

УДК 536.17

(PVT)-ДАННЫЕ И ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ КОМПОНЕНТЫ БИОТОПЛИВА МЕТИЛКАПРИЛАТА

© 2022 г. И. М. Абдулагатов^{1, 2}, С. М. Расулов², И. А. Исаев² *¹ФГБОУ ВО Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия²ФГБУН Институт физики им. Х.И. Амирханова ДНЦ РАН, Махачкала, Россия

*E-mail: isaevilyas@yandex.ru

Поступила в редакцию 04.03.2021 г.

После доработки 21.10.2021 г.

Принята к публикации 23.11.2021 г.

Измерены (PVT)-данные о компонентах биотоплива – метилкаприлата – в одно- и двухфазных жидкостных и газовых фазах. Измерения проводились вдоль 15 изохор в диапазоне температур от 20 до 164°C, давлений от 2 до 127984 мм рт. ст. и плотностей от 44.7 до 832 кг/м³. Параметры фазовых переходов получены методом излома на линиях изохор. Полученные экспериментальные значения описаны с использованием уравнения типа Антуана и Вагнера.

DOI: 10.31857/S0040364422010112

ВВЕДЕНИЕ

Загрязнение окружающей среды нефтяным топливом постоянно увеличивается. Сжигание нефтяных топлив является основным источником загрязняющих газов, таких как оксиды азота, оксиды серы, оксиды углерода, свинца и др. Со снижением запасов нефтяного топлива возрастает потребность в альтернативных видах топлива, в частности в растительных маслах с их возобновляемой органической доступностью и минимальным загрязнением. Биодизель – это альтернативный возобновляемый источник энергии, компенсирующий растущий спрос на нефтяное топливо. Большая часть производимого биодизеля получается из различных видов биомассы, таких как соевое, пальмовое, рапсовое, яatroфовое, подсолнечное и кокосовое масла, которые являются возобновляемыми источниками. Использование биотоплива имеет ряд экологических преимуществ: 1) простота в использовании; 2) биоразлагаемость; 3) нетоксичность; 4) выбросы вызывают образование на 50% меньше озона, чем у обычного дизельного топлива; 5) практически отсутствует сера и ароматические вещества. Биодизельное топливо является экологически чистым жидким топливом и может значительно снизить выбросы в атмосферу загрязняющих веществ и парниковых газов. Кроме того, биодизельное топливо может уменьшить износ двигателя. Например, по сравнению с обычным нефтяным топливом биотопливо хорошо снижает трение и износ деталей скольжения и продлевает срок службы двигателя, т.е. значительно повышает износостойкость и фрикционные характеристики. Кроме того, поскольку биодизельное топливо имеет температу-

ру воспламенения (температуру вспышки) около 150°C, оно безопаснее нефтяного дизельного топлива для транспортировки, поскольку последнее имеет температуру вспышки около 50°C. При разработке моделей проектирования технологических процессов, энергоэффективности, при оценке возможных воздействий на окружающую среду для транспортировки и хранения топлива необходимы данные о теплофизических и термодинамических свойствах.

Давление паров, плотность и критические свойства компонентов биотоплива были исследованы ранее многими авторами [1–14]. Однако эти исследования противоречивы и охватывают недостаточно широкую область температур, давлений и плотностей. Целью данной работы является исследование теплофизических свойств биотоплива – метилкаприлата.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И РЕЗУЛЬТАТЫ

Измерения проведены на пьезометре постоянного объема [15] по 15 изохорам в температурной области 20–165°C, при давлениях до 170 атм, в пределах значений плотности 44.7–829 кг/м³. Ранее пьезометр использовался для измерения (PVTx)-данных чистого 1-бутанола и бинарных смесей H₂O + n-C₅H₁₂ и H₂O + n-C₆H₁₄ в широком интервале температур и давлений, включающих критические и сверхкритические области [16–21].

Пьезометр постоянного объема представляет собой трубку из нержавеющей стали 12X18H10T с внутренним диаметром 8.721 мм, длиной 394 мм, толщиной стенки 2.7 мм. На одном торце трубки установлен датчик давления СДВ-А-16,00-4-20МА-

0322С-0605-2 с погрешностью измерения $\pm 0.15\%$, на другом – запорный вентиль, который служит для откачки и заполнения пьезометра. Для выравнивания температуры вдоль пьезометра на трубку посредством горячей прессовки надет массивный медный блок. На торцах и в средней части медного блока просверлены отверстия для размещения контрольных и измерительных термопар и термометра сопротивления ПТС-10. Нагрев осуществляется трехсекционной печью высотой 500 мм. Температура регулировалась автоматически с помощью трех терморегуляторов ВРТ-3: один терморегулятор поддерживает общую температуру системы с погрешностью 0.01 К, два других контролируют нулевой градиент вдоль трубки. Погрешность измерения температуры составляет ± 0.014 К. Падающий груз также изготовлен из нержавеющей стали 12Х18Н10Т и имеет форму цилиндра с конусными концами. В центре груза установлен постоянный магнит, который удерживает груз в верхнем положении благодаря включенному электромагниту. При отключении электромагнита груз свободно падает вниз, перемешивая исследуемую жидкость. Поворот системы на 180° возвращает груз в исходное положение.

Давление в объеме пьезометра регистрируется и измеряется датчиком давления с точностью $\pm 0.15\%$. Объем пьезометра, определяемый калибровкой по воде, составлял 24.410 ± 0.025 см³ при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$. Для учета изменения объема пьезометра в зависимости от температуры и давления вносились поправки. Вся система устанавливалась на полуосях и могла свободно поворачиваться на 180° . Для компенсации теплоотвода по полуосям на них наматывался нагреватель, мощность которого регулировалась в зависимости от показаний дифференциальной термопары. Заполнение пьезометра проводилось под вакуумом через вентиль на торце пьезометра. Запорный вентиль имел два автономных выхода в виде капилляров из нержавеющей стали для получения в пьезометре вакуума и заправки его жидкостью. Вакуумный выход соединялся с насосом, а капилляр для заправки, снабженный пробкой, опускался в пикнометр с исследуемой жидкостью. Изначально выход для заправки был закрыт, и система откачивалась вакуумным насосом. Далее вакуумный выход закрывался и открывался выход для заправки. При этом раствор полностью перетекал из пикнометра в пьезометр. После этого закрывался выход для заправки. Для того чтобы убедиться, что вся жидкость втянулась в пьезометр, измерялась масса пикнометра до и после заправки.

Для исследования использовался метилкаприлат (CAS № 111-11-5) чистотой 99.5 вес. %.

Жидкость для измерения взвешивалась на аналитических весах с погрешностью не более 0.5 мг.

Результаты измерения представлены на рис. 1 и в табл. 1.

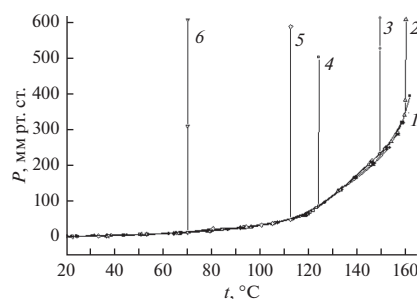


Рис. 1. Зависимость давления от температуры метилкаприлата по изоходам: 1 – $\rho = 44.7\text{--}741$ кг/м³, 2 – 758, 3 – 766, 4 – 786, 5 – 795, 6 – 832.

На рис. 1 изоходы 1 совпадают, в измеренном интервале температур переход не обнаружен, а на изоходах 2–6 виден переход газ–жидкость, и по мере увеличения плотности после перехода газ–жидкость наклон изоходы увеличивается, т.е. давление с увеличением температуры растет резко из-за слабой сжимаемости вещества в жидком состоянии.

На рис. 2 изохода 1 – паровая. В области исследуемых температур переход газ–жидкость не обнаружен. В табл. 2 приведены параметры фазовых переходов в метилкаприлате.

Экспериментальные значения давления паров метилкаприлата вдали от критической точки описываются уравнением типа уравнения Антуана:

$$\ln(P_s/P_0) = 10.468526 - 4197.495369/(T - 65.0),$$

где $P_0 = 101$ кПа. Экспериментальные значения давления паров описываются уравнением типа уравнения Вагнера [22]:

$$\ln(P_s/P_c) = (T_c/T) \times \left(a_1\tau + a_2\tau^{1.5} + a_3\tau^{2.5} + a_4\tau^{3.5} + a_5\tau^{5.5} \right), \quad (1)$$

где $\tau = 1 - (T/T_c)$; T_c и P_c – критические температура и давление; a_i – подгоночные параметры: $a_1 =$

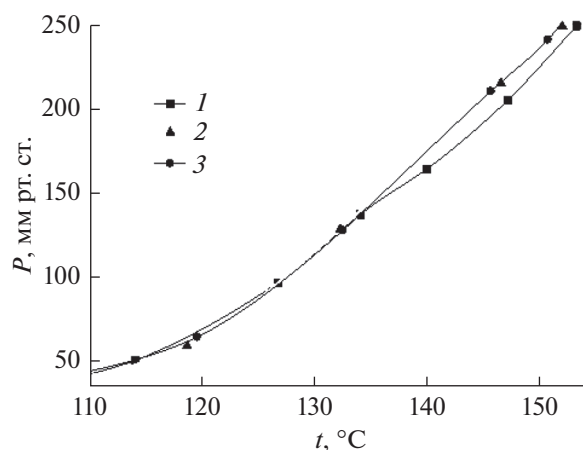


Рис. 2. Зависимость давления от температуры метилкаприлата по изоходам: 1 – $\rho = 44.7$ кг/м³, 2 – 228.1, 3 – 338.

Таблица 1. (P, ρ , T)-данные метилкаприлата

t , °C	P, мм рт. ст.	t , °C	P, мм рт. ст.	t , °C	P, мм рт. ст.
$\rho = 44.7 \text{ кг/м}^3$		$\rho = 228.1 \text{ кг/м}^3$		$\rho = 338 \text{ кг/м}^3$	
32.18	4.0	22.38	2.0	38.11	4.2
45.54	6.0	38.81	4.5	51.03	7.1
62.84	9.5	53.45	8.1	66.16	11.7
75.26	15.3	67.21	10.5	81.16	18.2
87.20	21.6	78.64	16.3	93.40	27.0
100.86	32.5	93.79	25.5	106.17	39.3
114.14	50.6	105.46	36.4	119.68	64.4
126.97	96.8	118.81	59.5	132.78	127.7
134.36	137.1	132.53	128.3	146.07	210.0
140.29	163.8	146.97	215.0	151.19	240.5
147.62	205.0	152.51	248.5	157.96	298.0
153.75	248.8	157.22	288.0		
$\rho = 494 \text{ кг/м}^3$		$\rho = 537.9 \text{ кг/м}^3$		$\rho = 602 \text{ кг/м}^3$	
25.02	2.5	24.69	2.5	24.14	2.3
37.16	4.1	36.11	4.0	36.69	4.1
51.17	7.1	54.17	8.0	51.07	7.2
64.95	11.0	67.97	12.0	65.09	11.0
79.61	17.5	81.26	18.0	78.83	17.0
92.26	26.0	94.26	28.0	93.97	27.5
107.54	41.0	107.10	40.0	106.69	40.0
119.60	63.5	119.07	51.2	118.97	61.0
133.58	133.0	131.62	118.4	133.11	130.0
137.47	166.3	146.65	209.5	138.50	161.5
146.25	210.0	152.57	251.0	145.31	203.0
151.97	247.0	158.26	301.3	151.44	241.3
159.10	319			158.81	318.0
$\rho = 660.8 \text{ кг/м}^3$		$\rho = 700 \text{ кг/м}^3$		$\rho = 736.5 \text{ кг/м}^3$	
25.13	2.5	24.83	2.5	22.57	2.0
41.26	5.0	36.71	4.1	38.97	4.8
51.50	7.4	53.40	8.0	51.93	7.6
67.17	12.5	67.54	12.1	65.71	11.2
79.89	18.0	78.68	16.9	79.74	17.8
94.03	28.0	92.83	26.2	93.52	27.6
107.54	41.0	106.83	40.0	94.40	28.2
120.40	65.0	119.60	63.2	107.88	41.2
131.47	117.5	132.86	128.5	108.31	41.9
144.44	196.4	139.25	164.5	117.96	58.2
150.97	240.5	145.97	208.7	132.06	123.3
158.68	316.3	150.85	238.3	143.77	192.5
		158.06	303.0	151.37	242.3
				158.63	313.4
				161.35	368.3

Таблица 1. Окончание

$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{мм рт. ст.}$	$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{мм рт. ст.}$	$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{мм рт. ст.}$
$\rho = 741 \text{ кг/м}^3$		$\rho = 758 \text{ кг/м}^3$		$\rho = 766 \text{ кг/м}^3$	
21.23	1.9	19.81	1.5	20.94	1.8
38.20	4.4	37.24	4.1	39.11	4.8
51.34	7.3	51.70	7.3	53.97	8.0
64.80	11.1	65.64	11.2	68.11	12.0
79.34	17.5	79.76	17.7	79.93	18.0
92.20	26.0	96.50	29.3	93.31	26.5
106.63	39.5	106.07	39.0	108.56	42.3
118.53	60.4	120.07	64.5	122.50	74.6
133.59	132.3	133.37	131.5	132.46	126.2
144.86	200.0	145.07	201.2	146.64	212.5
153.15	254.8	151.85	246.3	149.79	230.0
161.15	362.7	154.46	266.8	149.84	441.0
162.60	398.0	157.16	292.3	149.86	524.0
		159.96	339.0	149.88	609.0
		160.30	380.0	150.05	1325
		160.70	2174	152.73	12601
		161.22	4484	155.58	24747
		162.37	9690	157.90	34276
		163.56	15048	160.66	46132
				164.37	61636
$\rho = 786 \text{ кг/м}^3$		$\rho = 795 \text{ кг/м}^3$		$\rho = 832 \text{ кг/м}^3$	
20.26	1.7	23.08	2.2	20.24	1.7
31.26	3.4	33.78	3.5	38.11	4.4
50.83	7.2	53.64	7.9	53.63	7.9
84.69	20.5	65.93	11.6	66.63	11.8
93.81	27.8	80.87	23.6	69.44	13.1
106.47	39.5	94.66	28.0	70.53	308.0
121.07	68.5	100.93	33.3	70.58	604.0
122.26	73.4	105.55	38.1	71.05	3382
123.60	81.0	112.91	48.4	71.65	7600
124.40	86.0	112.95	585.0	73.23	11856
124.50	499.0	113.17	1217	73.57	17328
124.60	912.0	114.63	7676	75.17	30210
125.50	4788	115.67	12388	78.43	46968
127.62	13224	117.67	19735	78.96	51604
128.13	16340	122.07	41116	82.81	74860
130.13	24700	126.07	60496	83.82	83448
135.90	49096	129.29	76304	87.52	104120
139.35	65512	133.59	96596	90.25	122512
143.36	84208	136.74	110352	91.04	127984
147.44	105032	140.26	127300		
152.93	129960				

Таблица 2. Данные перехода газ–жидкость и жидкость–газ метилкаприлата

ρ , кг/м ³	t , °C	P , мм рт. ст.
44.7	133.5	138.0
758	160.3	345.0
766	149.8	230.0
786	124.4	86.0
795	112.9	48.4
832	70.48	13.2

$= -8.729498$, $a_2 = 2.623240$, $a_3 = -13.137455$, $a_4 = 21.104545$, $a_5 = -31.520199$. Оптимальные величины критических параметров, найденные с помощью анализа литературных данных: $T_c = 640.5 \pm 5$ К и $P_c = 2435.0 \pm 20$ кПа. Уравнение (1) описывает экспериментальные данные с точностью в пределах 1.5%. Уравнение Вагнера в отличие от уравнения Антуана позволяет корректно предсказывать поведение большинства термодинамических свойств в критической точке.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены новые (PVT)-данные для метилкаприлата в широком диапазоне температур, давлений и плотностей вдоль 15 изохор. Измеренные данные использованы для точного определения параметров фазового перехода жидкость–газ методом излома. Полученные уравнения типа уравнения Антуана и уравнения Вагнера достаточно точно, в пределах 1.5%, описывают экспериментальные данные.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Biktashev Sh.A., Usmanov R.A., Gabitov R.R., Gazizov R.A., Gumerov F.M., Gabitov F.R., Abdulgatov I.M., Yarullin R.S., Yakushev I.A.* Transesterification of Rapeseed and Palm Oils in Supercritical Methanol and Ethanol // *Bio-mass and Bioenergy*. 2011. V. 35. P. 2999.
2. *Žarska M., Bartoszek K., Dzida M.* High Pressure Physicochemical Properties of Biodiesel Components Derived from Coconut Oil or Babassu Oil // *Fuel*. 2014. V. 125. P.144.
3. *Usmanov R.A., Mazanov S.V., Gabitova A.R., Miftakhova L.Kh., Gumerov F.M., Musin R.Z., Abdulgatov I.M.* The Effect of Fatty Acid Ethyl Esters Concentration on the Kinematic Viscosity of Biodiesel Fuel // *J. Chem. Eng. Data*. 2015. V. 60. P. 3404.
4. *Sagdeev D., Gabitov I., Isyanov Ch., Khairutdinov V., Farakhov M., Zaripov Z., Abdulgatov I.* Densities and Viscosities of Oleic Acid at Atmospheric Pressure // *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2019. V. 96. Iss. 6. P. 647. <https://doi.org/10.1002/aocs.12217>
5. *Dzida M., Prusakiewicz P.* The Effect of Temperature and Pressure on the Physicochemical Properties of Petroleum Diesel Oil and Biodiesel Fuel // *Fuel*. 2008. V. 87. P. 1941.
6. *Dzida M., Jeżak S., Sumara J., Žarska M., Góralski P.* High Pressure Physicochemical Properties of Biodiesel

- Components Used for Spray Characteristics in Diesel Injection Systems // *Fuel*. 2013. V. 111. P. 165.
7. *Dzida M.J.S., Sumara J., Žarska M., Góralski P.* High Pressure Properties of Ethyl Caprylate and Ethyl Caprate – Components of Biodiesel Derived from Coconut Oil or Babassu Oil // *J. Chem. Eng. Data*. 2013. V. 58. P. 1955.
 8. *Zhao G., Yuan Z., Yin J., Ma S.* Thermophysical Properties of Fatty Acid Methyl and Ethyl Esters // *J. Chem. Thermodyn.* 2019. V. 134. P. 195.
 9. *Althouse P.M., Triebold H.O.* Physical Constants of Methyl Esters of Commonly Occurring Fatty Acids // *Ind. Eng. Chem.* 1944. V. 16. P. 605.
 10. *Rose A., Supina W.R.* Vapor Pressure and Vapor-Liquid Equilibrium Data for Methyl Esters of the Common Saturated Normal Fatty Acids // *J. Chem. Eng. Data*. 1961. V. 6. P. 173.
 11. *Scott T.A., Macmillan D., Melvin E.H.* Vapor Pressures and Distillation of Methyl Esters of Some Fatty Acids // *Ind. Eng. Chem.* 1952. V. 44. P. 172.
 12. *Van Genderen A.C.G., van Miltenburg J.C., Blok J.G., van Bommel M.J., van Ekeren P.J., van Den Berg G.J.K., Oonk H.A.J.* Liquid-vapour Equilibria of the Methyl Esters of Alkanoic Acids: Vapour Pressures as a Function of Temperature and Standard Thermodynamic Function Changes // *Fluid Phase Equilib.* 2002. V. 202. P. 109.
 13. *Ларина О.М., Синельщиков В.А., Сычев Г.А.* Термогравиметрический анализ топливных смесей из биомассы и высокозольных углеродсодержащих отходов // *ТВТ*. 2020. Т. 58. № 5. С. 782.
 14. *Расулов С.М., Исаев И.А., Оракова С.М.* Вязкость и плотность метилового эфира пальмитиновой кислоты // *ТВТ*. 2019. Т. 57. № 2. С. 298.
 15. *Расулов С.М., Хамидов М.М.* Установка для одновременного измерения давления, температуры, объема и вязкости жидкостей и газов // *Приборы и техника эксперимента*. 1999. № 1. С. 148.
 16. *Rasulov S.M., Abdulgatov I.M.* PVTx Measurements of Water-*n*-Pentane Mixtures in the Critical and Supercritical Regions // *J. Chem. Eng. Data*. 2010. V. 55. P. 3247.
 17. *Rasulov S.M., Radzhabova L.M., Abdulgatov I.M., Stepanov G.V.* Experimental Study of the PVT and C_pVT Properties of *n*-Butanol in the Critical Region // *Fluid Phase Equilib.* 2013. V. 337. P. 323.
 18. *Orakova S.M., Rasulov S.M., Abdulgatov I.M.* Experimental Study of the PVTx Relationship, L-L-V and L-V Phase Boundary of *n*-Hexane + Water Mixtures near the Upper and Lower Critical Lines // *Phys. Chem. Liquids*. 2014. V. 52. P. 130.
 19. *Orakova S.M., Rasulov S.M., Abdulgatov I.M.* Experimental Study of the Isomorphism Behavior of Weakly (C_{VX}) and Strongly (C_{PX}, K_{TX}) Singular Properties of 0.082*n*-Hexane + 0.918Water Mixtures near the Upper Critical Point // *J. Mol. Liquids*. 2013. V. 187. P. 7.
 20. *Расулов С.М., Оракова С.М., Абдулагатов И.М.* Термодинамические и структурные свойства смеси *n*-гексан–вода вблизи критической точки чистого растворителя // *ТВТ*. 2015. Т. 53. № 4. С. 524.
 21. *Расулов С.М., Оракова С.М., Исаев И.А.* Термические свойства и фазовые диаграммы водно-углеродородных систем // *ТВТ*. 2016. Т. 54. № 2. С. 223.
 22. *Wagner W., Ewers J., Pentermann W.* New Vapour Pressure Measurements and a New Rational Vapour Pressure Equation for Oxygen // *J. Chem. Thermodyn.* 1976. V. 8. P. 1049.