

И. И. Гильмутдинов, И. М. Гильмутдинов, И. В. Кузнецова,
В. Ф. Хайрутдинов, Л. Ю. Яруллин, А. Н. Сабирзянов

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА В ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕ 4000 С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ САНЧЕСА-ЛЯКОМБО

Ключевые слова: растворимость, диоксид углерода, полиэтиленгликоль 4000, сверхкритический флюид, уравнение состояния Санчеса-Лякомбо.

В данной работе проведено математическое описание растворимости диоксида углерода в полиэтиленгликоле 4000 с использованием уравнения состояния Санчеса-Лякомбо. Результаты математического моделирования хорошо согласуются с экспериментальными данными в пределах погрешности. Получены эмпирические параметры математической модели A_0 и B_0 , которые необходимы для проектирования технологии и промышленного оборудования PGSS процесса.

Keywords: solubility of carbon dioxide, polyethylene glycol 4000, supercritical fluid, the equation of state of Sanchez-Lacombe.

In this paper, the mathematical description of the solubility of carbon dioxide in polyethylene glycol 4000 using the equation of state of Sanchez-Lacombe. The results of mathematical modeling are in good agreement with the experimental data within the error. The empirical mathematical model parameters A_0 and B_0 , which are necessary for the industrial design technology and equipment PGSS process.

Введение

Сверхкритические флюиды отлично подходят для использования их в качестве растворителя, пластификатора или антирастворителя в процессах переработки полимеров: модификации полимеров, получении микропористой пены и полимерных композиционных материалов [1,2]. Наиболее часто используется в таких процессах сверхкритический диоксид углерод, так как он нетоксичен, негорюч, химически инертный, относительно недорог, так же его легко отделить от конечной продукции. Сверхкритический CO_2 является хорошим растворителем для многих неполярных (и слабо полярных) низкомолекулярных соединений [3].

Сверхкритический диоксид углерода кроме как растворителя может быть использован в качестве растворяющегося вещества в полимере. Растворение сверхкритического диоксида углерода в полимере приводит к значительному уменьшению вязкости расплава полимера в связи с увеличением его объема. Таким образом, он имеет огромный потенциал в качестве пластификатора в переработке полимеров, который обычно выполняется при высоких температурах.

Метод, позволяющий получать композиционные частицы полимер-фармацевтическая субстанция с применением СКФ технологий, является метод PGSS (частицы из газонасыщенных растворов). К положительным качествам этого метода можно отнести: чистота получаемой продукции; полученные частицы имеют однородную форму с определенными физико-химическими свойствами; фармацевтическая субстанция не взаимодействует с органическим растворителем; возможность управлять составом и структурой композиционных частиц [4].

Математическая модель

В работе [5] автором было проведено экспериментальное исследование растворимости сверх-

критического диоксида углерода в полиэтиленгликоле 4000. В настоящей работе для моделирования применяется уравнение состояния Санчеса-Лякомбо:

$$\tilde{\rho}^2 + \tilde{P} + \tilde{T} \left[\ln(1 - \tilde{\rho}) + \left(1 - \frac{1}{r}\right) \tilde{\rho} \right] = 0, \quad (1)$$

где \tilde{T} , \tilde{P} , $\tilde{\rho}$ – это приведенные температура, давление и плотность соответственно, r – количество заполненных узлов решетки. Приведенные параметры чистых веществ определяются следующим образом:

$$\tilde{P} = P/P^*; \quad P^* = \varepsilon^*/v^*, \quad (2)$$

$$\tilde{T} = T/T^*; \quad T^* = \varepsilon^*/R, \quad (3)$$

$$\tilde{\rho} = \rho/\rho^*; \quad \rho^* = M/(rv^*), \quad (4)$$

$$\tilde{v} = v/v^*; \quad \text{либо } \tilde{v} = 1/\tilde{\rho}, \quad (5)$$

где ε^* – это энергия взаимодействия, приходящаяся на один мономер, R – универсальная газовая постоянная, v^* – объем мономера в свернутом состоянии, M – молекулярная масса.

Для системы, содержащей N молекул, общий объем выражается как $V^* = N(rv^*)$. Подстановка независимых переменных \tilde{P} и \tilde{T} в уравнение (1) позволяет найти приведенную плотность ρ^* . Такое решение уравнения (1) соответствует условию минимума свободной энергии системы. Для смесей приведенные параметры определяются согласно правилам комбинирования соответствующих параметров чистых компонентов.

Правило комбинирования для v^* смеси основано на допущении, что объем молекулы каждого компонента сохраняется неизменным. Поэтому

$$v^* = \phi_i^0 v_i^* + \phi_j^0 v_j^*, \quad (6)$$

здесь φ_i^0 и φ_j^0 представляют доли объемов, заполненных молекулами. Оценку этих долей предпочтительно проводить на основе учета количества заполненных узлов для компонента в чистом состоянии, нежели в смеси. В явном виде доли φ_i^0 выражаются следующим образом

$$\varphi_i^0 = \frac{z_i / (\rho_i^* \nu_i^*)}{\sum_j z_j / (\rho_j^* \nu_j^*)}, \quad (7)$$

либо

$$\varphi_i^0 = \frac{r_i^0 N_i}{rN}, \quad (8)$$

где z_i – массовая доля i -го компонента, r_i^0 – количество узлов решетки, заполняемых i -м компонентом в чистом состоянии. Величина r_i^0 может быть получена из следующего соотношения

$$r_i^0 = \frac{M_i}{\rho_i^* \nu_i^*} \quad (9)$$

Принимается, что характеристическое давление смеси p^* обладает свойством аддитивности

$$p^* = \sum_j \sum_i \varphi_i \varphi_j p_{ij}^*, \quad (10)$$

в этом случае φ_i представляет долю объема, заполняемого молекулами i -го компонента в смеси

$$\varphi_i = \frac{z_i / \rho_i^*}{\sum_j z_j / \rho_j^*}, \quad (11)$$

либо

$$\varphi_i = \frac{r_i N_i}{rN}, \quad (12)$$

где r_i – количество узлов, заполненных молекулами i -го компонента в смеси:

$$r_i = \frac{r_i^0 \nu_i^*}{\nu^*} \quad (13)$$

Перекрестный член p_{ij}^* определяется как

$$p_{ij}^* = \{p_i^* p_j^*\}^{1/2} \{1 - \delta_{ij}\}, \quad (14)$$

где p_i^* и p_j^* характеристическое давление i и j компоненты, соответственно, δ_{ij} – параметр бинарного взаимодействия, который определяется как функция от температуры:

$$\delta_{ij} = A_0 + B_0 T \quad (15)$$

Параметры A_0 и B_0 находятся минимизацией отклонений экспериментальных данных от расчетных.

Характеристическую температуру смеси получают из рассмотрения энергии взаимодействия ($\varepsilon^* = p^* \nu^*$) мономер - мономер в смеси:

$$T^* = \left\{ \frac{(\varphi_i / \tilde{T}_i + \gamma \varphi_i / \tilde{T}_j)}{\varphi_i + \gamma \varphi_j} - \varphi_i \varphi_j X \right\} T, \quad (16)$$

где

$$\gamma = \frac{\nu_i^*}{\nu_j^*}, \quad (17)$$

$$X = \frac{(p_i^* + p_j^* - 2p_{ij}^*)}{RT} \quad (18)$$

Общее количество взаимодействующих пар в выделенном объеме смеси приравнивается сумме взаимодействующих пар в соответствующих выделенных объемах компонентов в чистом состоянии. С этой точки зрения, количество узлов решетки, заполненных r -номерами в смеси определяются как

$$r = \frac{I}{\sum_i \varphi_i^0 / r_i^0}, \quad (19)$$

где r_i^0 – количество узлов решетки, занятых r -номерами i -го компонента. Исходное уравнение Санчиса - Лякомба (1) вместе с указанными правилами комбинирования приводят к следующему выражению для химического потенциала

$$\mu_i = RT \left\{ \ln \varphi_i + \left(1 - \frac{r_1}{r_2}\right) \varphi_2 + r_1^0 \tilde{\rho} X_1 \varphi_2^2 \right\} + r_1^0 RT \times \\ \times \left\{ -\tilde{\rho} / \tilde{T}_i + \tilde{p}_i \tilde{\nu} / \tilde{T}_i + \tilde{\nu} [(1 - \tilde{\rho}) \ln(1 - \tilde{\rho}) + \tilde{\rho} \ln \tilde{\rho} / r_i^0] \right\} \quad (20)$$

где X_1 – это значение X при условии $\varphi_1 = 1$, либо

$$X_1 = (p_1^* + p_2^* - 2p_{12}^*) \nu_1^* / RT \quad (21)$$

Выражение для химического потенциала второго компонента в смеси получается заменой в уравнении (1) индекса 1 на индекс 2.

Условия равновесия между двумя фазами бинарной системы можно записать через равенство химических потенциалов компонентов в обеих фазах:

$$\mu_1(T, P, \varphi_1') = \mu_1(T, P, \varphi_1''), \quad (22)$$

$$\mu_2(T, P, \varphi_2') = \mu_2(T, P, \varphi_2''), \quad (23)$$

где штрих и два штриха обозначают различные фазы. Химический потенциал можно представить величиной, зависящей лишь от плотности $\tilde{\rho}$, которая в свою очередь зависит от T , P и φ . Плотность $\tilde{\rho}$ определяется решением уравнения (1).

При рассмотрении фазового равновесия жидкость-жидкость для расчета химических потенциалов компонентов необходимо использовать плотность $\tilde{\rho}$, которая соответствует максимальному корню уравнения (1). Плотности, удовлетворяющие условиям (22) и (23) образуют геометрическое место точек пограничной кривой (бинодали). Геометрическое место точек границы устойчивости системы

(спинодали) соответствует решению следующего уравнения

$$\frac{\partial \mu}{\partial \varphi} = 0. \quad (24)$$

Для построения линий фазового равновесия в координатах давление-температура необходимо проведение обоих типов расчета. Такая линия очень удобна для определения температуры расслоения исходного полимерного раствора при постоянном давлении, а также давления расслоения при постоянной температуре.

Оптимизация расчетной модели сводится к нахождению подгоночных параметров A_0 и B_0 в уравнении (2). Для этого проводится минимизация функции ошибок по растворимости сверхкритического флюида в полимере:

$$F = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (Y_2^{расч} - Y_2^{экс})^2}{N^{экс}}}, \quad (25)$$

где $N^{экс}$ – количество экспериментальных точек.

Данной математической моделью была описана и сравнена растворимость сверхкритического диоксида углерода в расплавленной ПЕГ 4000 (рис. 1). Характеристические параметры веществ взяты из литературных данных [6] и приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Характеристические параметры веществ [6]

Вещество	T^* , К	P^* , бар	ρ^* , кг/м ³	r
CO ₂	314,8	4388	1416	5,286
ПЕГ 4000	658	485	1182	300

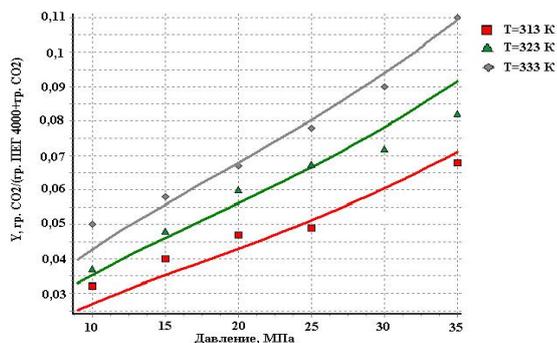


Рис. 1 - Растворимость диоксида углерода в ПЕГ-4000: ■ – 313 ($A_0=1.28$; $B_0=0.135$), ▲ – 323 ($A_0=1.25$; $B_0=0.136$), ◆ - 333 ($A_0=1.23$; $B_0=0.137$); линии – расчет

Как видно из рисунка растворимость для системы CO₂-ПЕГ4000 уравнением состояния Санчи-

са-Лакомба описывается адекватно. Получены эмпирические параметры математической модели A_0 и B_0 , которые необходимы для проектирования технологии и промышленного оборудования PGSS процесса.

Выводы

Проведено математическое описание растворимости сверхкритического диоксида углерода в полиэтиленгликоле 4000 с применением уравнения состояния Санчеса-Лякомбо. Как видно из полученных результатов экспериментальных данные хорошо согласуются с расчетными кривыми.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы Государственный контракт № 14.В37.21.0944 от 5 сентября 2012 года.

Литература

1. Tomasko D.L. A review of CO₂ applications in the processing of polymers / D.L. Tomasko, H. Li, D. Liu, M.J. Wingert. – Ind. Eng. Chem. Res. 2003; 42: 6431-56
2. Alsoy S. Processing of polymers with supercritical fluids / S. Alsoy, J.L. Duda. – Chem. Eng. Technol. 1999; 22:971-3
3. De Simone J.M. Synthesis of fluoropolymers in supercritical carbon dioxide / J.M. De Simone, Z.Guan. - Science 1992;257:945-7
4. Гильмутдинов И.И. Исследование состава и структуры композиционных частиц, полученных из газонасыщенных растворов/ И.И. Гильмутдинов, И.М. Гильмутдинов, Р.З. Мусин, И.В. Кузнецова, А.Н. Сабирзянов. - Вестник технологического университета. – 2013. - Т.16. № 14.
5. Гильмутдинов И.И. Исследование растворимости сверхкритического диоксида углерода в полиэтиленгликоле 4000 / Гильмутдинов И.И., Хайрутдинов В.Ф., Яруллин Л.Ю., Кузнецова И.В., Гильмутдинов И.М., Сабирзянов А.Н. - Вестник технологического университета. -2013.- Т.16. № 10. С. 114-117.

© И. И. Гильмутдинов – асп. каф. теоретических основ теплотехники КНИТУ, ilnur1988@inbox.ru; И. М. Гильмутдинов - к.т.н., асс. той же кафедры, gilmutdinov@kstu.ru; И. В. Кузнецова – асс. той же кафедры, Irina301086@rambler.ru; В. Ф. Хайрутдинов - инж. к.т.с.ООО Инженерно-внедренческий центр «Инжехим», к.т.н., доц. каф. теоретических основ теплотехники КНИТУ, kvener@yandex.ru; Л. Ю. Яруллин – инж. той же кафедры, yarul.lenar@gmail.com; А. Н. Сабирзянов – д.т.н., проф. той же кафедры, sabirz@kstu.ru.