

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ ЭТИЛОВОГО СПИРТА В СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ

Т.А. ДЖАППАРОВ, А.Р. БАЗАЕВ

*Институт проблем геотермии ДНЦ РАН;
Махачкала, Россия; 367030, пр. Шамиля, 39-а*

Приведены результаты экспериментального исследования термического разложения этанола в интервале температур 373.15 – 673.15 К. Оценена скорость разложения молекул этанола по росту давления при температуре 673.15 К.

Results of experimental researches of the ethanol's thermal decomposition are given in a range of temperatures from 373.15 to 673.15 K. The rate of decomposition of ethanol molecules is estimated from increase of pressure at constant temperature 673.15 K.

Роль спиртов в промышленности и в химии очень велика. Высокие антидетонационные качества алифатических спиртов (метилового и этилового) определяют преимущественное использование их в двигателях внутреннего сгорания с принудительным (искровым) зажиганием. Но при этом не следует забывать о том, что при термическом разложении этих и других спиртов возможно образование различных альдегидов и вредных углеводородных соединений. В связи с этим, знание термодинамических свойств спиртов в широком диапазоне параметров состояния, в частности, температуры, кинетики и продуктов термического разложения необходимо для технологий химической и нефтехимической промышленности, также представляет интерес для энергетики и развития термодинамики растворов.

В литературе имеется информация о том, что авторами работ [1-4] затронут вопрос термического разложения алифатических спиртов (метилового и этилового), но результатами этих исследований мы не располагаем.

В данной работе экспериментально исследован процесс термического разложения этилового спирта в зависимости от температуры и оценена скорость термического разложения его молекул при температуре 673.15 К.

Измерения проводились на экспериментальной установке для проведения p, ρ, T – измерений веществ при высоких температурах (до 673.15 К) и давлениях (до 40 МПа) по методу пьезометра постоянного объема [1]. Блок – схема установки приведена на рис.1. Установка состоит из пьезометра постоянного объема 1, системы регулирования температуры 2, системы заполнения пьезометра исследуемыми веществами 3, системы измерения давления в пьезометре 4, системы отбора и анализа проб 5.

Основным узлом установки является пьезометр постоянного объема (рис.1), изготовленный из жаропрочного, коррозионно-стойкого сплава на никелевой основе марки ХН77ТЮР-ВД формы цилиндра с внутренним диаметром 20 мм и наружным – 70 мм.

Объем (емкость) пьезометра при нормальных условиях – 20 см³. На одном торце цилиндра установлен запорный (регулируемый) вентиль с возвратно – поступательным движением иглы, на другом капилляр датчика давления. Для перемешивания исследуемого вещества в пьезометр помещен шарик из материала корпуса.

Объем пьезометра в зависимости от температуры и давления определяли калировкой его по воде [5]. Изменение объема пьезометра в зависимости от температуры и давления определяли по формуле [6];

$$V_{T,p} = V_{T_0,p_0} [1 + 3\alpha(T - T_0) + \beta(p - p_0)],$$

где V_{T_0,p_0} – объем пьезометра, определяемый калировкой по воде при температуре T_0 и давлении p_0 (в данной работе $T_0 = 648.15$ К, $p_0 = 20.05$ МПа); $\alpha = 16,3 \cdot 10^{-6}$ 1/град – средний коэффициент линейного расширения материала пьезометра в интервале температур от 523.15 К до 673.15 К; $\beta = 3,2 \cdot 10^{-5}$ 1/МПа – коэффициент сжимаемости; T и p – температура и давление опыта.

Давление вещества в объеме пьезометра измеряли интегральным преобразователем давления «Д100» (рис.1), предназначенным для пропорционального преобразования давления в электрический сигнал. Линейная зависимость тензопреобразователя обеспечивалась термостатированием его при температуре 313.15 К с помощью электронного регулятора температуры. Предельная допускаемая погрешность измерения давления данным прибором составляет $\pm 0,02$ МПа.

Температуру вещества в пьезометре измеряли платиновым термометром сопротивления на 50 Ом (ПТС 50). Регулировали температуру с помощью микропроцессорного регулятора температуры (ПРОТЕРМ 100).

Исследуемое вещество подавали в предварительно вакуумированный пьезометр. После выдержки при условии постоянства давления при постоянной температуре пар выпускали в вакуумированную ловушку – пробоотборник из титанового сплава марки ВТЗ-1, помещаемую в сосуд Дьюара с жидким азотом. После окончания выпуска ловушку отсоединяли от линии отбора и закрывали заглушкой. Ловушку сушили и при комнатной температуре взвешивали на аналитических весах модели ВЛР-200 с точностью ± 0.0005 г. Для исследования был использован этиловый спирт чистотой 99.8 %.

В ходе эксперимента было обнаружено, что при температуре до 573.15 К нет термического разложения молекул этанола – в течение 2 часов давление при постоянной температуре не менялось. При температуре 623.15 К наблюдался слабый рост давления в течение 2 часов, а выше имеет место термическое разложение спирта. Например, при температуре 673.15 К за 5 часов давление в пьезометре выросло на 3.5 МПа. Каждый час давление росло примерно на 0.7 МПа.

В таблице 1 приведены экспериментальные значения зависимости давления паров этилового спирта плотностью 0,275 г/см³ от температуры, а на рис.2 указана их графическая иллюстрация.

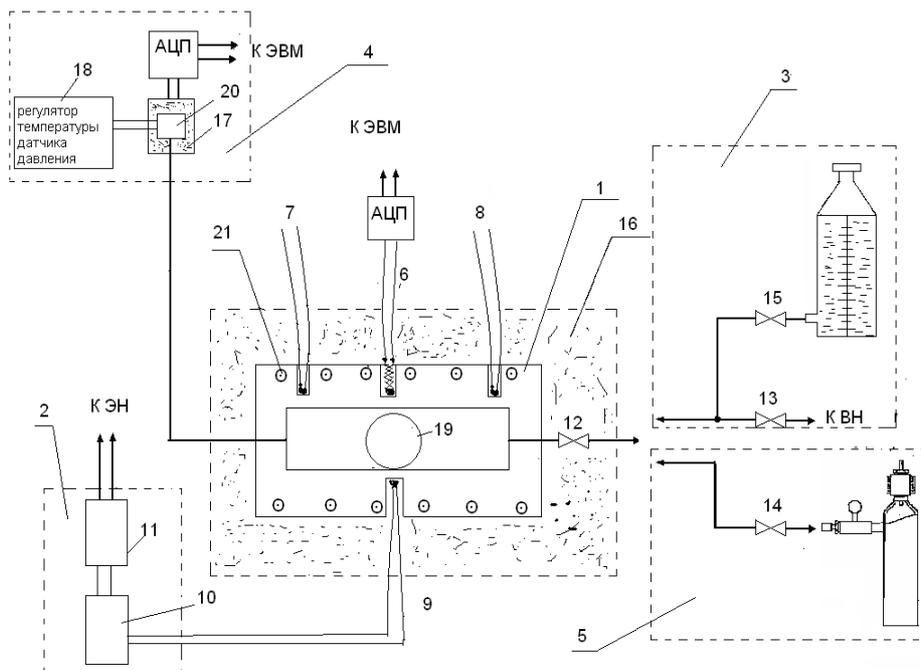


Рис.1. Блок- схема установки: 1- пьезометр постоянного объема; 2- система регулирования температуры; 3- система заполнения пьезометра исследуемым веществом; 4- система измерения давления; 5- система отбора и анализа проб; 6- платиновый термометр сопротивления на 50 Ом (ПТС 50); 7-9- термопары; 10- микропроцессорный регулятор температуры (ПРОТЕРМ 100); 11- усилитель мощности; 12-15- вентили; 16-17- теплоизоляция; 18- регулятор температуры датчика давления ; 19- шарик для перемешивания вещества в пьезометре; 20- интегральный тензопреобразователь Д100; 21- электронагреватель; АЦП – аналого-цифровой преобразователь; ВН – вакуумный насос; ЭН – электронагреватель.

Зависимость давления пара этанола. $\rho=0.275 \text{ г/см}^3$

Таблица 1.

№	p , МПа	T , К
1.	0.4286	373.15
2.	1.1428	423.15
3.	2.1427	453.15
4.	2.8570	473.15
5.	4.7140	498.15
6.	7.2853	523.15
7.	10.2852	548.15
8.	13.2850	573.15
9.	15.9992	598.15
10.	18.8562	623.15
11.	21.4275	647.15
12.	24.8559	673.15

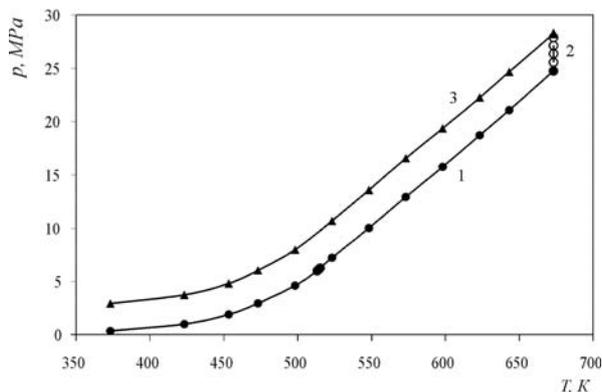


Рис.2. Изохора зависимость давления пара этанола плотности 0.275 г/см^3 от температуры.

По экспериментальным данным о изменении давления в течение 5 часов при постоянной температуре $T=673.15$ К определили скорость роста давления паров этанола при указанной температуре (табл.2, рис. 3). Величину скорости роста давления паров этанола определяли углом наклона зависимости p от τ , т.е. $\text{tg}\alpha = \Delta p / \Delta \tau$ и равна: $\text{tg}\alpha = 0.7$ МПа/час.

Значения давления паров этанола в зависимости от длительности воздействия температуры опыта $T=673.15$ К

Таблица 2.

τ , час	1	2	3	4	5
p , МПа	0.7	1.4	2.1	2.8	3.5

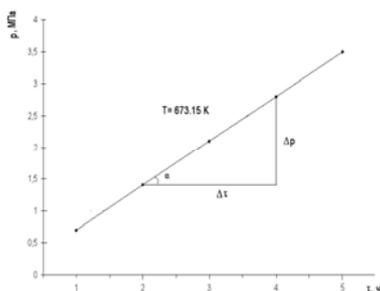


Рис.3. Зависимость изменения давления паров этанола плотности 0.275 г/см^3 от длительности воздействия температуры опыта $T = 673.15$ К.

Рис.4 иллюстрирует зависимость давления паров этанола плотностью $\rho = 0.319 \text{ г/см}^3$ от температуры за 4 цикла нагрева от 523.15 К до 673.15 К и последующего охлаждения до комнатной температуры. Эксперимент проводили в течение 4-х дней. Разница давлений между первым и вторым днем составляет около 3.2 МПа, вторым и третьим – 2.9 МПа, третьим и четвертым – 3.1 МПа, что в сумме составляет 9.2 МПа.

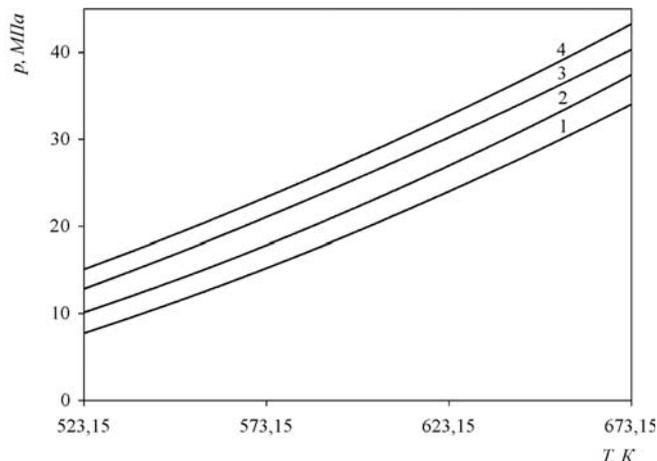


Рис.4. Изохора зависимости давления пара этанола от температуры плотности 0.319 г/см^3 , за 4 цикла нагрев-охлаждение.

- [1]. А. Р. Базаев, Э. А. Базаев, Б. А. Алирзаев, Г. А. Рабаданов. PVT измерения метанола в критической и сверхкритической областях параметров состояния. Сборник трудов международной конференции 11-14 сентября 2002г.
- [2]. Thermal decomposition of ethanol. II A computational study of the kinetics and mechanism for the $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ reaction. Park J., Xu Z. F., Lin M. C. J. Chem. Phys. 2003. 118, № 22 с. 9990 – 9996.
- [3]. Термодинамический анализ получения водорода при каталитическом разложении и паровом риформинге метанола. Wu Qian, Wang Hong – Shi, Zhu Bing – Chen, Zhu Zi – bi, Zhong Ya – ping, Fenzi cuihua. Huadong. Ligong daxue Xuebo. J. E. China Univ. Sci. And Technology. 2003. 29., № 2. с 120 – 123.
- [4]. Разложение метанола и этанола в сверхкритической воде. Methanol and ethanol decomposition in supercritical water. Hack Walter, Masten David A., Buelow Steven J. Z. Phys. Chem. 2005. 219 №3 с. 367 – 378.
- [5]. А.А.Александров, Б.А. Григорьев Таблицы теплофизических свойств воды и водяного пара. –М.: Изд. МЭИ. –1999
- [6]. А.И.Порхун, А.Б.Цатуряни, А.А. Порхун Учет деформаций пьезометра для исследования PVT свойств жидкостей и газов // ПТЭ. -1976. -№5. – С. 253-262.

Received:30.01.2007