

УДК 664.8.022

МОДЕЛИРОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СМЕСИ «ЭТАНОЛ–ТРИГЛИЦЕРИД РАПСОВОГО МАСЛА» В ПРОГРАММНОМ ПАКЕТЕ VMGSIM

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

Казанский национальный исследовательский технологический университет
Кафедра теоретических основ электротехники

Представлены результаты моделирования некоторых термодинамических свойств в околокритической области для бинарной системы «этанол/триглицерид рапсового масла» в программном пакете VMGSim. Эти данные в дальнейшем могут быть использованы при составлении математического баланса реактора, служащего для синтеза биодизельного топлива в сверхкритических флюидных условиях.

Ключевые слова: биодизельное топливо, изобарная теплоемкость, плотность, теплопроводность, VMGSim.

Ускорение реакций в СКФ-условиях, обусловленное высокой подвижностью и более высокими концентрациями реагентов, а также низкой вязкостью реакционной среды, позволяет сократить необходимое время контакта реагентов в рамках проводимой химической реакции. В технологическом плане это дает возможность заменить замкнутые реакторы периодического действия на более предпочтительные проточные, причем принципиально меньшего размера, более дешевые и безопасные [1]. Вышеотмеченное актуально и для процесса получения биодизельного топлива. Синтез этого топлива в СКФ-условиях, помимо всего прочего, предъявляет меньшие требования к качеству исходного сырья, минимизирует побочные реакции и количество сточных вод, требующих дополнительной химической очистки, в целом снижается стадийность производственной технологии и др. [2, с. 58; 3, с. 29–48]. Моделирование процесса получения биодизельного топлива прежде всего, в целях оптимизации процесса и дальнейшего масштабирования на коммерческие масштабы производства предполагает наличие обширной информации по термодинамическим и теплофизическим свойствам реагентов, компонентов и продукта реакции в целом. Однако некоторая изученность свойств индивидуальных веществ в околокритической области состояния (асимптотическая близость к критической точке: $T=T_{кр} \cdot (1.0 \div 1.1)$; $\rho=\rho_{кр} \cdot (0.7 \div 1.3)$) сочетается практически с полной неизученностью их для многокомпонентных систем, включая где-то и

бинарные смеси, что обуславливает необходимость исследования последних, в том числе методами математического моделирования.

Рапсовое масло – основное сырье для получения биодизельного топлива – представляет собой довольно сложную смесь триглицеридов различных жирных кислот. В дальнейших термодинамических расчетах рассматривается не многокомпонентная смесь «этанол-рапсовое масло», а такие бинарные смеси, как, к примеру, «этанол-триглицерид жирной кислоты».

При изучении процессов, осуществляемых при высоких давлениях в условиях сверхкритического или околокритического состояния реакционной смеси, важная роль отводится термодинамическим моделям и математическим расчетам, и связано это с аномальным поведением многих свойств реакционной смеси в области параметров T и P , прилегающих к критической точке. Для математического моделирования процессов в околокритической области реакционной среды необходимо иметь подходящие модели и алгоритмы, позволяющие рассчитывать термодинамические свойства смеси, характеристику фаз, выделять области сверхкритического флюидного и околокритического состояний, рассчитывать критические параметры смеси [4, с. 18–48]. Одним из надежных программных инструментариев, в том числе для подобных задач, является программный пакет VMGSim.

Одним из важных теплофизических свойств вещества является теплоемкость, знание которой необходимо при исследовании тепловых процессов. Данные об изобарной теплоемкости используются при составлении материальных и тепловых балансов проектируемых аппаратов технологического процесса.

Изобарную теплоемкость смеси веществ можно рассчитать по правилу аддитивности:

$$C_p = \sum_{i=1}^k C_{pi} X_i, \quad (1)$$

Где C_{pi} – изобарная теплоемкость i -го компонента, которая может быть рассчитана по уравнению [5, с. 112]:

$$C_{pi} = a_i + b_i T + c_i T^2 + d_i T^3 + e_i T^4, \quad (2)$$

коэффициенты a , b , c , d и e которого для i -го вещества определяются в VMGSim индивидуально, исходя из экспериментальных данных и строения молекулы вещества. Для триглицеридов пяти вышеуказанных видов и спирта данные по этим коэффициентам приводятся в табл. 1.

Таблица 1

Значения коэффициентов a , b , c , d и e для выражения (2)

Вещество	a	b	c	d	e
Триацилглицерид пальмитиновой кислоты	55.17	4.71	-0.0018	0	0
Триацилглицерид олеиновой кислоты	-5.10	5.07	$-3.13 \cdot 10^{-4}$	$7.77 \cdot 10^{-8}$	0
Триацилглицерид линолевой кислоты	50.68	5.10	-0.0020	0	0
Триацилглицерид линоленовой кислоты	53.73	4.97	-0.0020	0	0
Паль – олеин – линолевый ацилглицерид	54.78	4.97	-0.0019	0	0
Этанол	28.64	0.1172	$6.35 \cdot 10^{-5}$	$-8.92 \cdot 10^{-8}$	$2.35 \cdot 10^{-11}$

Некоторые результаты расчетов изобарной теплоемкости в программе VMGSim представлены на рис. 1.

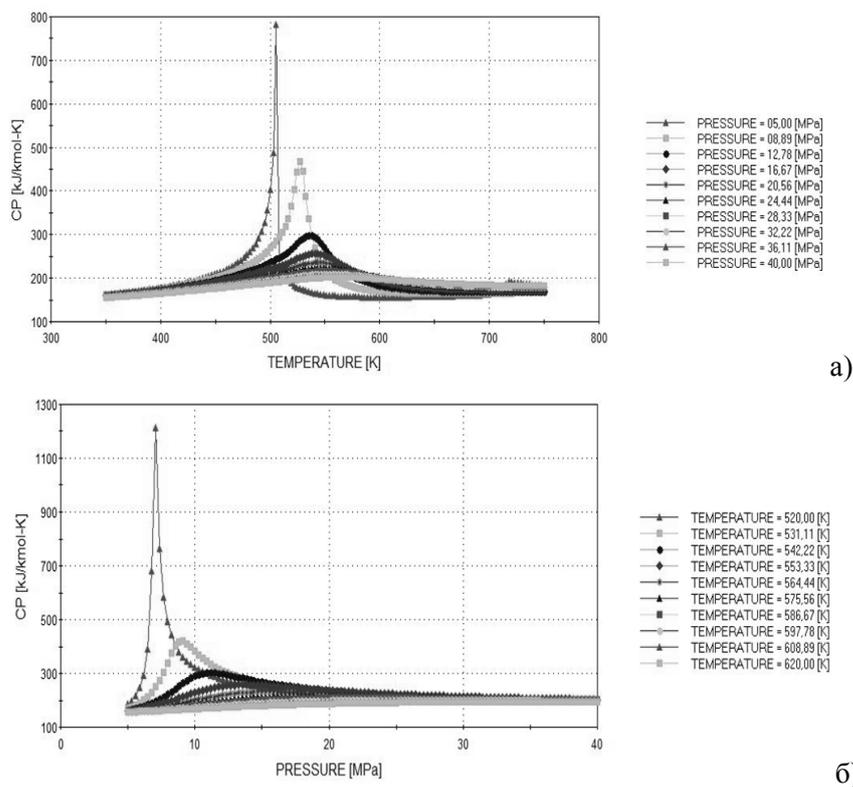
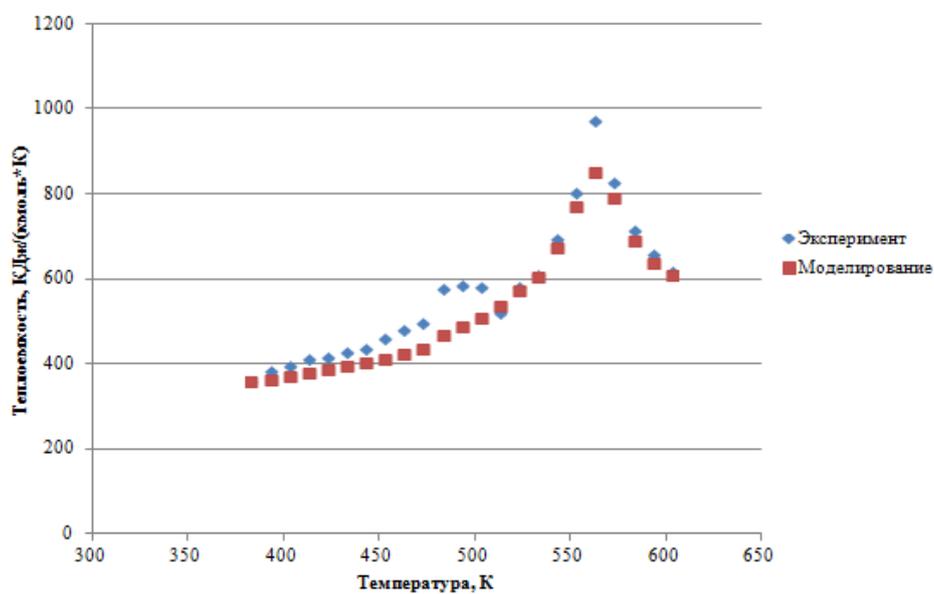


Рис. 1. Зависимости изобарной теплоемкости от температуры (а) и давления (б) для бинарной смеси «этанол-триглицерид олеиновой кислоты» при мольном соотношении 20:1

Согласно [6, с. 58] значение изобарной теплоемкости вблизи критической точки значительно возрастает, что подтверждается нижеприведенными графиками. С повышением давления зависимость изобарной теплоемкости от температуры превращается в более гладкую линию, без изломов. Для бинарной смеси изобарная теплоемкость зависит не только от температуры и давления, но и от соотношения веществ и их природы. Данные по изобарной теплоемкости, полученные в VMGSim, являются результатом расчета по формулам, основанным на экспериментальных данных для чистых веществ. Будучи количественно не абсолютно точными, они достаточно правильно описывают свойства смеси с качественной точки зрения. Сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными [7, с. 163] приведено на рис. 2.



а

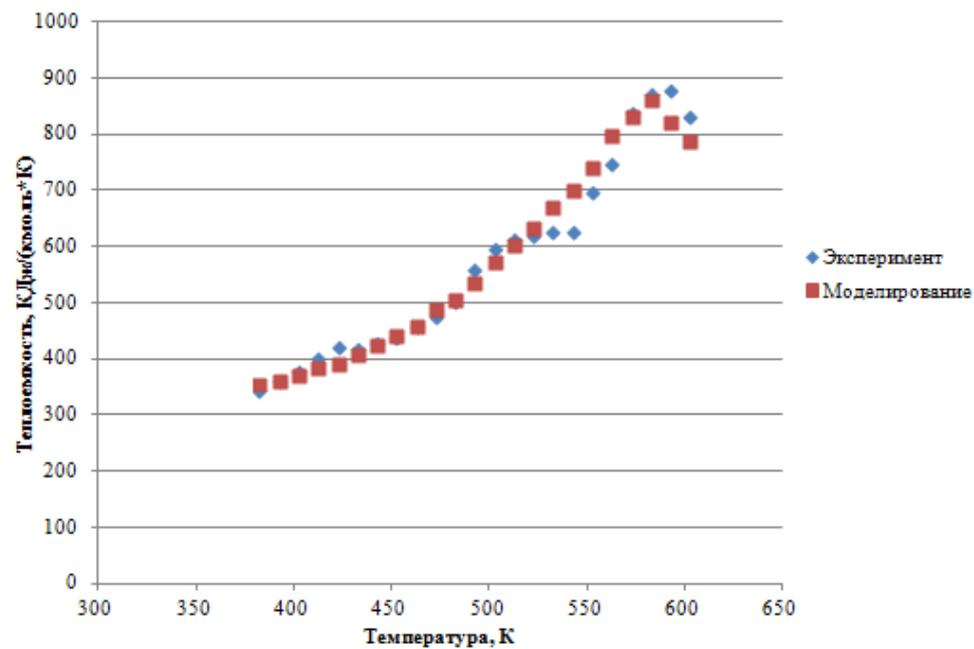
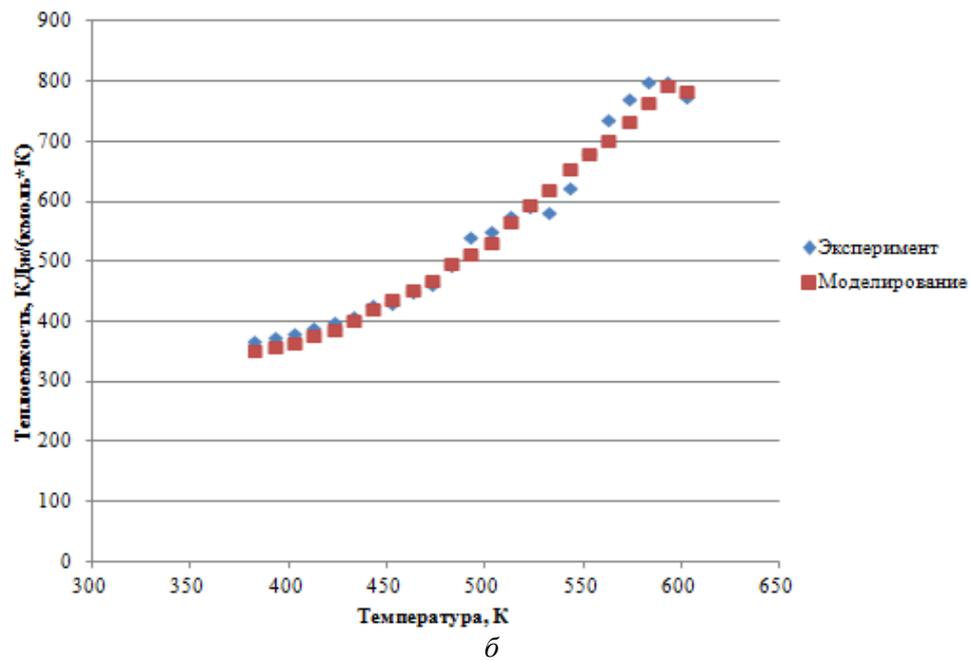


Рис. 2. Изобарная теплоемкость смеси «этанол-рапсовое масло» по результатам экспериментального исследования [7] и моделирования в рамках VMGSim: а – «спирт/масло» 9.83:1, $P=9.8$ МПа («эксп./расч.» $\pm 6.87\%$); б – «спирт/масло» 9.83:1, $P=19.6$ МПа («эксп./расч.» $\pm 3.42\%$); в – «спирт/масло» 9.83:1, $P=29.4$ МПа («эксп./расч.» $\pm 2.71\%$)

В окрестности критической точки «жидкость – пар» незначительные изменения давления вещества приводят к существенным изменениям его плотности [8, с. 85–95]. В целом, изменяя температуру или давление реакционной среды, можно изменять ее плотность, регулируя тем самым ее растворяющую способность, совместную с реагентом растворимость и скорость реакции, в данном случае трансэтерификации. В настоящей работе плотность смеси веществ рассчитывается по правилу аддитивности

$$\rho = \sum_{i=1}^k \rho_i X_i, \quad (3)$$

где ρ_i – плотность i -го компонента, которая может быть рассчитана по формуле [9, с. 233–234; 10, с. 112–132]:

$$\rho = AB \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^N, \quad (4)$$

Где A , B и N – константы, которые для каждого компонента бинарной смеси «этанол-триглицерид высшей карбоновой кислоты» определяются индивидуально (табл. 2), T – температура вещества, $T_{кр}$ – критическая температура компонента.

Таблица 2
Значения коэффициентов A , B и N для выражения (4)

Вещество	A	B	N
Триацилглицерид пальмитиновой кислоты	189.88	0.1751	0.2857
Триацилглицерид олеиновой кислоты	25.97	0.0232	0.2857
Триацилглицерид линолевой кислоты	285.28	0.2723	0.2857
Триацилглицерид линоленовой кислоты	285.30	0.2711	0.2857
Паль – олеин – линолевый ацилглицерид	281.72	0.2701	0.2857
Этанол	265.70	0.2640	23.67

Некоторые результаты расчетов плотности для различных смесей «этанол-триглицерид высшей карбоновой кислоты» при постоянных T и P показаны на рис. 3.

Для определения коэффициента теплопроводности чистого вещества в газообразном состоянии в программе VMGSim используется соотношение:

$$\log \lambda = A + B \left(1 - \frac{T}{C}\right)^{\frac{2}{7}}, \quad (6)$$

где A , B , C – коэффициенты, определяемые по табл. 3 для каждого компонента индивидуально.

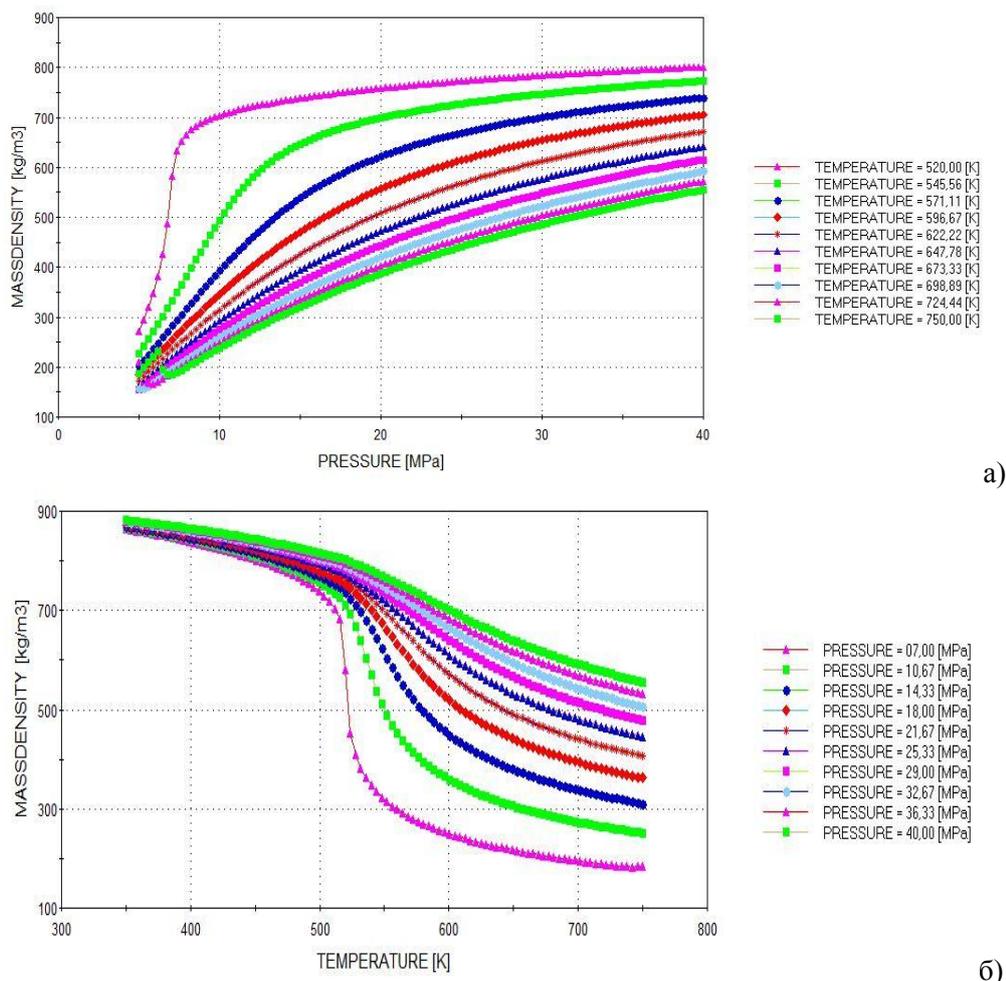


Рис. 3. Зависимость плотности бинарной смеси «этанол-триглицерид олеиновой кислоты» от давления (а) и температуры (б) для мольного соотношения 8:1

Таблица 3
Значения коэффициентов *A*, *B* и *C* для выражения (6)

Вещество	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>
Триацилглицерид пальмитиновой кислоты	-0.0034	$2 \cdot 10^{-5}$	$1.08 \cdot 10^{-8}$
Триацилглицерид олеиновой кислоты	-0.0116	$6.78 \cdot 10^{-5}$	$1.67 \cdot 10^{-8}$
Триацилглицерид линолевой кислоты	-0.0035	$2.08 \cdot 10^{-5}$	$1.27 \cdot 10^{-8}$
Триацилглицерид линоленовой кислоты	-0.0035	$2.08 \cdot 10^{-5}$	$1.27 \cdot 10^{-8}$
Паль – олеин – линолевый ацилглицерид	-0.0036	$2.11 \cdot 10^{-5}$	$1.67 \cdot 10^{-8}$
Этанол	-0.0067	$6.17 \cdot 10^{-5}$	$5.09 \cdot 10^{-8}$

Механизм распространения тепла в капельных жидкостях можно представить как перенос энергии путем нестройных упругих колебаний (теория Предводителя - Варгафтика) [11, с. 62–63]. Экспериментально показано, что для большинства жидкостей с повышением температуры

коэффициент теплопроводности λ убывает. При повышении давления коэффициент теплопроводности жидкости возрастает. В VMGSim для жидкого состояния чистого вещества используется формула:

$$\lambda = A + BT + CT^2, \quad (7)$$

где A , B , C – коэффициенты, определяемые по табл. 4 для каждого компонента индивидуально.

Таблица 4
Значения коэффициентов A , B и C для выражения (7)

Вещество	A	B	C
Триацилглицерид пальмитиновой кислоты	-1.72	1.05	951.22
Триацилглицерид олеиновой кислоты	0.4576	$-9.77 \cdot 10^{-4}$	962.38
Триацилглицерид линолевой кислоты	-1.71	1.03	1038.30
Триацилглицерид линоленовой кислоты	-1.71	1.03	1037.10
Паль – олеин – линолевый ацилглицерид	-1.71	1.03	1027.55
Этанол	0.2246	$-5.63 \cdot 10^{-5}$	$-4.22 \cdot 10^{-7}$

Коэффициент теплопроводности бинарной смеси рассчитывается по уравнению Филиппова–Новоселовой [12, с. 268–272]:

$$\lambda_{см} = \lambda_2 \cdot x_2 + \lambda_1 \cdot (1 - x_2) - 0,72 \cdot (\lambda_2 - \lambda_1) \cdot x_2 \cdot (1 - x_2), \quad (8)$$

где x_2 – массовая доля компонента, обладающего большей теплопроводностью.

Некоторые результаты расчетов теплопроводности для бинарной смеси «этанол/триглицерид карбоновой кислоты» приведены на рис. 4.

На основании графиков можно заметить, что смоделированные зависимости коэффициента теплопроводности от температуры и давления не похожи на указанные в [7, с. 163–165; 13, с. 1255–1264; 14, с. 247–268] зависимости, полученные на основе экспериментов для других бинарных смесей (метан-этан, пропан-бутан, метанол-этанол) в околокритической области. Думается, что этому могли служить следующие причины:

- 1) приведенные в данной работе зависимости были получены без экспериментальных данных на реальных бинарных смесях;
- 2) низкая взаимная растворимость и смешиваемость компонентов (триглицеридов жирных кислот и этанола);
- 3) теплопроводность – сложное для моделирования свойство, которое характеризуется такой переменной, как время. В итоге для несмешивающейся системы нарушаются модельные с точки зрения переноса тепла принципы метода оценки теплопроводности, чего в целом нет в случае равновесных кривых, плотности и теплоемкости.

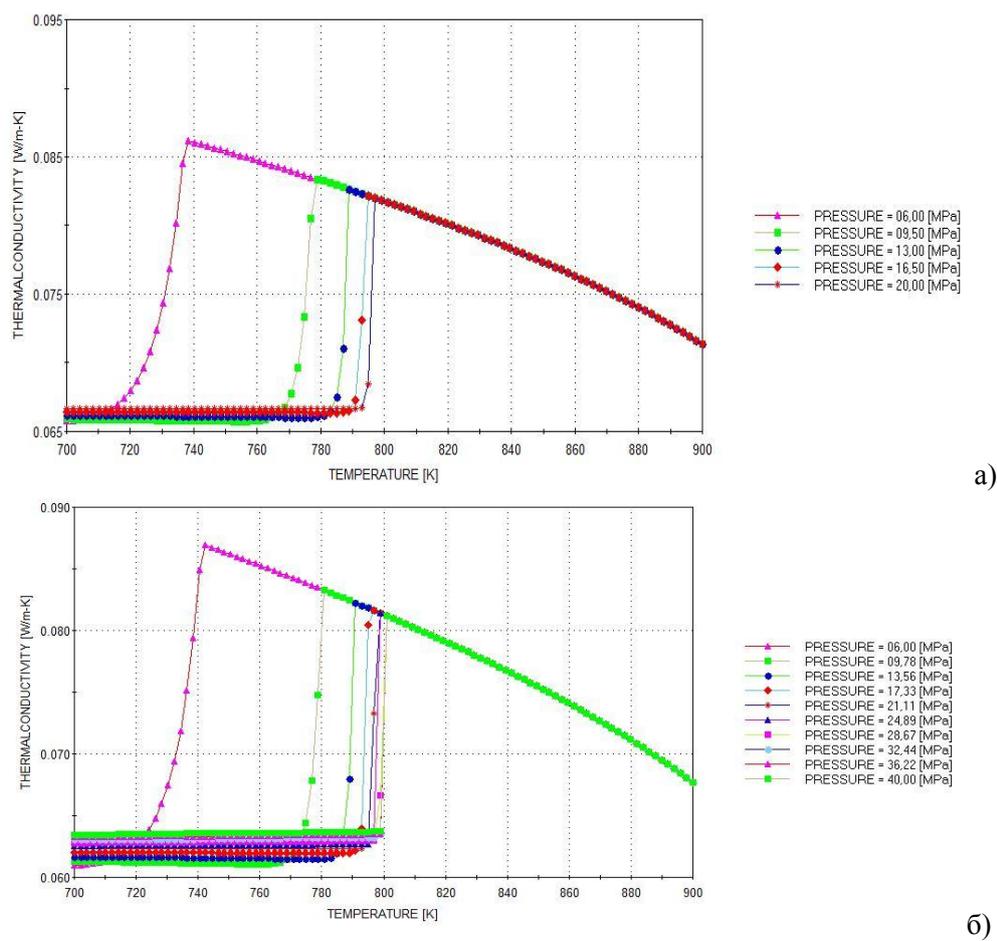


Рис. 4. Зависимость коэффициента теплопроводности бинарных смесей. а – «этанол-триглицерид пальмитиновой кислоты» и «этанол-паль-олеин-линолевый глицерид»; б – от температуры при мольных соотношениях «спирт/масло» а) 42:1, б) 12:1

Таким образом, в результате математического моделирования в программе VMGSim были получены данные по изобарной теплоемкости, плотности и теплопроводности в околоскритической области для ряда бинарных смесей «триглицерид высшей карбоновой кислоты - этанол».

Список литературы

- 1 Зеленая сверхкритическая химия. URL: <http://g-global-expo.org/index.php/ru/component/content/article/65-solnechnaya-energetika/370-zelenaya-cverkhkriticheskaya-khimiya>.
- 2 Паршин Д.А., Зегря Г.Г. Физика: статистическая термодинамика. М.: Просвещение, 2005. 276с.
- 3 Уэйт Н. Химическая кинетика. М.: Мир, 1974. 80с.

- 4 Ермакова А., Чибиряев А.М., Кожевников И.В., Анисеев В.И. // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2009. Т.4, №1. С. 18–48
- 5 Раджабова Л.М. Янг-янг аномалия изохорной теплоемкости и сингулярного диаметра кривой сосуществования бутиловых спиртов вблизи критической точки жидкость – газ : дис. канд. техн. наук. Махачкала, 2014. 170 с.
- 6 Kayukawa Yohei A study of thermodynamic properties for novel refrigerants with rapid and precise density measurement technique. A dissertation presented in partial fulfillment of the requirements for the degree of doctor of philosophy. 2002. 192 p.
- 7 Usmanov R.A., Gumerov F.M., Gabitov F.R., Zaripov Z.I., Scshamsetdinov F.N., Abdulagatov I.M. "High yield biofuel production from vegetable oils with supercritical alcohols"// In: Liquid Fuels: Types, Properties and Production. Nova Science Publisher, Inc., New York, 2012, Chap-ter 3, P. 99–146.
- 8 Попова И.Ю. // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2007. Т. 2., №4. С. 85–95.
- 9 Product engineering: molecular structure and properties. – School of Engineering and Applied Science Princeton University. – Oxford University Press, 2007. 351 p.
- 10 Coker, A. Kayode. Ludwig's applied process design for chemical and petrochemical plants. – 4th ed. 2007. 283 p.
- 11 Коротких А.Г. Теплопроводность материалов: учебное пособие. Томск: Изд-во Томск. политехн. ун-та, 2011. 97с.
- 12 Рабинович Г.Г., Рябых П.М., Хохряков П.А. и др. Расчеты основных процессов и аппаратов нефтепереработки: Справочник / под ред. Е.Н. Судакова. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Химия, 1979. 568 с.
- 13 Choi W.J., Hartono M.R., Chan W.H., Yeo S.S. // Appl Microbiol Biotechnol. 2011 Feb;89(4). P. 1255-1264
- 14 Somkiat Ngamprasertsith, Ruengwit Sawangkeaw. Transesterification in Supercritical Conditions / InTech.

COMPUTER SIMULATION OF THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF THE MIXTURE "ETHANOL-TRIGLYCERIDES RAPESEED OIL" IN THE SOFTWARE PACKAGE VMGSIM

L.H. Miftakhova, R.A. Usmanof, F.M. Gumerov

Kazan State Technological University
Department of Theory of Electrical Engineering

This article presents some results of simulation of thermodynamic properties in the critical region for the binary system "ethanol / triglyceride rapeseed oil" in the software package VMGSim. This information can later be used in the preparation of a mathematical balance reactor serving for the synthesis of biodiesel under supercritical fluid conditions.

Keywords: *biodiesel, isobaric heat capacity, density, thermal conductivity, VMGSim.*

об авторах:

МИФТАХОВА Лина Хатыповна – аспирант кафедры теоретических основ теплотехники Казанского национального исследовательского университета, e-mail: lina_miftahova@mail.ru

УСМАНОВ Рустем Айтуганович – доцент, кандидат технических наук, доцент кафедры теоретических основ теплотехники Казанского национального исследовательского университета, e-mail: usmanoff@gmail.com

ГУМЕРОВ Фарид Мухамедович – профессор, доктор технических наук, заведующий кафедрой теоретических основ теплотехники Казанского национального исследовательского университета, e-mail: gum@kstu.ru