

# 油酸 - 甘油 - 无水乙醇共混体系与超临界 CO<sub>2</sub> 的相平衡

笄雄志, 郝小红, 张 旗, 杜 肃, 张 森

(上海理工大学 能源与动力工程学院, 上海 200093)

**摘要:**旨在为生物柴油后处理阶段的超临界 CO<sub>2</sub> 提纯工艺提供参考数据, 以生物柴油生产过程中后处理阶段体系所含的油酸、无水乙醇及甘油为原料, 通过在 SYLG-01 型超临界流体相平衡实验装置中, 观察油酸 - 甘油 - 无水乙醇共混体系在温度为 308 K 下与 CO<sub>2</sub> 达到相平衡状态的过程。结果表明, 油酸 - 甘油 - 无水乙醇共混体系为液 - 液两相, 与 CO<sub>2</sub> 在相平衡实验装置内最开始是气 - 液 - 液态, 随着压力的增加, 当 CO<sub>2</sub> 达到超临界状态时, 不同相之间的流动性和传递性增强, 共混体系变成了均一态。因此, 改变超临界 CO<sub>2</sub> 的压力, 有望将体系中的游离脂肪酸和副产物甘油同时萃取分离。

**关键词:**超临界流体; 油酸; 甘油; 相平衡状态

**中图分类号:** O642.4 + 2; TQ645.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003 - 7969(2023)05 - 0116 - 04

## Phase equilibrium of oleic acid - glycerol - anhydrous ethanol co - blended system with supercritical CO<sub>2</sub>

DA Xiongzhi, HAO Xiaohong, ZHANG Qi, DU Su, ZHANG Sen

(School of Energy and Power Engineering, University of Shanghai for Science and  
Technology, Shanghai 200093, China)

**Abstract:** Aiming to provide reference for the supercritical CO<sub>2</sub> purification process in the post - treatment stage of biodiesel production, oleic acid, anhydrous ethanol, and glycerol contained in the system in the post - treatment stage of biodiesel production were used as raw materials, and the process of oleic acid - glycerol - anhydrous ethanol co - blended system reaching phase equilibrium in CO<sub>2</sub> at a temperature of 308 K was observed in the SYLG - 01 supercritical fluid phase equilibrium experimental device. The results showed that the oleic acid - glycerol - anhydrous ethanol co - blended system was a liquid - liquid phase, and it was gas - liquid - liquid state at the beginning with CO<sub>2</sub> in the phase equilibrium experimental device, and as the pressure increasing, when CO<sub>2</sub> reached the supercritical state, the mobility and transferability between different phases were enhanced and the co - blended system became homogeneous. Therefore, changing the pressure of supercritical CO<sub>2</sub> could extract and separate the free fatty acids and by - products glycerol in the system at the same time.

**Key words:** supercritical fluid; oleic acid; glycerol; phase equilibrium state

流体的温度和压力同时高于其临界参数值时, 这种状态的流体统称为超临界流体<sup>[1]</sup>。超临界流

体在实验条件下会呈现独特的气液相界面消失和临界乳光现象, 此时流体的物性介于气体和液体之间, 具有许多特殊的性质, 如与液体相近的溶解能力、传热系数和密度, 同时也具有与气体相近的黏度和扩散系数, 使得流体的流动性和传递性显著增高<sup>[2-3]</sup>, 这些特殊的性质使得超临界流体在萃取和提纯技术方面应用广泛。目前, 常用的超临界流体有 CO<sub>2</sub>、

收稿日期: 2021 - 11 - 12; 修回日期: 2023 - 01 - 31

作者简介: 笄雄志(1999), 男, 硕士研究生, 研究方向为动力工程(E-mail) 1914489893@qq.com。

通信作者: 郝小红, 副教授(E-mail) haoxh@usst.edu.cn。

H<sub>2</sub>O、有机溶剂等,其中以超临界 CO<sub>2</sub> 应用最为广泛<sup>[4]</sup>。

在复杂的多相反应体系(如生物柴油的纯化工工艺、精油的提纯等)中,物质的组成是多样化的,为了获得目标产物,需要进行分离提纯<sup>[5-6]</sup>。相平衡理论作为分离提纯技术的理论基础,通过改变温度、压力等操作条件将目标物质富集在易分离相中,其他物质富集在另外相中,当它们处于相平衡状态时,即可以确定最佳的分离提纯条件<sup>[7-10]</sup>。近年来,相平衡理论广泛应用在超临界流体制备生物柴油或食品提纯工艺中。

利用动植物油脂生产生物柴油时,会产生副产物甘油,1 t 的生物柴油产出约 0.1 t 的甘油;酸值是生物柴油一个重要的理化性质,是衡量生物柴油腐蚀性和使用性能的重要依据,若酸值过高,会使发动机内积炭增加,影响燃烧性能,同时也会影响生物柴油的保存<sup>[11]</sup>。因此,一般采用减压精馏方式对生物柴油进行提纯以解决上述问题。基于超临界 CO<sub>2</sub> 萃取的优点,本实验室尝试采用超临界 CO<sub>2</sub> 对生物柴

油进行提纯,但目前关于生物柴油后处理的提纯阶段体系组成与 CO<sub>2</sub> 的相平衡研究鲜有报道。基于此,本文以生物柴油生产中后处理阶段体系所含的油酸(模拟体系酸值)、甘油、无水乙醇(酯交换反应原料,在催化反应后仍有少量)为原料,在研究常温常压下油酸-甘油-无水乙醇混合后相态变化基础上,通过超临界流体相平衡实验装置研究油酸-甘油-无水乙醇共混体系在温度为 308 K 下与 CO<sub>2</sub> 的相平衡,以期为生物柴油后处理阶段的超临界 CO<sub>2</sub> 提纯工艺的进一步研究提供参考数据。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

CO<sub>2</sub> (99.9%),上海春雨特种气体有限公司;油酸、甘油、无水乙醇,分析纯,上海国药集团化学试剂有限公司。

TGL-10C 离心机,上海安亭科学仪器厂;SYLG-01 型超临界流体相平衡实验装置,实验装置流程图如图 1 所示。

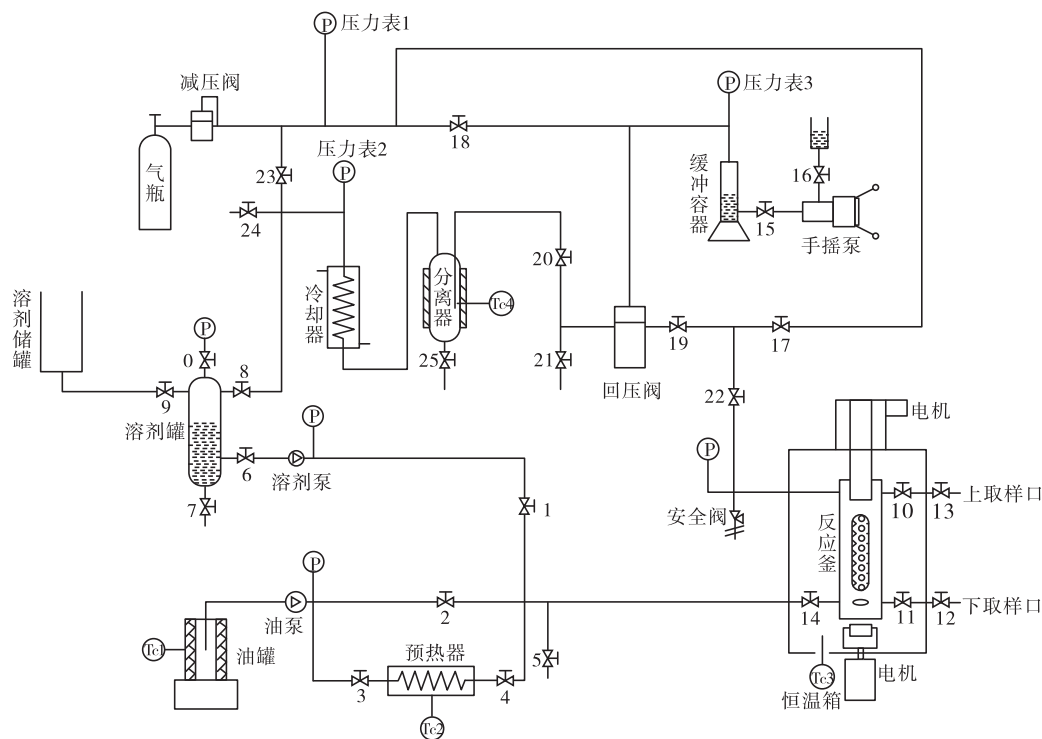


图 1 超临界流体相平衡实验装置流程图

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 常温常压下油酸-甘油-无水乙醇混合后相态变化

常温常压下分别取油酸、甘油、无水乙醇按照不同组合方式等体积(3 mL)放入 10 mL 离心管中混合,分别观察各组合在手摇振荡前、振荡均匀后静置

2 h 及静置后采用离心机以 16 000 r/min 离心 5 min 后的相态变化。

#### 1.2.2 超临界 CO<sub>2</sub> 相平衡实验

(1)对 SYLG-01 型超临界流体相平衡实验装置整体检查后打开 CO<sub>2</sub> 气瓶阀门,调节减压阀,然后打开管路中相关阀门,将 CO<sub>2</sub> 气体通入管路,排出整

个反应设备中管内空气,关闭气瓶和管路中相关的阀门。

(2)将油酸(50 mL)和甘油(50 mL)倒入油罐中,无水乙醇(50 mL)加入溶剂罐中,接通电源,通过控制面板打开相应设备开关,然后调节实验温度(308 K),打开相对应油路和溶剂路阀门通过柱塞泵(油泵、溶剂泵)将实验油和溶剂流经对应管路泵送入反应釜中,磁力搅拌混匀。

(3)打开CO<sub>2</sub>气瓶阀门,调节减压阀,再打开相应的气路阀门,将CO<sub>2</sub>送入反应釜,当反应釜内压力稳定后,停止通气,关闭相关阀门,记录此时反应釜内压力,即初始压力,为0.94 MPa。

(4)打开电机开关,通过电机转动带动反应釜上端齿轮旋转,调节反应釜上端与螺旋连杆连接

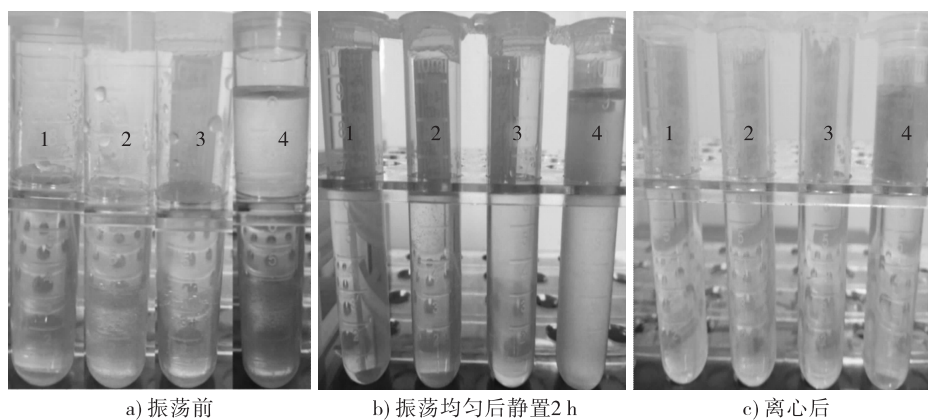
的柱塞移动以调节反应釜内压力,直至柱塞移动至最大值,期间反应釜温度维持在308 K。实验过程中定时观察实验现象随压力的变化,记录实验现象。

(5)实验结束后,通气排出管内和反应釜中剩余残留物后,再利用溶剂(无水乙醇)清洗管路,最后检查所有阀门、气瓶开关和电路开关是否完全闭合。

## 2 结果与讨论

### 2.1 常温常压下油酸-甘油-无水乙醇混合后相态变化

常温常压下油酸-甘油-无水乙醇混合后相态变化如图2所示。



注:1. 油酸-无水乙醇;2. 甘油-无水乙醇;3. 甘油-油酸;4. 油酸-甘油-无水乙醇

图2 油酸-甘油-无水乙醇混合后相态变化

从图2可以看出,振荡前,无水乙醇与油酸相容性更好,而与甘油的相容性较差,甘油和油酸互不相溶,三者等体积混合后,由于密度差异(甘油密度>油酸密度>无水乙醇密度),甘油在最下层,无水乙醇在最上层。振荡均匀后静置2 h可以明显看到,无水乙醇和油酸、甘油均互溶,形成均相液体,而甘油和油酸仍互不相溶,呈现分层现象,而三者共混溶液呈浑浊态,无法明确判断分层。进一步离心后发现,无水乙醇和甘油、油酸混合所呈现的结果与振荡均匀后静置2 h基本一致,但三者共混体系明显分为两层,无水乙醇分别溶于油酸和甘油中。总的来说,在常温常压下,油酸-甘油-无水乙醇三者共混,分为液-液两相(油酸/乙醇相、甘油/乙醇相);而两两混合,无水乙醇和甘油、油酸均互溶形成均质液相,油酸和甘油由于不互溶分为两相(油酸相、甘油相)。

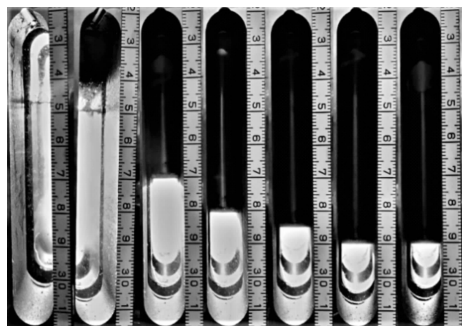
### 2.2 超临界CO<sub>2</sub>相平衡实验

图3为超临界流体相平衡实验过程中油酸-甘

油-无水乙醇-CO<sub>2</sub>体系相态随着压力变化情况,图4为实验过程中反应釜压力随时间的变化曲线。由图3可看出,当温度恒定为308 K时,随着反应釜压力逐步增加,整个体系最初的气-液-液三相体系发生变化,通过反应釜可视窗看到气相逐渐消失,这是因为随着压力增加,体系中气相CO<sub>2</sub>的密度和溶解度发生改变,并逐渐融入液相中。另外,随着压力增加,甘油和油酸的分界面下移,尤其当达到CO<sub>2</sub>的临界压力值(7.38 MPa)后,发现在甘油和油酸交界处呈现乳白色光晕,这是由于超临界CO<sub>2</sub>引起甘油相(下)和油酸相(上)互溶性发生改变,两者的流动性和传递性加强,在柱塞移动至最大值(增压末期)时,整个体系变为均一相,这表明CO<sub>2</sub>达到超临界状态对整个体系的相态变化具有显著作用。由图4可以看出,反应釜内的压力并不是均匀上升,而是随时间延长呈现先缓慢增加后急剧增加的趋势,增压末期达到8.02 MPa。

以上实验说明可以在生物柴油的后处理阶段,

对生物柴油进行增压并通入  $\text{CO}_2$  进行萃取,由于超临界  $\text{CO}_2$  改变原有体系的相平衡状态,可以将生物柴油中的游离脂肪酸和副产物甘油进行萃取,达到对生物柴油进一步提纯及降低酸值的目的。



0.94 MPa 2 MPa 3 MPa 4 MPa 6 MPa 8 MPa 8.02 MPa

图3 相平衡实验过程中体系相态随着压力变化情况

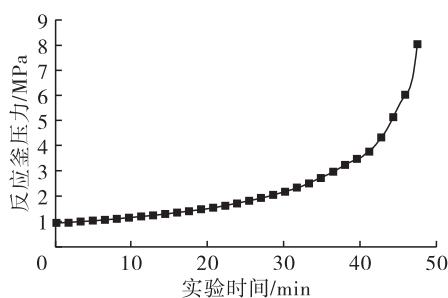


图4 反应釜压力随时间的变化

### 3 结论

以油酸、甘油、无水乙醇为原料,采用超临界流体相平衡实验装置,研究随反应釜压力的增大油酸-甘油-无水乙醇共混体系与  $\text{CO}_2$  的相平衡状态。结果表明:随着压力的增加,相平衡实验装置中相态由最初的气-液-液态变成了均一态,表明了超临界  $\text{CO}_2$  在多相体系中改变原有体系的相平衡状态,增强了不同相之间的流动性和传递性。后续将模拟生物柴油后处理阶段的体系组成,进一步研究生物柴油的超临界  $\text{CO}_2$  提纯工艺,以减少后处理工序。

### 参考文献:

- [1] 邢明飞,傅泽刚. 超临界技术在环境工程实验教学中的应用[J]. 能源与环保,2017, 39(4): 160-163.
- [2] 李发旺,李赞忠. 超临界流体技术及应用现状[J]. 内蒙古石油化工,2014, 40(23): 92-94.
- [3] LI K, XU Z. A review of current progress of supercritical fluid technologies for e-waste treatment [J]. J Clean Prod, 2019, 227: 794-809.
- [4] MANJARE S D, DHINGRA K. Supercritical fluids in separation and purification: a review [J]. Mat Sci Energy Technol,2019, 2(3): 463-484.
- [5] ALBUQUERQUE A A, NG F T T, DANIELSKI L, et al. Phase equilibrium modeling in biodiesel production by reactive distillation [J/OL]. Fuel, 2020, 271: 117688 [2021-11-12]. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117688>.
- [6] YOUSEFI M, RAHIMI - NASRABADI M, POURMORTAZAVI S M, et al. Supercritical fluid extraction of essential oils [J]. TrAC Trend Anal Chem, 2019, 118: 182-193.
- [7] 杭行. 基于化工分离提纯下的相平衡原理应用分析 [J]. 河南科技,2015(1): 122-123.
- [8] 居艳. 超临界二氧化碳-乙酸乙酯-水体系的相平衡 [J]. 南昌航空工业学院学报(自然科学版),2003(1): 29-32.
- [9] 赵雪峰. 二氧化碳与丙酮,丙酸乙酯,碳酸二乙酯二元系统高压气液相平衡的研究 [D]. 天津:天津大学,2004.
- [10] BHARATH R, INOMATA H, ADSCHIRI T, et al. Phase equilibrium study for the separation and fractionation of fatty oil components using supercritical carbon dioxide [J]. Fluid Phase Equilib, 1992, 81: 307-320.
- [11] 黄凤洪. 生物柴油制造技术 [M]. 北京:化学工业出版社,2009:103,185-189.

· 公益广告 ·



节能减排，提质增效！

《中国油脂》宣