

Введение Многочисленные исследования в области возобновляемых источников энергии посвящены получению биологических видов топлива, одним из которых, альтернативой нефтяному, является биодизельное топливо (биодизель) [1-3]. В основном в мире биодизель производится посредством осуществления реакции каталитической трансэтерификации [2]. С развитием сверхкритических флюидных технологий (СКФТ) появилась возможность производства этого вида топлива трансэтерификацией растительных масел и жиров в средах сверхкритического метанола или этанола без использования катализаторов [4-9]. Проектирование и расчет процессов и аппаратов для реализации сверхкритических флюидных технологий возможен при наличии надежных теплофизических свойств веществ в широком диапазоне изменения температур и давлений, включая окологкритическую область, а также при учете тепловых эффектов, вызванных растворением и изменением структур веществ под воздействием флюидного реагента. На практике при тепловых расчетах оборудования к числу основных свойств непосредственно относится изобарная теплоемкость C_p , а известная величина коэффициента теплового расширения позволяют установить связь термических коэффициентов с теплофизическими свойствами и получить значения всех термодинамических величин. Сведения об указанных свойствах представляют интерес как с прикладной точки зрения, которые являются основой для промышленной реализации, так и в теоретическом отношении. Располагая ими можно выявить закономерности изменения переносных свойств, которые могут служить основой при изучении представлений о механизме переноса тепла. И здесь особое значение приобретают экспериментальные исследования, которые призваны накопить недостающую информацию о свойствах многокомпонентных систем. Целью настоящей работы является установление особенностей изменения теплофизических свойств: коэффициента теплового расширения (α_P) и теплоты смешения бинарной смеси этиловый спирт - рапсовое масло при нагнетании и снижении давления. Теплофизические свойства бинарной смеси этиловый спирт - рапсовое масло (теплоемкость) при различных соотношениях спирт-масло в окологкритической области спиртов исследованы ранее [10 - 13]. Свойства отдельных компонентов бинарной смеси наиболее полно представлены в [13 - 24]. Материалы и методы исследования Исходные материалы, используемые в рамках исследования, имеют следующие характеристики: этиловый спирт ($n_D^{20} = 1,3626$, $\rho = 804,7$ кг/м³); рапсовое масло ($n_D^{20} = 1,4723$, $\rho = 918,6$ кг/м³). Определение концентрации компонентов проводилось весовым способом. Взвешивание осуществлялось на аналитических весах модели ВЛА-200 и электронных весах «Mettler PM 600». Для исследования термических свойств (коэффициента теплового расширения α_P) и теплоты смешения бинарной смеси этиловый спирт - рапсовое масло в интервале температур от 298 К до 363 К и давлений от 0,098 до 50 МПа использована базовая микрокалориметрическая

установка, конструкция основных узлов которой подробно описаны в [25-27]. Сущность метода измерения заключается в косвенном определении теплофизических свойств по значению теплового потока, который исходит от ячейки и действует на термоэлектрическую батарею, расположенную в микрокалориметрическом элементе. Тепловой поток создается за счет давления, приложенного к исследуемой жидкости. Расчетная формула метода измерения α_P и методика изложены в [25,27]. Сущность метода измерения тепловых эффектов заключается в установлении величины теплового потока, который исходит из ячейки и действует на термоэлектрическую батарею, расположенную в микрокалориметрическом элементе. Тепловой поток в ячейке формируется за счет теплоты, выделяемой или поглощаемой содержимым ячейки в процессе смешения или растворения и теплоты сжатия или расширения. Расчетная формула метода измерения теплового эффекта смешения имеет вид [28]: , где ΔH - теплота смешения, Дж/моль; F_f, F_{CMECI} - площадь термограмм газа (жидкости) и смеси, В.с ; η - мольная концентрация (мольная доля растворяемого вещества или газа) г/моль-1; S -чувствительность термобатареи, $\mu V \times mV^{-1}$. Для подтверждения достоверности исследований ранее выполнены контрольные измерения коэффициентов теплового расширения α_P и изотермической сжимаемости β_T , изобарной теплоемкости C_P , температуропроводности α_n гексана [25] и бутилового спирта [29] в широком диапазоне изменения давлений и температур. Расхождения от данных [30-33] в среднем не превышают $\pm 2\%$, что лежит в пределах суммарной ошибки измерений. Доверительные границы общей погрешности измерения ($P = 0,95$), в соответствии с рекомендациями [34], не превышают для изобарной теплоемкости и температуропроводности $\pm 2\%$, коэффициентов теплового расширения и изотермической сжимаемости - $\pm 1\%$ и $\pm 1.95\%$ соответственно. Методика проведения опытов Измерения тепловых эффектов смешения системы жидкость - жидкость проводятся в ячейке, описанной в [25,27]. Примененная конструкция микровентили позволяет проводить серию экспериментов без замены уплотнителей. Сосуд изготовлен из сплава ВТ-6 и рассчитан на давление до 250 МПа. Измерительная ячейка тщательно промывается, взвешивается на аналитических весах ВЛТЭ-150 (класс точности II) и в нее заливается исследуемое вещество (масло). Ячейка повторно взвешивается и помещается в микрокалориметр, и подсоединяется к системе создания давления. Далее происходит заполнение коммуникаций под вакуумом другой жидкостью (спиртом). Измерения проводятся после достижения стационарного режима. Время выхода на стационарный режим зависит от температуры эксперимента и колеблется от 2,5 до 6 часов. Перед измерением задаются установочные параметры эксперимента для управляющей программы. Перед началом измерения производится контроль экспериментального нуля. Если дрейф нуля не превышает 10-20 мкВ в течение 40 минут, запускается программа. Затем в ячейку с исследуемым веществом через вентиль высокого

давления под рабочим давлением жидкость (спирт). Процесс нагнетания давления протекает при постоянном давлении и сопровождается изменением температуры, которое регистрируется дифференциальной термобатарей, включенной в измерительную схему. Усиленный сигнал рассогласования дифференциальных термопар, поступающий с мостовой схемы посредством циклического опроса АЦП следящего типа, преобразуется и передается на компьютер. Каждое значение является средним из 10 снимаемых величин в данный момент времени. В ходе опыта происходит накопление массива экспериментальных точек, которые записываются в файл данных. Процесс выравнивания температуры жидкости в ячейке контролируется показаниями термобатарей. После выполнения измерения программа переходит к обработке результатов. В программе предусматривается вычисление площади термограммы, соответствующей тепловому потоку от ячейки. В процессе измерения и обработки информация отображается на экране монитора в удобной для оператора форме. Далее по завершению измерения производится сброс давления и регистрация протекающих тепловых процессов, с последующим расчетом этих величин. Экспериментальная часть

Результаты исследований и обсуждение

Результаты экспериментальных исследований термических свойств бинарной смеси этиловый спирт - рапсовое масло в интервале температур $T = 298\text{K} - 363\text{K}$ и давлений $P = 10 - 50\text{МПа}$ и мольной долей спирта в масле равной 0,783 соответственно приведены на рис. 1 - 4.

Рис. 1 - Зависимость коэффициента теплового расширения (α_P , K^{-1}) смеси при температуре $T = 298,15\text{ K}$ при различных давлениях P , МПа: 1 - этиловый спирт [24]; 2 - рапсовое масло [20]; 3 - нагнетание; 4 - снижение; 5 - расчет. В бинарной смеси на изобарах при нагнетании наблюдается аномальное изменение α_P в интервале температур 298 - 363 К (рис. 1-4), связанное с тепловым эффектом смешения. С ростом температуры влияние теплового эффекта на коэффициент теплового расширения смеси ослабевает (рис. 4). Производная коэффициента теплового расширения смеси при нагнетании меняет знак на изобарах $P > 25$ МПа (рис. 1). С увеличением температуры характер зависимости α_P от температуры и давления меняется (рис. 1-4). Максимум производной смещается в сторону более высоких температур (рис 4). Анализ полученных зависимостей коэффициентов теплового расширения при нагнетании α_P от параметров состояния существенно отличается от зависимостей $\alpha_P = f(P,T)$ этиловый спирт - рапсовое масло поле снижения давления (рис. 1, 4).

Рис. 2 - Зависимость коэффициента теплового расширения (α_P , K^{-1}) смеси при температуре $T = 323,15\text{ K}$ при различных давлениях P , МПа: 1 - этиловый спирт [24]; 2 - рапсовое масло [20]; 3 - нагнетание ; 4 - снижение; 5 - расчет.

Рис. 3 - Зависимость коэффициента теплового расширения (α_P , K^{-1}) смеси при температуре $T = 348,15\text{ K}$ при различных давлениях P , МПа: 1 - этиловый спирт [24]; 2 - рапсовое масло [20]; 3 - нагнетание ; 4 - снижение; 5 - расчет

Рис. 4 - Зависимость

коэффициента теплового расширения (α_P , К⁻¹) смеси при температуре $T = 363,15$ К при различных давлениях P , МПа: 1 -этиловый спирт [24]; 2 - рапсовое масло [20]; 3 - нагнетание ; 4 - снижение; 5 - расчет. Расчетные данные $\alpha_P = f(P,T)$ для смеси, рассчитанные по правилу аддитивности по свойствам компонентов [20, 24], практически приближаются к экспериментальным значениям α_P смеси, полученных после снижения давления (рис. 1-4). Ранее подобные изменения были получены при исследовании коэффициента теплового расширения несмешивающейся системы гексан-вода [28].