

Wpływ budowy wybranych estrów kwasów tłuszczowych na ciśnieniową i temperaturową zależność właściwości termodynamicznych

mgr Monika Żarska

Streszczenie pracy doktorskiej

Niniejsza praca porusza szereg zagadnień z zakresu chemii fizycznej układów jednoskładnikowych poddanych działaniu wysokiego ciśnienia i temperatury. Znajomość zachowania się materii pod działaniem wysokich ciśnień oraz temperatury jest istotna, zarówno w badaniach podstawowych materii np. w celu określenia wpływu budowy badanej grupy związków chemicznych na własności termodynamiczne, jak również aplikacyjnych, ponieważ ciśnienie i temperatura mają bardzo duży wpływ na przebieg procesów technologicznych. Załączony dorobek publikacyjny poświęcony jest badaniom ciśnieniowej i temperaturowej zależności właściwości termodynamicznych takich jak: gęstość, izobaryczna pojemność cieplna, współczynnik izobarycznej rozszerzalności termicznej, współczynnik ściśliwości izoentropowej, współczynnik ściśliwości izotermicznej oraz ciśnienie wewnętrzne wybranych estrów kwasów tłuszczowych.

Do badań wybrano szereg estrów kwasów tłuszczowych różniących się długością łańcucha węglowego grupy alkilowej pochodzącej od kwasu tłuszczowego oraz długością łańcucha węglowego grupy alkilowej pochodzącej od alkoholu. Badano następujące estry: kaprylan metylu, kaprylan etylu, kaprynian metylu, kaprynian etylu, kaprynian butylu, laurynian metylu, laurynian etylu, laurynian butylu, mirystynian metylu, mirystynian etylu, mirystynian izopropylu, palmitynian izopropylu.

Dla analizowanych estrów określony został wpływ temperatury i ciśnienia na prędkość propagacji fali ultradźwiękowej odpowiednio w zakresie od 293 do 323 K oraz od 0,1 do 101 MPa. Zbadano również temperaturowe zależności gęstości, izobarycznej pojemności cieplnej, lepkości oraz napięcia powierzchniowego dla 0,1 MPa. Badany zakres temperatury i ciśnienia

dla poszczególnych estrów różnił się z powodu ich różnych temperatur krzepnięcia. Zastosowano metodę akustyczną do wyznaczenia zależności gęstości, izobarycznej pojemności cieplnej, współczynnika izobarycznej rozszerzalności cieplnej, współczynnika ściśliwości izotermicznej, współczynnika ściśliwości izoentropowej oraz dodatkowo ciśnienia wewnętrznego od temperatury i ciśnienia. Dla kaprylanu metylu, laurynianu metylu, kaprylanu etylu, laurynianu etylu, kaprynianu butylu, laurynianu butylu, mirystynianu izopropylu i palmitynianu izopropylu, powyższe właściwości nie były dotąd badane. Natomiast dla kaprynianu metylu, kaprynianu etylu, mirystynianu metylu i mirystynianu etylu badania były przeprowadzone i opublikowane niemalże równocześnie z grupą Daridona.

Uzyskane wyniki pozwoliły na analizę wpływu budowy badanych estrów na temperaturową i ciśnieniową zależność ich właściwości termodynamicznych.

Wyznaczono temperaturę, w której przecinają się izobary gęstości pod ciśnieniem atmosferycznym dla: kaprylanu metylu, kaprynianu metylu i mirystynianu metylu, która wynosi 371,65 K; kaprylanu etylu, kaprynianu etylu i laurynianu etylu, która wynosi 345,96; kaprynianu butylu i laurynianu butylu, która wynosi 325,15 K; mirystynianu izopropylu i palmitynianu izopropylu, która wynosi 303,15 K.

Stwierdzono, że gęstość estrów pochodzących od tego samego alkoholu jest niemal identyczna w punkcie przecięcia jej izobar i jest niezależna od masy molowej estrów. Zaobserwowano, że ze wzrostem ciśnienia, punkt przecięcia izobar gęstości danego szeregu estrów przesuwają się w kierunku wyższych temperatur.

Wykazano, że różnice współczynnika ściśliwości izoentropowej estrów pochodzących od tego samego alkoholu, a różniących się dwoma atomami węgla w łańcuchu węglowym grupy alkilowej pochodzącej od kwasu tłuszczowego, można zrekompensować poprzez wzrost temperatury o około 5 K w badanym zakresie ciśnienia.

Zaobserwowano, że współczynnik ściśliwości izoentropowej kaprynianu metylu jest prawie taki sam jak kaprynianu butylu, a współczynnik ściśliwości izoentropowej laurynianu metylu jest prawie taki sam jak laurynianu butylu w całym badanym zakresie temperatury i ciśnienia.

Izotermy ciśnienia wewnętrznego estrów wykazują maksimum w badanym zakresie temperatury i ciśnienia. Ze wzrostem temperatury maksima przesuwają się w kierunku

wyższych ciśnień. Ciśnieniowa i temperaturowa zależność ciśnienia wewnętrznego badanych estrów jest najbardziej zbliżona do alkanów.

Porównując charakterystykę gęstości i lepkości kaprynianu metylu, kaprynianu etylu, kaprynianu butylu, laurynianu metylu, laurynianu etylu, laurynianu butylu w zestawieniu z olejem napędowym o niskiej zawartości siarki o nazwie ekodiesel ultra oraz biodieslem składającym się z estrów metylowych oleju rzepakowego z normą EN 590 obowiązującą dla oleju napędowego oraz normą EN 14214 obowiązującą dla biodiesla, stwierdzono, że stanowią one kompromis między olejem napędowym a biodieslem, co może wpływać na lepsze własności smarne.

Uzyskane wyniki wskazują, że w poprawie właściwości biopaliw, oprócz składu, istotną rolę odgrywa wpływ temperatury i ciśnienia.