

С.П. Доценко, А.В. Марцинковский, В.Н. Данилин

Теплоаккумулирующие свойства n-парафинов , жирных кислот и многокомпонентных систем на их основе

Кубанский государственный технологический университет

Кафедра физической и коллоидной химии

Развитие техники требует постоянного поиска и внедрения новых более совершенных процессов теплопереноса и средств обеспечения теплового режима теплонагруженных источников энергии, рационального использования энергетических ресурсов. Принцип действий средств обеспечения теплового режима основан на фазовых переходах (твердое — жидкое) веществ и материалов при незначительном изменении объема, что позволяет создавать более экономичные устройства и системы, как автономные, так и в составе сложных систем, без специальных затрат электрической и механической энергии.

В связи с необходимостью решения проблем экологии и экономии энергии в технике большое внимание уделяется аккумулярованию тепла для стабилизации температуры некоторых элементов радио- и оптоэлектронной аппаратуры, в холодильной технике и особенно в медицине, при хранении и транспортировке медицинских препаратов и пищевых продуктов в неэнергоемких термостатах с заданным диапазоном температур. В частности, для перевозки внутренних органов температура в контейнерах не должна превышать +9 - +10 °С, но не ниже 0 °С, а для транспортировки донорской крови необходима температура +4 °С.

Одним из перспективных направлений является разработка ТАМ, которые могут быть применены для термостатирования объектов в условиях нагрева извне, в системах терморегуляции, т. е. в неэнергоемких контейнерах с заданным диапазоном температур. Принцип действия основан на пассивной тепловой защите, энергия внешних тепловых воздействий (нагрев или охлаждение) тратится на плавление - кристаллизацию вещества, при этом температура внутри контейнера остается постоянной. Температура фазового перехода вещества тепловой защиты должна изменяться в достаточно малом интервале, соответственно этим требованиям проводится выбор вещества с относительно высокой теплотой плавления и специально подобранной температурой плавления.

В качестве объектов разработки ТАМ выбраны углеводороды предельного ряда (тридекан, тетрадекан, пентадекан, гексадекан, октадекан, генэйкозан, докозан), а также насыщенные жирные кислоты (миристиновая, пентадекановая, пальмитиновая и стеариновая кислоты). Так как они отвечают предъявляемым требованиям: относительно невысокие температуры плавления и высокие энтальпии плавления и фазовых переходов; низкая плотность и теплопроводность; стабильность в химическом отношении; безвредность; относительно дешевая стоимость и доступность реактивов.

В то же время использование чистых углеводородов и жирных кислот на практике и в медицинских целях затруднительно в связи с их ограниченным выбором. Известно, что для этого пригодны следующие вещества; тетрадекан ($t = 5,85 \text{ }^\circ\text{C}$; теплота плавления $\Delta H = 227,3 \text{ Дж/г}$) и пентадекан

($t = 9,9 \text{ }^\circ\text{C}$; $\Delta H = 164 \text{ Дж/г}$). Более перспективно использование смесей парафинов, так как значительно расширяется круг исходных парафинов, поскольку эвтектические смеси плавятся при более низких температурах, чем чистые вещества, а варьирование состава позволяет регулировать и другие свойства.

В таблицах 1 - 2 представлены углеводороды марки х. ч. и их теплофизические свойства: температуры плавления чистых углеводородов, температуры плавления бинарных эвтектических смесей углеводородов, тепловые эффекты.

Таблица 1 – Физико-химические характеристики чистых предельных углеводородов и их смесей

Состав смеси	$T_{\text{эвт}}, \text{ }^\circ\text{C}$		$\Delta H_{\text{общ}}, \text{ кДж/кг}$	$\Delta H_i, \text{ кДж/кг}$
	ДТА	ДСК		
Тетрадекан	+ 5,86	+ 5,9	235,139	—
Пентадекан	+ 9.9	—2 + 9,9	258,92	64,12, 193,9
Докозан	+ 44	+ 44	196.395	-
Октадекан	+ 28	+ 28	250,73	—
Генэйкозан	+ 40	+ 32,8 + 40	236,43	80.94, 155.49
Генэйкозан тетрадекан	— + 3,54	+ 5,56	200,28	—
Октадекан тетрадекан	— -4.02	+ 2,1	227,52	
Докозан тетрадекан	— + 1,5	+ 5,06	234,33	
Генэйкозан пентадекан	— + 7,21	+ 1,69 + 6.23	184,37	48,096, 128,25
Октадекан пентадекан	— + 9	+2,16 + 8,5	340,799	68,81, 271,928
Докозан- пентадекан	+ 7,6	—2,88 + 8,99	298,198	83,37, 214,83
Генэйкозан— октадекан	+ 26	—3 + 25,8	200,598	26,6, 173,93
Докозан — октадекан	+ 27	+ 25,5	203,8	

Экспериментальные данные были получены двумя методами: дифференциальным термическим анализом (ДТА) при низких температурах и методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК). Отличие установки заключается в том, что ячейка с эталоном и образцом находится в микрохолодильнике, что дает возможность получать данные, как при нагревании, так и при охлаждении. По кривым охлаждения строились диаграммы плавкости и определялись составы и температуры эвтектики (табл. 1 и 2). В качестве эталона была выбрана силиконовая жидкость, так как по всей шкале температур она не имеет фазовых переходов, навеска составляла $m = 0,5$ г.

В таблицах представлены также данные, полученные на дифференциально-сканирующем калориметре марки ДСМ-2М (производства СКБ биологического приборостроения, г. Пущино). Охлаждение проводилось жидким азотом в инертной атмосфере, масса навески $m = 5 - 7$ мг. Тепловые эффекты рассчитывались по площади пика, полученного при плавлении.

Установлено, что углеводороды с нечетным числом атомов углерода имеют (помимо перехода твердая фаза - жидкая фаза) фазовый переход в твердом состоянии (пентадекан, генэйкозан). Соответственно такие же фазовые переходы в твердом состоянии наблюдаются и в бинарных смесях углеводородов, составленных на их основе.

Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод, что достаточно высокие теплоты плавления позволяют рекомендовать эвтектические сплавы углеводородов для поддержания стабильных температур в неэнергоемких контейнерах, предназначенных для перевозки изделий пищевой промышленности с высокой биологической ценностью, в медицинских целях для перевозки внутренних органов. Для этих целей можно использовать пять составов: тетрадекан — генэйкозан, тетрадекан — октадекан, тетрадекан — докозан, пентадекан — генэйкозан, дентадекан — докозан.

В таблице 2 приведены данные о свойствах бинарных и тройных эвтектических систем углеводородов, значения которых получены на ЭВМ. Отмечено хорошее совпадение данных, полученных рассчитанным машинным способом, и экспериментально (см. таблицу 1). Значения температур двойных углеводородных сплавов были рассчитаны по идеальным соотношениям, а значения энтальпий фазовых переходов — по аддитивности.

Наряду с предельными углеводородами для использования в качестве ТАМ могут применяться и жирные насыщенные кислоты, например, миристиновая, пальмитиновая, стеариновая. Вещества этого класса имеют сравнимые с характеристиками предельных углеводородов величины температур и энтальпий плавления. Применение в составе эвтектических смесей позволяет варьировать их свойства в широких пределах.

Таблица 2 – Физико-химические характеристики бинарных и тройных эвтектических смесей углеводов

Состав смеси	$T_{пл}$, °C	$\Delta H_{общ}$, Дж/г
Тридекан — октадекан	-5,085	159,453
Тридекан — генэйкозан	-5,47	156,1
Тридекан — докозан	-5,89	155,48
Гексадекан — октадекан	+ 13,1	224,97
Гексадекан — генэйкозан	+ 15,8	230,09
Гексадекан — докозан	+ 17,1	237,34
Тридекан— пентадекан— генэйкозан	-12,2	208,2
Тридекан – тетрадекан — генэйкозан	-11,9	175,1
Гексадекан — октадекан — докозан	+ 13,38	240,3
Пентадекан- октадекан— генэйкозан	+ 5,64	252,28
Пентадекан — октадекан — докозан	+ 6,6	256,54
Тетрадекан –октадекан — генэйкозан	+ 3,25	227,28
Тетрадекан — октадекан — докозан	+ 3,83	229,449

В таблице 3 представлены характеристики двух тройных систем с использованием пальмитиновой кислоты.

Таблица 3 - Физико-химические характеристики эвтектических смесей, полученных на основе n-парафинов и пальмитиновой кислоты

Состав смеси	Интервал плавления, °C	Теплота плавления, Дж/г
Тетрадекан - генэйкозан - пальмитиновая кислота	3,6 - 4,0	211
Октадекан - генэйкозан - пальмитиновая кислота	24 - 25,5	219

Системы на основе насыщенных жирных кислот исследовались как экспериментальным методом ДСК, так и с использованием расчетных методов по различным теориям растворов. Полученные расчетными методами (однопараметрическая модель UNIQUAC) данные уточнялись затем методом ДСК.

Свойства индивидуальных насыщенных жирных кислот, необходимые для расчетов, представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Термодинамические характеристики индивидуальных насыщенных жирных кислот

Кислота	V^1 , см ³ /моль	$\Delta H_{\text{крист}}^2$, Дж/моль	$T_{\text{крит}}^3$, К	$\Delta H_{\text{исп}}^1$, Дж/моль	$T_{\text{крист}}^2$, К
Пентадекановая	287.77	43130	770	54540	325.65
Миристиновая	264.87	44970	750	59270	325.85
Пальмитиновая	300.72	54350	730	60800	336.65
Стеариновая	339.27	56400	830	59850	342.75
Примечание: ¹ – справочные данные; ² – величины, полученные нами экспериментально (кроме миристиновой); ³ – получены методом Лидерсена. $\Delta H_{\text{исп}}$ – теплота испарения.					

Исследования двойных и тройных систем насыщенных жирных кислот позволили установить существование в этих системах двойных и тройных молекулярных соединений, физико-химические свойства которых представлены в таблице 5 [2].

Таблица 5 – Термодинамические характеристики образующихся молекулярных соединений

Молекулярное Соединение	V^1 , см ³ /моль	$\Delta H_{\text{крист}}^2$, Дж/моль	$T_{\text{крит}}^3$, К	$\Delta H_{\text{исп}}^4$, Дж/моль	$T_{\text{крист}}^2$, К
1	2	3	4	5	6
Ми ₂ Ст	864,01	149580	1400	172000	321,8
ПеСт	627,04	102440	1300	117800	323,8
ПаСт	639,99	109302	1350	125600	330,4
Ми ₃ Па ₂	1396,05	233580	1700	268600	320,5
Пе ₃ Па ₂	1464,75	268875	1750	295700	327,5
Ми ₃ Пе ₂	1370.15	229500	1600	263900	320.0
МиПаСт	904.86	155720	1450	158000	320.6
МиПеПа	853.36	148000	1400	162800	322.7
МиПеСт	891.91	139900	1450	160800	324.4
ПеПаСт	927.76	154200	1500	167200	325,3
Примечание: ¹ - получены по правилу аддитивности; ² - величины, полученные нами экспериментально; ³ - получены методом Лидерсена; ⁴ -					

получены в первом приближении экстраполяцией энтальпий испарения для индивидуальных кислот.

Для оценки правдоподобности прогноза по однопараметрической модели UNIQUAC проведено сравнение данных, полученных методом ДСК и расчетных, результаты которого приведены в таблице 6 [3]. Для расчета каждая сложная диаграмма, содержащая образующиеся молекулярные соединения разбивалась на простые эвтектические поддиаграммы.

Таблица 6 - Сравнение результатов расчетов с экспериментальными данными

Система	Координаты эвтектик в системе общих диаграмм				
	Экспериментальные данные		Расчетные данные		
	$N_1^{эвт}$, мол. доли	$T^{эвт}$, К	$N_1^{эвт}$, мол. доли	$T^{эвт}$, К	Коэффициент К
Миристиновая – Ми ₂ Ст	0.830	319.0	0.83	317.8	0.014
Стеариновая – Ми ₂ Ст	0.610	321.1	0.61	321.2	0.087
Пентадекановая – ПеСт	0.785	314.2	0.795	316.8	0.016
Стеариновая – ПеСт	0.450	323.1	0.450	322.9	0.086
Пальмитиновая – ПаСт	0.745	325.0	0.726	325.5	0.015
Стеариновая – ПаСт	0.420	329.3	0.420	329.1	0.087
Миристиновая – Ми ₃ Па ₂	0.770	316.8	0.734	318.7	0.015
Пальмитиновая – Ми ₃ Па ₂	0.490	320.1	0.463	319.3	0.086
Пентадекановая – Пе ₃ Па ₂	0.780	323.3	0.779	325.0	0.064
Пальмитиновая – Пе ₃ Па ₂	0.450	326.6	0.450	326.1	0.031
Миристиновая – Ми ₃ Пе ₂	0.665	319.5	0.665	319.1	0.064
Пентадекановая – Ми ₃ Пе ₂	0.480	318.1	0.470	318.8	0.081

Оценка прогнозирующей способности однопараметрической модели UNIQUAC применительно к многокомпонентным системам насыщенных жирных кислот проводилась на примере тройной системы миристиновая кислота – пальмитиновая кислота – стеариновая кислота. Для этого указанная система сначала полностью была исследована экспериментально методом ДСК. Сравнение экспериментальных данных с расчетными по этой системе приводится в таблице 7 [4].

Таблица 7– Расчет эвтектик тройной системы миристиновая кислота – пальмитиновая кислота – стеариновая кислота с использованием однопараметрической модели UNIQUAC

Вторичная система	Расчетные координаты эвтектик в первичной системе			Экспериментальные координаты эвтектик в первичной системе		
	Мол. доли		Т, К	Мол. доли		Т, К
	миристиновая	пальмитиновая		миристиновая	пальмитиновая	
Ми ₃ Па ₂ – МиПаСт – пальмитиновая кислота	0,40	0,47	311,5	0,40	0,41	315,5
Ми ₃ Па ₂ – МиПаСт – миристиновая кислота	0,71	0,22	310,0	0,65	0,23	312,1
Ми ₂ Ст – МиПаСт – миристиновая кислота	0,71	0,10	318,4	0,66	0,14	312,2
Ми ₂ Ст – МиПаСт – стеариновая кислота	0,44	0,16	320,5	0,48	0,17	315,3
ПаСт – МиПаСт – стеариновая кислота	0,26	0,29	319,4	0,24	0,35	318,1
Пат – МиПаСт – пальмитиновая кислота	0,23	0,49	318,9	0,25	0,43	317,2

Полученные удовлетворительные результаты прогноза этой системы позволили нам ускорить получение экспериментальных данных по нонвариантным точкам еще трех тройных систем. Полученные результаты расчета уточнены экспериментально с использованием метода симплекса. Уточненные данные приводятся в таблицах 8-10 [5-7].

Таблица 8 - Нонвариантные точки тройной системы миристиновая кислота – пентадекановая кислота - пальмитиновая кислота.

Вторичная система	Координаты эвтектик в первичной системе			
	Концентрация кислот, мол. доли			Температура, К
	Миристиновая	пентадекановая	Пальмитиновая	
1	2	3	4	5
Ми ₃ Па ₂ – МиПеПа пальмитиновая —	0,393	0,119	0,488	312,2
Ми ₃ Па ₂ – МиПеПа миристиновая —	0,730	0,066	0,204	310,5
Ми ₃ Пе ₂ – МиПеПа миристиновая —	0,617	0,278	0,105	312,1
Ми ₃ Пе ₂ – МиПеПа пентадекановая —	0,339	0,568	0,093	311,7
Пе ₃ Па ₂ – МиПеПа пентадекановая —	0,090	0,711	0,199	311,4
Пе ₃ Па ₂ – МиПеПа пальмитиновая —	0,149	0,360	0,491	312,9

Таблица 9 - Нонвариантные точки тройной системы

миристиновая кислота – пентадекановая кислота – стеариновая кислота

Вторичная система	Координаты эвтектик в первичной системе				Температура, К
	Концентрация кислот, мол. доли				
	миристиновая	пентадекановая	стеариновая		
Ми ₃ Пе ₂ - МиПеСт - пентадекановая	0,338	0,573	0,089	311,9	
Ми ₃ Пе ₂ - МиПеСт - миристиновая	0,622	0,277	0,101	312,3	
Ми ₂ Ст - МиПеСт - миристиновая	0,761	0,039	0,200	318,5	
Ми ₂ Ст - МиПеСт - стеариновая	0,319	0,252	0,429	323,1	
ПеСт - МиПеСт - стеариновая	0,125	0,346	0,529	323,1	
ПеСт - МиПеСт - пентадекановая	0,045	0,753	0,202	318,5	

Таблица 10 - Нонвариантные точки тройной системы пентадекановая

кислота – пальмитиновая кислота – стеариновая кислота

Вторичная система	Координаты эвтектик в первичной системе			Температура, К
	Концентрация кислот, мол. доли			
	пентадекановая	пальмитиновая	стеариновая	
Пе ₃ Па ₂ - ПеПаСт - пальмитиновая	0,350	0,518	0,132	314,2

$\text{Пе}_3\text{Па}_2$ — ПеПаСт — пентадекановая	0,758	0,174	0,068	312,3
ПеСт — ПеПаСт — пентадекановая	0,755	0,022	0,222	318,8
ПеСт — ПеПаСт — стеариновая	0,333	0,148	0,520	323,7
ПаСт — ПеПаСт — стеариновая	0,232	0,280	0,488	323,4
ПаСт — ПеПаСт — пальмитиновая	0,187	0,567	0,245	322,6

Литература

1 Марцинковский А.В., Доценко С.П. Исследование диаграмм плавкости двойных смесей жирных кислот // Всероссийская студенческая научная конференция с международным участием "Студенты России- пищевой промышленности XXI века". Тезисы докладов.-Краснодар: КубГТУ, 1998. - С. 206.

2 Марцинковский А.В., Марьенко Н.П. Характеристика фазовых равновесий двойных систем насыщенных жирных кислот с числом углеродных атомов 14, 15, 16 и 18. // II-я международная научная конференция студентов и аспирантов "Техника и технология пищевых производств. 21-23 апреля

1999 г ". Могилев: МТИ, 1999. - С. 49-50.

3 Данилин В.Н., Доценко С.П., Марцинковский А.В., Долесов А.Г. Исследование структуры смесей бинарных смесей жирных кислот в равновесных условиях при фазовом переходе твердое-жидкость методом ДСК. Деп. в ВИНТИ 16.11.1999, № 3369-В99.

4 Данилин В.Н., Доценко С.П., Марцинковский А.В., Дегтярев А.И. Фазовые равновесия в двойных системах жирных кислот. Деп. в ВИНТИ 14.12.1999, № 3696-В99.

5 Данилин В.Н., Доценко С.П., Косачев В.С., Марцинковский А.В. Поверхностно-активные свойства смесей жирных кислот и их эфиров. // Изв. вузов. Пищевая технология.-2000.- № 1. - С. 96-98.

6 Данилин В.Н., Марцинковский А.В., Доценко С.П. Экспериментальные исследования фазовых равновесий в смесях пальмитиновой, маргариновой и стеариновой кислот методом ДСК. // Научный журнал "Труды КубГТУ".- Краснодар: Изд. КубГТУ, 1999.- Т. 5. Сер. Процессы и оборудование пищевых производств. - Вып. 1. - С. 275-280.

7 Данилин В.Н., Доценко С.П., Марцинковский А.В., Долесов А.Г. Исследование термических свойств смесей жирных кислот средней молекулярной массы с четным и нечетным числом углеродных атомов. // Изв. вузов. Пищевая технология.-2000.- № 2-3.