растворимость при температурах до 100 °С и давлениях до 40,0 МПа. Для получения насыщенного раствора, соответствующего максимально возможной равновесной концентрации растворяемого вещества в растворителе, установка была дополнительно укомплектована перемешивающим устройством (на схеме не представлено). Перемешивание вели 60 мин, после чего систему отстаивали также 60 мин. В ходе экспериментов из газовой фазы отбирали пробы для определения растворимости этилкарбитола в СК- CO_2 , а также из жидкой фазы — для определения растворимости СК- CO_2 в этилкарбитоле.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Представленные в работе [4] результаты по растворимости диоксида углерода в этилкарбитоле на изотермах 308 и 318 К были дополнены нами данными по растворимости этилкарбитола в диоксиде углерода на тех же изотермах. Кроме этого, была дополнительно исследована взаимная растворимость этилкарбитола и CO_2 на изотерме 323 К (рис. 2). Выбор этой изотермы обусловлен тем, что при

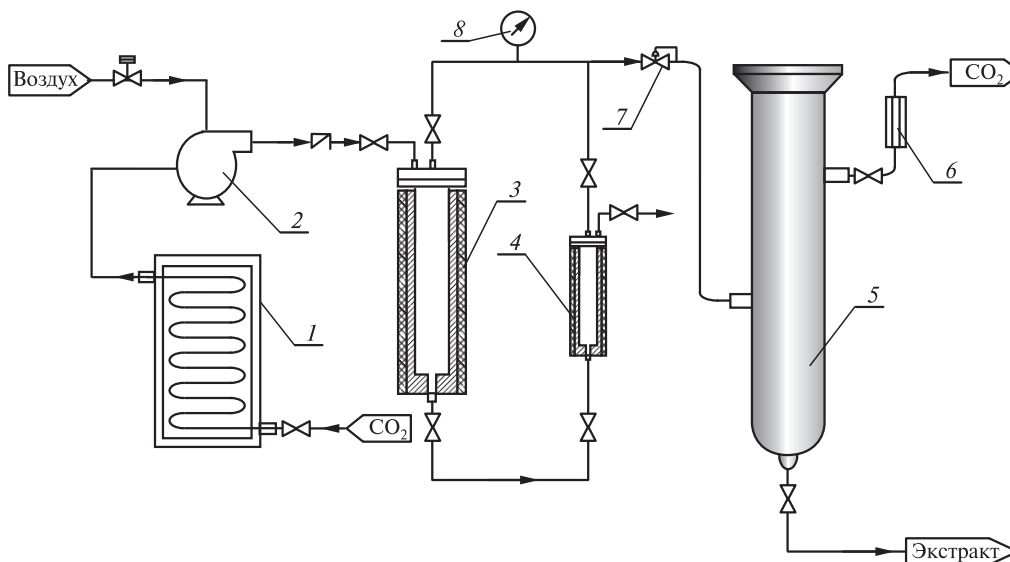


Рис. 1. Принципиальная схема установки:

1 — холодильник, 2 — пневматический насос, 3 — сатуратор с электронагревателем и теплоизоляцией, 4 — импрегнационная камера с электронагревателем и теплоизоляцией, 5 — сепаратор, 6 — расходомер, 7 — регулятор давления «до себя», 8 — образцовый манометр

Фазовая диаграмма системы этилкарбитол—сверхкритический диоксид углерода

более высоких температурах удаление этилкарбитола из наполненных масс сопровождается термической деструкцией отдельных компонентов, в результате чего получаемый при этом продукт не соответствует предъявляемым к нему требованиям. Максимальная ошибка при определении растворимости (ГОСТ 34100-2017) составляла 5,3 %.

Результаты исследований были обработаны в соответствии с моделью, широко апробированной в работе [10]. Согласно этой модели, растворимость низколетучих и несжимаемых веществ в сверхкритических флюидных (СКФ) средах описывается следующим образом:

$$y = \frac{P_v^i}{P\Phi_i} \exp \left[\frac{v_i}{RT(P - P_v^i)} \right] \quad (1)$$

или

$$\ln(y) = \ln \left(\frac{P_v^i}{P} \right) - \ln(\Phi) + \frac{Pv_i}{RT}, \quad (2)$$

где y — растворимость вещества в СКФ-растворителе (мольные доли); P_v — давление насыщенных паров растворяемого вещества при температуре T ; P — давление в системе; Φ — коэффициент летучести растворяемого вещества во флюиде; v_i — 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

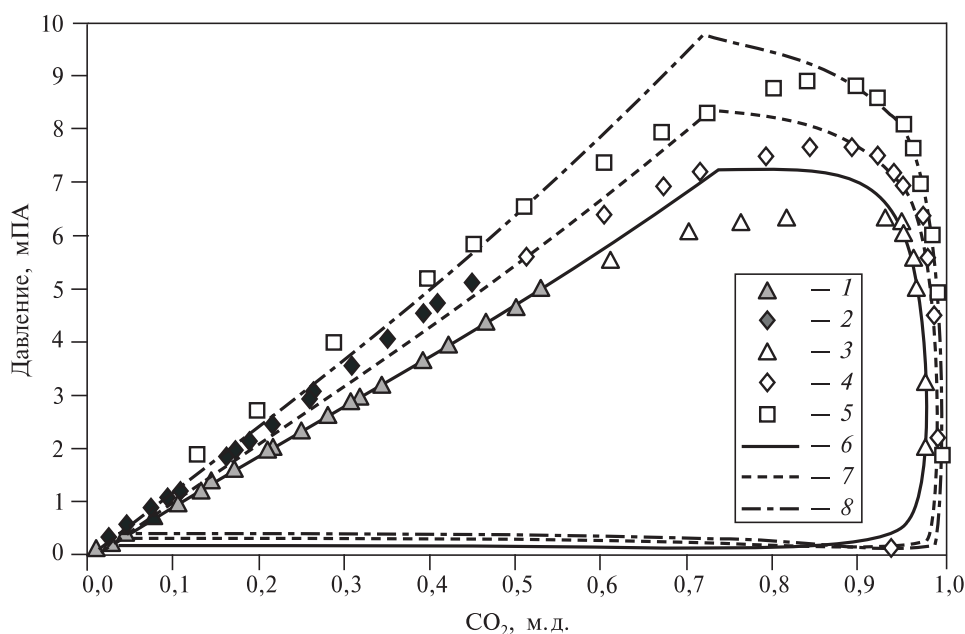


Рис. 2. Фазовые диаграммы этилкарбитол — CO₂ на различных изотермах:

1, 2 — взято из [3]; 3, 4 — настоящая работа; 1, 3 — 308 К; 2, 4 — 318 К; 5 — настоящая работа, 323 К; 6—8 — описание фазового равновесия

состояния. В настоящей работе было использовано двухпараметрическое уравнение состояния Пенга—Робинсона, широко применяемое для расчета фазовых равновесий в системах «вещество — СКФ»:

$$P = \frac{RT}{V - b_i} - \frac{a_i}{V^2 + 2b_iV - b_i^2}, \quad (3)$$

где

$$a_i = \frac{0,45724R^2T_{кр}^2\alpha_i(T)}{P_{кр}}, \quad b_i = \frac{0,0778RT_{кр}}{P_{кр}}, \quad (4)$$

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

w_i — фактор ацентричности молекул i -го компонента.

Это же уравнение в кубической форме может быть представлено в виде полинома:

$$z^3 - (1 - B)z^2 + (A - 2B - 3B^2)z - (AB - B^2 - B^3) = 0, \quad (5)$$

где

$$A = aP/(RT)^2, \quad B = bP/RT.$$

В соответствии с принятым законом смешивания и правилом комбинирования Мухопадхьяи и Рао [10] определяют величины a и b для смеси:

$$a = \sum_i \sum_j y_i y_j a_{ij} (b/b_{ij})^{m_{ij}}; \quad b = \sum_i y_i b_i; \quad a_{ij} = \sqrt{a_i a_j}; \quad b_{ij} = \sqrt{b_i b_j},$$

где y_i и y_j — мольные доли соответственно i - и j -го компонентов смеси в любой из равновесных фаз, m_{ij} — эмпирический коэффициент бинарного взаимодействия, учитывающий особенности парного взаимодействия разнородных молекул и определяющийся в рамках правила комбинирования Мухопадхьяи и Рао [10].

Далее рассчитывается коэффициент летучести исследуемого вещества во флюиде:

$$\ln(\Phi_2) = (z - 1)B_1 - \ln(z - B) - \frac{a}{2\sqrt{2RT}b} (B_1 + B_2 - B_1) \ln\left(\frac{z + 2,41B}{z + 0,414B}\right), \quad (6)$$

где $B_1 = b_i/b$; $A_1 = \frac{2}{a} \sum_i y_i a_{i_2} (b/b_{i_2})^{m_{i_2}}$; $A_2 = \frac{1}{a} (B_1 - 1) \sum_i \sum_j y_i y_j a_{ij} m_{ij} (b/b_{ij})^{m_{ij}}$.

Подгоночный эмпирический параметр бинарного взаимодействия m_{ij} определяется при фиксированной температуре путем минимизации среднеквадратичного отклонения расчетных данных от экспериментальных точек:

$$F = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{y_i^{\text{расч}} - y_i^{\text{эксп}}}{y_i^{\text{эксп}}} \right)^2}, \quad (7)$$

где n — количество экспериментальных точек на изотерме.

При описании данных по растворимости диоксида углерода в этилкарбитоле давление насыщенных паров было принято равным давлению диоксида углерода.

Таблица 1

Критические параметры исследуемых веществ

Параметры	Этилкарбитол	Диоксид углерода
Критическая температура $T_{кр}$, К	670,0	304,2
Критическое давление $P_{кр}$, МПа	3,167	7,387
Фактор ацентричности молекул w	0,510	0,225

Таким образом, первое слагаемое уравнения (2) становилось равным нулю. При описании растворимости этилкарбитола в диоксиде углерода изначально были использованы величины давления насыщенных паров из [11]. Однако эти данные не позволили нам получить корректное описание, а среднеквадратичное отклонение расчетных значений от экспериментальных превысило 50 % (результаты расчетов не представлены в работе). Это связано с тем, что часть экспериментальных значений растворимости находится при давлениях менее 7 МПа, что соответствует понятию субкритического флюида. Выбранная нами модель в этом случае работает не всегда корректно.

В связи с этим, для повышения точности описания было предложено использовать давление насыщенных паров в качестве подгоночного параметра в дополнение к коэффициенту бинарного взаимодействия. Это позволило существенно повысить точность описания растворимости, однако получаемые при этом величины давления насыщенных паров значительно отличались от экспериментальных. Различие связано как с тем, что модель плохо работает в области субкритических флюидов, так и с тем, что предложенная методика, описанная в работе [12], направлена в первую очередь на описание растворимости, а не на определение давления насыщенных паров вещества. Критические параметры диоксида углерода взяты из [13], а этилкарбитола — из работы [14]. Полученные значения представлены в табл. 1, а результаты описания — на рис. 2. Рассчитанные при описании величины коэффициентов бинарного взаимодействия приведены в табл. 2.

Таблица 2

Параметры модели для исследованных изотерм

Температура, К	Растворимость этилкарбитола в СК-СО ₂		
	коэффициент бинарного взаимодействия	давление насыщенных паров, Па	погрешность описания, %
308	1,72	22834	8,8
318	0,68	6585	10,1
323	0,55	3702	7,2
	Растворимость СО ₂ в этилкарбитоле		погрешность описания, %
	коэффициент бинарного взаимодействия		
308	1,34		10,2
318	1,38		8,9
323	1,44		13,9

В то же время, ранее в [3] было установлено, что один из ключевых компонентов наполненных пластифицированных полимеров — стабилизатор химической стойкости дифениламин — хорошо растворяется в СК-СО₂. Однако при увеличении температуры растворителя при давлениях до 15 МПа происходит существенное (до 300 %) снижение его растворимости, которое объясняется так называемым кроссоверным эффектом и наблюдается для любых веществ, растворяемых в СКФ. Таким образом, в соответствии с фазовой диаграммой бинарной смеси СК-СО₂ — этилкарбитол и результатами проведенного ранее исследования растворимости дифениламина в СК-СО₂, можно сделать вывод, что оптимальным диапазоном режимных параметров для удаления этилкарбитола из полимеров при их пластификации являются температура 323 К и диапазон давлений от 9 до 12 МПа. Полученные результаты использованы в работах, проводимых ФКП «ГосНИИХП».

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенного исследования фазовой диаграммы этилкарбитол — СК-СО₂ был определен оптимальный диапазон режимных параметров удаления этилкарбитола из полимеров при их пластификации, который составил температуру 323 К и давление 9—12 МПа. Эти условия позволяют, с одной стороны, эффективно удалять этилкарбитол из пластифицированных полимеров, а с другой стороны сохранять в составе готового продукта компоненты, растворимые в СК-СО₂.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Российскому научному фонду (РНФ) за финансирование исследований в рамках проекта 19-73-10029, а также Министерству образования и науки РФ по Государственному заданию № 13.5112.2017/8/9.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коновалов В.И., Ляпин Н.М., Коробкова Е.Ф., Хацринов А.И., Красноперова Л.А., Гатина Р.Ф., Михайлов Ю.М. // Вестник Казанского технологического университета. 2010. № 8. С. 209.
2. Дымент О.Н., Казанский К.С., Мирошников А.М. Гликоли и другие производные окисей этилена и пропилена. М.: Химия, 1976. 376 с.
3. Биалов Т.Р., Гумеров Ф.М., Гатина Р.Ф. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2018. Т. 13. № 1. С. 40.
4. Wang W., Yun Z., Tang Z., Gui X. // Chinese J. of Chem. Eng. 2016. Vol. 24. No 3. P. 373.
5. Jaddoa A.A., Bilalov T., Gumerov F., Gabitov F., Le Neindre B. // Inter. J. of Anal. Mass Spectr. and Chromatogr. 2015. No 3. P. 37.
6. Захаров А.А., Биалов Т.Р., Гумеров Ф.М. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2015. Т. 10. № 2. С. 60.
7. Биалов Т.Р., Гумеров Ф.М., Гатина Р.Ф. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2016. Т. 11. № 4. С. 17.
8. Bilalov T.R., Zakharov A.A., Jaddoa A.A., Gumerov F.M., Le Neindre B. // J. Supercrit. Fluids. 2017. Vol. 130. P. 47.
9. Биалов Т.Р., Гумеров Ф.М., Габитов Ф.П. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2018. Т. 13. № 2. С. 40.
10. Mukhopadhyay M., Rao G.V.R. // Ind. Eng. Chem. Res. 1993. No 32. P. 922.
11. <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C111900&Units=SI&Mask=7&Type=ANTOINE&Plot=on#ANTOINE>

12. *Билалов Т.Р., Гумеров Ф.М.* // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2019. Т. 14. № 2. С. 40.
 13. *Варгафтик Н.Б.* Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Физматгиз, 1963. 567 с.
 14. *Wilson L.C., Wilson H.L., Wilding W.V., Wilson G.M.* // J. Chem. Eng. Data. 1996. Vol. 41. P. 1252.
-
-

**PHASE DIAGRAM OF THE SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE —
ETHYLCARBITOL SYSTEM**

^{1,2}T.R. Bilalov, ¹N.B. Zavjalova, ²F.M. Gumerov

¹*Federal State Enterprise «State Research Institute of Chemical Products», Kazan, Russia*

²*Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Professional Education «Kazan National Research Technological University», Kazan, Russia*

The phase diagram of the system «CO₂ — diethylene glycol monoethyl ether (ethylcarbitol)» was studied on isotherms 308, 318 and 323 K. The available literature data are supplemented by the results of this study. The obtained data are described using the Peng—Robinson equation of state and the Mukhopadhyaya and Rao mixing law. A range of thermodynamic parameters is proposed to effectively remove ethylcarbitol from polymers during their plasticization and to preserve the components of the finished product soluble in supercritical CO₂.

Key words: supercritical carbon dioxide, ethylcarbitol, diethylene glycol monoethyl ether, phase equilibrium.
