



БИОДИЗЕЛЬНОЕ ТОПЛИВО. ЧАСТЬ II. ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМ, УЧАСТВУЮЩИХ В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ БИОДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАБОЧИХ СРЕД В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ФЛЮИДНОМ СОСТОЯНИИ

**Мазанов¹ С.В., Зарипов¹ З.И., Гумеров¹ Ф.М., Усманов¹ Р.А.,
Шаповалов² Ю.А.**

¹ Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань, Россия

² Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы,
Республика Казахстан
serg989@yandex.ru

Резюме: *ЦЕЛЬ.* Цель работы заключалась в систематизации результатов работ отечественных и иностранных авторов по теплофизическим свойствам сред и веществ, участвующих в процессе получения биодизельного топлива. *МЕТОДЫ.* Для измерения изобарной теплоемкости преимущественное использование отдано методам теплопроводящего и сканирующего калориметров, измерение коэффициента теплопроводности методом нагретой нити. Кинематическая и динамическая вязкости измерены, соответственно, на стандартных стеклянных вискозиметрах при атмосферном давлении и по методу падающего груза. *РЕЗУЛЬТАТЫ.* Приведены результаты исследования широкого спектра теплофизических свойств термодинамических систем, участвующих в процессе получения биодизельного топлива в сверхкритических флюидных условиях. Вниманию уделено плотности, изобарной теплоемкости, теплопроводности, динамической и кинематической вязкости как исходного сырья, так и получаемого биодизельного топлива, представленные в широком диапазоне изменения температур и давлений, включая околокритическую, а также при учете тепловых эффектов, вызванных растворением и изменением структур веществ под воздействием флюидного реагента. *ЗАКЛЮЧЕНИЕ.* Представленные данные будут необходимы на этапах проектирования и масштабирования той или иной технологии по получению биодизельного топлива, как в лабораторных масштабах, так и на промышленном уровне.

Ключевые слова: плотность; изобарная теплоемкость; теплопроводность; динамическая и кинематическая вязкость; растительные масла; биодизельное топливо; сверхкритическое флюидное состояние.

Для цитирования: Мазанов С.В., Зарипов З.И., Гумеров Ф.М., Усманов Р.А., Шаповалов Ю.А. Биодизельное топливо. ЧАСТЬ II. теплофизические свойства систем, участвующих в процессе получения биодизельного топлива с использованием рабочих сред в сверхкритическом флюидном состоянии // Известия высших учебных заведений. ПРОБЛЕМЫ ЭНЕРГЕТИКИ. 2022. Т.24. № 5. С. 35-60. doi:10.30724/1998-9903-2022-24-5-35-60.

BIODIESEL FUEL. PART II. THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF SYSTEMS PARTICIPATED IN THE PROCESS OF OBTAINING BIODIESEL FUEL USING WORKING MEDIA IN THE SUPERCRITICAL FLUID STATE

**SV. Mazanov¹, ZI. Zaripov¹, FM. Gumerov¹, RA. Usmanov¹,
YuA. Shapovalov²**

¹ Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia

² Kazakh National University named al-Farabi, Almaty, Republic of Kazakhstan
serg989@yandex.ru

Abstract: *THE PURPOSE.* The purpose of the work was to systematize the results of the work of domestic and foreign authors on the thermophysical properties of media and substances involved in the process of obtaining biodiesel fuel. *METHODS.* To measure the isobaric heat capacity, the predominant use is given to the methods of heat-conducting and scanning calorimeters, the measurement of the thermal conductivity by the heated filament method. Kinematic and dynamic viscosities are measured, respectively, on standard glass viscometers at atmospheric pressure and by the drop weight method. *RESULTS.* The results of a study of a wide range of thermophysical properties of thermodynamic systems involved in the process of obtaining biodiesel fuel under supercritical fluid conditions are presented. Attention is paid to the density, isobaric heat capacity, thermal conductivity, dynamic and kinematic viscosity of both the feedstock and the resulting biodiesel fuel, presented in a wide range of temperature and pressure changes, including near-critical, as well as taking into account the thermal effects caused by the dissolution and change in the structures of substances under the influence of fluid reagent. *CONCLUSION.* The presented data will be necessary at the stages of designing and scaling a particular technology for the production of biodiesel fuel, both on a laboratory scale and at an industrial level.

Keywords: density; isobaric heat capacity; thermal conductivity; dynamic and kinematic viscosity; vegetable oils; biodiesel fuel; supercritical fluid state.

For citation: Mazanov SV, Zaripov ZI, Gumerov FM, Usmanov RA, Shapovalov YuA. Biodiesel fuel. part ii. thermophysical properties of systems participated in the process of obtaining biodiesel fuel using working media in the supercritical fluid state. *Power engineering: research, equipment, technology.* 2022;24(5):35-60. doi:10.30724/1998-9903-2022-24-5-35-60.

Введение

Проектирование и расчет процессов и аппаратов для реализации СКФ технологий возможен при наличии надежных теплофизических свойств (коэффициенты теплового расширения, изобарной теплоемкости и др.) веществ, участвующих в данной реакции - растительного масла и спирта и их смесей, в широком диапазоне изменения температур и давлений, включая околокритическую, а также при учете тепловых эффектов, вызванных растворением и изменением структур веществ под воздействием флюидного реагента.

Представленные ниже результаты экспериментальных данных по теплофизическим свойствам систем, участвующих в процессе получения биодизельного топлива с использованием рабочих сред в сверхкритическом флюидном состоянии, являются логическим продолжением первой части обзора, посвященному способам получения биодизельного топлива [1], и носят обзорный характер работ преимущественно зарубежных авторов.

Плотность растительных масел.

Одно из наиболее важных теплофизических свойств растительных масел представлено плотностью. Обзор литературы показывает, что существуют очень ограниченные данные о плотности растительных масел при высоких температурах и давлениях. В архиве было найдено всего несколько источников [2-3]. Дальнейший поиск несколько расширил этот список [4-14]. Детальных исследований плотности растительных масел в широком диапазоне температур и давлений нет. Существуют очень ограниченные данные по плотности растительных масел в широком диапазоне температур и давлений. Наибольший разрыв в базе данных обнаружен PvT свойствами измерения при высоких температурах и высоких давлениях. Большинство сообщаемых данных о плотности охватывают ограниченный диапазон температур (от 283 до 388 К) и атмосферное давление (табл.1).

Таблица 1

Плотность растительных масел по литературным данным

Растительное масло	Интервал температур, К	Интервал давлений, МПа	Авторы	Метод измерения
Рапс, кукуруза, соя, молочай, лескерелла	294-383	0,098	Н. Nouredдини [3]	РУС

Подсолнечник, кукуруза, оливки	298,15	0,098	D. Rudan-Tasic [5]	РУС
Рапс, подсолнечник, соя, пальма, кукуруза, виноградная косточка	283-413	0,098	Esteban [7]	гидрометры
Кастор, менхаден, льняное семя, олива, перилла, сафлор, кунжут, соя	303,313, 333, 353	0,098-150	Acosta [10]	VVP
Подсолнечник, кукуруза, оливки, хлопок, семена, кунжут, соя	293-563	0,098-49,1	Safarov [11]	НВ
Оливки, сафлор, лен, кастор	298÷363	0,098-400	Werner M [12]	интерферометр Жамина
Подсолнечник, оливки	288, 328	0,098-350	Guignon [13]	VTD, VVP
Подсолнечник, кастор, рапс, соя	283,15-363,15	0,098-45	Freitas [14]	VTD

РУС - pycnometer; VVP - variable-volume piezometer; НВ - hydrostatic weighing; VTD - vibrating tube densimeter

Н. Nouredдини [3] представил данные по плотности как функции температуры для ряда растительных масел (сыра, рапса, кукурузы, сои, молочая, кокосового ореха, лескуереллы), а также для восьми жирных кислот в диапазоне от С9 до С22, при температурах их плавления до 110 °С. Измерение плотности выполняли с помощью пикнометров. Константы корреляции, основанные на экспериментальных данных, представлены для расчета плотности жирных кислот и растительных масел в диапазоне температур от 24 °С или температуры плавления вещества до 110 °С. Только одна экспериментальная информация о плотности для набора растительных масел, сообщенная Esteban [7], доступна при температурах от (283 до 413 К). Они измеряли плотность и вязкость 6 образцов растительных масел и 2 образцов дизельного топлива (*Rapeseed, Sunflower, Soybean, Palm, Corn, Grapeseed, Diesel, BD100*) с использованием калиброванных ареометров и вискозиметра гравитационного потока типа Кэннона-Фенске. Coupland и др. [2] обобщили литературные значения теплофизических свойств для ряда пищевых масел при 293 К, в том числе и плотности, в виде ряда эмпирических уравнений для расчета температурной зависимости этих параметров. Halvorsen и соавт. [4] оценили плотность жидкости растительных масел с помощью модифицированного уравнения, предложенного Rackett [16], используя свойства смеси, соответствующие составу жирных кислот, и поправку на форму триглицеридов с точностью до 0,14 %. Rodenbush и др. [6] разработали обобщенный метод оценки плотности жидкости растительных масел и жирных кислот, основанный на критических свойствах жирных кислот и составе масла. Simion и соавт. [9] сообщили новый обобщенный метод для нахождения математических корреляций между температурой и типом масла, с плотностью и вязкостью для десяти растительных масел (оливкового, арахисового, кунжутного, миндального, хлопкового, кукурузных зародышей, подсолнечника, сои, виноградных косточек и льна).

Исследования при высоких давлениях для ряда растительных масел было сделано в работах Acosta и др. [10], Safarov [11], Guignon и соавт. [13], Freitas и др. [14], а также Werner [12]. Acosta и др. [10] сообщили о PVT данных говяжьего хвоста, говяжьего жира, кокосового ореха, пальмы и косточек пальмового масла и касторового масла, менхадена, льняного семени, оливкового масла, периллы, сафлора, кунжута и соевого масла, каждое из которых характеризовалось распределением жирных кислот, йодным числом и значением омыления, а также чистых компонентов трилаурина, триолеина и тридекана. PVT данные были измерены с помощью сильфонного устройства статического типа. Исследования проведены для температур от 303 К до 353 К и давления до 150 МПа с точностью до 0,0001 см³ г⁻¹. Для корреляции плотности исследованных жиров и масел в интервале температур от 303 К до 353 К и давления до 150 МПа использовали уравнение состояния Тейта (EoS) [16], и упрощенное уравнение теории возмущенных жестких цепей (SPHCT) [18]. В [11] сообщается об экспериментальных исследованиях теплофизических свойств, в том числе и плотности, растительных масел (подсолнечника, кукурузы, оливок, хлопчатника, кунжута, сои и др.) в интервале температур 293,8 - 563,4 К и в диапазоне давлений 0,101 - 49,1 МПа. Плотности определены методом гидростатического взвешивания (*НВ- hydrostatic weighing*) с точностью до 0,1%. У Guignon и соавт. [13] определены объемные свойства рафинированного подсолнечного масла и рафинированного оливкового масла. Диапазон

давлений до 350 МПа и температур от 15 до 55 °С. Удельный объем при атмосферном давлении определен с помощью денсиметра (*Density Meter DMA5000, Anton – Paar GmbH, Грац, Австрия*) (точность $1 \times 10^{-8} \text{ м}^3 \text{ кг}^{-1}$). Удельный объем при высоком давлении измерен с помощью цилиндрического пьезометра переменного объема (точность $2 \times 10^{-7} \text{ м}^3 \text{ кг}^{-1}$). Используемое уравнение состояния типа Тейта позволило рассчитать удельный объем со средней относительной погрешностью менее 0,06 % для обоих масел в диапазоне давлений от 0,1 до 350 МПа и температур от 15 до 55 °С. Freitas и др. [14] опубликованы результаты измерения и моделирования плотности семи растительных масел (соевое, рапсовое, касторовое, пальмовое, подсолнечное, *Aleurites moluccana* и *Jatropha curcas*) при температурах от 283,15 до 363,15 К и давлениях от 0,1 до 45 МПа. Использованы для измерения плотности денситометр с вибрирующей трубкой Anton Paar 512P. Погрешность определения плотности не более $10^{-4} \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$. Данные коррелировались с использованием модифицированного уравнения Тейта-Таммана, и эти данные использовались для оценки прогнозирующих способностей модели Халворсена, подхода, основанного на фрагментах, и пересмотренного метода вклада группы GCVOL. Температурная зависимость плотности масел была описана с OARD (0,34, 1,1 и 1,2 %, соответственно). Werner [12] исследовано влияние давления на теплопроводность и плотность четырех (оливкового, сафлорового, льняного и касторового) масел до 400 МПа в интервале температур от 283 до 333 К. Измерения теплопроводности проводились с помощью адаптированного к высокому давлению метода горячей проволоки, а измерение плотности оливкового масла с помощью интерферометра высокого давления. Плотность оливкового масла определялась с точностью до 0,3 % с помощью интерферометра Jamin.

Плотность биодизельного топлива

В литературе обычно сообщается об измерениях плотности биодизельного топлива, выполненных вблизи температуры окружающей среды (от 285 до 295 К) и атмосферного давления [18-24], и о нескольких измерениях этого свойства сообщалось в более широких диапазонах температур [25-39]. Исследование при высоких давлениях было сделано в работах Pratas и др. [30], Tat и Ван Герпен [31], Albo и др. [32], Miškov и др. [33], Николич и соавт. [34], Aparicio и др. [35], Dzida и Prusakiewicz [36], а также Chhetri и Watts [37] и Schedemann и др. [38]. Для описания плотности чистых метиловых эфиров жирных кислот в работах [30,38-41] использованы различные виды уравнений состояния такие как уравнение состояния Тейта (EoS) [30,35,38], *cubic-plus-association equation of state (CPA EoS)* [39,40] и переведенное по объему уравнение состояния Пенга-Робинсона (PR) (VTPR EoS) [42]. Pratas и др. [30] для корреляции плотности эфиров биодизельного топлива из пальмового (P), соевого (S) и рапсового (R) масел, бинарных (RP, SP, SR) смесей и тройных смесей (SRP) для температур от 283 К до 333 К и давления до 45 МПа использовал уравнение состояния Тейта. Schedemann [38] использовал уравнение Тейта для корреляции данных по метиллинолеату при температурах от 278 до 367 К и давлениях от 0,4 до 130 МПа. Относительные отклонения плотности, полученные из этих корреляций, обычно были ниже 0,01 %. Для прогнозирования данных о плотности эфиров и биодизельного топлива Pratas и др. [30] применили *cubic-plus-association equation of state (CPA EoS)* для корреляции плотности чистого FAME, а рассчитанные параметры чистого компонента были применены для прогнозирования плотности биодизельного топлива с отклонениями в диапазоне от 0,79 % до 2,5 %. CPA EoS сочетает вклад от EoS кубической плотности (EoS Соаве-Редлиха-Квонга) с термином ассоциации, которая учитывает эффекты межмолекулярной водородной связи и сольватации, исчезающей для неассоциированных компонентов, таких как сложные эфиры. Schedemann и др. [38] использовали метод *volume translated Peng-Robinson PR VTPR* для прогнозирования данных о плотности метиллинолеата и биотоплива. Для биодизельного топлива отклонения ≈ 1 % были найдены при 396,8 К и давлениях до 55 МПа, а при температурах ниже 386,9 К и давлениях до 130 МПа отклонения изменялись от 1 до 7 %. Оливейра и соавт. [43] с помощью SAFT EoS прогнозировали плотности FAMEs и биодизелей, измеренных Pratas и др. [30] со средним отклонением в 0,49 %. Донг и соавт. [44] впервые применили уравнение состояния PC-SAFT с использованием методов группового вклада для расчета параметров и прогнозирования FAMEs и плотности биодизельного топлива с отклонением в плотности менее 0,5 %, а для данных плотности топлива, изученных Pratas и др. [30] в пределах 1 %. Метод группового вклада, разработанный для прогнозирования молярного объема (GCVOL) Pratas и др. [45] распространен на высокие давления. Прогнозные значения плотности биодизельного топлива были получены с относительными отклонениями от 0,2 % до 0,7 %. Пересмотренное Мэн и соавт. [46] модифицированное уравнение Spencer [47] позволило прогнозировать плотность биотоплива в широком диапазоне температур (от 298 до 523 К)

при атмосферном давлении с максимальным отклонением в 0,42 %. Используя фундаментальные соотношения термодинамики, в частности, свободной энергии Гельмгольца, плотность биодизельного топлива была предсказана в пределах отклонения 0,6 % для температур между 278 К и 333 К. В работе [48] на основе базы данных экспериментальных (*PVT*) измерений 18 образцов биотоплива для моделирования плотности использовал уравнения состояния Гохаршади – Морсали-Аббаспура (*GMA EoS*) со средним относительными отклонениями в пределах 0,02 %. Из линейной зависимости между плотностью и степенью ненасыщенности (*DU*), которая зависела от состава *FAMEs* биодизельного топлива, получена новая прогностическая модель. Эта модель показала заметные улучшения в контексте прогнозирования плотности при высоком давлении по сравнению с другими уравнениями состояния. Пересчет постоянных модели с корреляцией плотности метилпальмитата [49], метилолеата [30,50] и метиллинолеата [49] давала стандартное отклонение 0,43 %. *Schaschke* и др. [51] провели измерения и моделирование плотности различных дизельных топлив, полученных на британских нефтеперерабатывающих заводах, при повышенных давлениях до 500 МПа и температурах в диапазоне от 298 К до 373 К. Полученные данные коррелировали с использованием модифицированного уравнения Тейта-Таммана, и эти данные использовались для оценки сжимаемости жидкости. *Perdomo* и др. [52] реализована обобщенная теория SAFT-g для моделирования как гидроксильированных, так и обычных биодизельных соединений алкиловых эфиров (*H-FAME*, насыщенный и ненасыщенный *FAME*) для прогнозирования этих свойств в биодизельном топливе путем адекватного представления физического поведения и стереохимии молекул биодизельного топлива. Теория обеспечивает очень хорошее описание поведения равновесия паров жидкостей для химических семейств, используемых для оценки набора параметров. С помощью предложенной модели любое потенциальное биодизельное топливо из любого сырья может быть представлено и смоделировано. *Perdomo* и др. [52] считают реализованный подход многообещающим и широко применимым, поскольку он позволяет варьировать важные молекулярные параметры и оценивать его влияние на макроскопические свойства топлива биодизельных систем.

Плотность систем спирт/масло

Объемные свойства играют важную роль в конструкции непрерывных сверхкритических реакторов, поскольку плотность реагирующей смеси определяет время пребывания в реакторе. Плотность является очень чувствительной переменной по отношению к давлению и температуре вблизи критической области с высокими параметрами проведения процесса ($P = 25\text{--}40$ МПа, $T > 513$ К) и высокими мольными соотношениями «спирт/масло» (40:1 и выше), поэтому она становится критической переменной для правильного управления работой реактора. Однако этот тип информации редко доступен в рабочих условиях. Детальных исследований плотности систем спирт/масло в широком диапазоне температур и давлений нет. Существуют очень ограниченные данные по плотности систем спирт/масло. Наибольший разрыв в базе данных обнаружен для измерения *PvT* свойств спирт/масло в около- и сверхкритическом флюидном состоянии одного из компонентов (спирта) при высоких температурах и высоких давлениях.

В таблице 2 представлена сводка измерений плотности для систем спирт/масло. Литературный опрос показал, что для этих систем под давлением и при высоких температурах данные о теплоемкости ограничены. Поиск литературы проводился на основе собственных изысканий.

Таблица 2

Сводка литературных данных плотности систем спирт/масло

Сырье	Интервал температур, К	Интервал давлений, МПа	Авторы	Метод измерения
Метанол + соевое масло + пропан	543-588	7-21,1	Hegel [53]	изохорный метод
Растительные масла + метанол; кокосовое масло + метанол; метилолеат + метанол	550–630 К	0,098-32	Velez [54]	изохорный метод

Продолжение таблицы 2

Подсолнечное масло + чистый и азеотропный этанол	553–623	12,0–35,0	Velez [55]	изохорный метод
Этилацетат + пальмовое масло	303–673	0,3–15	Komintarachat [56]	изохорный метод
Метанол + пальмовое масло	373–693	1–16	Sakdasri [57]	изохорный метод
Рапсовое масло + этанол	273,15.0÷333,15	0,098	Barabás [58]	плотномер с вибрационной трубкой

Barabás и др. [58] представил данные по плотности как функции температуры десяти бинарных смесей биодизельного топлива, изготовленных из рапсового масла и этанола. Образцы были измерены для восьми температур в диапазоне от 273,15 до 333,15 К с использованием денситометра Anton Paar DMA 4500 М. Константы корреляции, основанные на экспериментальных данных, представлены для расчета избыточного молярного объема и избыточного коэффициента теплового расширения в виде полиномиального уравнения типа Редлиха-Кистера. Исследования плотности при высоких параметрах состояния при различных мольных соотношениях спирт/масло было сообщено в работах Hegel и др. [53], Velez [54,55], Komintarachat и соавт. [56], Sakdasri и др. [57], а также Cotabarren [59]. В этих работах плотность была измерена изохорным методом [60,61], наиболее простым и надежным способом для измерения плотности смеси и нахождения условий гомогенной работы сверхкритических химических реакторов при высокой температуре и давлении. Hegel et al [53] сообщили о PvT системы метанол/соевое масло/пропан. PvT данные были измерены в реакторе с фиксированным объемом. Исследования проведены для температур от 543 К до 588 К и давлений от 7 до 21,1 МПа с точностью до $0,0001 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$ с фиксацией фазовых переходов, которые заканчиваются либо гомогенной сверхкритической жидкостью, либо плотной жидкой фазой, либо гетерогенной парожидкостной системой. Фазовые переходы описаны с использованием модели GCA-EOS [62,63]. В [54,55] сообщают об экспериментальных исследованиях плотности смеси растительных масел + метанола (кокосовое масло + метанол и метилолеат + метанол) в интервале температур 550–630 К и в диапазоне давлений 0,098–32 МПа. Измерены плотности подсолнечного масла с метанолом для двух различных соотношений спирт / масло, а именно, 40:1 и 25:1. Влияние глобальной плотности на конверсию изучено за длительное время реакции (3–4 часа). Наличие фазовых переходов реагирующих смесей от гетерогенных к гомогенным были получены из экспериментальных результатов.

Velez и др. [61] приводят экспериментальные данные о непрерывном процессе сверхкритического этанолиза подсолнечного масла. Данные были получены для мольного отношения этанола к маслу 40:1 при трех разных температурах (573, 593 и 618 К). Для прогнозирования удельного объема при различных рабочих условиях экспериментальные данные для реакционной смеси [64] были смоделированы с помощью PR-EoS. Sakdasri [57] сообщили об исследованиях фазового поведения системы метанол-пальмовое масло при мольном соотношении 12:1. Измерения проводили при температурах от 363 до 393 К и давлениях от 1 до 4 МПа. Для ограничения влияния возможной реакции переэтерификации, протекающей при температуре выше 423 К, использовались низкие температуры. Результаты опытов сравнивались и моделировались. Сравнительное моделирование фазового равновесия системы метанол – трипальмитин было выполнено с использованием уравнения состояния Пенга – Робинсона (PR EoS) с модифицированными правилами смешивания Гурона – Видала (MHV2) второго порядка в сочетании с универсальным коэффициентом функциональной активности, моделью (UNIFAC) и универсальной квазихимической (UNIQUAC) моделью избыточной свободной энергии Гиббса. Согласие между экспериментальными результатами и результатами моделирования оказалось удовлетворительным, если правила смешивания MHV2 используются в сочетании с моделью UNIQUAC. Для предсказания жидкофазных равновесий переэтерификации пальмового масла сверхкритическим метанолом была применена термодинамическая модель. Изохорным методом было найдено, что в диапазоне температур 373–693 К и диапазоне давлений 1–16 МПа модель предсказывает поведение смеси в целом. Komintarachat [56] приводит данные о плотности смеси этилацетат-пальмовое масло в

сверхкритическом состоянии ($T=303\div 673$ К, $P=0,3\text{--}15$ МПа) при мольных соотношениях 10:1, 20:1 и 30:1. Исследовано влияние мольного соотношения и общей плотности смеси на превращение области жидкость-жидкость в однофазную смесь. Определены приблизительно точки фазового перехода из области жидкость-пар в СКФ область. Cotabarren [59] с использованием уравнения состояния *RK-PR* удалось предсказать плотность смесей на основе подбора параметров чистого соединения и бинарного взаимодействия для данных о давлении пара и плотности насыщенной жидкости и точек насыщения бинарной смеси. Ими смоделировано поведение сверхкритического реактора, используемого для переэтерификации подсолнечного масла. В этой работе показано, что *RK-PR* с несколькими неактивными асимметричными бинарными системами способно точно прогнозировать данные PvT на основе корреляции нескольких экспериментальных точек фазового перехода, полученного Velez [54,55]. Они смогли предсказать объемные свойства многокомпонентной системы с помощью уравнения состояния *RK-PR*.

Изобарная теплоемкость

Одним из ключевых теплофизических свойств необходимых для моделирования и тепловых расчетов является теплоемкость. Что касается теплоемкости растительных масел, то они хорошо исследованы при атмосферном давлении [2, 65-68] в широком интервале температур и для них предложены различные расчетные методы [69,70]. О теплофизических свойствах продуктов реакции переэтерификации (сложных эфиров жирных кислот) сообщалось ранее несколькими авторами [27,71-74]. К сожалению, существуют очень ограниченные измерения теплоемкости как растительных масел, так и смеси растительное масло + спирт, особенно в сверхкритической спиртовой среде. Литературное исследование показало, что есть несколько данных о теплоемкости (C_p) для смесей растительное масло + спирт в сверхкритических условиях (табл.3).

Таблица 3

Перечень работ и параметров по измерению теплоемкости масел и смесей со спиртом

Вещество	Мольное соотношение спирт масло	Интервал изменения температур, К	Интервал изменения давления, МПа	Неопределенность	Авторы	Метод измерения
Подсолнечник, кукуруза, оливки, хлопок, кунжут, соя	-	293-563	0.098-49,1	2.6	Savarov [11]	MW
Масло рапсовое	—	295, 380	0,098÷1100	n/a	Larsen [75]	THW
Масло оливковое	-	298	1,167÷350	n/a	Bogdan [76]	Производные данные
Масло соевое	-	298	0,1÷600	n/a	Nguyen [77]	THW

MW-method of monotonic warming; THW- transient hot-wire method; IHCC- isothermal heat conduction calorimeter. Производные данные - полученные из акустических (скорости звука) измерений при высоких давлениях.

Timms [65] рассмотрели основные физические свойства, эмпирические физические свойства и фазовое поведение и полиморфизм пальмового масла (PO), пальмового масла из косточек (PK) и кокосового масла (CN). Установили закономерности изменения теплоемкости от йодного числа и температуры. Coupland [2] и др. представили данные по теплоемкости 9 масел (подсолнечного, кукурузного, оливкового, рапсового, хлопкового, арахисового, пальмового, сафлорового, соевого). Coupland и др. [2] также обобщили литературные значения теплофизических свойств для ряда пищевых масел при 293 К, в том числе и теплоемкость в виде ряда эмпирических уравнений для расчета температурной зависимости этих параметров. Только одна экспериментальная работа говорит о теплоемкости для набора растительных масел, сообщенная Fasina [66]. Они доложили о вязкости и удельной теплоемкости двенадцати растительных масел, которые были определены в интервале температур от 35 до 180 °С. Rojas [69] доложили данные о теплофизических свойствах (теплопроводность, теплоемкость, плотность и вязкость) хлопкового, рапсового, подсолнечного, кукурузного и соевого масел. Свойства были измерены при атмосферном давлении в интервале температур 299,15–433,15 К. Теплоемкость определяли нестационарным методом в цилиндрическом бикалориметре. Результаты по теплоемкости от температуры обработали по линейной модели.

Результаты по теплоемкости масел при высоких давлениях представлены в [11,75-

77]. В [11] сообщается об экспериментальных исследованиях теплофизических свойств, в том числе и теплоемкости растительных масел (подсолнечника, кукурузы, оливок, хлопчатника, кунжута, сои и др.) в интервале температур 293,8 - 563,4 К и давлений 0,101 - 49,1 МПа. Теплоемкость определили методом монотонного нагрева с точностью до 2,6 %. Nguyen [77] измерили теплопроводность, температуропроводность, объемную удельную теплоемкость и изобарную удельную теплоемкость пищевых продуктов, а также соевого масла, при температуре 298 К и давлениях до 600 МПа нестационарным методом (двухигольным зондом). Максимальная совокупная неопределенность при измерении теплопроводности, температуропроводности, объемной удельной теплоемкости и изобарической удельной теплоемкости составила 3,1, 6,8, 6,6 и 6,9 %, соответственно. Объемную теплоемкость рапсового масла при давлениях до 1100 МПа при двух температурах (295К, 380К) опубликовал Larsson [75]. Результаты получены нестационарным методом горячей проволоки. Погрешность метода по данным авторов ± 5 %. Bogdan и др. [76] опубликовали результаты расчета теплоемкости оливкового масла при давлениях до 350 МПа через скорость звука при температуре 298 К. Они обнаружили наличие максимума теплоемкости при давлении 128 МПа, что указывает на фазовый переход.

Теплопроводность масел и смесей «спирт/масло».

Высокие параметры проведения процесса проведения реакции переэтерификации растительных масел в суб- и сверхкритическом состояниях спирта требуют информацию о переносных свойствах таких систем, такие как теплопроводность. Что касается теплопроводности растительных масел, то они хорошо исследованы при атмосферном давлении [2,69,78-84] в широком интервале температур и для них предложены различные расчетные методы [84,85]. О теплофизических свойствах продуктов реакции переэтерификации (сложных эфиров жирных кислот) сообщалось ранее несколькими авторами [26,71-73,86]. К сожалению, существуют очень ограниченные измерения теплопроводности как растительных масел, так и смеси растительное масло + спирт и отсутствуют особенно в сверхкритической спиртовой среде. Coupland [2] и др. опубликовали обзор литературных данных по теплопроводности 9 масел (подсолнечного, кукурузного, оливкового, рапсового, хлопкового, арахисового, пальмового, сафлорового, соевого), а также обобщение литературных значения теплофизических свойств для ряда пищевых масел при 293 К (теплопроводность и другие свойства) в виде ряда эмпирических уравнений для расчета температурной зависимости этих параметров. Brock и др. [80] представили экспериментальные данные при температурах от 293 К до 343 К по теплопроводности и динамической вязкости рафинированных растительных масел: сои, кукурузного масла, подсолнечника, хлопкового масла и оливкового масла. Результаты получены с помощью анализатора тепловых свойств (Decagon Inc., модель KD2) нестационарным методом горячей проволоки. Значения теплопроводности представлены в виде линейной модели. Отклонения полученных значений от экспериментальных не превышают точности измерения ± 2 %. Wu и др. [78] доложили о результатах исследования теплопроводности монобутилового эфира этиленгликоля, диметилового эфира, метилэтилкетона, касторового масла и растительного масла в жидкой фазе, близкой к насыщенной методом горячей проволоки с неопределенностью результатов измерения в 2 %. Данные получены в диапазоне температур от 229 до 375 К и атмосферном давлении, скоррелированы как полиномиальная функция температуры с абсолютным средним отклонением от экспериментальных данных менее 0,4 % и максимальным отклонением менее 0,6 %. Более широкий интервал температур представили Rojas и др. [69], они доложили данные о теплофизических свойствах (теплопроводность, теплоемкость, плотность и вязкость) хлопкового, рапсового, подсолнечного, кукурузного и соевого масел. Свойства были измерены при атмосферном давлении в интервале температур 299,15–433,15 К. Теплопроводность определяли стационарным методом коаксиальных цилиндров. Результаты по теплопроводности от температуры обработали по линейной модели. Теплопроводность трех масел (подсолнечного, кукурузного и оливкового) определили Turgut и др. [79] при температуре 298, 313, 333 и 353 К, но уже методом горячей проволоки. Hoffmann и др. [82] сообщили о результатах исследований теплопроводности масел рапса, сои, подсолнечника, пальмы, копры, хлопка и яatroфы в диапазоне температур от температуры окружающей среды до 503 К. Для измерений применен термозонд с горячей проволокой с переменным возбуждением и блокировкой. Воспроизводимость зонда оценивается авторами в 1,2 %, неопределенность данных в 2 %. Zongo [84] опубликовал данные по теплофизическим свойствам, включая и теплопроводность рапсового масла, масла яatroфы до температуры 523 К. В этой статье помимо экспериментальных измерений

и методов оценки свойств растительных масел рассмотрены корреляционные методы с использованием подхода группового вклада для каждого свойства и сравнение экспериментальных данных с прогнозируемыми значениями свойств. Zongo [84] показали, что теплопроводность хорошо предсказывается Sastri-методом с абсолютной погрешностью ниже 7,75 % для масел рапса и яatroфы. Atgur и др. [83] опубликовали работу об исследованиях в диапазоне 298÷353K методом плоского слоя теплопроводности двух масел (подсолнечное масло и кукурузное масло) с неопределенностью до 2 %. Vozárová и др. [81] исследовали температурную зависимость теплопроводности и других теплофизических свойств трех образцов растительных масел: рапсового, подсолнечного и оливкового. Нестационарный метод с источником тепла (метод горячей проволоки) и аппаратом ISOMET 2104 (Applied Precision) использовался для измерения теплопроводности и температуропроводности в интервале температур от 283 К до 313 К. В этом интервале температур теплопроводности представлены линейными зависимостями.

Результаты по теплопроводности масел при высоких давлениях представлены в [11,12,75,77,86,87]. В [11] сообщают об экспериментальных исследованиях теплофизических свойств, в том числе и теплопроводности, растительных масел (подсолнечника, кукурузы, оливок, хлопчатника, кунжута, сои и др.) в интервале температур 293,8 - 563,4 К и давлений 0,101 - 49,1 МПа. Теплопроводность определили методом цилиндрического бикалориметра с точностью до 4,5%. Nguyen [77] измерили теплопроводность, температуропроводность, объемную удельную теплоемкость и изобарную удельная теплоемкость пищевых продуктов, а также соевого масла, при температуре 298 К и давлениях до 600 МПа нестационарным методом (двухигольным зондом). Максимальная совокупная неопределенность при измерении теплопроводности составила 3,1 %. Werner [12] исследовали влияние давления на теплопроводность и плотность четырех масел (оливкового, сафлорового, льняного и касторового) до 400 МПа в интервале температур от 283 до 333 К. Измерения теплопроводности проводились с помощью адаптированного к высокому давлению метода горячей проволоки. Они получили, что барическая зависимость теплопроводности этих растительных масел коррелируется с коэффициентом изотермической сжимаемости, а температурная с изобарическим коэффициентом теплового расширения. Получено хорошее согласие с колебательной теорией теплопроводности Хорроксу и Маклафлина. Из этой модели установлена связь между теплопроводностью и плотностью в виде $(\lambda / \lambda_0) (F / F_0) g$. Исследование теплопроводности рапсового масла при давлениях до 1100 МПа при двух температурах (295K, 380K) опубликовал Larsson [75]. Результаты получены нестационарным методом горячей проволоки. Погрешность метода по данным авторов ± 5 %. Результаты показали, что удельная теплопроводность удваивается при увеличении давления до 1 ГПа.

Динамическая и кинематическая вязкости масел

Одно из наиболее важных теплофизических свойств растительных масел представлено вязкостью. Обзор литературы показывает, что существуют очень ограниченные данные о вязкости растительных масел при высоких температурах и давлениях. Вязкости растительных масел хорошо исследованы при атмосферном давлении [2,66,69,80,88-90], в широком интервале температур и для них предложены различные расчетные методы [9,71,91]. Большинство сообщаемых данных о вязкости охватывают ограниченный диапазон температур (от 283 до 388 К) и атмосферное давление. Coupland и др. [2] обобщили литературные значения теплофизических свойств для ряда пищевых масел при 293 К, в том числе и вязкости, в виде ряда эмпирических уравнений для расчета температурной зависимости этих параметров. Н. Nouredini [88] представил данные по вязкости как функции температуры для ряда растительных масел (сыра, рапса, кукурузы, сои, молочая, кокосового ореха, лескуереллы), а также для восьми жирных кислот в диапазоне от C9 до C22, при температурах их плавления до 383 К. Измерение вязкости выполняли с помощью стеклянных капиллярных кинематических вискозиметров. Константы корреляции, основанные на экспериментальных данных, представлены для расчета вязкости жирных кислот и растительных масел в диапазоне температур от 297 К или температуры плавления вещества до 383 К. Abramovic и др. [89] определяли при температурах от 298,15 до 328,15 К динамические вязкости для ряда растительных масел (нерафинированное подсолнечное масло, рафинированное подсолнечное масло, оливковое масло, рафинированное кукурузное масло, нерафинированное тыквенное масло, смесь рафинированного растительного масла и нерафинированного тыквенного масла). Динамическая вязкость образцов масла определялась с помощью вискозиметра Ubbelohde. Экспериментальные данные по вязкости описаны эмпирическими уравнениями, и

представлены константы корреляции для данных. Несколько больший диапазон температур вязкости сообщили Ogoian и др. [90]. Для восьми типов растительных масел, таких как: оливковое масло, кукурузное масло, подсолнечное масло, масло виноградных косточек, масло сквоша, масло фундука, арахисовое масло и кунжутное масло измерения проведены с помощью вискозиметра Хопплера при температурах 293–353 К. Температурные корреляции вязкости получены с использованием полиномиальной подгонки по экспериментальным данным со средним отклонением от 1,2 % до 5,5 %. Brock и др. [80] представили экспериментальные данные по динамической вязкости и теплопроводности следующих рафинированных растительных масел: риса, сои, кукурузного масла, подсолнечника, хлопкового масла и оливкового масла. Для измерения динамической вязкости в диапазоне температур 293 К–343 К использовался реометр Брукфилда. Из двух моделей описания вязкости наилучшие результаты показала модель вязкости Фогеля с абсолютным средним отклонением до 6,4 %. Fasina [66] с помощью реометра Bohlin измерили вязкости 12 образцов растительного масла: миндальное, рапсовое, кукурузное, виноградное, гальзановое, оливковое, арахисовое, сафлоровое, кунжутное, соевое, подсолнечное и ореховое масла при температурах до 453 К. Результаты аппроксимировали уравнениями по трем моделям (модифицированный WLF, степенной закон и Аррениус). Для описания влияния температуры на вязкость, модифицированная модель WLF дала наилучшее соответствие. Rojas [69] доложили о данных по теплофизических свойствах хлопкового, рапсового, подсолнечного, кукурузного и соевого масел. Вязкость измерена в интервале температур 299,15–433,15 К. Динамическую вязкости (μ) растительного масла определяли с помощью вискозиметра с вращающимся концентрическим цилиндром типа Searle (Rheotest 2.1, Ottendorf-Okrilla, Германия). Экспериментальные данные были использованы для разработки эмпирических корреляций. Средние абсолютные отклонения рассмотренных моделей колеблются от 0,06 % до 0,58 %. Эти корреляции могут использоваться для прогнозирования этих свойств в диапазоне исследованных температур. Anand [91] провели обзор различных видов моделей (корреляций), используемых для оценки вязкости растительного масла и биодизельного топлива, исходя из их состава жирных кислот. Предложенные методологии проверены в широком диапазоне доступных данных вязкости для растительных масел и биодизельного топлива различного состава и для разных температур. Сравнение расчетных значений вязкостей с измеренными для 13 растительных масел и 14 образцов биодизельного топлива показали согласие в пределах предсказанной ошибки в 10 %. В работе [92] Diamante и др. измеряли влияние высоких скоростей сдвига (от 64,5 до 4835 с^{-1}) на абсолютную вязкость различных растительных масел при температурах от 296 К до 363 К. Абсолютные вязкости различных растительных масел определяли на вискозиметре Lamy RM100 (вращающийся вискозиметр с коаксиальным цилиндром). Измерены абсолютные вязкости 14 образцов: масло авокадо (холодного отжима), рапсовое масло, масло виноградных косточек, масло макадамии (холодного отжима), оливковое масло (смесь холодного отжима и рафинированного), арахисовое масло, рапсовое масло (холодного отжима), масло рисовых отрубей, сафлоровое масло (холодного отжима), кунжутное масло, соевое масло, подсолнечное масло и масло грецкого ореха (холодного отжима). Почти все экспериментальные значения различных растительных масел были сопоставлены с опубликованными литературными данными, за исключением масел виноградных косточек, арахиса и грецкого ореха, процентная разница которых составляет 13–17 %. Vozárová и др. [81] исследовали динамические вязкости рапсового, подсолнечного и оливкового масел. Измерения динамической вязкости растительных масел осуществлялись ротационным вискозиметром DV2TLV (Brookfield) в интервале температур от 294 К до 373 К. Измеренные температурные зависимости динамической вязкости показали хорошее согласие с опубликованными результатами. Отличия от данных других авторов обусловлены несколькими факторами (химический состав, способ обработки, условия хранения, термическая история и т. д.), которые влияют на почти каждое физическое свойство масел. Получены уравнения регрессии для температурной зависимости динамической вязкости по типу Аррениуса, с различными значениями коэффициентов для каждого образца в зависимости от вида масла. Еще одна экспериментальная информация о вязкости для набора растительных масел, сообщенная Esteban [7], доступна при температурах от 283 до 413 К. Они измеряли вязкость 6 образцов растительных масел и 2 образцов дизельного топлива (*Rapeseed, Sunflower, Soybean, Palm, Corn, Grape seed, Diesel, BD100*) с использованием калиброванных ареометров и вискозиметра гравитационного потока типа Кэннона-Фенске. Sahasrabudhe [93] опубликовали результаты исследования теплофизических свойств, в том числе, и вязкости пяти пищевых масел (масло канолы, оливковое масло, соевое масло, арахисовое масло и

кукурузное масло). Вязкость масел измеряли с использованием вискозиметра от комнатной температуры до 473 К с помощью вискозиметра *Brookfield (Brookfield Engineering Laboratories, Inc.; Middleboro MA, США)*. Измеренная динамическая вязкость была затем преобразована в кинематическую вязкость с использованием плотности каждого масла для сравнения с данными математических моделей. Измерения, выполненные при различных настройках оборотов в минуту, подтвердили ньютоновское поведение пяти изученных масел. Температурная зависимости вязкости моделировались с использованием модифицированного уравнения Андраде. Статистический анализ показал значительное влияние температуры и типа масла на значения вязкости; различия между маслами были более заметны при температуре ниже 373 К. Zongo [84] опубликовали данные по теплофизическим свойствам, включая и вязкости рапсового масла, масла ятрофы до температуры 523 К. Вязкости измеряли реометром марки *Rheometer ARES-G2*. В этой статье помимо экспериментальных измерений и методов оценки свойств растительных масел рассмотрены корреляционные методы с использованием подхода группового вклада для каждого свойства и сравнение экспериментальных данных с прогнозируемыми значениями свойств. Zongo [84] показали, что динамическая вязкость хорошо прогнозируется методом *Jöback-Lydersen* выше 350 К. Абсолютное среднее отклонение составило 28,39 % для рапсового масла и 20,42 % для масла ятрофы, что намного выше из-за большого отклонения, наблюдаемого при более низких температурах. Li Zong и др. [71] для расчета теплофизических свойств масел (давление пара, энтальпию испарения, теплоемкость жидкости, энтальпию образования, молярный объем жидкости и вязкость жидкости) предложили метод фрагментной оценки химической составляющей по составу фрагментов и параметрам фрагментов молекулы. Эта работа способствовала созданию банка данных теплофизических свойств триглицеридов, жиров и масел. Simion и соавт. [9] сообщили новый обобщенный метод для нахождения математических корреляций между температурой и типом масла, с плотностью и вязкостью для десяти растительных масел (оливкового, арахисового, кунжутного, миндального, хлопкового, кукурузных зародышей, подсолнечника, сои, виноградных косточек и льна).

Результаты по вязкости масел при высоких давлениях представлены в [94-96]. В [94] сообщается об экспериментальных исследованиях вязкости оливкового масла и составляющих его жирных кислот с использованием вискозиметра высокого давления погружного типа при температуре 293,15 К и давлений 0,101 - 45 МПа. Вязкости определялись методом падающего груза. В [95] увеличили давление в эксперименте для оливкового масла до 150 МПа. Результаты измерений представили в виде экспоненциальной и квадратичной зависимости от давления. Эти уравнения обеспечили хорошее соответствие с экспериментальными данными: экспоненциальное соотношение имеет стандартное отклонение 3,32 % и квадратичное соотношение имеет стандартное отклонение 1,93 %. Mawatari [96] исследовали влияние давления на вязкость и характеристики затвердевания рапсового масла, соевого масла, подсолнечного масла, пальмового масла, кокосового масла, оливкового масла, камелии, горчичного масла, касторового масла, метилового эфира рапса и метилового эфира сои в интервале температур от 293 К до 383 К и давлений до 0,35 ГПа. Для определения вязкости при высоком давлении до 0,35 ГПа и при температуре от 293 К до 383 К растительных масел использовался вискозиметр с падающим шариком высокого давления.

Динамическая и кинематическая вязкости биодизельного топлива

Вязкость образцов биодизельного топлива широко изучена в литературе [91,97-103]. В работе [97] представлены значения коэффициентов кинематической вязкости трех образцов биодизельного топлива, полученных из масла рапса, сои и рыбьего жира в интервале температур от 293 до 573 К. Повторяемость измерений составляет 2 %. В работе Moradi [101] представлены результаты измерения коэффициентов кинематической вязкости нескольких образцов биодизельного топлива, полученных из масел сои, рапса, подсолнечника и отработанных масел, и их смесей с дизельным топливом. Измерения были сделаны при температуре 293-353 К. Погрешность измерений составила 0,2 %. Авторы также разработали предсказывающую модель, которая не зависит от типа биодизельного топлива. В работе Nita [99,100] измерялась вязкость биодизельного топлива в диапазоне температур от 293 до 333 К. Измерения проводились с использованием прибора Anton Paar SVM 3000. Погрешность измерений 0,7 %. Knothe в своей работе [102] измерили коэффициенты кинематической вязкости многочисленных жирных соединений при 40 °C (ASTM D445) с помощью капиллярного вискозиметра *Cannon-Fenske*. Эти данные могут быть использованы для разработки моделей прогнозирования вязкости смеси сложных эфиров жирных кислот, содержащихся в биодизельном топливе. Allen [103] измерил

вязкость биодизельного топлива, полученного из масел рапса, кокоса, пальмы, арахиса и сои. Измерения проводились с использованием микровискозиметра Paar AMV 200, работа которого основана на методе катящегося шарика. В работе Freitas [104] представлены измерения вязкости семи образцов биодизельного топлива, полученных в результате реакции метанолиза из соевого, пальмового, рапсового масел и смеси соевых и рапсовых метиловых эфиров, с применением 0,5 % гидроксида натрия в качестве катализатора. Температура реакции составила 328 К мольное соотношение метанола к маслу - 5:1. Измерения вязкости проводились при помощи вискозиметра Anton Paar SVM 3000. Погрешность измерений вязкости менее 0,5 %. В работе [105] проводились измерения вязкости смеси эфиров, произведенных из рапсового, кукурузного и подсолнечного масел. Измерения были сделаны реометром Haake RS50. Albo и др. [32] измерили вязкости метиловых эфиров рапсового масла (RME) и соевого масла (SME) капиллярными вискозиметрами типа Ubbelohde при 293 К и атмосферном давлении, а при высоких давлениях с использованием вискозиметра Anton Paar SVM 3000. Относительная расширенная неопределенность измерений вязкости, которые могут быть получены с помощью этого устройства и процедуры оценивалась в 1,3 %. В работе [106] Pratas измерили вязкость семи этиловых эфиров и восьми метиловых. Измерения вязкости и плотности проводили в температурном интервале от 273,15 до 363,15 К при атмосферном давлении с использованием автоматического ротационного вискозиметра-стабилизатора SVM 3000 Anton Paar. Измеренные экспериментальные данные сравнивались с данными вязкости, ранее сообщавшимися в литературе для тех же систем, которые использовались для оценки трех прогностических моделей. Для этиловых эфиров отклонения находятся в пределах 4 % от литературных данных, а для метиловых 1 %. Isioma и др. [107] опубликовали обзор и провели анализ свойств холодного потока и кинематической вязкости биодизеля собранных из источников, опубликованных в международных журналах. Machado [26] определяли кинематическую вязкость биодизельного топлива при различных температурах (283,15, 293,15, 303,15, 313,15 и 323,15 К), полученного из соевого, кукурузного, подсолнечного и рапсового растительных масел. Вязкость определяли калиброванным стеклянным капиллярным вискозиметром Cannon-Fenske (размеры 50, 75, 100 и 150) с погрешностью $\pm 0,01$ мПа·с. Для связи данных вязкости в зависимости от температуры, концентрации биодизельного топлива и этанола использовалась полиномиальная модель, адекватно отображающая экспериментальные данные. Sousa и др. [108] предложили метод для количественной оценки содержания биодизельного топлива в продуктах этанолиза и метанолиза, а также в смесях биотоплива и растительного масла различных видов сырья. В основе метода – аналитическая кривая вискозиметрии. Bair [109] экспериментально измерили вязкости четырех дизельных топлив до 350 МПа и температур до 433 К. Сдвиговую вязкость определяли с помощью вискозиметра с падающим цилиндром. Зависимость вязкости смазочных масел от температуры и давления отражена корреляцией вязкости: модель свободного объема Дулиттла [110] с погрешностью от 2,2 % до 9,8 % и улучшенная модель Ясутоми [111] с погрешностью от 5,9 % до 8,1 %. Используемая модель термодинамического масштабирования вязкостей по нормализационному параметру Ашерста – Гувера [112] по методу Штиккеля показывает, что для всех жидкостей измеренные вязкости хорошо коррелируются в зависимости от вязкости, температуры и давления с ошибкой в пределах 2,6-3,6 %. В работе [113] Chhetri и др. исследовали вязкости биотоплива из канолового масла, а также для двух видов биодизельного топлива, полученного из непищевых источников, ятрофы и мыльного масла. Вязкости были измерены от 293 К до 523 К и от атмосферного давления до 7 МПа. Для измерения вязкости использовался вискозиметр ViscoScope. Обработка данных (вязкость от температуры) проведена по модифицированному уравнению Андраде до давления 7 МПа. Получено хорошее согласие с экспериментальными данными. Duncan и др. [114] получили данные по вязкости образцов биодизельного топлива, метиловых эфиров жирных кислот (FAMES), произведенных из соевого масла, соевого масла из соевых бобов Vistive, масла канолы, переработанного масла канолы в интервале температур 283,15 - 373,15 К и давлений до 131 МПа. Измерения проводились с помощью вискозиметра высокого давления Cambridge Applied Systems (в настоящее время Cambridge Visidity, Inc.) (система ViscoPro 2000 4-SPL-440 с программным обеспечением Viscolab). Обработка результатов по уравнению Тейта-Литовица показала, что оно хорошо коррелирует данные в широком диапазоне температур и давлений. Отклонение от расчетных данных не более 3,39 %. В другой работе [115] эти же авторы измерили вязкости смеси соевый биодизель и дизель со сверхнизким содержанием серы в различных пропорциях при тех параметрах. Используя уравнение Тейта-Литовица с правилом смешивания Кея авторы описали

экспериментальные данные с абсолютной погрешностью до 1,75 %. В работе [116] *Freitas* сообщили экспериментальные данные вязкостей высокого давления для трех видов биотоплива (соя, рапс и их бинарная смесь). Измерения провели при температурах от 293,15 К до 393,15 К и давлениях от атмосферного до 140 МПа с использованием вискозиметра с вибрирующей проволокой с погрешностью до 1 %. Авторы описали экспериментальные данные с общими средними относительными отклонениями (*OARD*) всего в 3,9 % во всех исследованных диапазонах давлений и температур. Эта корреляция была также расширена для описания вязкостей биодизельных смесей с дизельным топливом с *OARD* всего в 3,3 %. *Habrioux* и др. в работах [117, 118] приводят данные по вязкости эфиров метилкапрата, этилкапрата, этилмиристата и метилмиристата при высоком давлении. Измерения проведены двумя различными методами: вискозиметром с падающим грузом и методом кварцевого резонатора. Диапазон параметров в работе [119] следующий: температура 293,15 - 353,15 К, давление 0,1 - 200 МПа. Предложены корреляции вязкости при высоком давлении для корреляции в пределах экспериментальной неопределенности значений вязкости как функции температуры и давления. Для описания вязкости от плотности и температуры использован термодинамический метод масштабирования. *Robertson* и др. в [119] сообщили об измерении вязкости биотоплива, полученного из подсолнечного масла и смеси биодизельного топлива с минеральным дизельным топливом в условиях высокого давления до 153 МПа и температур 273-298 К. *Schaschke* опубликовал в [120] вязкости биотоплива из сои и рапса, смешанных с минеральным дизельным топливом при температурах от 298 К до 353 К при давлениях до 200 МПа, используя вискозиметр падающего погружного типа. *Schaschke* и др. в [51] провели измерения вязкости различных дизельных топлив, полученных на британских нефтеперерабатывающих заводах, при давлениях до 500 МПа и температурах в диапазоне от 298 К до 373 К. В этом исследовании данные вязкости при высоком давлении получили с использованием термостатически контролируемого вискозиметра высокого давления погружного типа. Для оценки вязкости с давлением использовали значения плотности (уравнение Тейта и экспериментальные данные с использованием аппарата микро-PVT). Описали данные по вязкости логарифмической зависимостью с погрешностью до 2 %.

Актуальность исследования определяется проведенными исследованиями теплофизических свойств рабочих сред процесса получения биодизельного топлива.

Цели и задачи состоят в проведении экспериментального исследования по получению новых данных по плотности, изобарной теплоемкости, теплопроводности, вязкости на апробированных установках.

Научная значимость выражается в формировании профильного сегмента базы данных по теплофизическим свойствам веществ и материалов.

Практическая значимость заключается в применимости данных на этапах моделирования, оптимизации и масштабирования разрабатываемого процесса получения биодизельного топлива.

Материалы и методы

В работе по определению теплофизических свойств состава смеси, участвующих в получении биодизельного топлива, было задействовано следующие материалы:

- рапсовое рафинированное дезодорированное масло первого сорта желтого цвета компании ОАО «Астон», Ростов-на-Дону;
- масло пальмовое рафинированное отбеленное дезодорированное «Пальмастар» фирмы Cargill;
- спирт этиловый пищевой с объемной долей этилового спирта 95%;
- в качестве катализатора был использован оксид алюминия марки АОК-63-22К (производство ОАО «СКТБ «Катализатор», г. Новосибирск, Россия; ТУ – 6-68-196-2011), фазовый состав - смесь гамма- и хи-оксидов.

Измерение плотности растительных масел авторы выполняли с помощью стандартных пикнометров. Дополнительно данные по плотностям получены косвенным путем из измерений коэффициента теплового расширения с точностью до 1 %. Для корреляции плотности исследованных жиров и масел в интервале температур от 303 К до 353 К и давления до 150 МПа использовали уравнение состояния Тейта.

Для измерений изобарной теплоемкости масел и их смесей со спиртом использован модернизированный сканирующий калориметр ИТС-400. Максимальная совокупная неопределенность при измерении изобарной удельной теплоемкости не превышала 2 %.

Измерения теплопроводности проводились с помощью адаптированного к высокому давлению метода горячей проволоки с максимальной неопределенностью в 1,8 %.

Для определения динамической вязкости использовался вискозиметр с падающим шариком высокого давления. Этот же вискозиметр также использовался для непосредственного наблюдения кристаллизации масел при высоком давлении менее 0,35 ГПа. Для описания вязкости растительных масел под высоким давлением использовано корреляционное уравнение.

Результаты и обсуждение

Shamsetdinov и соавторы [121] измерили плотности рапсового и пальмового масел, полученных при давлениях до 49 МПа и 147 МПа и температурах от 298 К до 363 К соответственно. Предел общей неопределенности не превышал 1,5 %.

Измерения теплоемкости сверхкритического этанола с маслами проведены при разных параметрах и мольных соотношениях [122-125]. Измерения теплоемкости этанола с пальмовым маслом проведено при мольных соотношениях 123:1; 192:1 в интервале температур 343-623 К и давлениях 9,8-29,4 МПа. Установлены закономерности изменения теплоемкости от давления, мольных соотношений и способа приготовления смеси. Измерения с рапсовым маслом, проведено с меньшим мольным соотношением спирт/масло близким к стехиометрическим соотношениям (5:1). Теплоемкость этих смесей исследована в интервале температур 303 К-623 К и давлениях 19,6-29,4 МПа. Также были проведены измерения теплоемкости сверхкритического этанола с рапсовым маслом в присутствии гетерогенного катализатора Al_2O_3 при мольных соотношениях 6:1÷30:1 в диапазоне давлений 9,8-29,4 МПа и температур от 303 до 563 К. Авторы установили, что теплоемкость исследуемых смесей уменьшается с увеличением концентрации масла в смеси, кроме мольного соотношения 18:1. Это особенно заметно при давлениях 19,6 и 29,4 МПа. При мольном соотношении 18:1 в интервале температур 320-450 К теплоемкость тройной системы «этанол - рапсовое масло - катализатор» значительно выше теплоемкости тройной системы с другими соотношениями. Катализатор Al_2O_3 не оказывает существенного влияния на увеличение теплоемкости смеси «этанол - рапсовое масло». Все исследования попадают в предел неопределенностей, не превышающих 2,0 %.

Значения теплопроводности рапсового масла при давлениях до 49 МПа и температурах от 298 К до 363 К и пальмового масла в том же интервале температур получены при атмосферном давлении [126]. В исследуемом интервале температуры и давлений отмечено снижение теплопроводности рапсового масла, примерно, на 7–8 %, а пальмового на 4,5 %. I. Gabitov и др. [127] доложили данные теплопроводности смесей (этанол-рапсовое масло) с мольным соотношением спирт/масло 4:1, 18:1 и 50:1. Приведены данные в диапазоне температур 303-363 К и давлений до 30 МПа. Отмечается, что отклонения от закона аддитивности имеют разный характер: при температуре 293 К максимум отклонения приходится на соотношение 18:1, с ростом давления отклонения растут. С ростом температуры характер отклонения приобретает волнообразный характер со смещением гребня в сторону повышения соотношения.

О динамической вязкости рапсового масла при давлениях до 29,4 МПа и температурах от 313 К до 473 К доложили Gabitova и др. [128]. Установлено существенное увеличение динамической вязкости рапсового масла с ростом давления с 13 % при $T=313$ К до 43 % при 473 К. Экспериментальные данные по вязкости от температуры и давления авторы описали степенной зависимостью.

Заключение

Проведен широкий литературный обзор по теме исследования, касающейся теплофизических свойства сред, участвующих в получении биодизельного топлива. Приведены результаты как авторов статьи, так и результаты иностранных авторов. Стоит отметить, что работы авторов статьи проведены на апробированных установках, а результаты имеют предел общей неопределенности, не превышающий 2,0 %. Наблюдается общая сходимости по результатам работ с другими авторами. Также исследования приносят новые данные, касательно результатов по измерению изобарной теплоемкости для тройной системы «этанол-рапсовое масло-катализатор».

Благодарность.

Результаты исследований по работам авторского коллектива проведено с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Наноматериалы и нанотехнологии» Казанского национального исследовательского технологического университета при финансовой поддержке проекта Минобрнауки России в рамках гранта № 075-15-2021-699.

Литература

1. Мазанов С.В., Гумеров Ф.М., Усманов Р.А., Габитова А.Р., Зарипов З.И., Варфоломеев С.Д., Вольева В.Б., Шаповалов Ю.А. Биодизельное топливо. Часть I. Способы получения // Проблемы энергетики. 2022. Т. 24. № 4. С. 16-49.
2. John N. Coupland, D. Julian McClements. Physical Properties of Liquid Edible Oils. JAOCS. 1997. Vol. 74. P. 1559–1564.
3. Noureddini B.C., Teoh L.H. Densities of Vegetable Oils and Fatty Acids. JAOCS. 1992. Vol. 69. № 12. P. 1184-1188.
4. J.D. Halvorsen, W.C. Mammel, Jr., L.D. Clements. Density Estimation for Fatty Acids and Vegetable Oils Based on Their Fatty Acid Composition. 1993. JAOCS. Vol. 70. № 9. P. 875-880.
5. D. Rudan-Tasic, C. Klofutar. Characteristics of vegetable oils of some slovene manufacturers. Acta Chim. Slov. 1999. V. 46(4). P. 511-521.
6. Rodenbush C.M., Hsieh F.H., Viswanath D.D. Density and viscosity of vegetable oils. Journal of the American Oil Chemist Society. 1999. Vol. 76. P. 1415-1419.
7. Bernat Esteban, Jordi-Roger Riba, Grau Baquero, Antoni Rius, Rita Puig. Temperature dependence of density and viscosity of vegetable oils. Biomass and bioenergy. 2012. Vol. 42. P. 164 -171.
8. S.P. Koh, C.P. Tan, N. Arifin, M.S.A. Yusoff, K. LonG, O.M. Lai. Thermal and viscosity properties of medium- and long-chain triacylglycerol blends. Journal of Food Lipids. 2009. Vol. 16. P. 569–588.
9. Andrei Ionuț Simion, Cristina-Gabriela Grigoraș, Lucian Gheorghe Gavrilă Annals. Mathematical modelling of ten vegetable oils thermophysical properties. study of density and viscosity. Food Science and Technology. 2014. Vol. 15. № 2. P. 371-386.
10. G.M. Acosta, R.L. Smith, Jr., K. Arai. High-Pressure PVT Behavior of Natural Fats and Oils, Trilaurin, Triolein, and n-Tridecane from 303 K to 353 K from Atmospheric Pressure to 150 MPa. J. Chem. Eng. Data. 1996. Vol. 41. P. 961-969.
11. Safarov M.M., Usupov S, Tagoev S. Thermophysical properties of vegetable oils in a wide range of temperatures and pressures. High Temp High Pres. 1999. Vol. 31. P. 43–48.
12. Werner M., Baars A., Eder C., Delgado A. Thermal conductivity and density of plant oils under high pressure. J Chem Eng Data. 2008. Vol. 53 P. 1444–1452.
13. Bérengère Guignon, Cristina Aparicio, Pedro D. Sanz. Volumetric properties of sunflower and olive oils at temperatures between 15 and 55 °C under pressures up to 350 MPa. High Pressure Research. 2009. Vol. 29. № 1. 2009. P. 38–45.
14. S.V.D. Freitas, F.A. Silva, M.J. Pastoriza-Gallego, M.M. Piñeiro, Á.S. Lima, J.A.P. Coutinho. Measurement and Prediction of Densities of Vegetable Oils at Pressures up to 45 MPa. J. Chem. Eng. Data. 2013. Vol. 58. P. 3046–3053.
15. Rackett H.G. Equation of state for saturated liquids. J. Chem. Eng. Data. 1970. Vol. 15. P. 514.
16. Dymond J.H., Malhotra R. The Tait equation: 100 years on. Int. J. Thermophys. 1988. Vol. 9. P. 941–951.
17. Kim C., Vimalchand P., Donohue M.D., Sandler S.I. Local Composition Model for Chainlike Molecules: A New Simplified Version of the Perturbed Hard Chain Theory. AIChE J. 1986. Vol. 32 (1). P. 1726-1734.
18. Torres-Jimenez E., Svoljšak-Jerman M., Gregorc A., Lisec I., Dorado M.P., Kegl B. Physical and chemical properties of ethanol–biodiesel blends for diesel engines. Energy Fuels. 2010. Vol. 24. P. 2002–2009.
19. Enweremadu C.C., Alamu O.J. Development and characterization of biodiesel from shea nut butter. Int Agrophys. 2010. Vol. 24. P. 29–34.
20. Alptekin E., Canakci M. Characterization of the key fuel properties of methyl ester–diesel fuel blends. Fuel. 2009. Vol. 88. P. 75–80.
21. Alptekin E., Canakci M. Determination of the density and the viscosities of biodiesel–diesel fuel blends. Renew Energy. 2008. Vol. 33. P. 2623–2630.
22. Doll K.M., Sharma B.K., Suarez P.A.Z., Erhan S.Z. Comparing biofuels obtained from pyrolysis, of soybean oil or soapstock, with traditional soybean biodiesel: density, kinematic viscosity, and surface tensions. Energy Fuels. 2008. Vol. 22. P. 2061–2066.
23. Santos I.C.F., de Carvalho S.H.V., Solleti J.I., Ferreira de La Salles W., Teixeira da Silva de La Salles K., Meneghetti S.M.P. Studies of Terminalia catappa l. oil: characterization and biodiesel production. Biores Technol. 2008. Vol. 99. P. 6545–6549.

24. Tiwari A.K., Kumar A., Raheman H. Biodiesel production from jatropha oil (*Jatropha curcas*) with high free fatty acids: an optimized process. *Biomass Bioenergy*. 2007. Vol. 31. P. 569–575.
25. Baroutian S., Aroua M.K., Raman A.A.A., Sulaiman N.M.N. Viscosities and densities of binary and ternary blends of palm oil + palm biodiesel + diesel fuel at different temperatures. *J Chem Eng Data*. 2010. Vol. 55. P. 504–507.
26. Mariceli da Silva Machado, Virginia Coimbra Zuvanov, Edwin Elard Garcia Rojas, Abraham Damian Giraldo Zuniga, Bernardo de Sá Costa. Thermophysical properties of biodiesel obtained from vegetable oils: corn, soy, canola and sunflower. *Enciclopédia biosfera. Centro Científico Conhecer – Goiânia*. 2012. Vol.8. № 14. P. 917-924.
27. Huber M.L., Lemmon E.W., Kazakov A., Ott L.S., Bruno T.J. Model for the thermodynamic properties of a biodiesel fuel. *Energy Fuels*. 2009. Vol. 23. P. 3790–3797.
28. Baroutian S., Aroua M.K., Raman A.A.A., Sulaiman N.M.N. Density of palm oil-based methyl ester. *J Chem Eng Data*. 2008. Vol. 53. P. 877–880.
29. Tat ME, Gerpen JH. Measurement of Biodiesel Speed of Sound and Its Impact on Injection Timing. National Renewable Energy Laboratory 2003; NREL/SR-510-31462.
30. Pratas M.J., Oliveira M.B., Pastoriza-Gallego M.J., Queimada A.J., Pineiro M.M., Coutinho J.A.P. High-Pressure Biodiesel Density: Experimental Measurements, Correlation, and Cubic-Plus-Association Equation of State (CPA EoS) Modeling. *Energy Fuels*. 2011. Vol. 25. P. 3806–3814.
31. Tat M.E., Van Gerpen J.H. Speed of Sound and Isentropic Bulk Modulus of Alkyl Monoesters at Elevated Temperatures and Pressures. *J Am Oil Chem Soc*. 2003. Vol. 80. P. 1249-1256.
32. P.A. Giuliano Albo, S. Lago, H. Wolf, R. Pagel, N. Glen, M. Clerck, P. Ballereau. Density, viscosity and specific heat capacity of diesel blends with rapeseed and soybean oil methyl ester. *Biomass and Bioenergy*. 2017. Vol. 96. P. 87-95.
33. Sofija P. Miškov, Gorica R. Ivaniš, Ivona R. Radović, Mirjana L. Kijevčanin. High pressure densities and derived properties of biodiesel fuel produced by heterogeneous transesterification from biowaste. *Thermal science*. 2019. Vol. 23. P. S1757-S1768.
34. Nikolić B.D., Kegl B., Marcović S.D., Mitrović M.S. Determining the speed of sound, density and bulk modulus of rapeseed oil, biodiesel and diesel fuel. *Therm Science*. 2012. Vol. 16. P. S569-S579.
35. Aparicio C., Guignon B., Rodriguez-Anton L.M., Sanz P.D. Determination of Rapeseed Methyl Ester Oil Volumetric Properties in High Pressure (0.1 to 350 MPa). *J. Therm. Anal. Calorim*. 2007. Vol. 89. P. 13–19.
36. Dzida M., Prusakiewicz P. The effect of temperature and pressure on the physicochemical properties of petroleum diesel oil and biodiesel fuel. *Fuel*. 2008. Vol. 87. P. 1941–1948.
37. Chhetri A.B., Watts K.C. Densities of canola, jatropha and soapnut biodiesel at elevated temperatures and pressures. *Fuel*. 2012. Vol. 99. P. 210–216.
38. Schedemann A., Wallek T., Zeymer M., Maly M., Gmehling J. Measurement and correlation of biodiesel densities at pressures up to 130 MPa. *Fuel*. 2013. Vol. 107. P. 483–492.
39. Kontogeorgis G.M., Michelsen M.L., Folas G.K., Derawi S., von Solms N., Stenby E.H. Ten years with the CPA (Cubic-Plus-Association) Equation of State Part I (Pure Compounds and Self-Associating System). *Ind. Eng. Chem. Res*. 2006. Vol. 45. P. 4855–4868.
40. Kontogeorgis G.M., Michelsen M.L., Folas G.K., Derawi S., von Solms N., Stenby E.H. Ten years with the CPA (Cubic-Plus-Association) Equation of State Part II (Cross-Associating and Multicomponents System). *Ind. Eng. Chem. Res*. 2006. Vol. 45. P. 4869–4878.
41. Weidlich U., Gmehling J. A modified UNIFAC model. 1. Prediction of VLE, hE, and gamma infinite. *Ind Eng Chem Res*. 1987. Vol. 26(7). P. 1372–1381.
42. Schmid B., Gmehling J. From van der Waals to VTPR: the systematic improvement of the van der Waals equation of state. *J Supercritical Fluids*. 2010. Vol. 55. P. 438–447.
43. Oliveira M.B., Freitas S.V.D., Llovel F., Vega L.F., Coutinho J.A.P. Development of simple and transferable molecular models for biodiesel production with the soft-SAFT equation of state. *Chemical Engineering Research and Design*. 2014. Vol. 92. P. 2898-2911.
44. Dong N.H., Thuy N.T., Tho V.D.S. Predicting the temperature/pressure dependent density of biodiesel fuels. *Petrovietnam J*. 2012. Vol. 10. P. 46-58.
45. Pratas M.J., Freitas S.V.D., Oliveira M.B., Monteiro S.C., Lima A.S., Coutinho J.A.P. Biodiesel Density: Experimental Measurements and Prediction Models. *Energy Fuels*. 2011. Vol. 25. P. 2333–2340.

46. Meng X., Jia M., Wang T. Predicting biodiesel densities over a wide temperature range up to 523 K. *Fuel*. 2013. Vol. 111. P. 216–222.
47. Spencer C.F., Danner R.P. Improved equation for prediction of saturated liquid density. *J Chem Eng Data*. 1972. Vol. 17. P. 236–241.
48. N.M.C. Talavera-Prieto, A.G.M. Ferreira, A.T.G. Portugal, R.J. Moreira, J.B. Santos. Correlation and Prediction of Biodiesel Density. *World Academy of Science, Engineering and Technology International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering*. 2014. Vol. 8. No 12. P. 1303-1312.
49. Ndiaye H.I., Habrioux M., Coutinho J.A.P., Paredes M.L.L., Daridon J.L. Speed of sound, density, and derivative properties of ethyl myristate, methyl myristate, and methyl palmitate under high pressure. *J. Chem. Eng. Data*. 2013. Vol. 58. P. 1371-1377.
50. Outcalt S.L. Compressed-liquid density measurements of methyl oleate and methyl linoleate. *J. Chem. Eng. Data*. 2011. Vol. 56. P. 4239-4243.
51. Carl Schaschke, Isobel Fletcher, Norman Glen. Density and Viscosity Measurement of Diesel Fuels at Combined High Pressure and Elevated Temperature. *Processes*. 2013. Vol. 1. P. 30-48.
52. Felipe A. Perdomo, Beatriz M. Millan, Jos L. Aragon. Predicting the physicochemical properties of biodiesel fuels assessing the molecular structure with the SAFT group contribution approach. *Energy*. 2014. Vol. 72. P. 274-290.
53. Hegel P., Mabe G., Pereda S., Brignole E.A. Phase Transitions in a Biodiesel Reactor Using Supercritical Methanol. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007. Vol. 46. P. 6360.
54. A. Velez, P. Hegel, G. Mabe, E. A. Brignole. Density and Conversion in Biodiesel Production with Supercritical Methanol. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010. Vol. 49. P. 7666-7670.
55. A.Velez, G. Soto, P. Hegel, G. Mabe, S. Pereda. Continuous production of fatty acid ethyl esters from sunflower oil using supercritical ethanol. *Fuel*. 2012. Vol. 97. P. 703–709.
56. Cholada Komintarachat, Ruengwit Sawangkeaw, Somkiat Ngamprasertsith. Density Determination of Ethyl Acetate-Palm Oil Mixture in Supercritical Condition. *Engineering journal*. 2014. Vol. 19. № 2. P. 29-39.
57. Winatta Sakdasri, Ruengwit Sawangkeaw, Yaocihuatl Medina-Gonzalez, Séverine Camy, Jean-Stéphane Condoret, Somkiat Ngamprasertsith. Experimental Study and Modeling of Phase Equilibrium of the Methanol–Tripalmitin System: Application to Palm Oil Transesterification with Supercritical Methanol. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2016. Vol. 55. P. 5190-5199.
58. István Barabás. Liquid densities and excess molar volumes of ethanol+biodiesel binary system between the temperatures 273.15 K and 333.15 K. *Journal of Molecular Liquids*. 2015. Vol. 204. P. 95-99.
59. Natalia S. Cotabarren, Alexis R. Velez, Pablo E. Hegel, and Selva Pereda. Prediction of Volumetric Data in Supercritical Reactors. *J. Chem. Eng. Data*. 2016. Vol. 61. P. 2669-2675.
60. M. F. Palavra, M. A. Tavares Cardoso, J. A. P. Coelho, M. F. B. Mourato. Density Measurements of Fluids and Their Mixtures at High Pressure. *Chemical Engineering & Technology*. 2007. Vol. 30. P. 689–694.
61. A. Velez, S. Pereda, E. A. Brignole. Isochoric lines and determination of phase transitions in supercritical reactors. *The Journal of Supercritical Fluids*. 2010. Vol. 55. P. 643–647.
62. Espinosa S., Fornari T., Bottini S., Brignole E.A. Phase Equilibria in Mixtures of Fatty oils and Derivatives with Near Critical Fluids Using the GC-EoS Model. *J. Supercrit. Fluids*. 2002. Vol. 23. P. 91.
63. Ferreira O., Macedo E.A., Brignole E.A. Application of the GCA-EoS Model to Supercritical Processing of Associating Oil Derivatives: Fatty Acids, Alcohols and Triglycerides. *J. Food Eng.* 2005. Vol. 70. P. 579.
64. Sawangkeaw R., Satayanon W., Bunyakiat K., Camy S., Condoret J.-S., Ngamprasertsith S. Continuous Production of Biodiesel with Supercritical Methanol: a Simple Compressible Flow Model for Tubular Reactors. *Int. J. Chem. React. Eng.* 2011. Vol. 9. P. 23-32.
65. Timms R.E. Physical Properties of Oils and Mixtures of Oils. *JAOCS*. 1985. Vol. 62. № 2. P. 241–249.
66. Fasina O.O. Viscosity and Specific Heat of Vegetable Oils as a Function of Temperature: 35°C to 180°C. *International Journal of Food Properties*. 2008. Vol. 11. № 4. P. 738–746.
67. Santos J.C.O., Santos M.G.O., Dantas J.P., Conceicao M.M., Athaide-Filho P.F., Souza A.G. Comparative study of specific heat capacities of some vegetable oils obtained by DSC and microwave oven. *J. Therm. Anal. Cal.* 2005. Vol. 79. P. 283-287.

68. Morad N.A., Mustafa Kamal A.A., Panau F., Yew T.W., Liquid specific heat capacity estimation for fatty acids, triacylglycerols, and vegetable oils based on their fatty acid composition. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2000. Vol. 77. P. 1001-1005.
69. Edwin E. Garcia Rojas, Jane S.R. Coimbra, Javier Telis-Romero. Thermophysical properties of cotton, canola, sunflower, and soybean oils as a function of temperature. *International Journal of Food Properties*. 2013. Vol. 16. P. 1620–1629.
70. Yung-Chieh Su, Y.A. Liu. Selection of Prediction Methods for Thermophysical Properties for Process Modeling and Product Design of Biodiesel Manufacturing. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011. Vol. 50. P. 6809–6836.
71. Zong L., S. Ramanathan, C.C. Chen. Fragment-Based Approach for Estimating Thermophysical of Fats and Vegetable Oils For Modeling Biodiesel Production Process. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010. Vol. 49. P. 876-886.
72. George Anitescu, Thomas J. Bruno. Fluid properties needed in supercritical transesterification of triglyceride feedstocks to biodiesel fuels for efficient and clean combustion – A review. *J. of Supercritical Fluids*. 2012. Vol. 63. P. 133–149.
73. S.K. Hoekman, Amber Broch, Curtis Robbins, Eric Cenicerros, Mani Natarajan. Review of biodiesel composition, properties, and specifications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2012. Vol. 16. P. 143– 169.
74. Parag Saxena, Sayali Jawale, Milind H Joshipur. A review on prediction of properties of biodiesel and blends of biodiesel. *Procedia Engineering*. 2013. Vol. 51. P. 395–402.
75. R. Larsson, O. Andersson. Lubricant thermal conductivity and heat capacity under high pressure. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J. Journal of Engineering Tribology*. 2000. Vol. 214. P. 337-342.
76. Bogdan M. Leu, Hasan Yavas, Innokenty Kantor, Vitali B. Prakapenka. Specific Heat of Olive Oil to 356 MPa. *J Am Oil Chem Soc.* 2010. V. 87. P. 1517–1520.
77. Loc Thai Nguyen, V.M. Balasubramania, S.K. Sastry. Determination of in-situ thermal conductivity, thermal diffusivity, volumetric specific heat and isobaric specific heat of selected foods under pressure. *UnderInternational Journal of Food Properties*. 2012. V. 15. P. 169–187.
78. Wu J, Liu Z., Jin X., Pan J. Thermal conductivity of some oxygenated fuels and additives in the saturated liquid phase. *Journal of Chemical and Engineering Data*. 2005. Vol. 50. P. 102-104.
79. Alpaslan Turgut, Ismail Tavman, Sebnem Tavman. Measurement of thermal conductivity of edible oils using transient hot wire method. Thermal conductivities of three different edible oils. *International Journal of Food Properties*. 2009. V. 12. P. 741–747.
80. Brock J., Nogueira M.R., Zakrzewski C., Corazza F.D.C., Corazza M.L., De Oliveira J.V. Experimental measurements of viscosity and thermal conductivity of vegetable oils. *Ciencia Tecnol. Aliment.* 2008. V. 28. P. 564-570.
81. Vlasta Vozárová, Monika Božiková, Michal Valach, Ľubomír Híreš, Ana Petrović, Ján Csillag, Tomáš Regrut. Comparative study of edible vegetable oils physical properties. *Journal on Processing and Energy in Agriculture*. 2015. Vol. 19. P. 67-70.
82. J.-F. Hoffmann, J.-F. Henry, G. Vaitilingom, R. Olives, M. Chirtoc, D. Caron, X. Py. Temperature dependence of thermal conductivity of vegetable oils for use in concentrated solar power plants, measured by 3omega hot wire method. *International Journal of Thermal Sciences*. 2016. V. 107. P. 105-110.
83. Vinay Atgur, Manavendra G., G.P. Desai. Experimental Investigation of Thermal Conductivity and Specific Heat and Thermal Degradation of Vegetable Oils For A Range Of Temperature Research. *Journal of Chemical and Environmental Sciences*. 2016. V. 4. P. 107-111.
84. Engines Augustin Sampawindé Zongo, Gilles Vaïtilingom, Tizane Daho, Christian Caillol, Jean-François Hoffmann, Bruno Piriou, Jeremy Valette, Bila Gérard Segda, Pascal Higelin. Temperature Dependence of Density, Viscosity, Thermal Conductivity and Heat Capacity of Vegetable Oils for Their Use as Biofuel in Internal Combustion. *Advances in Chemical Engineering and Science*. 2019. V. 9. P. 44-64.
85. Richard A. Perkins, Marcia L. Huber. Measurement and Correlation of the Thermal Conductivities of Biodiesel Constituent Fluids: Methyl Oleate and Methyl Linoleate. *Energy Fuels*. 2011. V. 25. P. 2383–2388.
86. Horrocks J.K., McLaughlin E. Thermal conductivity of simple molecules in the condensed state. *Trans. Faraday Soc.* 1960. V. 56. P. 206–212.
87. Horrocks J.K., McLaughlin E. Temperature dependence of the thermal conductivity of liquids. *Trans. Faraday Soc.* 1963. V. 59. P. 1709–1716.

88. Nouredдини H., Teoh B.C., Davis Clements L. Viscosities of Vegetable Oils and Fatty Acids. *Journal of the American Oil Chemists Society*. 1992. V. 69(12). P. 1189–1191.
89. H. Abramovic, C. Klofutar. The temperature dependence of dynamic viscosity for some vegetable oils. *Acta Chimica Slovenica*. 1998. V. 45. P. 69–77.
90. Mircea Oroian, Gheorge Gutt. Influence of temperature on the physical properties of vegetable oils. *Journal of Faculty of Food Engineering*. 2015. V. 14. P. 162–170.
91. K. Anand, Avishek Ranjan, Pramod S. Mehta. Estimating the Viscosity of Vegetable Oil and Biodiesel. *Energy Fuels*. 2010. V. 24. P. 664–672.
92. Lemuel M. Diamante and Tianying Lan Absolute Viscosities of Vegetable Oils at Different Temperatures and Shear Rate Range of 64.5 to 4835 s⁻¹. *Journal of Food Processing*. 2014. V. 12. P. 12–17.
93. Shreya N. Sahasrabudhe, Veronica Rodriguez-Martinez, Meghan. O'Meara, Brian E. Farkas. Density, viscosity, and surface tension of five vegetable oils at elevated temperatures: Measurement and modeling. *International journal of food properties*. 2017. V. 20. No. S2. P. S1965–S1981.
94. C. J. Schaschke, S. Abid, M. J. Heslop. High-pressure viscosity measurement of fatty acids and oils. *High Pressure Research*. 2007. V. 27. No. 1. P. 33–37.
95. C. J. Schaschke, S. Allio, E. Holmberg. Viscosity measurement of vegetable oil at high pressure. *Trans IChemE, Part C. Food and Bioproducts Processing*. 2006. V. 84. P. 173–178.
96. Toshifumi Mawatari, Ryusei Fukuda, Hirohito Mori, Sobahan Mia, Nobuyoshi Ohno. High Pressure Rheology of Environmentally Friendly Vegetable Oils. *Tribol Lett*. 2013. V. 51. P. 273–280.
97. R.E. Tate, K.C. Watts, C.A.W. Allen. The viscosity of three biodiesel fuels at temperatures up to 300 °C. *Fuel*. 2006. № 85. P. 1010–1015.
98. W. Yuan, A.C. Hansen, Q. Zhang, Z. Tan. Temperature dependent kinematic viscosity of selected biodiesel fuels and blends with diesel fuel. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2005. № 82. P. 195–199.
99. I. Nita, S. Geacai. Study of density and viscosity variation with temperature for fuels for diesel engine. *Ovidius Univer. Ann. Chem.* 2011. № 22. P. 57–61.
100. I. Nita, S. Geacai, O. Iulian. Measurements and correlations of physical-chemical properties to composition of pseudo-binary mixtures with biodiesel. *Renewable Energy*. 2011. № 36. P. 3417–3423.
101. G.R. Moradi, B. Karami, M. Mohadesi. Densities and kinematic viscosities in biodiesel-diesel blends at various temperatures. *J. Chem. Eng. Data*. 2012. № 58. P. 99–105.
102. G. Knothe, K.R. Steidley. Kinematic viscosity of biodiesel components and related compounds. Influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuel components. *Fuel*. 2005. № 84. P. 1059–1065.
103. C.A.W. Allen, K.C. Watts, R.G. Ackman, M.J. Pegg. Predicting the viscosity of biodiesel fuels from their fatty acid ester composition. *Fuel*. 1999. № 78. P. 1319–1326.
104. S. Freitas, M.J. Pratas, R. Ceriani, J.A.P. Coutinho. Evaluation of predictive models for the viscosity of biodiesel. *Energy Fuels*. 2001. № 25. P. 352–358.
105. T.O. de Macedo, R.G. Pereira, J.M. Pardal, A.S. Soares, V.J. de Lameria. Viscosity of vegetable oils and biodiesel and energy generation. *Int. Schol. Sci. Res. Innov.* 2013. № 7. P. 184–189.
106. Maria Jorge Pratas, Samuel Freitas, Mariana B. Oliveira, Si'lvia C. Monteiro, Alvaro S. Lima, Joa'õ A.P. Coutinho Densities and Viscosities of Fatty Acid Methyl and Ethyl Esters. *J. Chem. Eng. Data*. 2010. V. 55. P. 3983–3990.
107. Nwadike Isioma, Yahaya Muhammad, O'Donnell Sylvester, Demshemino Innocent, Okoro Linus. Cold Flow Properties and Kinematic Viscosity of Biodiesel Universal. *Journal of Chemistry*. 2013. Vol. 1(4). P. 135–141.
108. F.P. Sousa, M.A. Luciano, V.M.D. Pasa. Thermogravimetry and viscometry for assessing the ester content (FAME and FAEE). *Fuel Process. Technol.* 2013. V. 109. P. 133–140.
109. S. Bair. The pressure and temperature dependence of volume and viscosity of four Diesel fuels. *Fuel*. 2014. Vol. 135. P. 112–119.
110. Bair S. High pressure rheology for quantitative elastohydrodynamics. *Elsevier Science*. 2007. Vol. 60–61. P. 116–122.
111. Bair S, Mary C, Bouscharain N, Vergne P. An improved Yasutomi correlation for viscosity at high pressure. *Proc Inst Mech Eng Part J. J Eng Tribol*. 2013. V. 227(9). P. 1056–1060.
112. Laesecke A, Bair S. High-pressure viscosity measurements of 1,1,1,2-tetrafluoroethane. *Int J Thermophys*. 2011. Vol. 2(5). P. 925–941.

113. A.B. Chhetri, K.C. Watts. Viscosities of canola, jatropha and soapnut biodiesel at elevated temperatures and pressures. *Fuel*. 2012. Vol. 102. P. 789–794.
114. Andrew M. Duncan, Azita Aghosseini, Reece McHenry, Christopher D. Depcik, Susan M. Stagg-Williams, Aaron M. Scurto. High-Pressure Viscosity of Biodiesel from Soybean, Canola, and Coconut Oils. *Energy Fuels*. 2010. V. 24. P. 5708–5716.
115. Andrew M. Duncan, Noorbahiyah Pavlicek, Christopher D. Depcik, Aaron M. Scurto, Susan M. Stagg-Williams. High-Pressure Viscosity of Soybean-Oil-Based Biodiesel Blends with Ultra-Low-Sulfur Diesel Fuel. *Energy Fuels*. 2012. Vol. 26. P. 7023–7036.
116. Samuel V.D. Freitas, J. J. Segovia, M. Carmen Martнn, Johnny Zambrano, Mariana B. Oliveira, Alvaro S. Lima, J.A.P. Coutinho. Measurement and prediction of high-pressure viscosities of biodiesel fuels. *Fuel*. 2014. V. 122. P. 223–228.
117. Matthieu Habrioux, Jean-Patrick Bazile, Guillaume Galliero, Jean Luc Daridon. Viscosities of Fatty Acid Methyl and Ethyl Esters under High Pressure: Methyl Caprate and Ethyl Caprate. *J. Chem. Eng. Data*. 2015. V. 60. P. 902-908.
118. Matthieu Habrioux, Djamel Nasri, Jean Luc Daridon. Measurement of speed of sound, density compressibility and viscosity in liquid methyl laurate and ethyl laurate up to 200 MPa by using acoustic wave sensors. *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 2018. V. 120. P. 1-12.
119. L.X. Robertson, C.J. Schaschke. Combined High Pressure and Low Temperature Viscosity Measurement of Biodiesel. *Energy Fuels*. 2010. Vol. 24. P. 1293–1297.
120. C.J. Schaschke. Experimental viscosity measurements of biodiesels at high pressure. *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.* 2016. V. 22(4). P. 453–460.
121. Шамсетдинов Ф.Н., Булаев С.А., Зарипов З.И. Коэффициент теплового расширения растительных масел при высоких давлениях // Вестник Казан. техн. ун-та им А.Н. Туполева. 2011. № 2. С. 11-16.
122. Usmanov R.A, Gabitov R.R., Biktashev Sh.A., Shamsetdinov F.N., Gumerov F.M., Gabitov F.R., Zaripov Z.I., Gazizov R.A., Yarullin R.S., Yakushev I.A. Pilot Unit for Permanent Transesterification of Vegetable Oils in Supercritical Methanol or Ethanol Media. *Russian Journal of Physical Chemistry B*. 2011. V. 5. No. 8. P. 1216–1227.
123. R.R. Gabitov, I.R. Gabitov, F.N. Shamsetdinov, T.R. Ahmetzjanov, R.A. Usmanov, Z.I. Zaripov. The heat capacity of the mixture of rapeseed oil and alcohols, are in sub- and supercritical fluid conditions. *Bulletin of Kazan Technological University*. 2012. V.15. No. 9. P. 56-59.
124. S.V. Mazanov, R.A. Usmanov, I.R. Gabitov, F.M. Gumerov, Z.I. Zaripov, R.Z. Musin. Thermophysical bases of catalytic and non-catalytic transesterification of rapeseed oil in ethanol under supercritical fluid conditions. *Butlerov Communications*. 2015. V. 41. No. 1. P. 58-66.
125. R. A. Usmanov, F. M. Gumerov, F. R. Gabitov, Z. I. Zaripov, F. N. Shamsetdinov, I. M. Abdulagatov, in *Liquid Fuels: Types, Properties and Production*. Chap. 3: Nova Science, New York, 2012., p. 99.
126. Р. Р. Габитов, Р. Р. Накипов, Ф. Н. Шамсетдинов, Р. А. Усманов, И. Х. Хайруллин, З.И. Зарипов. Переносные свойства растительных масел // Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т. 15. № 21. С. 25-27.
127. И.Р. Габитов, Р.Р. Накипов, З.И. Зарипов. Коэффициенты теплопроводности смеси рапсовое масло – этанол в диапазоне температур 303-363 К и давлений до 30 Мпа // Вестник казанского технологического университета. 2014. Т. 17. № 6. С. 113-116.
128. А.Р. Габитова, И.Р. Габитов, З.И. Зарипов. Исследование коэффициента динамической вязкости рапсового масла как основы биодизельного топлива в широкой области изменения параметров состояния // Вестник технологического университета. 2015. Т. 18. № 17. С. 252-254.

Авторы публикации

Мазанов Сергей Валерьевич – канд. техн. наук, Казанский национальный исследовательский технологический университет.

Зарипов Зуфар Ибрагимович – д-р техн. наук, Казанский национальный исследовательский технологический университет.

Гумеров Фарид Мухамедович – д-р техн. наук, Казанский национальный исследовательский технологический университет.

Усманов Рустем Айтуганович – д-р техн. наук, Казанский национальный исследовательский технологический университет.

Шаповалов Юрий Александрович – д-р техн. наук, Казахский национальный университет им. аль-Фараби

References

1. Mazanov SV., Gumerov FM., Usmanov RA., et al. Biodiesel fuel. Part I. Production methods // *Problems of Energy*. 2022;24(4):16-49.
2. Coupland JN, McClements DJ. Physical Properties of Liquid Edible Oils *JAACS*. 1997;74:1559–1564.
3. Nouredдини H, Teoh BC, Clements LD. Densities of Vegetable Oils and Fatty Acids. *JAACS*. 1992;69(12):1184-1188.
4. Halvorsen JD, Mammel WC, Clements LD, et al. Density Estimation for Fatty Acids and Vegetable Oils Based on Their Fatty Acid Composition. *JAACS*. 1993;70(9):875-880.
5. Rudan-Tasic D, Klofutar C. Characteristics of vegetable oils of some slovene manufacturers. *Acta Chim. Slov*. 1999;46(4):511-521.
6. Rodenbush CM, Hsieh FH, Viswanath DD. Density and viscosity of vegetable oils. *Journal of the American Oil Chemist Society*. 1999;76:1415-1419.
7. Esteban B, Riba JR, Baquero G, et al. Temperature dependence of density and viscosity of vegetable oils. *Biomass and bioenergy*. 2012;42:164 -171.
8. Koh SP, Tan CP, Arifin N, et al. Thermal and viscosity properties of medium- and long-chain triacylglycerol blends. *Journal of Food Lipids*. 2009;16:569–588.
9. Simion AI, Grigoraş CG, Annals LGG. Mathematical modelling of ten vegetable oils thermophysical properties. study of density and viscosity. *Food Science and Technology*. 2014;15(2):371-386.
10. Acosta GM, Smith RL, Arai K, et al. High-Pressure PVT Behavior of Natural Fats and Oils, Trilaurin, Triolein, and n-Tridecane from 303 K to 353 K from Atmospheric Pressure to 150 MPa. *J. Chem. Eng*. 1996;41:961-969.
11. Safarov MM, Usupov S, Tagoev S. Thermophysical properties of vegetable oils in a wide range of temperatures and pressures. *High Temp High Pres*. 1999;31:43–48.
12. Werner M, Baars A, Eder C, et al. Thermal conductivity and density of plant oils under high pressure. *J Chem Eng*. 2008;53:1444–1452.
13. Guignon B, Aparicio C, Sanz PD. Volumetric properties of sunflower and olive oils at temperatures between 15 and 55 °C under pressures up to 350 MPa. *High Pressure Research*. 2009;29(1):38–45.
14. Samuel VDF, Silva FA, Pastoriza-Gallego MJ, et al. Measurement and Prediction of Densities of Vegetable Oils at Pressures up to 45 Mpa. *J. Chem. Eng*. 2013;58:3046–3053.
15. Rackett HG. Equation of state for saturated liquids. *J. Chem. Eng*. 1970;15(4):514-517.
16. Dymond JH, Malhotra R. The Tait equation: 100 years on. *Int. J. Thermophys*. 1988;9:941–951.
17. Kim C, Vimalchand P, Donohue MD, et al. Local Composition Model for Chainlike Molecules: A New Simplified Version of the Perturbed Hard Chain Theory. *AIChE J*. 1986;32(1):1726-1734.
18. Torres-Jimenez E, Svoljšak-Jerman M, Gregorc A, et al. Physical and chemical properties of ethanol–biodiesel blends for diesel engines. *Energy Fuels*. 2010;24:2002–2009.
19. Enweremadu CC, Alamu OJ. Development and characterization of biodiesel from shea nut butter. *Int Agrophys*. 2010;24:29–34.
20. Alptekin E, Canakci M. Characterization of the key fuel properties of methyl ester–diesel fuel blends. *Fuel*. 2009;88:75–80.
21. Alptekin E, Canakci M. Determination of the density and the viscosities of biodiesel–diesel fuel blends. *Renew Energy*. 2008;33:2623–2630.
22. Doll KM, Sharma BK, Suarez PAZ, et al. Comparing biofuels obtained from pyrolysis, of soybean oil or soapstock, with traditional soybean biodiesel: density, kinematic viscosity, and surface tensions. *Energy Fuels*. 2008;22:2061–2066.

23. Santos ICF, de Carvalho SHV, Solleti JI, et al. Studies of Terminalia catappa l. oil: characterization and biodiesel production. *Biores Technol.* 2008;99:6545–6549.
24. Tiwari AK, Kumar A, Raheman H. Biodiesel production from jatropha oil (Jatropha curcas) with high free fatty acids: an optimized process. *Biomass Bioenergy.* 2007;31:569–575.
25. Baroutian S, Aroua MK, Raman AAA, et al. Viscosities and densities of binary and ternary blends of palm oil + palm biodiesel + diesel fuel at different temperatures. *J Chem Eng.* 2010;55:504–507.
26. Machado MS, Zuvanov VC, Rojas EEG, et al. Thermophysical properties of biodiesel obtained from vegetable oils: corn, soy, canola and sunflower. *Enciclopédia biosfera. Centro Científico Conhecer – Goiânia.* 2012;8(14):917-924.
27. Huber ML, Lemmon EW, Kazakov A, et al. Model for the thermodynamic properties of a biodiesel fuel. *Energy Fuels.* 2009;23:3790–3797.
28. Baroutian S, Aroua MK, Raman AAA, et al. Density of palm oil-based methyl ester. *J Chem Eng.* 2008;53:877–880.
29. Tat ME, Gerpen JH. Measurement of Biodiesel Speed of Sound and Its Impact on Injection Timing. *National Renewable Energy Laboratory.* 2003; NREL/SR-510-31462.
30. Pratas MJ, Oliveira MB, Pastoriza-Gallego MJ, et al. High-Pressure Biodiesel Density: Experimental Measurements, Correlation, and Cubic-Plus-Association Equation of State (CPA EoS) Modeling. *Energy Fuels.* 2011;25:3806–3814.
31. Tat ME, Van Gerpen JH. Speed of Sound and Isentropic Bulk Modulus of Alkyl Monoesters at Elevated Temperatures and Pressures. *J Am Oil Chem Soc.* 2003;80:1249-1256.
32. Giuliano Albo PA, Lago S, Wolf H, et al. Density, viscosity and specific heat capacity of diesel blends with rapeseed and soybean oil methyl ester. *Biomass and Bioenergy.* 2017;96:87-95.
33. Miškov SP, Ivaniš GR, Radović IR, et al. High pressure densities and derived properties of biodiesel fuel produced by heterogeneous transesterification from biowaste. *Thermal science.* 2019;23(5):1757-1768.
34. Nikolić BD, Kegl B, Marcović SD, et al. Determining the speed of sound, density and bulk modulus of rapeseed oil, biodiesel and diesel fuel. *Therm Science.* 2012;16:569-579.
35. Aparicio C, Guignon B, Rodriguez-Anton LM, et al. Determination of Rapeseed Methyl Ester Oil Volumetric Properties in High Pressure (0.1 to 350 MPa). *J. Therm. Anal. Calorim.* 2007;89:13–19.
36. Dzida M, Prusakiewicz P. The effect of temperature and pressure on the physicochemical properties of petroleum diesel oil and biodiesel fuel. *Fuel.* 2008;87:1941–1948.
37. Chhetri AB, Watts KC. Densities of canola, jatropha and soapnut biodiesel at elevated temperatures and pressures. *Fuel.* 2012;99:210–216.
38. Schedemann A, Wallek T, Zeymer M, et al. Measurement and correlation of biodiesel densities at pressures up to 130 MPa. *Fuel.* 2013;107:483–492.
39. Kontogeorgis GM, Michelsen ML, Folas GK, et al. Ten years with the CPA (Cubic-Plus-Association) Equation of State. Part I (Pure Compounds and Self-Associating System). *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006;45:4855–4868.
40. Kontogeorgis GM, Michelsen ML, Folas GK, et al. Ten years with the CPA (Cubic-Plus-Association) Equation of State. Part II (Cross-Associating and Multicomponents System). *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006;45:4869-4878.
41. Weidlich U, Gmehling J. A modified UNIFAC model. 1. Prediction of VLE, hE, and gamma infinite. *Ind Eng Chem Res.* 1987;26(7):1372–1381.
42. Schmid B, Gmehling J. From van der Waals to VTPR: the systematic improvement of the van der Waals equation of state. *J Supercritical Fluids.* 2010;55:438–447.
43. Oliveira MB, Freitas SVD, Llovel F, et al. Development of simple and transferable molecular models for biodiesel production with the soft-SAFT equation of state. *Chemical Engineering Research and Design.* 2014;92(12):2898-2911.
44. Dong NH, Thuy NT, Tho VDS. Predicting the temperature/pressure dependent density of biodiesel fuels. *Petrovietnam J.* 2012;10:46-58.
45. Pratas MJ, Freitas SVD, Oliveira MB, et al. Biodiesel Density: Experimental Measurements and Prediction Models. *Energy Fuels.* 2011;25:2333–2340.

46. Meng X, Jia M, Wang T. Predicting biodiesel densities over a wide temperature range up to 523 K. *Fuel*. 2013;111:216-222.
47. Spencer CF, Danner RP. Improved equation for prediction of saturated liquid density. *J Chem Eng*. 1972;17:236-241.
48. Talavera-Prieto NMC, Ferreira AGM, Portugal ATG, et al. Correlation and Prediction of Biodiesel Density. *World Academy of Science, Engineering and Technology International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering*. 2014;8(12):1303-1312.
49. Ndiaye HI, Habrioux M, Coutinho JAP, et al. Speed of sound, density, and derivative properties of ethyl myristate, methyl myristate, and methyl palmitate under high pressure. *J. Chem. Eng*. 2013;58:1371-1377.
50. Outcalt SL. Compressed-liquid density measurements of methyl oleate and methyl linoleate. *J. Chem. Eng*. 2011;56:4239-4243.
51. Schaschke C, Fletcher I, Glen N. Density and Viscosity Measurement of Diesel Fuels at Combined High Pressure and Elevated Temperature. *Processes*. 2013;1:30-48.
52. Perdomo FA, Millan BM, Aragon JL. Predicting the physicochemical properties of biodiesel fuels assessing the molecular structure with the SAFT- γ group contribution approach. *Energy*. 2014;72:274-290.
53. Hegel P, Mabe G, Pereda S, et al. Phase Transitions in a Biodiesel Reactor Using Supercritical Methanol. *Ind. Eng. Chem. Res*. 2007;46:6360.
54. Velez A, Hegel P, Mabe G, et al. Density and Conversion in Biodiesel Production with Supercritical Methanol. *Ind. Eng. Chem. Res*. 2010;49(16):7666-7670.
55. Velez A, Soto G, Hegel P, et al. Continuous production of fatty acid ethyl esters from sunflower oil using supercritical ethanol. *Fuel*. 2012;97:703-709.
56. Komintarachat C, Sawangkeaw R, Ngamprasertsith S. Density Determination of Ethyl Acetate-Palm Oil Mixture in Supercritical Condition. *Engineering journal*. 2014;19(2):29-39.
57. Sakdasri W, Sawangkeaw R, Medina-Gonzalez Y, et al. Experimental Study and Modeling of Phase Equilibrium of the Methanol-Tripalmitin System: Application to Palm Oil Transesterification with Supercritical Methanol. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2016;55(18):5190-5199.
58. Barabás I. Liquid densities and excess molar volumes of ethanol+biodiesel binary system between the temperatures 273.15 K and 333.15 K. *Journal of Molecular Liquids*. 2015;204:95-99.
59. Cotabarren NS, Velez AR, Hegel PE, et al. Prediction of Volumetric Data in Supercritical Reactors. *J. Chem. Eng*. 2016;61(8):2669-2675.
60. Palavra MF, Cardoso MAT, Coelho JAP, et al. Density Measurements of Fluids and Their Mixtures at High Pressure. *Chemical Engineering & Technology*. 2007;30:689-694.
61. Velez A, Pereda S, Brignole EA. Isochoric lines and determination of phase transitions in supercritical reactors. *The Journal of Supercritical Fluids*. 2010;55:643-647.
62. Espinosa S, Fornari T, Bottini S, et al. Phase Equilibria in Mixtures of Fatty oils and Derivatives with Near Critical Fluids Using the GC-EoS Model. *J. Supercrit. Fluids*. 2002;23:91.
63. Ferreira O, Macedo EA, Brignole EA. Application of the GCA-EoS Model to Supercritical Processing of Associating Oil Derivatives: Fatty Acids, Alcohols and Triglycerides. *J. Food Eng*. 2005;70:579.
64. Sawangkeaw R, Satayanon W, Bunyakiat K, et al. Continuous Production of Biodiesel with Supercritical Methanol: a Simple Compressible Flow Model for Tubular Reactors. *Int. J. Chem. React. Eng*. 2011;9:23-32.
65. Timms RE. Physical Properties of Oils and Mixtures of Oils. *JAOCs*. 1985;62(2):241-249.
66. Fasina OO, Colley Z. Viscosity and Specific Heat of Vegetable Oils as a Function of Temperature: 35 °C to 180 °C. *International Journal of Food Properties*. 2008;11(4):738-746.
67. Santos JCO, Santos MGO, Dantas JP, et al. Comparative study of specific heat capacities of some vegetable oils obtained by DSC and microwave oven. *J. Therm. Anal. Cal*. 2005;79:283-287.

68. Morad NA, Mustafa Kamal AA, Panau F, et al. Liquid specific heat capacity estimation for fatty acids, triacylglycerols, and vegetable oils based on their fatty acid composition. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2000;77:1001-1005.
69. Rojas EEG, Coimbra JSR, Telis-Romero J. Thermophysical properties of cotton, canola, sunflower, and soybean oils as a function of temperature. *International Journal of Food Properties.* 2013;16:1620–1629.
70. Su YC, Liu YA. Selection of Prediction Methods for Thermophysical Properties for Process Modeling and Product Design of Biodiesel Manufacturing. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011;50:6809-6836.
71. Zong L, Ramanathan S, Chen CC. Fragment-Based Approach for Estimating Thermophysical of Fats and Vegetable Oils for Modeling Biodiesel Production Process. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010;49(2):876-886.
72. Animescu G, Bruno TJ. Fluid properties needed in supercritical transesterification of triglyceride feedstocks to biodiesel fuels for efficient and clean combustion – A review. *J. of Supercritical Fluids.* 2012;63:133-149.
73. Hoekman SK, Broch A, Robbins C, et al. Review of biodiesel composition, properties, and specifications. *Renewable and Sustainable Energy.* 2012;16:143-169.
74. Saxena P, Jawale S, Joshipur MH. A review on prediction of properties of biodiesel and blends of biodiesel. *Procedia Engineering.* 2013;51:395-402.
75. Larsson R, Andersson O. Lubricant thermal conductivity and heat capacity under high pressure. *Journal of Engineering Tribology.* 2000;214(4):337-342.
76. Leu BM, Yavas H, Kantor I, et al. Specific Heat of Olive Oil to 356 MPa. *J Am Oil Chem Soc.* 2010;87:1517-1520.
77. Nguyen LT, Balasubramaniam VM, Sastry SK. Determination of in-situ thermal conductivity, thermal diffusivity, volumetric specific heat and isobaric specific heat of selected foods under pressure. *UnderInternational Journal of Food Properties.* 2012;15:169-187.
78. Wu J, Liu Z, Jin X, et al. Thermal conductivity of some oxygenated fuels and additives in the saturated liquid phase. *Journal of Chemical and Engineering.* 2005;50(1):102-104.
79. Turgut A, Tavman I, Tavman S. Measurement of thermal conductivity of edible oils using transient hot wire method. *International Journal of Food Properties.* 2009;12:741-747.
80. Brock J, Nogueira MR, Zakrzewski C, et al. Experimental measurements of viscosity and thermal conductivity of vegetable oils. *Ciencia Tecnol. Aliment.* 2008;28:564-570.
81. Vozárová V, Božiková M, Valach M, et al. Comparative study of edible vegetable oils physical properties. *Journal on Processing and Energy in Agriculture.* 2015;19(2):67-70.
82. Hoffmann JF, Henry JF, Vaitilingom G, et al. Temperature dependence of thermal conductivity of vegetable oils for use in concentrated solar power plants, measured by 3 omega hot wire method. *International Journal of Thermal Sciences.* 2016;107:105-110.
83. Atgur V, Manavendra G, Desai GP. Experimental Investigation of Thermal Conductivity and Specific Heat and Thermal Degradation of Vegetable Oils for A Range Of Temperature. *Research Journal of Chemical and Environmental Sciences.* 2016;4:107-111.
84. Zongo EAS, Vařtilingom G, Daho T, et al. Temperature Dependence of Density, Viscosity, Thermal Conductivity and Heat Capacity of Vegetable Oils for Their Use as Biofuel in Internal Combustion. *Advances in Chemical Engineering and Science.* 2019;9(1):44-64.
85. Perkins RA, Huber ML. Measurement and Correlation of the Thermal Conductivities of Biodiesel Constituent Fluids: Methyl Oleate and Methyl Linoleate. *Energy Fuels* 2011;25:2383-2388.
86. Horrocks JK, McLaughlin E. Thermal conductivity of simple molecules in the condensed state. *Trans. Faraday Soc.* 1960;56:206-212.
87. Horrocks JK, McLaughlin E. Temperature dependence of the thermal conductivity of liquids. *Trans. Faraday Soc.* 1963;59:1709-1716.
88. Nouredini H, Teoh BC, Clements DL. Viscosities of Vegetable Oils and Fatty Acids. *Journal of the American Oil Chemists Society.* 1992;69(12):1189–1191.
89. Abramovic H, Klofutar C. The temperature dependence of dynamic viscosity for some vegetable oils. *Acta Chimica Slovenica.* 1998;45(1): 69-77.
90. Oroian M, Gutt G. Influence of temperature on the physical properties of vegetable oils. *Journal of Faculty of Food Engineering.* 2015;14(2):162-170.

91. Anand K, Ranjan A, Mehta PS. Estimating the Viscosity of Vegetable Oil and Biodiesel Fuels. *Energy Fuels*. 2010;24:664–672.
92. Diamante LM, Lan T. Absolute Viscosities of Vegetable Oils at Different Temperatures and Shear Rate Range of 64.5 to 4835 s⁻¹. *Journal of Food Processing*. 2014;12:12-17.
93. Sahasrabudhe SN, Rodriguez-Martinez V, O'Meara M, et al. Density, viscosity, and surface tension of five vegetable oils at elevated temperatures: Measurement and modeling. *International journal of food properties*. 2017;20(2):1965-1981.
94. Schaschke CJ, Abid S, Heslop MJ. High-pressure viscosity measurement of fatty acids and oils. *High Pressure Research*. 2007;27(1):33–37.
95. Schaschke CJ, Allio S, Holmberg E. Viscosity measurement of vegetable oil at high pressure. *Trans IChemE, Part C, Food and Bioproducts Processing*. 2006;84(3):173-178.
96. Mawatari T, Fukuda R, Mori H, et al. High Pressure Rheology of Environmentally Friendly Vegetable Oils. *Tribol Lett*. 2013;51:273–280.
97. Tate RE, Watts KC, Allen CAW. The viscosity of three biodiesel fuels at temperatures up to 300 °C. *Fuel*. 2006;85:1010-1015.
98. Yuan W, Hansen AC, Zhang Q, et al. Temperature dependent kinematic viscosity of selected biodiesel fuels and blends with diesel fuel. *J. Am. Oil Chem. Soc*. 2005;82:195-199.
99. Nita I, Geacai S. Study of density and viscosity variation with temperature for fuels for diesel engine. *Ovidius Univer. Ann. Chem*. 2011;22:57-61.
100. Nita I, Geacai S, Iulian O. Measurements and correlations of physical-chemical properties to composition of pseudo-binary mixtures with biodiesel. *Renewable Energy*. 2011;36:3417-3423.
101. Moradi GR, Karami B, Mohadesi M. Densities and kinematic viscosities in biodiesel-diesel blends at various temperatures. *J. Chem. Eng*. 2012;58:99-105.
102. Knothe G, Steidley KR. Kinematic viscosity of biodiesel components and related compounds. Influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuel components. *Fuel*. 2005;84:1059–1065.
103. Allen CAW, Watts KC, Ackman RG, et al. Predicting the viscosity of biodiesel fuels from their fatty acid ester composition. *Fuel*. 1999;78:1319-1326.
104. Freitas S, Pratas MJ, Ceriani R, et al. Evaluation of predictive models for the viscosity of biodiesel. *Energy Fuels*. 2001;25:352-358.
105. De Macedo TO, Pereira RG, Pardal JM, et al. Viscosity of vegetable oils and biodiesel and energy generation. *Int. Schol. Sci. Res. Innov*. 2013;7:184-189.
106. Pratas MJ, Freitas S, Oliveira MB, et al. Acid Methyl and Ethyl Esters. *J. Chem. Eng*. 2010;55:3983–3990.
107. Nwadi I, Yahaya M, O'Donnell S, et al. Cold Flow Properties and Kinematic Viscosity of Biodiesel Universal. *Journal of Chemistry*. 2013;1(4):135-141.
108. Sousa FP, Luciano MA, Pasa VMD. Thermogravimetry and viscometry for assessing the ester content (FAME and FAEE). *Fuel Process. Technol*. 2013;109:133–140.
109. Bair S. The pressure and temperature dependence of volume and viscosity of four Diesel fuels. *Fuel*. 2014;135:112–119.
110. Bair S. High pressure rheology for quantitative elastohydrodynamics. *Amsterdam: Elsevier Science*. 2007;68:116-122.
111. Bair S, Mary C, Bouscharain N, et al. An improved Yasutomi correlation for viscosity at high pressure. *Proc Inst Mech Eng Part J: J Eng Tribol*. 2013;227(9):1056-60.
112. Laesecke A, Bair S. High-pressure viscosity measurements of 1,1,1,2-tetrafluoroethane. *Int J Thermophys* 2011;32(5):925-41.
113. Chhetri AB, Watts KC. Viscosities of canola, jatropha and soapnut biodiesel at elevated temperatures and pressures. *Fuel*. 2012;102:789–794.
114. Duncan AM, Ahosseini A, McHenry R, et al. High-Pressure Viscosity of Biodiesel from Soybean, Canola, and Coconut Oils. *Energy Fuels*. 2010;24:5708-5716.
115. Duncan AM, Pavlicek N, Depcik CD, et al. High-Pressure Viscosity of Soybean-Oil-Based Biodiesel Blends with Ultra-Low-Sulfur Diesel Fuel. *Energy Fuels*. 2012;26:7023–7036.
116. Segovia JJ, Carmen MM, Zambrano J, et al. Measurement and prediction of high-pressure viscosities of biodiesel fuels. *Fuel*. 2014;122:223-228.

117. Habrioux M, Bazile JP, Galliero G, et al. Viscosities of Fatty Acid Methyl and Ethyl Esters under High Pressure: Methyl Caprate and Ethyl Caprate. *J. Chem. Eng.* 2015;60(3):902-908.
118. Habrioux M, Nasri D, Daridon JL. Measurement of speed of sound, density compressibility and viscosity in liquid methyl laurate and ethyl laurate up to 200 MPa by using acoustic wave sensors. *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 2018;120:1-12.
119. Robertson LX, Schaschke CJ. Combined High Pressure and Low Temperature Viscosity Measurement of Biodiesel. *Energy Fuels*. 2010;24:1293–1297.
120. Schaschke CJ. Experimental viscosity measurements of biodiesels at high pressure. *Chem. Ind. Chem. Eng.* 2016;22(4):453–460.
121. Shamsetdinov FN, Bulaev SA, Zaripov ZI. The coefficient of thermal expansion of vegetable oils at high pressures. *Vestnik Kazan. tech. University named after A.N. Tupolev*. 2011;2:11-16.
122. Usmanov RA, Gabitov RR, Gumerov FM, et al. Pilot Unit for Permanent Transesterification of Vegetable Oils in Supercritical Methanol or Ethanol Media. *Russian Journal of Physical Chemistry*. 2011;5(8):1216–1227.
123. Gabitov RR, Gabitov IR, Shamsetdinov FN, et al. The heat capacity of the mixture of rapeseed oil and alcohols, are in sub- and supercritical fluid conditions. *Bulletin of Kazan Technological University*. 2012;15(9):56-59.
124. Mazanov SV, Usmanov RA, Gumerov FM, et al. Thermophysical bases of catalytic and non-catalytic transesterification of rapeseed oil in ethanol under supercritical fluid conditions. *Butlerov Communications*. 2015;41(1):58-66.
125. Usmanov R.A., Gumerov F.M., Gabitov F.R., et al. Liquid Fuels: Chap. 3. Types, Properties and Production. Nova Science, 2012. p. 99.
126. Gabitov RR, Nakipov RR, Shamsetdinov FN, et al. Portable properties of vegetable oils. *Bulletin of the Kazan Technological University*. 2012;21(15):25-27.
127. Gabitov IR, Nakipov RR, Zaripov ZI. Thermal conductivity coefficients of a mixture of rapeseed oil - ethanol in the temperature range of 303-363 K and pressures up to 30 MPa. *Bulletin of the Kazan Technological University*. 2014;6(17):113-116.
128. Gabitova AR, Gabitov IR, Zaripov ZI. Investigation of the coefficient of dynamic viscosity of rapeseed oil as the basis of biodiesel fuel in a wide range of changes in state parameters. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta*. 2015;17(18):252-254.

Authors of the publication

Sergey V. Mazanov – Ph.D. tech. sciences, Kazan National Research Technological University.

Zufar I. Zaripov - Doctor of engineering sciences, Kazan National Research Technological University.

Farid M. Gumerov – Doctor of engineering sciences, Kazan National Research Technological University.

Rustem A. Usmanov – Doctor of engineering sciences, Kazan National Research Technological University.

Yury A. Shapovalov – Doctor of engineering sciences, Kazakh National University al-Farabi

Получено 01.08.2022г.

Отредактировано 23.08.2022г.

Принято 16.09.2022г.