

174–178. **12.** Kondratec', V. O. and Macuj, A. M. Doslidzhennya vplyvu piskovogo potoku na stan pul'py u zavytkovomu zhyvylynyku [The study of the influence of sand flow on the state of the pulp in a snail feeder]. *Tekhnika v sil'skogospodars'komu vyrobnytvi, galuzeve mashynobuduvannya, avtomatyzatsiya* : zb. nauk. prac' KNTU [Equipment for agriculture, branch mechanical engineering, automation: digest of scientific papers of the KNTU]. Kirovograd, 2007, no. 19, pp. 107–114. **13.** Kondratets, V. A. Issledovanie vlagosoderzhaniya peskov dvukhspral'nykh mekhanicheskikh klassifikatorov v promyshlennykh usloviyakh [The research of moisture content of double-spiral mechanical classifier sands in the industrial conditions]. *Visnyk Kryvoriz'kogo nacional'nogo universytetu* [Bulletin of the Kryvyi Rih National University]. Kryvyi Rih, 2014, no. 36, pp. 168–172. **14.** Kuzmichev, V. E. *Zakony i formuly fiziki* [The laws and formulas of physics]. Kyiv, Naukova dumka, 1989. 864 p. **15.** Kondratec', V. O. and Serbul, O. M. Teoretychne doslidzhennya rozridzhennya piskiv odnospral'nogo klasyfikatora dzherelom z nezminnoyu vytratoju vody [The theoretical study of liquefaction of single spiral classifier sand by source with constant water flow]. *Tekhnika v sil'skogospodars'komu vyrobnytvi, galuzeve mashynobuduvannya, avtomatyzatsiya* : zb. nauk. prac' KNTU [Equipment for agriculture, branch mechanical engineering, automation : digest of scientific papers of the KNTU]. Kirovograd, 2013, no. 26, pp. 173–180. **16.** Chugaev, R. R. *Gidravlika* [Hydraulics]. Leningrad, Energiya, 1971. 552 p. **17.** Didur, V. A., Savchenko, O. D., Pastushenko, S. I. and Movchan, S. I. *Gidravlika, sil'skogospodars'ke vodopostachannya ta gidropriyod* [Hydraulics, agricultural water supply and hydraulic drive]. Zaporozhye, Prem'jer, 2005. 464 p. **18.** Loitsyanskii, L. G. *Mekhanika zhidkosti i gaza* [The mechanics of fluid and gas]. Moscow, Nauka, 1987. 840 p. **19.** Macuj, A. M. Matematychno modelyuvannya formuvannya piskovogo tila u mizhvytkovomu prostori mekhanichnogo spiral'nogo klasyfikatora [Mathematic modeling of formation of sand body in mechanical space of spiral classifier]. *Avtomatyzacija tehnologichnyh i biznes-procesiv* [Automation of technical and business processes]. Odessa, 2015, vol. 7, issue 4, pp. 9–17. **20.** Trikker, R. *Bor, priboi, volnenie i korabel'nye volny* [Bore, surf, waving, and ship waves]. Leningrad, Gidrometeorologicheskoe izd., 1969. 286 p.

Надійшла (received) 25.02.2016

Відомості про авторів / Сведения об авторах / Information about authors

Кондратець Василь Олександрович – доктор технічних наук, професор, Кіровоградський національний технічний університет, м. Кіровоград; тел.: (0522) 56-70-91; e-mail: matsuyan@mail.ru.

Кондратець Василь Олександрович – доктор технических наук, профессор, Кировоградский национальный технический университет, г. Кировоград; тел.: (0522) 56-70-91; e-mail: matsuyan@mail.ru.

Kondratets Vasilii Aleksandrovich – Doctor of Engineering Sciences, Professor, Kirovograd National Technical University, Kirovograd; tel.: (0522) 56-70-91; e-mail: matsuyan@mail.ru.

Мацуй Анатолій Миколайович – кандидат технічних наук, доцент, Кіровоградський національний технічний університет, м. Кіровоград; тел.: (0522) 56-70-91; (050) 060-48-70; e-mail: matsuyan@mail.ru.

Мацуй Анатолій Николаевич – кандидат технических наук, доцент, Кировоградский национальный технический университет, г. Кировоград; тел.: (0522) 56-70-91; (050) 060-48-70; e-mail: matsuyan@mail.ru.

Matsui Anatolii Nikolaevich – Candidate of Engineering Sciences, Associate Professor, Kirovograd National Technical University, Kirovograd; tel.: (0522) 56-70-91; (050) 060-48-70; e-mail: matsuyan@mail.ru.

УДК 621.43

А. М. ЛЕВТЕРОВ, О. А. ЛЕВТЕРОВ, Л. И. ЛЕВТЕРОВА**ФОРМИРОВАНИЕ БАЗЫ ДАННЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ БИОДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ (ЧАСТЬ 1)**

Анализ научных публикаций позволил обусловить набор расчетных и экспериментальных выборок, которые дают возможность сформировать базу данных о термодинамических и термохимических свойствах сложных метиловых и этиловых эфиров высших жирных кислот, химически связанных в различных комбинациях в биодизельных топливах, производимых из растительных масел. Такая база данных позволит реализовать численное моделирование рабочих процессов поршневых двигателей с самовоспламенением, работающих как на чистом биодизельном топливе, так и на биоэфирных композициях.

Ключевые слова: биотоплива, эфиры жирных кислот, растительные масла, математическое моделирование, рабочий процесс, термодинамические свойства, термохимические свойства, полином.

Введение. В общем балансе моторных топлив производство топлива из биологического сырья к 2010 году составило всего 2,2 %, показывая, однако, устойчивую тенденцию роста и по разному распределяясь по континентам. Страны ЕС отдают предпочтение производству биодизельного топлива (47 % против 5,5 % производства биоэтанола), США и Бразилия вместе взятые – 87,6 % биоэтанола против 25 % производства биодизельного топлива [1].

Вовлечение альтернативных топлив (биоэтанол, биодизельное топливо) из биосырья в сферу использования на транспорте, как в чистом виде, так и в смеси с традиционным топливом сформировало определенный перечень требований на их теплофизические свойства.

Этанол – соединение с мало углеродными молекулами, низким молекулярным весом, с известными термодинамическими, термохимическими свойствами и кинетическим механизмом сгорания. Использование этанола в качестве добавки к бензину с точки зрения моделирования сгорания и эксплуатации двигателя проблем не вызывает. Численные исследования моторных свойств биоэтанола и его смесей с бензином проводились для разного типа двигателей [5, 6] и показали, что увеличение содержания спирта в топливной смеси от 30 % и выше сопровождается необходимостью вмешательства в систему управления двигателем.

© А. М. Левтеров, О. А. Левтеров, Л. И. Левтерова, 2016

Другое дело – биодизельное топливо, представляющее собой сложное химическое соединение метиловых или этиловых эфиров высших жирных кислот, полученное переработкой растительных и животных жиров. В странах потребления биодизельного топлива установлена сертификация его свойств. Первой по этому пути пошла Австрия, и сейчас в некоторых странах существуют свои сертификаты. Это оправдано, потому что производство топлива осуществляется разными методами, масштабами и из различного сырья. Свойства, определяющие качество топлива, разделяются на две группы: эксплуатационные моторные свойства и свойства, обусловленные химическим составом, чистотой сырья и полученного продукта. Этим объясняются разные сертификационные требования к свойствам биодизельного топлива стран Австрии, Чехии, Германии, Италии и США [2]. В разных странах биодизельные топлива именуют по-разному, чаще всего это FAME и PME (сложные метиловые эфиры рапсового и пальмового растительных масел) и FAEE (сложный этиловый эфир рапсового масла). Сложные этиловые эфиры используются весьма редко, так как их промышленное производство ограничено даже в Бразилии, где производится и используется в качестве топлива большое количество этилового спирта. Хотя биодизельное топливо на его основе имеет более совершенную степень распада, менее токсично, а следовательно, можно предположить и меньшую токсичность продуктов его сгорания, верх берут коммерческие соображения: для производства сложных этиловых эфиров требуется избыточно очень чистый этиловый спирт, к тому же накладывающий ограничения при отделении глицерина.

Следует отметить необыкновенное многообразие биодизельных топлив, и соответственно их свойств. Так, только FAME насчитывается 14 типов. Химические, физические и биологические свойства жиров определяются входящими в его состав триглицеридами, длиной цепи, количеством двойных связей, степенью ненасыщенности жирных кислот и их расположением. Каждая жирная кислота способна вносить свой вклад в формирование свойств конечного продукта. Так, высокое содержание насыщенных жирных кислот (миристиновой, пальмитиновой, стеариновой) в исходном сырье повышает температуру помутнения топлива, цетановое число, улучшает стабильность, а содержание полинасыщенных жирных кислот (линолевой, линоленовой) – дает обратный эффект.

Сравнение физико-химических свойств традиционного дизельного топлива и биодизельных топлив, полученных из различного растительного сырья, приведены в табл. 1 [3].

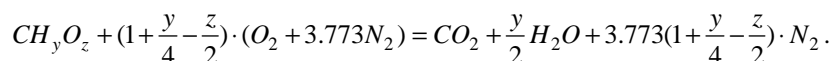
В лаборатории ИПМаш НАН Украины, проведена серия экспериментальных моторных стендовых исследований биодизельного топлива. На различных режимах работы получены и проанализированы характеристики двигателя, питаемого этим топливом, его токсические показатели. Затруднения возникли с численным прогнозированием характеристик двигателя на базовой математической модели рабочего цикла дизеля [4]. Моделирование рабочих процессов в ДВС самым тесным образом связано с расчетом процессов горения топлива, кинетической и равновесной его составляющих. Основой для реализации моделирования процессов сгорания являются данные о теплофизических и термодинамических свойствах индивидуальных веществ, представляющих топлива. К сожалению, необходимые сведения о высокотемпературных свойствах биодизельных топлив в газообразной фазе оказались или неизвестны, или недоступны в открытой печати.

Вопросу исследования биодизельного топлива как моторного посвящено много разноплановых публикаций, но, как правило, в них речь идет об экспериментальных исследованиях характеристик поршневых двигателей, питаемых этим топливом [19 – 21]. Публикации о математическом моделировании рабочих процессов поршневых двигателей, работающих на биодизельном топливе, чаще ограничиваются сообщениями о результатах расчета с помощью стандартных программных комплексов, в частности различных модификаций KIVA, или простым тепловым расчетом, основанным на знании низшей теплоты сгорания и химической формулы топлива.

Таблица 1 – Свойства традиционного дизельного топлива и различных биодизельных топлив (сложных метиловых эфиров жирных кислот)

Название топлива	Свойства топлива						Содержание кислорода, %
	Низшая теплота сгорания, кДж/кг	Плотность, кг/м ³	Йодное число (IV)	Цетановое число CN	Кинематическая вязкость, мм ² /с		
					27°C	40°C	
DT (дизельное топливо)	43,35	815	–	47,0	4,3	–	0
SOME (подсолнечное масло)	40,579	878	110 – 143	37,1 – 51	10	4,22	10,89
CSOME (хлопковое)	40,580	874	90 – 140	41,8 – 51,2	11	4 – 6,1	10,49
SME (соевое)	39,760	872	117 – 143	38 – 46,2	11	4,08	10,92
WOME (фритюрное)	40,055	870		56			11,3
COME (кукурузное)	41,140	873 – 913	103 – 149	37,6	–	3,62	10,96
ROME (рапсовое)	41,550	857 – 914	94 – 120	37,6 – 54,4	–	4,6 – 6,7	10,9
JME (ятрофа)	38,450	880	109,5	50,0 – 54,0		4,75 – 5,65	

В [22] такой расчет по простой аналитической модели идет дальше с рассмотрением состава предельных продуктов сгорания на основе соотношения воздух/топливо и эмпирических формул условного молекулярного состава дизельного ($C_{15,05}H_{27,94}$) и биодизельного ($C_{19,03}H_{35,17}O_2$, метиловый эфир рапсового масла) топлив. Для получения состава продуктов сгорания используется стехиометрическое соотношение



Эмиссия сажи, монооксидов азота, твердых частиц, столь важных для характеристик токсичности дизеля, не учитывается. По утверждению авторов публикации, данные о сгорании сложного эфира рапсового масла недоступны, поэтому сгорание газовой топливной смеси рассматривается при условии ее обеднения, обогащения и стехиометрии, для чего вводится специальный коэффициент

$$\lambda = \frac{(a/f)_{\text{действительное}}}{(a/f)_{\text{стехиометрическое}}},$$

где (a/f) – отношение воздух/топливо.

Рассмотрение кинетики горения биодизельного топлива в поршневых двигателях ограничивается рассмотрением эфиров жирных кислот с малой длиной цепи, до 5–7 атомов углерода, например, *метилбутаноата* $C_5H_{10}O_2$, для которого известен кинетический механизм окисления. Реакция окисления топлива представляется как реакция окисления «раздробленного» на составляющие главного топлива (например, метилового пальмитата $C_{19}H_{34}O_2$ на компоненты C_7H_{16} , $C_5H_{10}O_2$ и C_7H_8O), для которого рассчитывается с помощью модуля химической кинетики в приложениях горения «СНЕМКИН» конечный продукт окисления с учетом образования и сажи, и оксидов азота [23]. Детальный кинетический механизм сгорания в этой работе сводится к 363 реакциям с 88 разновидностями реагирующих веществ.

Модель выгорания топлива может быть задана известным *уравнением Аррениуса* вида

$$Rt = A_{fr} [fuel]^m [O_2]^n \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right),$$

которое отвечает доле выгоревшего топлива в пошаговом развитии процесса сгорания, а параметры, m , n , E и A_{fr} , соответствующие конкретному топливу, получают экспериментальными исследованиями и адаптируются к модели [24].

Обычно данные о теплофизических и термодинамических свойствах различных индивидуальных веществ представляются в виде таблиц или аппроксимирующих полиномов, которые обеспечиваются экспериментальными данными или вычисляются исходя из представления о молекулярном строении рассматриваемых сред методами статистической термодинамики или вычислительной квантовой химии. В инженерной практике термодинамические полиномы разного вида используются давно, с развитием вычислительной техники они стали просто незаменимы. Широко известны таблицы и полиномиальное их представление в работах [7–10]. Все названные источники в основном содержат сведения о неорганических соединениях. Данные об органических молекулах в газовой фазе ограничены в «ассортименте» и, как правило, соотносятся с температурой не выше 1500 К [11], чего недостаточно для расчетов процесса горения в камере сгорания поршневого двигателя, а экстраполяция результатов в область высоких температур приводит к очень большим погрешностям. Для моделирования процессов сгорания в поршневых двигателях необходимо и достаточно рассмотрение свойств топлива на интервале температур от (293–298) до 3000 К.

Таким образом, с учетом вышеизложенного можно сформулировать цель исследования: на базе доступной информации осуществить поиск данных о термодинамических и термохимических свойствах сложных эфиров жирных кислот, химически связанных в биодизельных топливах в различных комбинациях, и затем аппроксимировать полученные данные приближенными выражениями в функции температуры.

Формирование базы данных термодинамических и термохимических свойств биодизельных топлив.

При моделировании рабочих процессов поршневых двигателей используются основные термодинамические параметры – энтальпия (H_T), температурная составляющая энтропии (S_T), полная внутренняя энергия (U), изохорная и изобарная теплоемкости (C_v, C_p). Остановимся на известных соотношениях

$$H_T = H_{T1} + \int_{T1}^T C_p(T) dT; \quad (1)$$

$$S_T = S_{T1} + \int_{T1}^T C_p(T) d \ln T, \quad (2)$$

где H_{T1} и S_{T1} – произвольные величины, константы интегрирования.

Абсолютные значения ряда термодинамических свойств не могут быть определены ни теоретически, ни экспериментально. В таком случае для решения задач, связанных с теплофизическими и химическими процессами, достаточным является знание об изменении термодинамических свойств в химических реакциях или об изменении параметров состояния вещества с необходимым при этом установлением базового состояния вещества в качестве начала отсчета. За начало отсчета полных энтальпий обычно принимается стандартная энтальпия образования вещества (или тепловой эффект химической реакции) (ΔH_{fr}^0) при температуре 298,15 К.

Стандартная энтальпия образования используется в качестве базовой, и тогда выражение (1) принимает

вид [12]

$$H_T^0 = \Delta H_{fT}^0 + \int_{T_f}^T C_p(T) dT,$$

где T – температура, для которой рассчитывается энтальпия; C_p – изобарная удельная теплоемкость; T_f – начальная температура выбранной системы отсчета, при которой полная энтальпия равна химической энергии.

В качестве S_{T1} может быть использовано значение энтропии при стандартной температуре.

Таким образом, знание величин энтальпии образования, энтропии при стандартной температуре, изобарной теплоемкости на интервале температур до 3000 К для веществ, химически связанных в биодизельных топливах, позволит в конечном итоге аппроксимировать полученные данные традиционными полиномами.

Энтальпии образования большинства веществ оцениваются, как правило, в сложных экспериментах, интерпретация которых затруднена, поэтому для расчета стандартной энтальпии образования в газовой фазе широко используются эмпирические и полумпирические методы (*аддитивный метод групповых вкладов*) и неэмпирические методы квантовой химии [13 – 15]. В отличие от традиционного топлива биодизельное представляет собой многочисленные наборы химически связанных соединений сложных эфиров жирных кислот животного или растительного происхождения, насыщенных кислородом (до 10 – 11 %) с длинной цепью. Сырьем для производства являются растительные масла (рапсовое, соевое, подсолнечное, пальмовое и так далее) или жирные кислоты в свободном состоянии как побочный продукт пищевой рафинизации (дезодорации) масел. Эти органические соединения с большой молекулярной массой и содержанием до 63 атомов углерода характеризуются большой вязкостью, низкой текучестью и летучестью, меньшим давлением испарения, склонны к застыванию и гелеобразованию. Непосредственно для питания двигателя использоваться не могут в силу своих теплофизических свойств, перечисленных выше, и, кроме того, способствующих нагарообразованию, коксованию поршневых колец, нарушению процесса впрыскивания топлива, разжижению смазочного масла.

Биодизельные топлива синтезируются эстерификацией свободных жирных кислот или переэтерификацией глицеридов (триглицеридов, диглицеридов, моноглицеридов), смесь которых на 98 % определяет состав жиров, метиловым, этиловым или другим низкотемпературным спиртом в присутствии катализатора. Кроме смеси сложных эфиров жирных кислот, в конечном продукте переэтерификации присутствует глицерин и другие примеси.

На процесс переэтерификации, а, следовательно, и на качество и свойства биодизельного топлива влияют условия протекания реакции, мольное соотношение спирта и масла, тип и количество катализатора, продолжительность реакции, чистота реагентов. В конечном продукте (биодизельном топливе) в зависимости от сырья и процесса производства должно содержаться более 96 – 98 % эфиров, а содержание спирта, моно-, ди- и триглицеридов, общего глицерина, металлов Na^+ , K^+ , Ca^+ , Mg^+ , йода, фосфора – в процентах по массе в соответствии с действующей сертификацией топлива.

Упрощенная схема реакции переэтерификации представлена на рис. 1, механизм реакции может меняться в зависимости от условий.

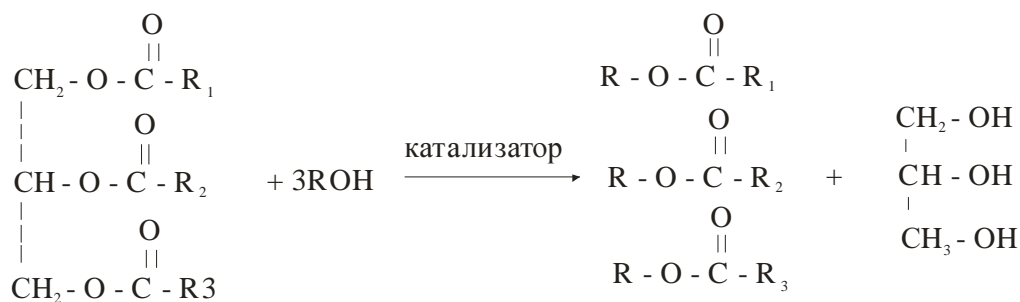


Рис. 1 – Упрощенная схема переэтерификации растительных масел.

Триглицерид + спирт $\xrightarrow{\text{катализатор}}$ смесь сложных эфиров + глицерин;

R – радикал низкотемпературного спирта;

R_1, R_2, R_3 – радикалы жирных кислот триглицеридов.

В биодизельные топлива входит различное количество сложных эфиров, с качественно различными свойствами, которые накладываются соответствующей жирной кислотой. Так, топливо, полученное из масла сои, содержит 12 сложных эфиров разных жирных кислот с содержанием атомов углерода от 8 до 24; из пальмового масла – 5 эфиров с содержанием углерода от 16 до 18 атомов, из рапсового масла – тех же 5 эфиров, но совершенно в другом процентном отношении [16 – 18], (табл. 2).

Таблица 2 – Средний состав жирных кислот некоторых растительных масел*

Вид масла	Длина цепи, вид двойной связи и массовая доля жирной кислоты в %														
	C8	C10	C12	C14	C16	C16:1	C18	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0	C20:1	C22:0	C22:1	C24:0
соевое	0,02			0,08	0,61		4,27	24,2	51,36	7,48	0,36	0,28	0,4	0,07	0,14
пальмовое					40,6		5,1	42,8	11,0	0,5					
рапсовое					4,2		1,2	56,8	21,7	15,7					

*В обозначении жирных кислот (СХ:У) первые два индекса указывают на количество атомов углерода в цепи жирной кислоты, третий – на число двойных связей.

Анализ данных о свойствах сложных эфиров, полученных из доступных литературных источников в отечественной и зарубежной литературе, позволяет разделить требования к свойствам биодизельных топлив на три группы.

К первой группе относятся свойства, востребованные в процессе проектирования оборудования и собственно производства топлив. При решении задач синтеза биодизельного топлива и оптимизации его производства фигурируют фундаментальные теплофизические, термодинамические и термохимические свойства. Это — плотность в жидкой и газообразной фазах, давление испарения, теплоемкость в жидкой и газообразной фазах, теплота парообразования, стандартная энтальпия образования, составляющая энергии Гиббса, энтропия, а также критические и надкритические параметры. Прогнозирование свойств синтезируемых биодизельных топлив также сталкивается с отсутствием данных о свойствах большинства жирных кислот и их эфиров. В настоящее время значительный объем таких сведений накоплен разве что о физико-химических свойствах диметилвых эфиров дикарбоновых кислот.

Ко второй группе относятся свойства, которые характеризуют использование сложных эфиров непосредственно в двигателях (табл. 1). Недостатка в таких данных нет, наоборот, этому посвящено много работ, публикаций и исследований.

И наконец, к третьей группе относятся свойства сложных эфиров, характеризующие их в процессе сгорания, и с помощью которых обеспечивается возможность прогнозирования этого процесса методами математического моделирования. Интерес к подобным исследованиям, судя по публикациям, стал появляться в последние 10 – 12 лет. Однако, несмотря на научные достижения в вычислительных методах квантовой химии, позволяющих (в отличие от классических методов) без экспериментальных данных прогнозировать свойства равновесной фазы смесей на стадии производства биодизельного топлива, термохимические характеристики связанных соединений малодоступны или неизвестны, или неполны, порой сомнительны и противоречивы.

Обратимся к работам по исследованию и получению термохимических и термодинамических свойств биотоплив, касающихся как свойств совокупного продукта, так и его составляющих. Введением в термохимию сложных эфиров может служить работа [26], в которой приводится расчет свойств биотоплива, полученного из отходов целлюлозного сырья, с помощью групповых методов и с привлечением программного комплекса Gaussian 03. Для оценки параметров аддитивности применяется многофункциональный метод наименьших квадратов. Таким образом, получены энтальпии формирования в газовой и жидкой фазах и энтальпии испарения для алифатических сложных эфиров, а также различных простых триглицеридов при температуре 298 К.

При моделировании процесса производства биодизельного топлива основные свойства беспримесных его составляющих можно оценить, основываясь на структуре вещества, а затем с их помощью получить и другие свойства. В работе [27] используются несколько методов для прогнозирования основных свойств жирного ряда: точки кипения (T_b), критических температур (T_c), давления (p_c), объема (V_c), ацентрического фактора (ω), удельной теплоемкости (C_p^0), составляющей энергии Гиббса ($\Delta_f G^0$), энтальпии формирования ($\Delta_f H^0$). Оценивается прогнозирующая возможность методов на базе экспериментальных данных. В результате сформированы основные свойства для 8 типов растительных масел 22 жирных кислот и сложных метиловых и этиловых эфиров этих жирных кислот, и значения стандартных энтальпий образования этих сложных эфиров – первые успешные результаты наших поисков (табл. 3).

Таблица 3 – Стандартная энтальпия образования сложных метиловых и этиловых эфиров ЖК некоторых растительных масел

	Стандартная энтальпия образования масел и сложных эфиров $\Delta_f H^0$, кДж/(моль·К)							
	Наименование масла							
	Кокосовое	Пальмовое	Хлопковое	Кукурузное	Соевое	Подсолнечное	Рапсовое	Арахисовое
Масло	-1834,0	-1953,8	-1751,0	-1638,6	-1707,7	-1678,6	-1740,0	-1817,3
Сложный метиловый эфир	-663,4	-673,3	-605,7	-552,7	-591,2	-581,5	-602,0	-623,8
Сложный этиловый эфир	-654,2	-694,1	-626,5	-572,7	-612,1	-602,4	-622,8	-644,4

Значения стандартной теплоты образования для некоторых сложных метиловых эфиров жирных карбоновых кислот с содержанием атомов углерода в молекулярной цепи от семи до двадцати пяти приводятся в [28].

В работе [29] моделируются надкритические условия производства биодизельного топлива (FAME) на примере его производных реагентов. Моделирование осуществляется с использованием метода группового вклада, оцениваются значения точки кипения, плавления; критическое давление, температура и объем. Там же приводятся значения стандартной энтальпии испарения и формирования.

Большой массив данных удалось получить благодаря работе [30], где дается термодинамическая оценка свойств соединений в газообразном состоянии, связанных в биодизельном топливе. Представлены значения C_p , ΔH_{fT}^0 и энтропии для глицерина ($C_3H_8O_3$), некоторых кислот рапсового масла и ограниченного числа других эфиров в диапазоне температур 300 – 1400 К с интервалом в 100 градусов, а также при стандартной температуре. Интересна информация о затратах времени центрального процессора на расчет этих величин, оно значительно увеличивается с увеличением содержания углерода в молекуле рассматриваемого соединения.

Особой фундаментальностью отличаются работы [31, 32] по исследованию и определению термодинамических свойств газовой фазы сложных метиловых и этиловых эфиров целого ряда растительных масел. Посредством вычислений квантовой химии в соответствии с протоколом подходящих для этого промышленно предопределенных веществ в работах определены и представлены в диапазоне температур 300 – 5000 К стандартные энтальпии образования (298,15 К), удельные изобарные теплоемкости, энтропии. Эти результаты, как заявляют авторы, не имеют аналогов в опубликованной литературе и очень важны для моделирования химии сгорания и для получения важных потребительских свойств топлива: температуры воспламенения, скорости распространения взрыва, пределов воспламенения, периода задержки воспламенения, химической кинетики сгорания, видов загрязняющих веществ, скорости распространения пламени и так далее.

Систематизировав все приведенные в вышеперечисленных источниках сведения (табличные данные не приводятся из-за очень большого объема), создав необходимый пакет данных по $C_p(T)$, $S(T_{fT})$, $S(T)$, ΔH_{fT}^0 для 22 сложных метиловых и этиловых эфиров высших жирных кислот, можно перейти к следующему этапу исследований, то есть к аналитическому представлению в функции температуры удельной изобарной теплоемкости, полных энтальпий и температурной составляющей энтропии.

Поскольку биодизельное топливо представляет собой набор из k химически связанных эфиров различных жирных кислот с массовой долей g_i каждого, то при заданной температуре T для аддитивного значения термодинамической величины, относящейся к топливу в целом, справедливо выражение

$$R(T) = \sum_{i=1}^k g_i r_i(T),$$

где $R(T)$ – искомая термодинамическая величина ($C_p(T)$ или $S(T)$, или ΔH_{fT}^0) для сложного эфира жирных кислот; $r_i(T)$ – вычисленное значение искомой термодинамической величины ($C_p(T)$, $S(T)$, ΔH_{fT}^0) для i -го эфира жирной кислоты.

Резюме. Проведен информационный поиск данных о термодинамических и термодинамических свойствах биодизельных топлив и выполнен анализ полученных сведений. Обусловлен набор расчетных и экспериментальных выборок, который может стать основой для формирования базы данных сложных метиловых и этиловых эфиров высших жирных кислот, химически связанных в различных композициях в разнообразных видах биодизельных топлив. Создание такой базы связано с необходимостью численного моделирования рабочих процессов поршневых двигателей с самовоспламенением, работающих как на чистом биодизельном топливе, так и на бионефтяных композициях. Виды полиномов, аппроксимирующих термодинамические функции, и значения соответствующих коэффициентов полиномов – предмет исследований второй части статьи.

Список литературы: 1. Coyle William T. Global Biofuel Production and Food: Implications for Asia Pacific // PFSO: Moving Beyond Market Volatility to Food Security, Taipei, 2011. – 32 p. 2. Meher L. C., Vidyasaagar D., Naik S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review // Renewable and sustainable energy reviews. – 2006. – Vol. 10 (3). – P. 248 – 268. 3. Palash S. M., et al. Impacts of biodiesel combustion on NO_x emissions and their reduction approaches // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2013. – Vol. 23. – P. 473–490. 4. Левтеров А. М., Левтерова Л. И. Численное моделирование рабочего цикла дизеля с непосредственным впрыском. Прогнозирование эмиссии сажи и оксидов азота // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Математичне моделювання в техніці та технологіях. – Харків : НТУ «ХПІ», 2013. – № 5. – С. 141 – 154. 5. Левтеров А. М., Левтерова Л. И., Гладкова Н. Ю. Результаты численного исследования характеристик автомобильного двигателя, работающего на бензоэтаноле // Двигатели внутреннего сгорания. – 2013. – № 2. – С. 17 – 21. 6. Левтеров А. М., Левтерова Л. И., Гладкова Н. Ю., Мараховский В. П., Авраменко А. Н. Расчетно-экспериментальные исследования характеристик двигателя МсМЗ-307.1 на бензоэтанольных смесях // Вісник НТУ «ХПІ». Сер. Математичне моделювання в техніці та технологіях. – 2012. – Вып. 27. – С. 107 – 113. 7. Алемасов В. Е., Дрегалін А. Ф. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания. Справ. изд. / Под ред. В.П. Глушко. – М. : Наука, 1971. – Т1. – 265 с. 8. Гуревич Л. В. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание в 4-х томах. – М. : Наука, 1978 – 1982 г. 9. Краткий справочник физико-химических веществ / ред. А. А. Равдель, К. П. Мищенко. – Л. : Химия., 1974. – 200 с. 10. JANAF thermochemical tables. NSRDS-NB537 (2th edn) US National Bureau of Standards, 1971. – 929 p. 11. Reid R. C., Prausnitz J. M. The properties of gases and liquids. – New York : McGraw-Hill, 1988. – 741 p. 12. Буркат А. Термодинамические данные для расчета процессов горения // Химия горения / ред. У. Гарднера. – М. : Мир. – 1988. – С. 404 – 421. 13. Cohen N., Benson S. W. Estimation of heats of formation of organic compounds by additivity methods // Chemical Reviews. – 1993. – Vol. 93, № 7. – P. 2419 – 2438. 14. Cohen N. Revised group additivity val-

ues for enthalpies of formation (at 298 K) of carbon-hydrogen and carbon-hydrogen-oxygen compounds // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. – 1996. – Vol. 25, № 6. – P. 1411 – 1481. **15.** Curtiss L.A., et al. Gaussian-3 (G3) theory for molecules containing first and second-row atoms // *Journal of Chemical Physics*. – 1998. – Vol. 109, № 18. – P. 7764 – 7776. **16.** Yuan W., Hansen A. C., Zhang Q. Predicting the temperature dependent viscosity of biodiesel fuels // *Fuel*. – 2009. – № 88. – P. 1120 – 1126. **17.** Agarwal A. K. Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines // *Progress in Energy and Combustion Science*. – 2007. – № 33. – P. 233 – 271. **18.** Lee H. V., Yunus R., Juan J. C., Taufiq-Yap Y. H. Process optimization design for Jatropha-ased biodiesel production using response surface methodology // *Fuel Processing Technology*. – 2011. – №92. – P. 2420 – 2428. **19.** Keskin Ali, Metin Gürü, Duran Altıparmak, Kadir Aydın Using of cotton oil soapstock biodiesel–diesel fuel blends as an alternative diesel fuel // *Renewable Energy*. – 2008. – № 33. – P. 553 – 557. **20.** Марченко А. П., Прохоренко А. А., Осетров А. А., Смайлис В., Сенчила В. Сравнительная оценка эффективности применения растительных топлив в дизельном двигателе // *Двигатели внутреннего сгорания*. – 2004. – № 1. – С. 46 – 51. **21.** Кулманаков С. П. Биотоплива для дизелей: направления и основные результаты исследований // *Двигатели внутреннего сгорания*. – 2010. – №1. – С. 85 – 88. **22.** Chuepeng S., Komintarachat C. Thermodynamic Properties of Gas Generated by Rapeseed Methyl Ester–Air Combustion Under Fuel-Lean Conditions // *Kasetsart J. Nat. Sci.* – 2010. – № 44. – P. 308 – 317. **23.** Valeri I. G., Yang J. / Construction of combustion models for rapeseed methyl ester bio-diesel fuel for internal combustion engine applications // *Biotechnology Advances*. – 2009. – № 27(5). – P. 641 – 655. **24.** Yuan W., et al. Spray ignition and combustion modeling of biodiesel fuels for investigating NO_x emissions // *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers*. – 2005. – Vol. 48. – №3. – P. 933 – 939. **25.** Lucie C., et al. Combustion chemical kinetics of biodiesel and related compounds (methyl and ethyl esters): Experiments and modeling – Advances and future refinements // *Progress in Energy and Combustion Science*. – 2013. – № 39. – P. 340 – 382. **26.** Verevkin S.P., et al. Thermochemical and Ab Initio Studies of Biodiesel Fuel Surrogates: 1,2,3-Propanetriol Triacetate, 1,2-Ethanediol Diacetate, and 1,2-Ethanediol Monoacetate // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2009. – № 48. – P. 7388 – 7399. **27.** Larissa P., Ceriani R., Guirardello R. Estimation of Physical Properties of Vegetable Oils and Biodiesel using Group Contribution Methods // *Chemical engineering transactions*. – 2013. – Vol. 32. – P. 535 – 540. **28.** Toscano G., Duca D. Renewable energy content of fatty acid methyl esters (FAME) and glycerol // *Journal of Agricultural Engineering*. – 2009. – Vol. 40. – №4. – P. 47 – 53. **29.** Glisic S., Skala D. The prediction of critical parameters for triolein, diolein, monoolein and methyl esters // 9th International Symposium on Supercritical Fluids, France. – 2009, May 18–19. – Режим доступа : <http://www.tf.ni.ac.rs/organizacija/nis/Rad%20sa%20naucnog%20skupa/The%20prediction%20of%20critical%20parameters%20for%20triolein,%20diolein.pdf> – Дата обращения : 14 марта 2016. **30.** Borghi D., Abreu C., Guirardello R. Thermochemical properties estimation for biodiesel related mixtures // 3-rd International Conference on Engineering Optimization, Rio de Janeiro, Brazil, 2012, July 1–5. – Режим доступа : https://www.researchgate.net/publication/269113994_Thermochemical_properties_estimation_for_biodiesel_related_mixtures – Дата обращения : 14 марта 2016. **31.** Osmont A., Catoire L., Gökalp I. Thermochemistry of Methyl and Ethyl Esters from Vegetable Oils // *International Journal of Chemical Kinetics*. – 2007. – Vol. 39. – №9. – P. 481 – 491. **32.** Osmont A., Catoire L., Gökalp I. Ab initio study of some radicals of fatty acids methyl esters // 3-rd European Combustion Meeting ECM, Greece, 2007. – P. 1 – 6.

References: **1.** Coyle, William T. Global Biofuel Production and Food: Implications for Asia Pacific. *PFSO: Moving Beyond Market Volatility to Food Security*, December 1–2, 2011, Taipei, Available at: <http://www.pecc.org/resources/foodagriculture-1/1804-global-biofuel-production-and-food-implications-for-asia-pacific> (accessed 25.03.16). **2.** Meher, L. C., Vidya, Sagar D. and Naik, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review. *Renewable and sustainable energy reviews*. 2006, Vol. 10 (3), pp. 248–268. **3.** Palash, S. M. Impacts of biodiesel combustion on NO_x emissions and their reduction approaches. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2013, Vol. 23, pp. 473–490. **4.** Levterov, A. M. and Levterova, L. I. Chislennoe modelirovanie rabocheho tsikla dizelya s neposredstvennyim vpyrskom. Prognozirovanie emissii szahii i oksidov azota [Numerical simulation of direct injection diesel engine working cycle. Predicting soot and nitrogen oxide emissions]. *Visnyk NTU «KhPI»*. Ser.: *Matematychnе modeljuvannja v tehnicі ta tehnologijah* [Bulletin of the NTU "KhPI". Ser.: Mathematical modeling in engineering and technologies]. Kharkov, 2013, no. 5, pp. 141–154. **5.** Levterov, A. M., Levterova, L. I. and Gladkova, N. Y. Rezultaty chislennogo issledovaniya harakteristik avtomobil'nogo dvigatelya, rabotajuschego na benzoetanole [Results of numerical study of characteristics of automobile engine working on petrolethanol]. *Dvigateli vnutrennego sgoraniya* [Internal combustion engines]. Kharkov, 2013, no. 2, pp. 17–21. **6.** Levterov, A. M. Levterova, L. I., Gladkova, N. Y., Marahovskiy, V. P. and Avramenko, A. N. Raschetno-eksperimental'nyie issledovaniya harakteristik dvigatelya MeMZ-307.1 engine running on gasoline ethanol mixtures]. *Visnyk NTU «KhPI»*. Ser.: *Matematychnе modeljuvannja v tehnicі ta tehnologijah* [Bulletin of the NTU "KhPI". Ser.: Mathematical modeling in engineering and technologies]. Kharkov, 2012. Vol. 27, pp. 107–113. **7.** Alemasov, V. E. and Dregalin, A. F. *Termodinamicheskie i teplofizicheskie svoystva produktov sgoraniya. Sprav. izd* [Thermodynamic and thermophysical properties of combustion products. Ref. ed.]. Moscow, Nauka Publ., 1971, vol. 1, 265 p. **8.** Gurvich, L. V. *Termodinamicheskie svoystva individualnykh veschestv* [Thermodynamic properties of individual substances]. Spravochnoe izdanie v 4-h tomah [Reference edition in 4 volumes]. Moscow, Nauka Publ., 1978–1982. **9.** Ravel, A. A. *Kratkiy spravochnik fiziko-himicheskikh veschestv* [A quick reference guide of physico-chemical agents]. Leningrad, Himiya Publ., 1974, 200 p. **10.** Stull, D. R. and Prophet H. *JANAF thermochemical tables*. 2nd ed., NSRDS-NBS 37, 1971. 1141 p. **11.** Reid, R. C., Prausnitz, J. M. and Sherwood, T. K. *The properties of gases and liquids*. New York: McGraw-Hill, 1988, 741 p. **12.** Burkat, A. Termodinamicheskie dannye dlya rascheta protsessov goreniya [Thermodynamic data for the calculation of combustion processes]. *Himiya goreniya* [Chemistry of combustion]. Moscow, Mir Publ., 1988, pp. 404–421. **13.** Cohen, N. and Benson, S. W. Estimation of heats of formation of organic compounds by additivity methods. *Chemical Reviews*. 1993, Vol. 93, no. 7, pp. 2419–2438. **14.** Cohen, N. Revised group additivity values for enthalpies of formation (at 298 K) of carbon-hydrogen and carbon-hydrogen-oxygen compounds. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1996, Vol. 25, no. 6, pp. 1411–1481. **15.** Curtiss, L. A. Gaussian-3 (G3) theory for molecules containing first and second-row atoms. *Journal of Chemical Physics*. 1998, Vol. 109, no. 18, pp. 7764–7776. **16.** Yuan, W., Hansen, A. C. and Zhang, Q. Predicting the temperature dependent viscosity of biodiesel fuels. *Fuel*. 2009, no. 88, pp. 1120–1126. **17.** Agarwal, A. K. Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2007, no. 33, pp. 233–271. **18.** Lee, H. V., Yunus, R., Juan, J. C. and Taufiq-Yap, Y. H. Process optimization design for Jatropha-ased biodiesel production using response surface methodology. *Fuel Processing Technology*. 2011, no.92, pp. 2420–2428. **19.** Keskin, Ali, Gürü, Metin, Altıparmak, Duran and Aydın, Kadir. Using of cotton oil soapstock biodiesel–diesel fuel blends as an alternative diesel fuel. *Renewable Energy*. 2008, no. 33, pp. 553–557. **20.** Marchenko, A. P., Prohorenko, A. A., Osetrov, A. A., Smaylis, V. and Senchila, V. Sravnitel'naya otsenka effektivnosti primeneniya rastitel'nykh topliv v dizel'nom dvigatele [Comparative evaluation of efficiency of using vegetable oils for diesel engine]. *Dvigateli vnutrennego sgoraniya* [Internal combustion engines]. Kharkov, 2004, no. 1, pp.46–51. **21.** Kulmanakov, S. P. Biotopliva dlya dizелей: napravleniya i osnovnyie rezultaty issledovaniya [Biofuels for diesel engines: the direction and the main research results]. *Dvigateli vnutrennego sgoraniya* [Internal combustion engines]. Kharkov, 2010, no. 1, pp. 85–88. **22.** Chuepeng, S., and Komintarachat, C. Thermodynamic Properties of Gas Generated by Rapeseed Methyl Ester–Air Combustion Under Fuel-Lean Conditions. *Kasetsart J. Nat. Sci.* Thailand, 2010, no. 44, pp. 308–317. **23.** Valeri, I. G. and Yang, J. Construction of combustion models for rapeseed methyl ester bio-diesel fuel for internal combustion engine applications. *Biotechnology Advances*. 2009, no. 27 (5), pp. 641–655. **24.** Yuan, W. Spray ignition and combustion modeling of biodiesel fuels for investigating NO_x emissions *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers*. 2005, Vol. 48, no.3, pp. 933–939. **25.** Lucie, C. Combustion chemical kinetics of biodiesel and related compounds (methyl and ethyl esters): Experiments and modeling – Advances and future refinements. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2013, no. 39, pp. 340–382. **26.** Verevkin, S. P. Thermochemical and Ab Initio Studies of Biodiesel Fuel Surrogates: 1,2,3-Propanetriol Triacetate, 1,2-Ethanediol Diacetate, and 1,2-Ethanediol Monoacetate. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009, no. 48, pp. 7388–7399. **27.** Larissa, P., Ceriani, R. and Guirardello, R. Estimation of Physical Properties of Vegetable Oils and Biodiesel using Group Contribution Methods. *Chemical engineering transactions*. 2013, Vol. 32, pp. 535–540. **28.** Toscano, G. and Duca, D. Renewable energy content of fatty acid methyl esters (FAME) and glycerol. *Journal of Agricultural Engineering*. 2009, Vol. 40, no.4, pp. 47–53. **29.** Glisic, S. and Skala, D. The prediction of critical parameters for triolein, diolein, monoolein and methyl esters. *International Symposium on Supercritical Fluids*. France, 2009, May, (Full text: Topic: Properties: P018 (6 pages) no. ISBN: 978-2-9511591-7-4). Available at:

<http://www.tf.ni.ac.rs/organizacija/nis/Rad%20sa%20naucnog%20skupa/The%20prediction%20of%20critical%20parameters%20for%20triolein.%20diols.pdf> (accessed 14.03.2016). **30.** Borghi, D., Abreu, C. and Guirardello, R. Thermochemical properties estimation for biodiesel related mixtures. *3-rd International Conference on Engineering Optimization*, Rio de Janeiro, Brazil, 2012, July 1–5. Available at: https://www.researchgate.net/publication/269113994_Thermochemical_properties_estimation_for_biodiesel_related_mixtures. (accessed 14.03.2016). **31.** Osmont, A., Catoire, L. and Gökalp, I. Thermochemistry of Methyl and Ethyl Esters from Vegetable Oils. *International Journal of Chemical Kinetics*. 2007, Vol. 39, no. 9, pp. 481–491. **32.** Osmont, A., Catoire, L. and Gökalp, I. Ab initio study of some radicals of fatty acids methyl esters. *3-rd European Combustion Meeting ECM*, Greece, 2007, pp. 1–6.

Поступила (received) 01.04.2016

Відомості про авторів / Сведения об авторах / Information about authors

Левтеров Антон Михайлович – канд. техн. наук, ІПМаш НАН України, м. Харків; тел.: (0572) 94-38-43; e-mail: dppp@ipmach.kharkov.ua.

Левтеров Антон Михайлович – канд. техн. наук, ИПМаш НАН Украины, м. Харьков; тел.: (0572) 94-38-43; e-mail: dppp@ipmach.kharkov.ua.

Levterov Anton Mikhailovich – Candidate of Technical Sciences, IPMach NAS of Ukraine, Kharkov; tel.: (0572) 94-38-43; e-mail: dppp@ipmach.kharkov.ua.

Левтеров Олександр Антонович – канд. техн. наук, Національний університет цивільного захисту України, м. Харків; тел.: (0572) 94-38-43; e-mail: dppp@ipmach.kharkov.ua.

Левтеров Александр Антонович – канд. техн. наук, Национальный университет гражданской защиты Украины, м. Харьков; тел.: (0572) 94-38-43; e-mail: dppp@ipmach.kharkov.ua.

Levterov Alexander Antonovich – Candidate of Technical Sciences, National University of Civil Protection of Ukraine, Kharkov; tel.: (0572) 94-38-43; e-mail: dppp@ipmach.kharkov.ua.

Левтерова Людмила Іванівна – ІПМаш НАН України, м. Харків; тел.: (0572) 94-38-43; e-mail: dppp@ipmach.kharkov.ua.

Левтерова Людмила Ивановна – ИПМаш НАН Украины, м. Харьков; тел.: (0572) 94-38-43; e-mail: dppp@ipmach.kharkov.ua.

Levterova Lyudmila Ivanovna – IPMach NAS of Ukraine, Kharkov; tel.: (0572) 94-38-43; e-mail: dppp@ipmach.kharkov.ua.

УДК 621.43

А. М. ЛЕВТЕРОВ, О. А. ЛЕВТЕРОВ, Л. И. ЛЕВТЕРОВА

ФОРМИРОВАНИЕ БАЗЫ ДАННЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ БИОДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ (ЧАСТЬ 2)

В результате аппроксимации дискретных табличных данных о термодинамических и термохимических свойствах двадцати двух метиловых и этиловых эфиров высших жирных кислот получены коэффициенты полиномов, описывающих основные термодинамические характеристики этих веществ в функции температуры на интервале 300 – 3000 К. Таким образом восполняется отсутствие сведений о термодинамических свойствах целого ряда биодизельных топлив, получаемых из различных растительных масел, которое затрудняет численное моделирование рабочих процессов поршневых двигателей с самовоспламенением.

Ключевые слова: биотоплива, эфиры жирных кислот, растительные масла, математическое моделирование, рабочий процесс, термодинамические свойства, термохимические свойства, полином.

Введение. Необходимым условием для расчета состава и свойств высокотемпературных смесей является наличие информации о термодинамических и термохимических свойствах индивидуальных веществ, входящих в состав топлива и продуктов сгорания. Реализация численных исследований рабочих процессов поршневых двигателей, работающих на альтернативных биодизельных топливах, в настоящее время затруднена в связи с отсутствием такой информации. Чтобы восполнить этот пробел, первая часть публикации (часть 1, см. статью в этом сборнике) была посвящена анализу информации о термодинамических и термохимических свойствах эфиров высших жирных кислот, химически связанных в биодизельных топливах, как то – стандартной энтальпии образования (ΔH_{fT}^0), энтропии при стандартной температуре (S_{fT}), энтропии ($S(T)$) и изобарной теплоемкости ($C_p(T)$) в функции температуры.

Для большинства неорганических и некоторого ряда органических химических соединений созданы термодинамические базы данных в разных научных центрах (*Термоцентр им. В.П. Глушко, THERMO (NASA), THERMOCHEM, JANAF, CHEMKIN* и другие [1, 2, 3, 4, 5, 6]), которые все время пополняются. Данные по биодизельным топливам отсутствуют, во всяком случае, в открытой печати. В результате обработанной информации, изложенной во многих публикациях (часть 1), собраны сведения о свойствах сложных метиловых и этиловых эфиров 11 высших жирных кислот: лауриновой, тетрадекановой, пальмитиновой, пальмитолеиновой, маргариноновой, маргаринолеиновой (margaroleic acid), стеариновой, олеиновой, линолевой, линоленовой, арахидиновой.

© А. М. Левтеров, О. А. Левтеров, Л. И. Левтерова, 2016