

ДАВЛЕНИЕ ПАРОВ ЧИСТОГО МЕТИЛОЛЕАТА – ОСНОВНОГО КОМПОНЕНТА БИОДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

© 2021 г. Д. Г. Зайцев^{a,*}, С. П. Вережкин^{a,b}

^a Центр компетенций CALOR, Университет Росток, ул. Альберта Эйнштейна 2, Росток, 18059 Германия

^b Самарский государственный технический университет, Самара, 443001 Россия

*e-mail: zaitsaudz@gmail.com

Поступило в Редакцию 27 июня 2021 г.

После доработки 27 июня 2021 г.

Принято к печати 13 июля 2021 г.

Давление паров основного компонента биодизельного топлива – метилолеата – было измерено статическим методом на созданной и протестированной с использованием рекомендованных соединений: бензойной кислоты и нафталина новой установке для измерения давления пара в диапазоне от 0.1 до 1000 Па при температурах до 450 К. Абсолютные давления паров и энтальпии сублимации (испарения) стандартных соединений хорошо согласуются с наиболее достоверными литературными данными.

Ключевые слова: статический метод, биодизельное топливо, давление пара, энтальпия испарения

DOI: 10.31857/S0044460X21100111

Давление паров в широком диапазоне температур для чистых модельных соединений, соответствующих биодизельному топливу, – краеугольная физико-химическая характеристика, необходимая для теоретического анализа и практического применения. Эти данные необходимы, например, для оптимизации воспламенения и сгорания топлива в двигателе. Давление пара и энтальпия испарения – наиболее надежные данные, применяемые для параметризации силовых полей, которые используются в методах молекулярной динамики или моделирования методом Монте-Карло для оценки физико-химических и транспортных свойств. Биодизельное топливо представляет собой сложную смесь насыщенных и ненасыщенных эфиров с длинной алкильной цепью. Для разработки надежной модели для сложной смеси проще сначала исследовать несколько чистых модельных соединений, таких как метилолеат или метилстеарат – основных компонентов биодизельного топлива.

Нами измерено давление паров метилолеата. Это соединение известно не только как компонент смесей биодизельного топлива, но также используется в промышленности в качестве смазочного материала для предметов из кожи, компонента адгезивных составов антиадгезивной присадки к бетону и эмульгатора для косметики [1]. Точное экспериментальное определение низкого давления пара высококипящих соединений – сложная задача, особенно в диапазоне ниже 100 Па [2]. Метод насыщения газа (или транспирации) [2] успешно используется в нашей лаборатории для надежного определения давления пара ниже 1000 Па. Применение по крайней мере двух экспериментальных методов измерения давления пара одного и того же образца должно повысить надежность экспериментальных данных в диапазоне низких давлений.

В дополнение к технике транспирации мы сконструировали новую установку для статиче-

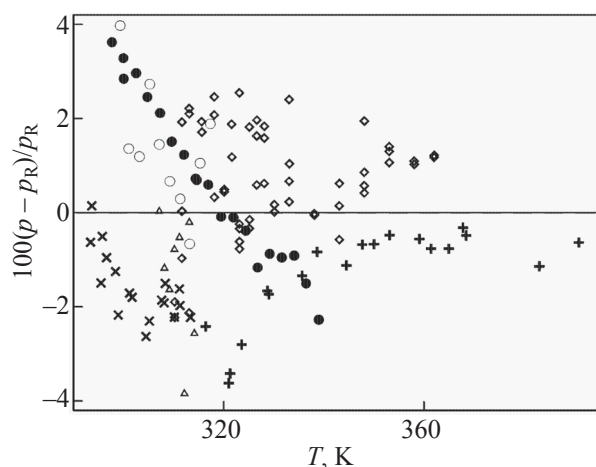


Рис. 1. Сравнение экспериментальных значений давления пара бензойной кислоты, полученных нами, с наиболее надежными литературными данными: *закрашенные кружки* – наши данные (статический метод); *ромбы* – данные работы [3] (статический метод); *+* данные работы [19] (статический метод); *треугольники* – данные работы [26] (эффузия); *×* данные работы [21] (эффузия); *светлые кружки* – данные работы [8] (эффузия).

ского метода. Эта установка основана на наборе емкостных мембранных манометров с встроенной системой термостатирования, работающая при высоких температурах (T 373 и 473 К). Она предназначена для точного измерения абсолютного давления пара над кристаллическими и жидкими образцами в диапазоне давлений от 0.1 до 103 Па и в диапазоне температур от 260 до 460 К. Пробразом нашей статической установки была экспериментальная система [3].

Существует несколько известных источников возможной систематической ошибки, типичной для статического метода:

- адсорбция паров на внутренней поверхности трубопроводов и соответствующее уменьшение измеренных значений;

- термическая транспирация в область пониженного давления и соответствующее повышение измеряемых давлений;

- отсутствие надежного теплового контакта между образцом и термометром, приводящее к некорректному отнесению давления пара к определенной температуре;

- возможные утечки через вакуумные соединения, приводящие к дрейфу измеряемого давления;

- затрудненная дегазация образца и критическое влияние возможных летучих примесей, приводящее к увеличению измеренных абсолютных давлений.

Все эти проблемы, присущие статическому методу, можно свести к минимуму за счет оптимизации конструкции экспериментальной установки.

Надежность экспериментальной установки и процедуры измерения была проверялась путем исследования рекомендованных тестовых соединений для определения давления пара: бензойной кислоты и нафталина [3]. По завершении проверки была измерена температурная зависимость давления пара метилолеата.

Бензойная кислота рекомендована в качестве подходящего эталонного соединения для измерений низкого давления паров в диапазоне от 0.1 до 10 Па над твердым образцом [4, 5]. Нами определены давления паров бензойной кислоты в диапазоне температур 298–339 К, соответствующее давлениям пара от 0.1 до 8.8 Па. Мы избегаем исследования бензойной кислоты при более высоких температурах из-за возможной реакции газообразной бензойной кислоты с материалом вакуумной системы и манометров. Экспериментальные величины давления пара бензойной кислоты, а также соответствующее эмпирическое уравнение приведены в табл. 1.

Нафталин также используется в качестве эталонного соединения для тестирования надежности экспериментальной аппаратуры для измерения давления пара при давлении пара ниже 1000 Па [4, 6]. Давление пара от 10 до 142 Па над кристаллическим нафталином измерено в диапазоне температур от 297 до 327 К. Экспериментальные результаты приведены в табл. 1.

Детальное исследование эталонных соединений показало, что наша статическая установка способна обеспечить надежное измерение давления паров. Экспериментальная температурная зависимость давления насыщенного пара аппроксимировалась уравнением Кларка и Глю (1) [7] (рис. 1–3).

Таблица 1. Результаты измерения давления паров p_{sat} статическим методом

T, K	$p, \text{Па}$	$\Delta p, \text{Па}^a$
Бензойная кислота		
$R\ln(p_{\text{sat}}/p^0) = -\frac{(30589 \pm 4)}{316 \text{ K}} + (89389 \pm 76) \left(\frac{1}{316 \text{ K}} - \frac{1}{T} \right) - (18 \pm 13) \left(\frac{316 \text{ K}}{T} - 1 + \ln \left(\frac{T}{316 \text{ K}} \right) \right)$		
297.67	0.108	0.002
302.51	0.193	0.002
307.27	0.335	0.004
312.08	0.573	0.005
316.91	0.969	0.006
321.91	1.641	0.013
326.76	2.676	0.062
331.62	4.361	0.031
336.46	6.934	0.044
300.03	0.143	0.003
299.96	0.142	0.002
304.75	0.250	0.002
309.63	0.436	0.007
314.59	0.754	0.009
314.40	0.738	0.006
319.48	1.270	0.005
324.39	2.118	0.024
329.20	3.432	0.009
334.07	5.542	0.040
338.98	8.733	0.104
Нафталин		
$R\ln(p_{\text{sat}}/p^0) = -\frac{(20305 \pm 3)}{316 \text{ K}} + (72191 \pm 68) \left(\frac{1}{312 \text{ K}} - \frac{1}{T} \right) - (55 \pm 17) \left(\frac{312 \text{ K}}{T} - 1 + \ln \left(\frac{T}{312 \text{ K}} \right) \right)$		
297.72	10.42	0.07
300.06	13.10	0.15
302.47	16.51	0.06
304.88	20.77	0.04
307.27	25.98	0.04
309.69	32.47	0.08
312.35	41.07	0.06
314.78	51.02	0.14
317.21	62.81	0.04
319.66	77.40	0.20
322.08	94.90	0.11
324.51	116.13	0.16
326.97	141.46	0.16
Метилолеат		
$R\ln(p_{\text{sat}}/p^0) = -\frac{(26907 \pm 10)}{405.3 \text{ K}} + (86984 \pm 188) \left(\frac{1}{405.3 \text{ K}} - \frac{1}{T} \right) - (78 \pm 30) \left(\frac{405.3 \text{ K}}{T} - 1 + \ln \left(\frac{T}{405.3 \text{ K}} \right) \right)$		
Образец 1		
391.29	13.32	0.3
396.15	18.47	0.1

Таблица 1. (Продолжение)

T, K	p, Pa	$\Delta p, Pa^a$
Метилолеат		
Образец 1		
401.05	25.58	0.2
405.92	35.31	0.9
410.79	48.24	0.3
415.69	64.97	0.6
420.59	86.69	0.9
425.47	114.73	0.1
430.35	150.37	3.3
Образец 2		
383.51	7.76	0.01
388.52	11.10	0.004
393.52	15.67	0.01
398.52	22.00	0.02
403.52	30.54	0.03
408.65	42.22	0.02
413.65	57.40	0.07
418.65	77.45	0.07
423.67	103.9	0.07
428.68	137.3	0.11
426.18	119.2	0.13
421.17	89.61	0.20
416.16	66.77	0.09
411.15	49.37	0.02
406.02	35.78	0.03
401.02	26.05	0.02
396.02	18.70	0.01
391.02	13.30	0.00
386.02	9.27	0.02
383.52	7.80	0.01
388.52	11.10	0.04
393.51	15.78	0.03

^a Представлена общая экспериментальная ошибка определения давления пара, $k = 2$ при доверительном уровне 0.95.

$$R \ln(p_{\text{sat}}/p^0) = -\frac{\Delta_f^g G_m^o(\theta)}{\theta} + \Delta_f^g H_m^o(\theta) \left(\frac{1}{\theta} + \frac{1}{T} \right) + \Delta_f^g C_{p,m}^o(\theta) \left(\frac{\theta}{T} - 1 + \ln \left(\frac{T}{\theta} \right) \right). \quad (1)$$

В уравнении (1) p_{sat} – давление насыщенного пара образца, Па; $p^0 = 10^5$ Па – стандартное давление (стандартное состояние); θ – температура стандарта, К; $\Delta_f^g G_m^o(\theta)$ – изменение энергии Гиббса при испарении (сублимации) образца при темпе-

ратуре θ , Дж/моль; $\Delta_f^g H_m^o(\theta)$ – изменение энтальпии при испарении (сублимации) образца при температуре θ , Дж/моль; $\Delta_f^g C_{p,m}^o(\theta)$ – разность теплоемкостей газа и конденсированной фаз, Дж/(К·моль); T – температура измерения, К.

Литературные данные по давлению паров бензойной кислоты были собраны и детально проанализированы в работах [4, 8]. График отклонения отдельных экспериментальных данных от рассчитанных по уравне-

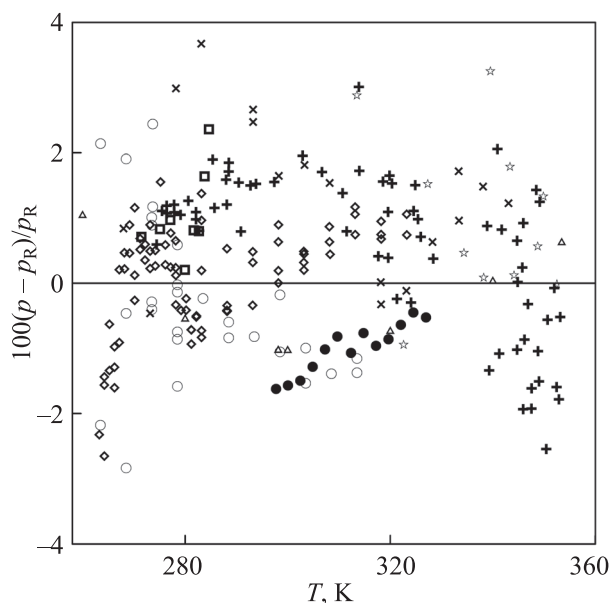


Рис. 2. Сравнение экспериментальных значений давления паров нафталина, полученных в данной работе, с наиболее надежными литературными данными: *закрашенные кружки* – наши данные (статический метод); *ромбы* – данные работы [3] (статический метод); *треугольники* – данные работы [22] (метод транспирации); *+* данные работы [19] (статический метод); *×* данные работы [23] (статический метод); *квадраты* – данные работы [21] (эффузия); *светлые кружки* – данные работы [14] (статический метод); *звездочки* – данные работы [24] (статический метод).

нию (1), представлен на рис. 1. Данные из работ [9, 10] были исключены из анализа из-за высокого систематического отклонения ($> 10\%$) от наиболее надежных экспериментальных данных. Наши новые экспериментальные величины давления пара бензойной кислоты хорошо согласуются (в пределах 3%) с наиболее надежными литературными данными, что свидетельствует о высокой надежности нашего нового прибора для измерения давления пара в диапазоне от 0.1 до 10 Па.

Экспериментальные энтальпии сублимации бензойной кислоты проанализированы в работах [4, 8], была рекомендована [4] величина $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\circ}(298.15 \text{ K}) = 89.7 \pm 1.0 \text{ кДж/моль}$ [4]. Позже [11] среднее значение $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\circ}(298.15 \text{ K}) = 90.2 \pm 1.9 \text{ кДж/моль}$ было повторно рекомендовано на основании данных, опубликованных в 22

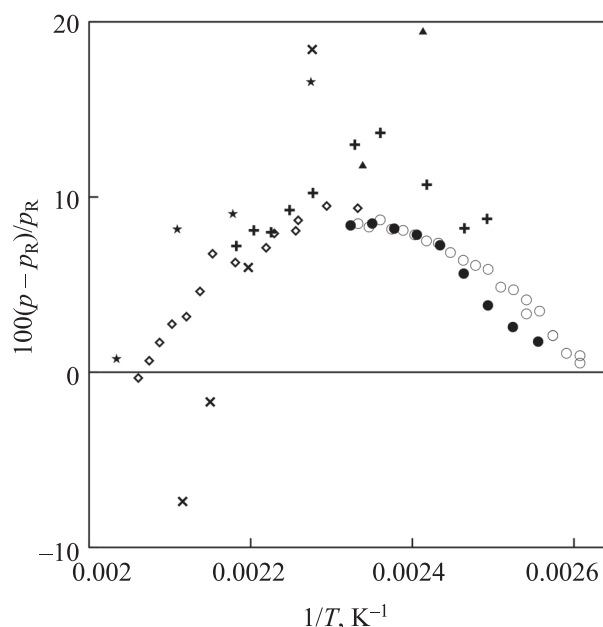


Рис. 3. Сравнение экспериментальных величин давления паров метилолеата, полученных в настоящей работе, с наиболее надежными литературными данными с использованием графического представления в виде дуги: *закрашенные кружки* – наши данные (первый образец, статический метод); *светлые кружки* – наши данные (второй образец, статический метод); *ромбы* – данные работы [15] (статический метод); *+* данные работы [16] (эбуллиометрия); *×* данные работы [18] (эбуллиометрия, представлена частично); *треугольники* – данные работы [17] (корреляционная газовая хроматография, представлена частично); *звездочки* – данные работы [25] (эбуллиометрия, представлена частично).

оригинальных работах. Нами получено значение $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\circ}(298.15 \text{ K}) = 89.8 \pm 0.1 \text{ кДж/моль}$ из зависимости давления пара от температуры, и оно отлично согласуется с обеими рекомендациями.

Нафталин – одно из наиболее часто изучаемых эталонных соединений [12, 13]. Его легко получить в очень чистом виде, и он имеет относительно высокое давление пара $\sim 10 \text{ Па}$ при 298.15 К. Совсем недавно [14] составлен набор рекомендуемых значений давления пара, которые мы использовали для сравнения. Наши результаты для кристаллического нафталина, полученные с помощью новой статической установки, сопоставлены с имеющимися данными, и отклонения представлены на рис. 2. Наши экспериментальные величины давления насыщенного пара соответствуют рекомендуемым значениям в пределах 2%. Эксперимен-

Таблица 2. Сводные данные по энтальпиям испарения $\Delta_{\text{г}}^{\text{г}}H_{\text{м}}^{\circ}(298.15 \text{ K})$ метилолеата

Интервал температур, К	$\Delta_{\text{г}}^{\text{г}}H_{\text{м}}^{\circ}(298.15 \text{ K})$, кДж/моль	Метод	Ссылка
428–487	99.1±2.0 ^a	Эбуллиометрия	[15]
402–458	98.5±2.8 ^a	эбуллиометрия	[16]
–	77.2±0.9	КГХ ^b	[17]
423–483	103.3±0.2	КГХ ^b	[26]
439–479	89.5±2.0 ^a	Эбуллиометрия	[18]
426–492	96.5±3.4 ^a	Эбуллиометрия	[25]
490–520	(106.4±3.6)	КГХ ^b	[27]
383–430	100.2±1.3	Статический	Данная работа

^a Экспериментальные данные из оригинальных работ были обработаны с помощью уравнения (1) с использованием полученного нами значения $\Delta_{\text{г}}^{\text{г}}C_{\text{р,м}}^{\circ} = -108 \pm 12 \text{ Дж}/(\text{K} \cdot \text{моль})$. Расширенная неточность включает неточность величины $\Delta_{\text{г}}^{\text{г}}C_{\text{р,м}}^{\circ}$.

^b Корреляционная газовая хроматография.

тальная энтальпия сублимации $\Delta_{\text{ср}}^{\text{г}}H_{\text{м}}^{\circ}(298.15 \text{ K}) = 72.70 \pm 0.1 \text{ кДж}/\text{моль}$, полученная в настоящей работе, отлично согласуется с рекомендованными данными [14], $\Delta_{\text{ср}}^{\text{г}}H_{\text{м}}^{\circ}(298.15 \text{ K}) = 72.44 \text{ кДж}/\text{моль}$, и с калориметрическим значением $\Delta_{\text{ср}}^{\text{г}}H_{\text{м}}^{\circ}(298.15 \text{ K}) = 72.6 \pm 0.6 \text{ кДж}/\text{моль}$, выбранным Международной конфедерацией термического анализа и калориметрии (ICTAC) [4].

Измерения, проведенные на эталонных соединениях, позволили оценить надежность и точность нашей новой установки. Хорошее соответствие между давлениями пара, измеренными с ее помощью, и литературными данными указывает на отсутствие возможных систематических ошибок. Колебания температуры $\pm 0.02^{\circ}$, характерные для образца, вызвали отклонения давления пара на уровне $\pm 0.15\%$ для исследуемых эталонных соединений. Эта величина значительно ниже инструментальной погрешности вакуумметров $\pm 0.5\%$. Флуктуации температуры $\pm 0.05^{\circ}$, наблюдаемые в воздушном термостате, были причиной нестабильности нулевого значения для датчика давления MKS Varatron 628BX.1MBF12 на уровне $\pm 0.002 \text{ Па}$. Столь низкая температурная нестабильность не влияла на датчик MKS Varatron 631B13LBFP. Неопределенность в измерениях давления обычно линейно возрастает с увеличением давления, что адекватно описывается выражениями (2) для датчика 628В и (3) для датчика 631В.

$$\sigma = \left(\frac{p}{p_a} \right) = 0.002 + 0.005 \left(\frac{p}{p_a} \right), \quad (2)$$

$$\sigma = \left(\frac{p}{p_a} \right) = 0.05 + 0.005 \left(\frac{p}{p_a} \right). \quad (3)$$

Тщательная проверка экспериментальной процедуры и системы сбора и обработки данных на примере эталонных образцов показала, что по производительности наша новая статическая установка сопоставима с известными современными установками, и мы применили ее для измерения давления паров метилолеата.

Метилолеат – основной компонент рапсового биодизельного топлива. Данные о давлении пара этого соединения немногочисленны, они были в основном определены методом эбуллиометрии (табл. 2) в диапазоне температур, близком к температуре кипения [15–17]. Исследования осложнены незначительным разложением метилолеата при $T > 450 \text{ K}$ [15] и $T > 490 \text{ C}$ [18]. Мы изучили давление паров метилолеата при температурах значительно ниже начала разложения (табл. 1), используя два коммерческих образца (Aldrich) с начальной массовой долей ≥ 0.995 (аналитический стандарт). Химический анализ образцов проводили до и после определения давления пара. Вопреки ожиданиям, не наблюдалось ни изменения цвета, ни образования твердого остатка. Газохроматографический анализ до и после экспериментов выявил ожидаемое снижение доли летучих примесей в образце из-за его предварительной *in situ* подготовки. Чтобы убедиться в достоверности экспериментальных величин давления пара, мы приобрели второй образец (Aldrich MKBJ4978V)

и повторили измерения давления пара. Газохроматографический анализ также показал отсутствие разложения или изменения цвета после завершения эксперимента. Экспериментальные величины давления пара, измеренные для обоих образцов, были одинаковыми, незначительные отклонения находились в пределах экспериментальной ошибки используемого оборудования. Мы обработали имеющиеся экспериментальные данные для метилолеата с помощью уравнения (1). Давления паров, определенные с помощью корреляционной газовой хроматографии при низких давлениях (от 13 до 133 Па) [17], были исключены из анализа из-за несоответствия основным имеющимся данным. График разброса данных для метилолеата представлен на рис. 3.

Экспериментальные данные, полученные нами, хорошо согласуются с результатами эбуллиометрических исследований [15, 16]. После обработки трех наборов данных с помощью уравнения (1) получены следующие параметры испарения метилолеата:

$$\begin{aligned} \theta \text{ 422 K: } \Delta_f^{\circ} G_m^{\circ} (422 \text{ K}) &= 24.43 \pm 0.015 \text{ кДж/моль;} \\ \Delta_f^{\circ} H_m^{\circ} (422 \text{ K}) &= 85.53 \pm 0.18 \text{ кДж/моль;} \\ \Delta_f^{\circ} C_{p,m}^{\circ} (436 \text{ K}) &= -108 \pm 12 \text{ Дж/(K} \cdot \text{моль);} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \theta \text{ 298.15 K: } \Delta_f^{\circ} G_m^{\circ} (298.15 \text{ K}) &= 44.55 \pm 0.26 \text{ кДж/моль;} \\ \Delta_f^{\circ} H_m^{\circ} (298.15 \text{ K}) &= 98.9 \pm 1.5 \text{ кДж/моль;} \\ \Delta_f^{\circ} C_{p,m}^{\circ} (298.15 \text{ K}) &= -108 \pm 12 \text{ Дж/(K} \cdot \text{моль).} \end{aligned}$$

Значения энтальпии испарения метилолеата собраны в табл. 2. Литературные данные были обработаны так же, как и наши собственные результаты, с использованием уравнения (1). Новое значение, полученное с помощью статической установки, согласуется с наиболее надежными значениями энтальпии испарения, полученными с помощью эбуллиометрического метода. Поэтому мы можем рекомендовать комбинированный набор данных о давлении пара метилолеата и соответствующие параметры уравнения Кларка–Глю для надежной оценки давления пара в диапазоне температур от 383 до 492 К.

Созданная в нашей лаборатории новая статическая установка позволяет измерять давления пара в диапазоне от 0.1 до 105 Па при температурах до 450 К. Измеренные давления пара стандартных образцов хорошо согласуются с рекомендованными значениями, а измеренные величины давления пара чистого метилолеата (как модельного соеди-

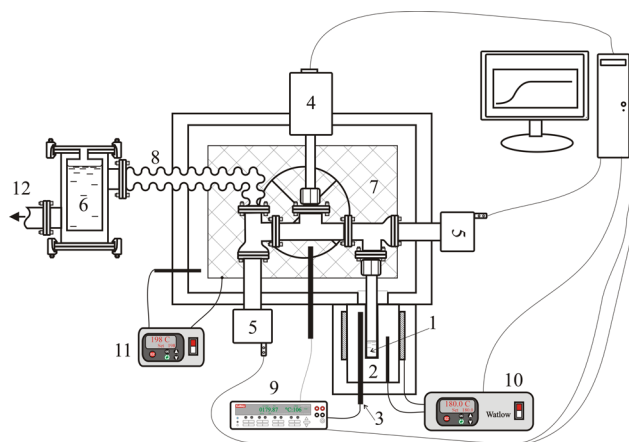


Рис. 4. Схема статической установки для измерения давления паров малолетучих соединений. 1 – ячейка с образцом, 2 – алюминиевый термостатирующий блок, 3 – проволока 3-го класса A4 Pt100, 4 – манометр MKS Baratron, 5 – цельнометаллические угловые клапаны VAT серии 571, 6 – ловушка с жидким азотом, 7 – печь с принудительной воздушной конвекцией, 8 – подключение сильфона к вакуумной системе, 9 – цифровой мультиметр Keithley 2100, 10 – регулятор температуры Watlow PM6C1CA, 11 – прибор для грубой регулировки температуры печи, 12 – диффузионный насос HS-2.

нения биодизельного топлива) в диапазоне от 383 до 492 К могут быть рекомендованы для практических целей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все образцы соединений, использованные в работе, коммерческого происхождения. Нафталин ($C_{10}H_8$, CASRN 91-20-3, Aldrich) с чистотой по массовой доле ≥ 0.99 дополнительно очищен фракционной сублимацией при пониженном давлении (100 Па). Коммерческий образец эталонной бензойной кислоты ($C_7H_6O_2$, CASRN 65-85-0) с чистотой 0.9999 в соответствии со спецификацией Paag-Instrument (стандартный эталонный материал для калориметрии сгорания). Два образца метилолеата ($C_{19}H_{36}O_2$, CASRN 112-62-9, Aldrich) с чистотой ≥ 0.995 по мольной доле (аналитический стандарт), использовали без дополнительной очистки. Чистоту образцов, используемых для измерения давления паров, определяли (за исключением бензойной кислоты) методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) на аппарате Hewlett-Packard 4890, оснащенном пламенно-ионизационным детектором и

капиллярной колонкой HP5 (30 м×0.32 мм); толщина пленки 0.25 мкм. Конечная чистота нафталина, определенная методом ГЖХ, выше 0.9999.

Конструкция статической установки. Схема статической установки приведена на рис. 4. Она включает коммерчески доступные высоковакуумные (UHV) линии из нержавеющей стали с внутренним диаметром 17 мм, соединения ConFlat, медные уплотнения и высокотемпературные цельнометаллические угловые клапаны UHV. Утечка через вакуумные соединения – основной источник систематической ошибки при исследованиях с помощью статических установок. Поэтому мы всегда проводили проверку системы на герметичность до и после эксперимента без исследуемого соединения. Абсолютное давление в статической установке измеряется комбинацией двух мембранных датчиков (манометров), охватывающих диапазоны низкого давления до 10 Па и среднего давления до 1000 Па. Датчик давления MKS Baratron 628BX.1MBF12 имеет верхний предел измерения 10 Па, разрешение 0.001 Па и стандартную погрешность 0.5% в соответствии со спецификациями производителя. Датчик оснащен внутренним термостатом, поддерживающей температуру 373 К. Датчик давления откалиброван изготовителем при 373 К для 7 фиксированных давлений в диапазоне от 0 до 10 Па с максимальным отклонением 0.15%.

Датчик давления MKS Baratron 631B13LBFP разработан для верхнего предела давления 1000 Па с разрешением 0.1 Па и погрешностью 0.5%, как указано производителем. Датчик оснащен внутренним термостатом, поддерживающей температуру 473 К. Манометр откалиброван производителем при 473 К для 7 фиксированных давлений в диапазоне от 10 до 1000 Па с максимальным отклонением 0.13%.

Оба датчика оснащены встроенным электрическим нагревом для поддержания внутренней температуры измерительной части на уровне 373 К для первого датчика и 473 К – для второго.

Калибровку датчиков проводилась в соответствии с процедурами комментированными Национальным институтом стандартов и технологий (NIST). Сочетание циркуляционного воздушного термостата с внутренним нагревом датчиков позволило поддерживать их температуру постоянной в пределах $\pm 0.05^\circ$.

Образец помещали в цилиндрическую ячейку из нержавеющей стали 316Ti. Ячейка плотно соединена с системой трубок. Постоянную температуру в измерительной ячейке поддерживалась алюминиевым нагревательным блоком в пределах $\pm 0.02^\circ$ в интервале от 300 до 470 К с помощью регулятора Watlow PM6C1CA, оснащенного трехпроводным платиновым термометром сопротивления, Pt 100 Ом. Температуру в нагревательном блоке измеряли платиновым термометром сопротивления, Pt 100 Burster 42510 класса А с четырехпроводным подключением. Термометр располагался в непосредственной близости от ячейки с образцом. Важнейшее требование к любой экспериментальной установке – обеспечение максимально возможного теплового контакта между измерительной ячейкой и изотермическим алюминиевым блоком. Небольшой зазор между ними был заполнен термопастой на основе серебра с высокой теплопроводностью [>3 Вт/(м·К)].

Температура соединительных трубок между измерительной ячейкой и датчиком давления, как правило, выше, чем у образца (на 20° для твердых образцов и на $30\text{--}50^\circ$ для жидких образцов), чтобы избежать конденсации паров образца в трубках. Эти условия поддерживались воздушным термостатом с точностью $\pm 0.2^\circ$.

Система сбора данных была основана на 61/2-разрядном цифровом мультиметре Keithley K2100 (DMM), который регистрировал температуру образца и температуру воздушного термостата. Аналоговый выход датчика давления контролировали системой питания и считывания MKS PR 4000.

Диффузионный насос Varian HS-2 использовали для вакуумирования системы в начале эксперимента и между циклами измерения. Перед началом каждого цикла измерения система вакуумировалась до остаточного давления 10^{-5} Па. Ловушку с жидким азотом использовали для защиты вакуумного насоса от паров образца во время измерения.

Мы применили 17-миллиметровые сверхвысоковакуумные трубки с электрохимической полировкой для уменьшения термической транспирации и адсорбции паров. Кроме того, на диффузионном насосе установили специальный набор перегородок, предотвращающий возмож-

ное отложение масляной пленки на внутренней поверхности установки. Эффективное подавление отрицательных эффектов в нашей установке было успешно проверено измерениями низкого давления (0.1 Па) паров бензойной кислоты и нафталина.

Исследуемые образцы были тщательно дегазированы при низких температурах внутри установки, а затем очищены во время нескольких циклов измерения при повышенных температурах до получения воспроизводимых данных о давлении пара при выбранной температуре.

Проведение эксперимента. В типичном экспериментальном цикле образец помещали в термостатированную измерительную ячейку 1 (рис. 4), систему вакуумировали до давления 10^{-5} Па. При вакуумировании ячейка с образцом была закрыта цельнометаллическим клапаном (5) и находилась при заданной температуре. Затем статическую установку отключали от вакуумного насоса. Если обнаруживалось какое-либо повышение давления из-за остаточной десорбции из трубки, нагревание и вакуумирование металлической трубки продолжали при более высокой температуре. Таким образом, измерительную систему прогревали до тех пор, пока не наблюдалось повышения давления. На этом процедуру предварительной подготовки завершали.

Первый измерительный цикл начинался с отключения системы от вакуумного насоса и открытия клапана 5 между ячейкой для образца 1 и манометром 4. Абсолютное давление пара над образцом регистрировали блоком сбора данных 9 и передавали в компьютер. После завершения первого этапа ячейку для образца отключали от манометра, закрывая клапан 5, и всю измерительную систему снова вакуумировали без удаления образца. После этого система была готова ко второму запуску. Если последующие 2–4 измерительных цикла при заданной температуре давали постоянное абсолютное давление пара, образец считался достаточно дегазированным, и измеренное значение приписывалось равновесному давлению при температуре образца. Постоянство давления дополнительно доказывало отсутствие разложения во время измерения, и цикл измерения при следующей заданной температуре мог быть запущен. Как правило, при каждой температуре выполнялось не менее 4 последовательных измерений давления.

После завершения эксперимента выполняли несколько случайных циклов измерения при произвольно выбранных температурах для обнаружения возможного разложения исследуемого образца.

Если во время опыта постоянное давление не было достигнуто, зависимость давления от времени после времени релаксации ~ 80 с аппроксимировали линейной функцией и экстраполировали на время начала эксперимента $t = 0$ с. Такой подход позволял исправить эффект возможного медленного разложения или очень небольшой натечки через неплотные соединения.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Зайцев Дмитрий Геннадьевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4002-7019>

Веровкин Сергей Петрович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0957-5594>

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства РФ (постановление № 220 от 9 апреля 2010 г., договор №14.Z50.31.0038).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *David O.* Esters for technical applications, lubricants, printing inks, ceramic printing inks, textile additives, construction chemicals, metalworking, oils, hydraulic fluids, plastics. Berg und Schmidt GmbH, Report. 2016. P. 6.
2. *Verevkin S.P.* In: *Experimental Thermodynamics* / Eds R.D. Weir, T.W. De Loos. Amsterdam: Elsevier, 2005. P. 5.
3. *Monte M.J.S., Santos L.M.N.B.F., Fulem M., Fonseca J.M.S., Sousa C.A.D.* // *J. Chem. Eng. Data*. 2006. Vol. 51. P. 757. doi 10.1021/je050502y
4. *Sabbah R., Xu-wu A., Chickos J.S., Leitão M.L.P., Roux M.V., Torres L.A.* // *Thermochim. Acta*. 1999. Vol. 331. P. 93. doi 10.1016/S0040-6031(99)00009-X
5. *Ambrose D., Lawrenson I.J., Angus S., Paule R.C.* Recommended reference materials for realization of physicochemical properties. Oxford: Elsevier, 1977. 1464 p. doi 10.1016/c2013-0-02967-2

6. *Marsh K.N.* Recommended reference materials for the realization of physicochemical properties. Oxford; Boston: Blackwell Scientific Publications, 1987. 510 p.
7. *Clarke E.C.W., Glew D.N.* // *Trans. Faraday Soc.* 1966. Vol. 62. P. 539. doi 10.1039/TF9666200539
8. *Ribeiro da Silva M.A.V., Monte M.J.S., Santos L.M.N.B.F.* // *J. Chem. Thermodyn.* 2006. Vol. 38. P. 778. doi 10.1039/TF9666200539
9. *Malaspina L., Gigli R., Bardi G.* // *J. Chem. Phys.* 1973. Vol. 59. P. 387. doi 10.1063/1.1679817
10. *Davies M., Jones J.I.* // *Trans. Faraday Soc.* 1954. Vol. 50. P. 1042. doi 10.1039/TF9545001042
11. *Ribeiro da Silva M.A.V., Cabral J.I.T.A., Gomes P., Gomes J.R.B.* // *J. Org. Chem.* 2006. Vol. 71. P. 3677. doi 10.1021/jo052468w
12. *Site A.D.* // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1997. Vol. 26. P. 157. doi 10.1063/1.556006
13. *Shiu W.-Y., Ma K.-C.* // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 2000. Vol. 29. P. 41. doi 10.1063/1.556055
14. *Růžička K., Fulem M., Růžička V.* // *J. Chem. Eng. Data.* 2005. Vol. 50. P. 1956. doi 10.1021/je050216m
15. *Rose A., Schrodt V.N.* // *J. Chem. Eng. Data.* 1964. Vol. 9. P. 12. doi 10.1021/je60020a006
16. *Scott T.A., Macmillan D., Melvin E.* // *Ind. Eng. Chem.* 1952. Vol. 44. P. 172. doi 10.1021/ie50505a049
17. *Husain S., Sarma P.N., Swamy G.Y.S.K., Devi K.S.* // *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1993. Vol. 70. P. 149. doi 10.1007/BF02542618
18. *Althouse P.M., Triebold H.O.* // *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 1944. Vol. 16. P. 605. doi 10.1021/i560134a003
19. *De Kruif C.G., Blok J.G.* // *J. Chem. Thermodyn.* 1982. Vol. 14. P. 201. doi 10.1016/0021-9614(82)90011-8
20. *Da Silva M.A.V.R., Monte M.J.S.* // *Thermochim. Acta.* 1990. Vol. 171. P. 169. doi 10.1016/0040-6031(90)87017-7
21. *Colomina M., Jimenez P., Turrión C.* // *J. Chem. Thermodyn.* 1982. Vol. 14. P. 779. doi 10.1016/0021-9614(82)90174-4
22. *Sinke G.C.* // *J. Chem. Thermodyn.* 1974. Vol. 6. P. 311. doi 10.1016/0021-9614(74)90160-8
23. *Ambrose D., Lawrenson I.J., Sprake C.H.S.* // *J. Chem. Thermodyn.* 1975. Vol. 7. P. 1173. doi 10.1016/0021-9614(75)90038-5
24. *Fowler L., Trump W.N., Vogler C. E.* // *J. Chem. Eng. Data.* 1968. Vol. 13. P. 209. doi 10.1021/je60037a020
25. *Norris F.A., Terry D.E.* // *Oil Soap.* 1945. Vol. 22. P. 41. doi 10.1007/BF02637476
26. *Krop H.B., Velzen M.J.M. v., Parsons J.R., Govers H.A.J.* // *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1997. Vol. 74. P. 309. doi 10.1007/s11746-997-0142-9
27. *Lipkind D., Kapustin Y., Umnahanant P., Chickos J.S.* // *Thermochim. Acta.* 2007. Vol. 456. P. 94. doi 10.1016/j.tca.2007.02.008

Vapor Pressure of Pure Methyl Oleate: The Main Component of Biodiesel

D. H. Zaitsau^{a,*} and S. P. Verevkin^{a,b}

^a *Department of Physical Chemistry and Faculty of Interdisciplinary Research, Competence Center CALOR, University of Rostock, Rostock, 18059 Germany*

^b *Samara State Technical University, Samara, 443001 Russia*

*e-mail: zaitsaudz@gmail.com

Received June 27, 2021; revised June 27, 2021; accepted July 13, 2021

Vapor pressures for the main component of the biodiesel, methyl oleate, were measured by using the static method. For this purpose, a new setup for vapor pressure measurements in the range (0.1 to 1000) Pa and the elevated temperatures up to 450 K was designed and tested using the reference materials benzoic acid and naphthalene. Absolute vapor pressures and sublimation (vaporization) enthalpies for the tested compounds were in a good agreement with the most reliable literature data.

Keywords: static method, biodiesel, vapour pressure, enthalpy of vaporization