

УДК 544.351.3

Растворимость кристаллического трикозана в сверхкритическом CO₂ и CO₂ + сорастворителях*

**И.Ш. Хабриев¹, Л.Ю. Сабирова¹, И.З. Салихов¹, Л.Ю. Яруллин¹,
В.Ф. Хайрутдинов¹, Т.Р. Билалов^{1,2}, И.М. Абдулагатов^{1,3}**

¹*Казанский национальный исследовательский технологический университет*

²*Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева*

³*Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики — филиал ОИВТ РАН, Махачкала*

E-mail: ilmutdina@gmail.com

Приведены результаты экспериментального исследования растворимости (VLE-свойств) кристаллического трикозана в чистом и модифицированном сверхкритическом диоксиде углерода в диапазоне изменения температуры 308,15–315,15 К и давлений 8,00–20,32 МПа с применением динамического метода. Для модификации диоксида углерода использованы такие органические растворители, как диметилсульфоксид, этанол, ацетон, хлороформ. Установлено, что использование сорастворителей с концентрацией 5 масс % приводит к росту растворимости трикозана более чем в два раза. Результаты измерений описаны моделью уравнения состояния Пенга–Робинсона.

Ключевые слова: сверхкритический диоксид углерода, трикозан, растворимость, фазовое равновесие, сорастворитель, уравнение состояния.

Введение

Сверхкритические (СК) флюидные технологии, основанные на использовании рабочих сред в суб- и сверхкритическом флюидном (СКФ) состояниях, в настоящее время являются одним из перспективных инновационных научно-технологических направлений. На сегодняшний день в химической, фармацевтической и нефтехимической

* Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках госзадания на оказание государственных услуг (выполнение работ) от 29.12.2022 г. № 075-01508-23-00 (Сверхкритические флюидные технологии в переработке полимеров (FZSG-2023-0007)) с использованием аналитического оборудования центра коллективного пользования «Наноматериалы и нанотехнологии» ФГБОУ ВО «КНИТУ».

отраслях промышленности широкое распространение получил метод СКФ-экстракции, используемый для выделения и очистки, разделения и фракционирования смесей [1]. Ключевым вопросом при реализации вышеуказанных СКФ-процессов является растворимость веществ (групп веществ) в соответствующих термодинамических условиях.

Объектами исследования в настоящей работе выбраны бинарная система «трикозан–CO₂» и тройная система «трикозан – CO₂ + соразтворитель», а именно: изучаются растворимость кристаллического трикозана в чистом и модифицированном диоксидах углерода. Выбор трикозана связан с тем, что этот углеводород из класса алканов получил широкое распространение в природе. Трикозан входит в состав компонентов растительного сырья [2]. Установлено, что он обладает антимикробной активностью [3]. Также трикозан наряду с другими углеводородами парафинового ряда является одним из компонентов нефти и нефтепродуктов [4]. Выпадение парафинов из нефти в процессе разработки месторождения или в процессе ее транспортировки может приводить к таким нежелательным последствиям, как увеличение вязкости нефти и образование асфальто-смолисто-парафиновых отложений [5].

При реализации СКФ-экстракции применительно как к растительному сырью, так и переработке асфальто-смолисто-парафиновых отложений знание фазовых равновесий (пар–жидкость — vapor–liquid equilibrium, VLE) систем «извлекаемая компонента–экстрагент» и растворимости компонентов в СКФ-средах при различных термодинамических условиях являются ключевыми факторами, определяющими эффективность процесса экстракции и оптимальные условия его осуществления.

Представленная работа является продолжением серии работ, посвященных исследованию фазового равновесия в бинарных и тройных системах. Экспериментальные данные по растворимости (фазовому равновесию или VLE-свойствам) бинарных систем «трикозан–СК-растворитель» в научной литературе отсутствуют. Целью настоящей работы является исследование растворимости (VLE-свойств) кристаллического трикозана в чистом и модифицированном соразтворителями диоксидах углерода и описание полученных данных уравнением состояния Пенга–Робинсона.

Экспериментальная часть: материалы и методы

В качестве объекта исследования используется насыщенный углеводород — трикозан (CAS 638-67-5) — с чистотой 99,85 %, полученный от поставщика «База № 1 химических реактивов» (Россия). Его температура плавления составляет 320,75 К. Диоксид углерода с чистотой 99,0 % был приобретен у компании «Техгазсервис» (Россия). Органические растворители ацетон (CAS 67-64-1) с чистотой 99,7 %, этанол (CAS 64-17-5) с чистотой 99,8 %, хлороформ (CAS 67-66-3) с чистотой 99,0 % и диметилсульфоксид (CAS 67-68-5) с чистотой 99,5 % также были поставлены компанией «База № 1 химических реактивов» (Россия).

Растворимость трикозана в сверхкритическом диоксиде углерода исследовалась с применением динамического метода. Схема экспериментальной VLE-установки приведена на рис. 1. Рабочий диапазон установки составляет по давлению до 60 МПа и по температуре — до 373 К. Система создания и поддержания давления состоит из баллона с углекислым газом (1), холодильника (2), вентилей высокого давления (3), насосов для CO₂ и соразтворителя (4 и 5), теплообменника (6) и ресивера (7). Основным узлом экспериментальной установки является ячейка высокого давления (9). Ее корпус представляет собой цилиндр объемом 50 мл, изготовленный из нержавеющей стали 12X18H10T.

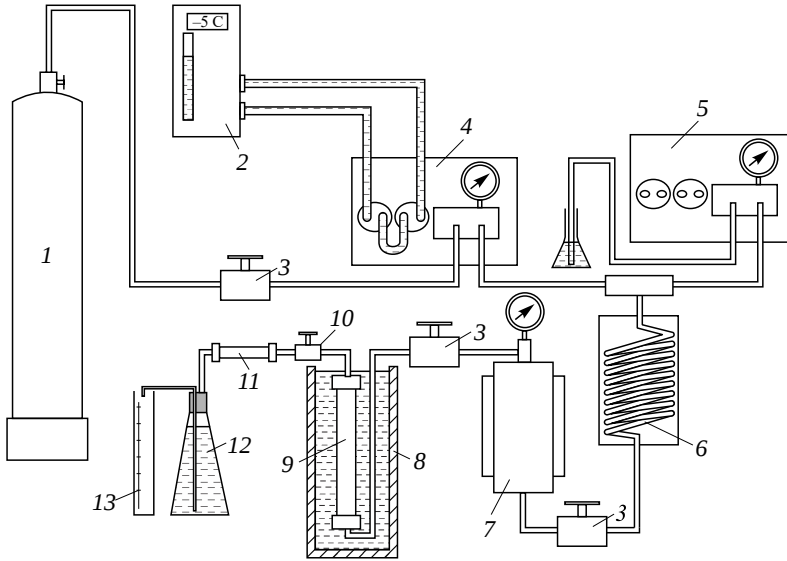


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для измерения растворимости динамическим методом.

- 1 — баллон с CO_2 , 2 — холодильник, 3 — вентиль высокого давления, 4 — насос для CO_2 , 5 — насос для соразтворителя, 6 — теплообменник, 7 — ресивер, 8 — термостат, 9 — ячейка с исследуемым веществом, 10 — вентиль тонкой регулировки, 11 — уловитель, 12 — расходомер, 13 — мерный цилиндр.

Поддержание необходимой температуры ячейки осуществляется за счет жидкостного термостата (8) с точностью регулировки температуры 0,1 К. В качестве теплоносителя используется дистиллированная вода. Уловитель (11) представляет собой толсто-стенный сосуд из титана объемом 10 см^3 с микронными фильтрами внутри, которые служат для улавливания растворенного вещества. Система измерения расхода состоит из расходомера (12) и мерного цилиндра (13).

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 и в табл. 1 представлены обобщенные экспериментальные данные растворимости трикозана в чистом и модифицированном различными соразтворителями СК- CO_2 при температурах 308,15 и 315,15 К, полученные динамическим методом определения растворимости (см. выше). Из результатов видно, что модификация сверхкритического диоксида углерода различными растворителями (диметилсульфоксидом, этанолом, ацетоном, хлороформом) приводит к значительному росту растворимости трикозана — более

Рис. 2. Растворимость трикозана (y) в чистом СК- CO_2 и модифицированном различными соразтворителями.

- СК- CO_2 : 1 — 315,15 К, 2 — 308,15 К;
СК- CO_2 + 5 % ацетон: 3 — 308,15 К,
СК- CO_2 + 5 % этанол: 4 — 308,15 К,
СК- CO_2 + 5 % хлороформ: 5 — 308,15 К,
СК- CO_2 + 5 % ДМСО: 6 — 308,15 К.

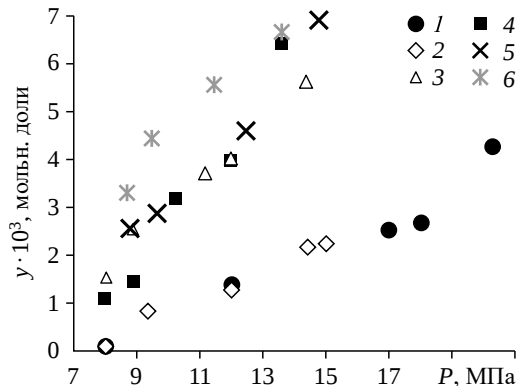


Таблица 1

Экспериментальные данные растворимости трикозана в чистом и модифицированном СК-СО₂

Состав растворителя	P , МПа	$y \cdot 10^3$, мольные доли трикозана	Состав растворителя	P , МПа	$y \cdot 10^3$, мольные доли трикозана
$T = 308,15 \text{ K}$					
CO_2	8,00	$0,08 \pm 0,002$	$\text{CO}_2 + \text{ацетон}$ (масс 5 %)	8,00	$1,51 \pm 0,002$
	9,36	$0,79 \pm 0,002$		8,85	$2,55 \pm 0,002$
	12,01	$1,24 \pm 0,002$		11,16	$3,72 \pm 0,002$
	14,38	$2,12 \pm 0,002$		12,00	$4,03 \pm 0,002$
	15,00	$2,23 \pm 0,002$		14,33	$5,65 \pm 0,002$
$T = 315,15 \text{ K}$					
CO_2	8,00	$0,04 \pm 0,002$	$\text{CO}_2 + \text{этанол}$ (масс 5 %)	8,00	$1,06 \pm 0,002$
	12,00	$1,34 \pm 0,002$		8,91	$1,43 \pm 0,002$
	17,00	$2,49 \pm 0,002$		10,24	$3,16 \pm 0,002$
	18,00	$2,65 \pm 0,002$		12,00	$3,97 \pm 0,002$
	20,32	$4,25 \pm 0,002$		13,62	$6,38 \pm 0,002$
$T = 308,15 \text{ K}$					
$\text{CO}_2 + \text{хлороформ}$ (масс 5 %)	8,74	$2,56 \pm 0,002$	$\text{CO}_2 + \text{диметил-}$ сульфоксид (масс 5 %)	8,66	$3,28 \pm 0,002$
	9,65	$2,86 \pm 0,002$		9,45	$4,48 \pm 0,002$
	12,47	$4,61 \pm 0,002$		11,38	$5,55 \pm 0,002$
	14,79	$6,92 \pm 0,002$		13,57	$6,70 \pm 0,002$

чем в два раза. Суммарная расширенная неопределенность измерений температуры, давления и концентрации при доверительной вероятности 95 % с коэффициентом охвата $k = 2$ оценивается в 0,15 К, 0,2 % и 3 % соответственно.

Термодинамическая модель фазового равновесия «трикозан + СО₂»

Результаты экспериментальных исследований были воспроизведены с помощью модели, позволяющей описывать растворимость низколетучих и несжимаемых веществ в сверхкритических флюидных средах и апробированной в работе [6]:

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

или

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

где y — растворимость вещества в сверхкритическом флюидном 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 состояния. В представленной работе было использовано двухпараметрическое уравнение состояния Пенга–Робинсона, широко применяемое для расчета фазовых равновесий в системах «вещество – сверхкритический флюид»:

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

где

$$a_i = \frac{0,4572R^2T_{кр}^2\alpha_i(T)}{P_{кр}}, \quad b_i = \frac{0,0778RT_{кр}}{P_{кр}},$$

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

здесь $T_{кр}$ — критическая температура, $P_{кр}$ — критическое давление, T — температура системы, w_i — фактор ацентричности.

Это же уравнение, записанное в кубической форме относительно коэффициента сжимаемости $z = PV/RT$, имеет вид:

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

где

$$A = \frac{aP}{(RT)^2}, \quad B = \frac{bP}{RT}.$$

В соответствии с принятым законом смешивания и правилом комбинирования, изложенным в работе [16], определим величины a и b для смеси:

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

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 [6].

Подгоночный эмпирический параметр бинарного взаимодействия m_{ij} находится для каждой изотермы путем минимизации среднеквадратичного отклонения расчетных данных от экспериментальных точек:

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

где n — количество экспериментальных точек на изотерме.

При рассмотрении растворимости трикозана в сверхкритическом диоксиде углерода давление насыщенных паров растворяемого вещества использовалось в качестве подгоночного параметра в дополнение к коэффициенту бинарного взаимодействия в связи с отсутствием прямых экспериментальных данных для трикозана. Это позволило существенно повысить точность описания растворимости. Обоснование целесообразности такого решения и методика описания растворимости подробно изложены в работе [7]. Критические параметры веществ, исследованных в настоящей работе, взяты из исследования [8]. Полученные результаты представлены на рис. 3 и в табл. 2.

Предложенная в работе модель описывает растворимость с погрешностью в диапазоне от 6,2 до 14,4 %, что позволяет нам интерполировать результаты в пределах исследованного диапазона параметров.

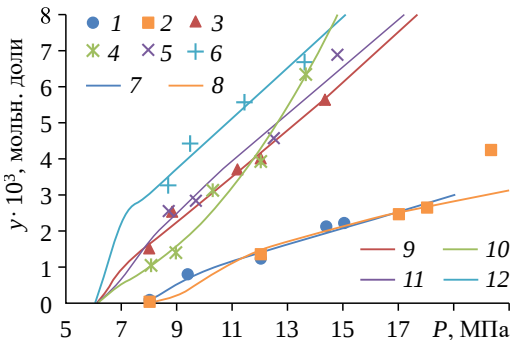


Рис. 3. Растворимость трикозана в чистом и модифицированном сверхкритическом диоксидах углерода.

CO₂: 1, 7 — 308,15 К, 2, 8 — 315,15 К,
CO₂ + ацетон: 3, 9 — 308,15 К, CO₂ + этанол:
4, 10 — 308,15 К, CO₂ + хлороформ:
5, 11 — 308,15 К, CO₂ + диметилсульфоксид:
6, 12 — 308,15 К; символы — экспериментальные
данные, линии — результаты моделирования.

Таблица 2

Результаты описания растворимости трикозана
в чистом и модифицированном сверхкритическом диоксидах углерода

№ системы*	Давление насыщенных паров, Па	Коэффициенты бинарного взаимодействия		Погрешность описания, %
		m_{12}	m_{13}	
1	0,0089	0,96	—	9,6
2	0,1603	1,19	—	14,4
3	0,0011	0,76	0,47	7,7
4	0,0000001	0,52	-0,51	10,1
5	0,007	2,85	-1,34	7,1
6	0,0016	0,76	0,7	6,3

*1 — чистый CO₂, 308,15 К, 2 — чистый CO₂, 315,15 К,
3 — CO₂ + ацетон, 308,15 К, 4 — CO₂ + этанол, 308,15 К,
5 — CO₂ + хлороформ, 308,15 К, 6 — CO₂ + диметилсульфоксид, 308,15 К.

Полученные результаты измерений VLE-свойств твердого трикозана в различных СК-растворителях свидетельствуют, что при использовании в качестве экстрагента полярного соразтворителя растворимость трикозана возрастает тем сильнее, чем выше полярность соразтворителя. Так, в ряду хлороформ – этанол – ацетон – диметилсульфоксид последний имеет наибольшую полярность (4,05 Дебай) по сравнению с остальными: хлороформ — 1,14 Дебай, этанол — 2,13 Дебай, ацетон — 2,7 Дебай [9], что и позволяет наиболее полно экстрагировать полярные соединения, к которым относится и трикозан как представитель н-алканов.

Выводы

Получены новые данные о растворимости (VLE-свойств) кристаллического трикозана в сверхкритических флюидах (CO₂ и CO₂ + соразтворитель различной химической природы: хлороформ, этанол, ацетон и диметилсульфоксид). Показано, как влияет природа органического соразтворителя растворителя СКФ (чистый СК CO₂ или СК CO₂ + различные полярные органические растворители) на растворимость трикозана. Результаты измерений описаны моделью уравнения состояния Пенга – Робинсона.

Список литературы

1. Mukhopadhyay M. Natural extracts using supercritical carbon dioxide. Florida: CRC Press, 2000. 339 p.
2. Эчишвили Э.Э., Портнягина Н.В., Пунегов В.В., Зайнуллина К.С. Биоморфологическая и биохимическая характеристика растений *phlomis tuberosa* (lamiaceae) в культуре в средней подзоне тайги республики Коми // Изв. Самарского научного центра РАН. 2017. Т. 19, № 2. С. 582–586.

3. **Tao C., Wu J., Liu Y., Liu M., Yang R., Lv Z.** Antimicrobial activities of bamboo (*Phyllostachys heterocycla* cv. *Pubescens*) leaf essential oil and its major components // *European Food Research and Technology*. 2018. Vol. 244. P. 881–891.
4. **Курьяков В.Н., Иванова Д.Д.** Исследование фазовых переходов в смеси н-трикозан (C₂₃H₄₈) — природная нефть методами динамического и статического рассеяния света // *Актуальные проблемы нефти и газа*. 2018. Вып. 3, № 22. С. 1–7.
5. **Хайрутдинов В.Ф., Салихов И.З., Гумеров Ф.М., Яруллин Л.Ю., Фарахов М.И.** Очистка устья нефтяных скважин от асфальтосмолопарафиновых отложений с использованием СК пропан/бутановой смеси // *Сверхкритические флюиды: теория и практика*. 2021. Т. 16, № 2. С. 51–56.
6. **Mukhopadhyay M., Rao G.V.R.** Thermodynamic modeling for supercritical fluid process design // *Industrial Engng Chem. Res.* 1993. No. 32. P. 922–930.
7. **Билалов Т.Р., Гумеров Ф.М.** Определение давления насыщенных паров веществ на основе описания их растворимости в сверхкритическом диоксиде углерода // *Сверхкритические флюиды: теория и практика*. 2019. Т. 14, № 2. С. 40–66.
8. **Poling B.E., Prausnitz J.M., O'Connell J.P.** The properties of gases and liquids. 5ed. MGH publisher, 2000. 803 p.
9. **Гумеров Ф.М., Хайрутдинов В.Ф., Зарипов З.И.** Дополнительное условие эффективности сверхкритического флюидного экстракционного процесса // *Теоретические основы химической технологии*. 2021. Т. 55, № 3. С. 273–285.

*Статья поступила в редакцию 31 марта 2023 г.,
после переработки — 2 июня 2023 г.,
принята к публикации 16 июня 2023 г.*