

ГИДРОДИНАМИКА, ТЕПЛО- И МАССООБМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ, ЭНЕРГЕТИКА

УДК 536.658; 536.653

И. Р. Габитов, Р. Р. Накипов, Ш. А. Бикташев,
З. И. Зарипов, Р. А. Усманов, Р. Д. Амирханов

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИНАРНОЙ СМЕСИ ЭТИЛОВЫЙ СПИРТ – РАПСОВОЕ МАСЛО

Ключевые слова: этиловый спирт, рапсовое масло, бинарная смесь, теплота смешения, коэффициент теплового расширения, плотность, высокие давления.

В теплопроводящем калориметре Кальве измерены значения коэффициентов теплового расширения, теплоты смешения бинарной смеси: этиловый спирт - рапсовое масло при температурах 298-368K и давлениях до 50МПа.

Keywords: ethyl alcohol, rapeseed oil, a binary mixture, the heat of mixing, thermal expansion coefficient, density, high pressure.

The thermal expansion coefficients and mixing heats for binary mixture of ethyl alcohol - rapeseed oil were determined by Calvet heat-conducting calorimeter at 298 – 363K and pressures up to 50 MPa.

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 околокритическую 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 $\alpha_p = 1/V(\partial V/\partial T)_p$ 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 $\square$ масло в околокритической 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 ($n_D^{20} = 1,3626$, $\rho_4^{20} = 804,7$ кг/м³); рапсовое масло ($n_D^{20} = 1,4723$, $\rho_4^{20} = 918,6$ 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 $\Delta H_{\text{смеси}}$ имеет вид [28]:

$$\Delta H_{\text{смеси}} = \frac{F_f - F_{\text{смеси}}}{\Sigma \cdot \eta},$$

где ΔH – теплота смешения, Дж/моль; F_f , $F_{\text{смеси}}$ – площадь термограмм газа (жидкости) и смеси, В·с; η – мольная концентрация (мольная доля растворяемого вещества или газа) г·моль⁻¹; Σ – чувствительность термобатарей, мВ·мВт⁻¹.

Для подтверждения достоверности исследований ранее выполнены контрольные измерения коэффициентов теплового расширения α_p и изотермической сжимаемости β_T , изобарной теплоемкости C_p , температуропроводности a *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 подается 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.

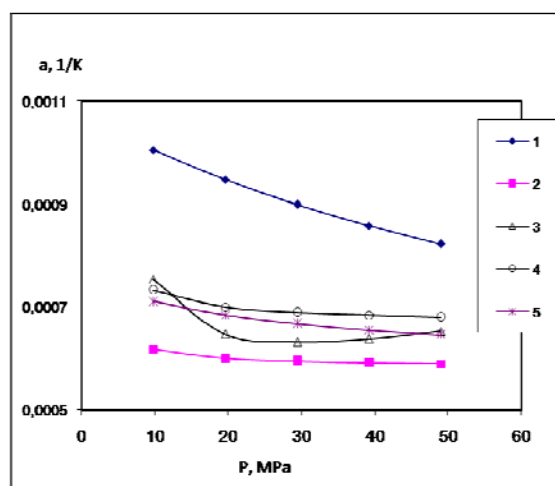


Рис. 1 – Зависимость коэффициента теплового расширения (α_p , К⁻¹) смеси при температуре $T = 298,15$ К при различных давлениях P , МПа: 1 – этиловый спирт [24]; 2 – рапсовое масло [20]; 3 – нагнетание; 4 – снижение; 5 – расчет.

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 $(\partial\alpha_p/\partial P)_T$ 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).

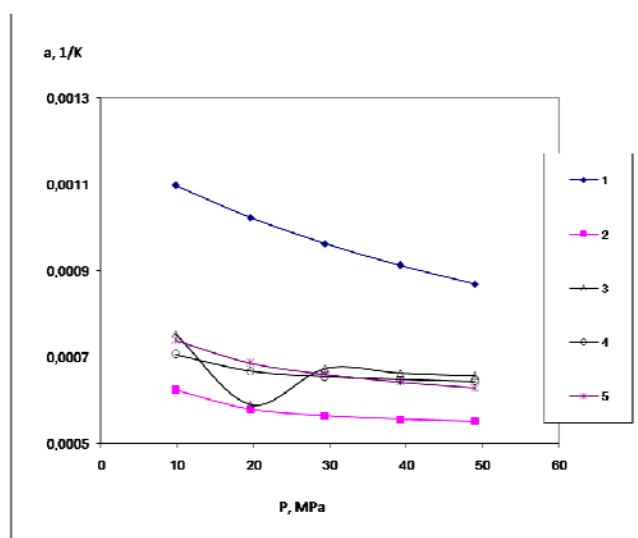


Рис. 2 – Зависимость коэффициента теплового расширения (α_p , K^{-1}) смеси при температуре $T = 323,15$ К при различных давлениях P , МПа: 1 – этиловый спирт [24]; 2 – рапсовое масло [20]; 3 – нагнетание; 4 – снижение; 5 – расчет.

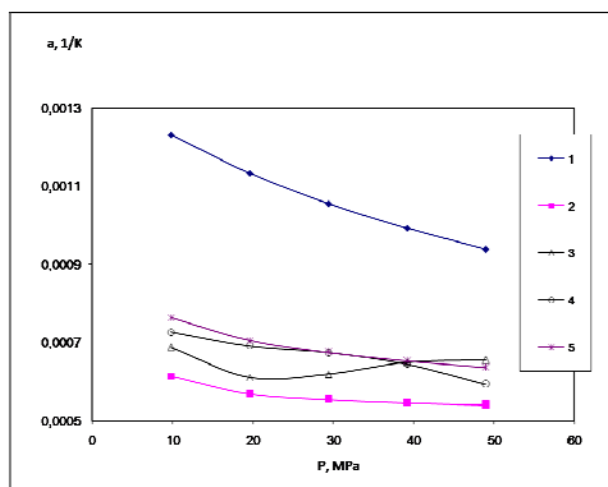


Рис. 3 – Зависимость коэффициента теплового расширения (α_p , K^{-1}) смеси при температуре $T = 348,15$ К при различных давлениях P , МПа: 1 – этиловый спирт [24]; 2 – рапсовое масло [20]; 3 – нагнетание; 4 – снижение; 5 – расчет

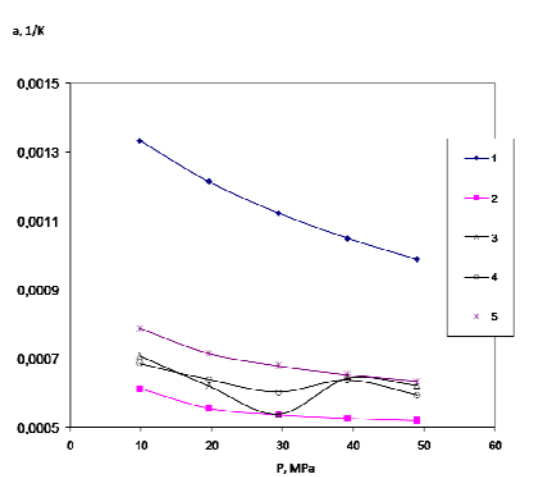


Рис. 4 – Зависимость коэффициента теплового расширения (α_p , K^{-1}) смеси при температуре $T = 363,15$ К при различных давлениях P , МПа: 1 – этиловый спирт [24]; 2 – рапсовое масло [20]; 3 – нагнетание; 4 – снижение; 5 – расчет.

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].

Работа выполнена в "Совместном научно-образовательном центре подготовки специалистов в области теории критических явлений и сверхкритических флюидных технологий" ФГБОУ ВПО "Казанский национальный исследовательский технологический университет" при финансовой поддержке РФФИ (грант № 13-03-12078 офи-м).

Литература

1. F. Ma, M.A. Hanna, *Bioresources Technology*, **70**, 1–15 (1999);
2. J.V. Gerpen, *Fuel Processing Technology*, **6**, 1097–1107 (2005);
3. D.A. Kusdiana, S.Saka, *1st World Conference on Biomass for Energy and Industry* (Sevilla, Spain, June 5-9, 2000) Sevilla, 2000. Volume 1;
4. H. Fukuda, A. Kondo, H. Noda, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, **92**, 405–416 (2001);
5. Demirbas, *Energy Conversion and Management*, **44**, 2093–2109 (2003);
6. Yi-Shen Lien, Li-Shan Hsieh, Jeffrey C.S. Wu, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **49**, 2118–2121 (2010);
7. Ф. М. Гумеров, Ф. Р. Габитов, Р. А. Газизов, Т. Р. Билалов, Р. С. Яруллин, *СКФ-ТП*, **1**, 1, 66-76 (2006);
8. Ф.М. Гумеров, Р.С. Яруллин, *The Chemical Journal*, **1**, 10, 26-30 (2008);
9. Ф.М. Гумеров, Р.А. Усманов, Р.Р. Габитов, Ш.А. Бикташев, Ф.Р. Габитов, Р.С. Яруллин, И.А. Якушев, *Бутлеровские сообщения*, **25**, 6, 1-12, (2011);
10. Р.А. Усманов, Ф.Н. Шамсетдинов, Р.Р. Габитов, Ш.А. Бикташев, Ф.М. Гумеров, Ф.Р. Габитов, З.И. Зарипов, Р.А. Газизов, Р.С. Яруллин, И.А. Якушев, *Сверхкритические флюиды: теория и практика*, **6**, 3, 45-61 (2011);

11. З.И. Зарипов Ф.Н. Шамсетдинов, *Вестник Казанского технологического университета*, **1**, 1, 57-62 (2011);
12. F.N. Shamsetdinov, Z.I. Zaripov, *Monograph Liquid fuels: types, properties and production*, Nova Science Publishers, NY, 2012, P. 99-146;
13. Р.Р. Габитов, И.Р. Габитов, Ф. Н. Шамсетдинов, Р.А. Усманов, З.И. Зарипов, *Вестник Казанского технологического университета*, **15**, 9, 56 (2012);
14. R.E. Timms, *JAOCs*, **62**, 2, 241-249 (1985);
15. J. N. Coupland, *JAOCs*, **74**, 12, 1559-1564 (1997);
16. G.M. Acosta, R.L. Smith Jr., K. Arai, *J. Chem. Eng. Data*, **41**, 961-969 (1996);
17. M. Werner, A. Baars, C. Eder, A. Delgado, *J. Chem. Eng. Data*, **53**, 1444-1452 (2008);
18. N. A. Morad, A.A. Mustafa Kamal, F. Panau, T.W. Yew, *JAOCs*, **77**, 9, 1001-1005 (2000);
19. B. Guignon, C. Aparicio, P.D. Sanz, *High Pressuer Research*, **29**, 1, 38-45 (2009);
20. З.И. Зарипов Ф.Н. Шамсетдинов, С.А. Булаев, *Вестник Казанского государственного технического университета им. А.Н. Туполева*, **2**, 11-16 (2011);
21. Ш.Т. Юсупов. Автореф. дисс. д-ра. техн. Наук, Казань, 2011. 26 с.;
22. Р.Р. Габитов, Накипов Р., Ф. Н. Шамсетдинов, Р.А. Усманов, И. Х. Хайруллин, З.И., *Вестник Казанского технологического университета*, **15**, 21, 25-28 (2012);
23. NIST Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties—REFPROP Version 8.0.
24. З. И. Зарипов, С. А. Бурцев, А. В. Гаврилов, Г. Х. Мухамедзянов, *Теоретические основы химической технологии*, **36**, 4, 439-445 (2002);
25. З. И. Зарипов, С. А. Бурцев, С. А. Булаев, Г. Х. Мухаметзянов, *Журнал физической химии*, **78**, 5, 814-818 (2004);
26. З.И. Зарипов, Г.Х. Мухамедзянов. *Теплофизические свойства жидкостей и растворов: (монография)*. Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, Казань, 2008. 376 с.;
27. И. Р. Габитов, Р. Р. Гайфуллина, Р. А. Шарафутдинов, Ф.Н. Шамсетдинов, А. В. Радаев, А. Н. Сабирзянов, З. И. Зарипов, Г. Х. Мухамедзянов, *Вестник Казанского технологического университета*, **16**, 22, 74-77 (2013);
28. З. И. Зарипов, С. А. Бурцев, А.В. Гаврилов, С.А. Булаев, Г.Х. Мухамедзянов *Вестник Казанского технологического университета*, **2**, 1, 208-212 (2002);
29. Ph. Pruzan, *J. Chem. Thermodyn*, **23**, 247-259 (1991);
30. S.L. Randzio, *J. Therm. Anal.*, **38**, 1959-1963 (1992);
31. И.В. Сысоев, Н. Ф. Отпущенников. В сб. *Ультразвук и термодинамические свойства вещества. Сб. науч. тр.* Кур. политехн. ин-т, Курск, 1977. С.18-21;
32. Е. И. Коникевич. Автореф. дисс. канд. техн. наук, МЭИ, Москва, 1978. 105 с.;
33. ГОСТ 8.310-90. ГСИ. Государственная служба стандартных справочных данных. Основные положения. – М.: Изд-во стандартов, 1990. – 13 с.

© **И. Р. Габитов** - аспирант каф. теоретических основ теплотехники КНИТУ, gabitov.ilgiz@gmail.com; **Р. Р. Накипов** – студ. КНИТУ, nakip88@yandex.ru; **Ш. А. Бикташев** – аспирант каф. теоретических основ теплотехники КНИТУ, xatyaz@gmail.com
З. И. Зарипов - д.т.н., проф. той же кафедры, zufar_zaripov@mail.ru; **Р. А. Усманов** – докторант, к.т.н., доцент той же кафедры, usmanoff@gmail.com; **Р. Д. Амирханов** – к.т.н., доцент той же кафедры.