

UNIwersytet Śląski w Katowicach
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych
Instytut Chemii

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

mgr Monika Żarska

Rozprawa doktorska

Promotor:
prof. dr hab. Marzena Dzida

Katowice 2024

*Składam serdeczne podziękowania
prof. dr hab. Marzenie Dzida
za życzliwość, poświęcony czas i wsparcie merytoryczne,
które było kluczowe w toku prac nad ostateczną wersją
rozprawy doktorskiej*

*Pragnę serdecznie podziękować mojemu mężowi
Tomaszowi Żarskiemu
za cierpliwość i ogromne wsparcie w dążeniu do celu*

*Serdecznie dziękuję moim przyjaciółom z Instytutu
Chemii Uniwersytetu Śląskiego, którzy nie pozwalają mi
zapomnieć o sprawach najważniejszych*

Spis treści

1	Lista publikacji będących podstawą rozprawy doktorskiej	5
2	Lista pozostałych publikacji w dorobku autorki	7
3	Streszczenie pracy doktorskiej	10
4	Summary of doctoral thesis	13
5	Wprowadzenie.....	16
6	Wpływ budowy estrów kwasów tłuszczowych na ich właściwości fizykochemiczne	20
7	Właściwości estrów kwasów tłuszczowych w warunkach wysokiego ciśnienia	26
8	Wpływ budowy estrów kwasów tłuszczowych na właściwości charakterystyczne dla biokomponentów do paliw	29
9	Cel, przedmiot i zakres badań.....	31
10	Metodyka badań.....	36
10.1	Prędkość propagacji fali ultradźwiękowej.....	36
10.2	Gęstości cieczy	38
10.3	Izobaryczna pojemność cieplna	38
10.4	Lepkość dynamiczna.....	39
10.5	Napięcie powierzchniowe	39
10.6	Wyznaczanie związku $p\rho T$ metodą akustyczną.....	40
11	Prezentacja wyników badań	45
11.1	Właściwości estrów metylowych	45
11.2	Właściwości estrów etylowych	53
11.3	Właściwości estrów izopropylowych	61
11.4	Właściwości estrów butylowych	67
12	Dyskusja wyników badań.....	73
12.1	Porównanie właściwości estrów metylowych kwasów tłuszczowych z pozostałymi homologami	73
12.2	Wpływ liczby atomów węgla w cząsteczkach estrów kwasów tłuszczowych na zależność temperaturową gęstości.....	78
12.3	Wpływ liczby atomów węgla w cząsteczkach estrów kwasów tłuszczowych na zmiany ściśliwości izoentropowej	78
12.4	Ciśnieniowa i temperaturowa zależność ciśnienia wewnętrznego badanych estrów.....	82

12.5	Propozycja zamienników estrów metylowych i etylowych, jako biododatków do paliw	84
13	Podsumowanie	91
14	Bibliografia	92
15	Publikacje będące podstawą rozprawy doktorskiej z oświadczeniami współautorów oraz zgodami wydawnictw	102
	Dodatek A	189

1 Lista publikacji będących podstawą rozprawy doktorskiej

Niniejsza rozprawa doktorska zatytułowana „Wpływ budowy wybranych estrów kwasów tłuszczowych na ciśnieniową i temperaturową zależność właściwości termodynamicznych” została przygotowana w formie przewodnika zawierającego zbiór następujących publikacji naukowych:

[1] **M. Żarska**, M. Zorębski, M. Dzida, *Examination of compressed isopropyl myristate and isopropyl palmitate as components of biodiesel fuel with improved cold flow characteristics*, *Fluid Phase Equilibria* 576, **2024**, 113937.

<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2023.113937>

IF₂₀₂₄ = 2,8

pkt. MNiSW₂₀₂₄ = 100

[2] **M. Żarska**, M. Zorębski, M. Dzida, *High pressure thermophysical characteristics of butyl caprate and butyl laurate as fully biorenewable components of biodiesel fuel*, *Fuel* 323, **2022**, 124274.

<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124274>

IF₂₀₂₂ = 6,7

pkt. MEiN₂₀₂₂ = 140

[3] **M. Żarska**, K. Bartoszek, M. Dzida, *High pressure physicochemical properties of biodiesel components derived from coconut oil or babassu oil*, *Fuel* 125, **2014**, 144-151.

<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.01.104>

IF₂₀₁₄ = 3,611

pkt. MNiSW₂₀₁₄ = 40

[4] M. Dzida, S. Jężak, J. Sumara, **M. Żarska**, P. Góralski, „*High pressure physicochemical properties of biodiesel components used for spray characteristics in diesel injection systems*”, *Fuel* 111, **2013**, 165-171.

<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.04.031>

IF₂₀₁₃ = 3,611

pkt. MNiSW₂₀₁₃ = 40

[5] M. Dzida, S. Jęzak, J. Sumara, **M. Źarska**, P. Góralski, *High-pressure physicochemical properties of ethyl caprylate and ethyl caprate*, Journal of Chemical & Engineering Data 58 (7), **2013**, 1955-1962.

<https://doi.org/10.1021/je400157s>

IF₂₀₁₃ = 1,835

pkt. MNiSW₂₀₁₃ = 30

2 Lista pozostałych publikacji w dorobku autorki

1. M. Dzida, E. Zorębski, M. Zorębski, **M. Żarska**, M. Geppert-Rybczyńska, M. Chorążewski, J. Jacquemin, I. Cibulka, *Speed of sound and Ultrasound absorption in ionic liquids*, Chem. Rev. 117, **2017**, 3883-3929.

<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00733>

IF₂₀₁₇ = 37,369

pkt. MNISW₂₀₁₇ = 50

2. **M. Żarska**, M. Dzida, A. Apelblat, *Surface tensions and densities of concentrated aqueous solutions of citric acid*, J. Mol. Liq. 228, **2017**, 91-95.

<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.07.019>

IF₂₀₁₇ = 2,740

pkt. MNISW₂₀₁₇ = 30

3. J. Skowronek, M. Dzida, E. Zorębski, M. Chorążewski, S. Jęzak, **M. Żarska**, M. Zorębski, P. Goodrich, J. Jacquemin, *High pressure speed of sound and related thermodynamic properties of 1 alkyl-3-methylimidazolium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imides (from 1 propyl- to 1 hexyl-)*, J. Chem. Eng. Data 61, **2016**, 3794–3805.

<https://doi.org/10.1021/acs.jced.6b00413>

IF₂₀₁₆ = 1,835

pkt. MNISW₂₀₁₆ = 30

4. M. Pacwa-Płociniczak, T. Płociniczak, J. Iwan, **M. Żarska**, M. Chorążewski, M. Dzida, Z. Piotrowska-Seget, *Isolation of hydrocarbon-degrading and biosurfactant-producing bacteria and assessment their plant growth-promoting traits*, J. Environ. Manage. 168, **2016**, 175-184.

<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.11.058>

IF₂₀₁₆ = 3,131

pkt. MNISW₂₀₁₆ = 35

5. J. Skowronek, M. Geppert-Rybczyńska, J. Jacquemin, P. Goodrich, J. Alvarez Vicente, M. Chorążewski, S. Jęzak, M. Zorębski, E. Zorębski, **M. Żarska**, W. Kaca, P. Berdyczko, M. Dzida, *Acoustic and volumetric properties of diluted solutions of water in ionic liquids*, *J. Sol. Chem.* 44, **2015**, 824–837.

<https://doi.org/10.1007/s10953-015-0327-z>

IF₂₀₁₅ = 3,357

pkt. MNiSW₂₀₁₅ = 20

6. M. Dzida, M. Chorążewski, M. Geppert-Rybczyńska, E. Zorębski, M. Zorębski, **M. Żarska**, B. Czech, *Speed of sound and adiabatic compressibility of 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide under pressures up to 100 MPa*, *J. Chem. Eng. Data* 58 (6), **2013**, 1571–1576.

<https://doi.org/10.1021/je301192s>

IF₂₀₁₃ = 1,835

pkt. MNiSW₂₀₁₃ = 30

7. M. Geppert-Rybczyńska, B. Hachuła, **M. Bucek**, *Theoretical description of excess molar functions in case of very small excess values. Investigation of excess molar volumes of propan-2-ol + alkanol mixtures*, *J. Solution Chem.* 37, **2008**, 1747-1773.

<https://doi.org/10.1007/s10953-008-9334-7>

IF₂₀₀₈ = 1,128

pkt. MNiSW₂₀₀₈ = 20

8. W. Marczak, M. Sajewicz, **M. Bucek**, D. Piotrowski, K. Szewczyk, T. Kowalska, *The aggregation of naproxen in acetonitrile and tetrahydrofuran studied by the ultrasonic, volumetric and viscometric methods*, *J. Molecular Liq.* 141 (1-2), **2008**, 8-16.

<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2008.02.004>

IF₂₀₀₈ = 2,740

pkt. MNiSW₂₀₀₈ = 30

9. **M. Bucek**, W. Marczak, *Acoustic studies of ternary mixture phenanthrene-toluene-heptane as a model of natural flocculating system*, Eur. Phys. J-Spec. Top. 154, **2008**, 263-266.

<https://doi.org/10.1140/epjst/e2008-00557-6>

IF₂₀₀₈ = 1,796

pkt. MNiSW₂₀₀₈ = 25

10. W. Marczak, T. Kowalska, **M. Bucek**, D. Piotrowski, M. Sajewicz, *Effect of dilution on compressibility of naproxen in acetonitrile studied by ultrasonic method*, J. Phys. IV 137, **2006**, 219-222.

<https://doi.org/10.1051/jp4:2006137045>

IF₂₀₀₆ = 0,315

pkt. MNiSW₂₀₀₆: brak

11. **M. Bucek**, W. Marczak, *Ultrasonic studies of relaxation phenomena in crude oils and their solutions*, J. Phys. IV 129, **2005**, 11-14.

<https://doi.org/10.1051/jp4:2005129003>

IF₂₀₀₅ = 0,315

pkt. MNiSW₂₀₀₅: brak

12. W. Marczak, A. Heintz, **M. Bucek**, *Calorimetric investigations of hydrogen bonding in binary mixtures containing pyridine and its methyl-substituted derivatives. II. The dilute solutions of methanol and 2-methyl-2-propanol*, J. Chem. Thermodyn. 36, **2004**, 575-582.

<https://doi.org/10.1016/j.jct.2004.03.016>

IF₂₀₀₄ = 2,297

pkt. MNiSW₂₀₀₄ = 11

3 Streszczenie pracy doktorskiej

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

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

Dla analizowanych estrów określony został wpływ temperatury i ciśnienia na prędkość propagacji fali ultradźwiękowej odpowiednio w zakresie od 293 do 323 K oraz od 0,1 do 101 MPa. Zbadano również temperaturowe zależności gęstości, izobarycznej pojemności cieplnej, lepkości oraz napięcia powierzchniowego dla 0,1 MPa. Badany zakres temperatury i ciśnienia dla poszczególnych estrów różnił się z powodu ich różnych temperatur krzepnięcia. Zastosowano metodę akustyczną do wyznaczenia zależności gęstości, izobarycznej pojemności cieplnej, współczynnika izobarycznej rozszerzalności cieplnej, współczynnika ściśliwości izotermicznej, współczynnika ściśliwości izoentropowej oraz dodatkowo ciśnienia wewnętrznego od temperatury i ciśnienia. Dla kaprylanu metylu, laurynianu metylu, kaprylanu etylu, laurynianu etylu, kaprynianu butylu, laurynianu butylu, mirystynianu izopropylu i palmitynianu izopropylu, powyższe właściwości nie były dotąd badane. Natomiast dla kaprynianu metylu, kaprynianu etylu,

mirystynianu metylu i mirystynianu etylu badania były przeprowadzone i opublikowane niemalże równocześnie z grupą Daridona.

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

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

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

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

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

Izotermy ciśnienia wewnętrznego estrów wykazują maksimum w badanym zakresie temperatury i ciśnienia. Ze wzrostem temperatury maksima przesuują się w kierunku wyższych ciśnień. Ciśnieniowa i temperaturowa zależność ciśnienia wewnętrznego badanych estrów jest najbardziej zbliżona do alkanów.

Porównując charakterystykę gęstości i lepkości kaprynianu metylu, kaprynianu etylu, kaprynianu butylu, laurynianu metylu, laurynianu etylu, laurynianu butylu w zestawieniu z olejem napędowym o niskiej zawartości siarki o nazwie ekodiesel ultra oraz biodieslem składającym się z estrów metylowych oleju rzepakowego z normą EN 590 obowiązującą

dla oleju napędowego oraz normą EN 14214 obowiązującą dla biodiesla, stwierdzono, że stanowią one kompromis między olejem napędowym a biodieslem, co może wpływać na lepsze własności smarne.

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

4 Summary of doctoral thesis

This work addresses several issues in the field of physical chemistry of single-component systems subjected to high pressure and temperature. Knowledge of the behavior of matter under the action of high pressure and temperature is important, both in basic research of matter, e.g. to determine the effect of the structure of the studied group of chemical compounds on thermodynamic properties, as well as in application, because pressure and temperature have a very large impact on the course of technological processes. The attached publications are devoted to studies of the pressure and temperature dependence of thermodynamic properties such as: density, isobaric heat capacity, isobaric thermal expansion, isentropic compressibility, isothermal compressibility, and internal pressure of selected fatty acid esters. A number of fatty acid esters, differing in the length of the carbon chain of the alkyl group derived from the fatty acid and the length of the carbon chain of the alkyl group derived from the alcohol, were selected for the study. The following esters were studied: methyl caprylate, ethyl caprylate, methyl caprate, ethyl caprate, butyl caprate, methyl laurate, ethyl laurate, butyl laurate, methyl myristate, ethyl myristate, isopropyl myristate, isopropyl palmitate.

Measurements of density, speed of sound, isobaric heat capacity, viscosity and surface tension as a function of temperature at atmospheric pressure were performed. Speed of sound was also measured in the temperature range from 293 to 323K and pressure up to 101 MPa. The temperature and pressure measurement range for individual esters differed due to different solidification temperatures. Using the acoustic method, the temperature and pressure dependence of density, isobaric heat capacity, isobaric thermal expansion, isothermal compressibility, isentropic compressibility, and additionally internal pressure were determined. For methyl caprylate, methyl laurate, ethyl caprylate, ethyl laurate, butyl caprate, butyl laurate, isopropyl myristate and isopropyl palmitate, the above properties have not been studied so far. However, for methyl caprate, ethyl caprate, methyl myristate and ethyl myristate, the studies were conducted and published almost simultaneously with Daridon's group.

The obtained results allowed for the analysis of the influence of the structure of the tested esters on the temperature and pressure dependence of their thermodynamic properties.

The temperature at which the density isobars intersect at atmospheric pressure was determined for: methyl caprylate, methyl caprate and methyl myristate, which is 371.65 K; ethyl caprylate, ethyl caprate and ethyl laurate, which is 345.96; butyl caprate and butyl laurate, which is 325.15 K; isopropyl myristate and isopropyl palmitate, which is 303.15 K.

It was found that the density of esters derived from the same alcohol is almost identical at the point of intersection of its isobars and is independent of molar mass. It was observed that with increasing pressure, the point of intersection of the density isobars of a given series of esters shifts towards higher temperatures. It has been shown that the differences in the isentropic compressibility of esters derived from the same alcohol, but differing by two carbon atoms in the carbon chain of the alkyl group derived from the fatty acid, can be compensated by increasing the temperature by about 5 K in the tested pressure range.

It was observed that the isentropic compressibility of methyl caprate is almost the same as that of butyl caprate, and the isentropic compressibility of methyl laurate is almost the same as that of butyl laurate in the entire tested temperature and pressure range.

The internal pressure isotherms of the esters show a maximum in the tested temperature and pressure range. With increasing temperature, the maxima shift towards higher pressures. The pressure and temperature dependence of the internal pressure of the tested esters is most similar to that of alkanes.

Comparing the density and viscosity characteristics of methyl caprate, ethyl caprate, butyl caprate, methyl laurate, ethyl laurate, and butyl laurate in combination with low-sulfur diesel fuel called ecodiesel ultra and biodiesel consisting of rapeseed oil methyl esters, with the EN 590 standard applicable to diesel fuel and the EN 14214 standard applicable to biodiesel, it was found that they constitute a compromise between diesel fuel and biodiesel, which may affect better lubricating properties. The obtained results

indicate that, apart from composition, temperature and pressure play an important role in improving the biofuels' properties.

5 Wprowadzenie

Znajomość wpływu temperatury i ciśnienia na właściwości cieczy ma podstawowe znaczenie w wielu dziedzinach nauki jak również wykorzystywana jest w wielu procesach technologicznych. Niniejsza praca dotyczy właściwości termodynamicznych oraz akustycznych wybranych estrów kwasów tłuszczowych pod ciśnieniem atmosferycznym oraz w obszarze wysokich ciśnień, istotnych z punktu widzenia ich wykorzystania w charakterze biokomponentów do produkcji płynnego biopaliwa do silników wysokoprężnych, zwanego biodieslem [6,7]. Biodiesel jest mieszaniną metylowych lub etylowych estrów kwasów tłuszczowych, o jakości oleju napędowego, stosowaną, jako samodzielne paliwo lub w mieszaninie z olejem napędowym. Do produkcji biodiesla stosowane są również, choć w mniejszym stopniu, estry izopropylowe i butylowe. Ze względu na swe właściwości, biodiesel jest ważnym paliwem, ponieważ jest biodegradowalny, emituje mniej gazów cieplarnianych, a jego źródła są odnawialne i łatwo dostępne [8].

Na uwagę zasługuje fakt, że twórcy pierwszych silników spalinowych wykorzystywali do ich napędzania biopaliwa. W 1867r. podczas Wystawy Światowej w Paryżu Nikolaus Otto i Eugen Langen zdobyli główną nagrodę za prezentację wynalazku, jakim był atmosferyczny silnik gazowy, który zużywał znacznie mniej paliwa, niż którykolwiek z francuskich silników. W 1877r. Otto opatentował czterosuwowy silnik o zapłonie iskrowym, napędzany etanolem [9].

Pierwsze badania z wykorzystaniem olejów roślinnych, jako paliw, prowadzono już na przełomie XIX i XX w. [10,11]. W 1897 roku Rudolf Diesel wprowadził na rynek silnik spalinowy tłokowy o zapłonie samoczynnym (silnik wysokoprężny) nazywany od nazwiska konstruktora silnikiem Diesla. Pierwszy silnik wysokoprężny napędzany był olejem arachidowym i miał niezwykłą sprawność 75 %. Silniki Diesla napędzane olejami roślinnymi stosowane były do lat dwudziestych XX w. Następnie zostały wyparte przez paliwa ropopochodne w związku z szybkim rozwojem przemysłu rafineryjnego [12]. Silnik wysokoprężny Diesla miał większą sprawność - przetwarzał on pozyskane ciepło na pracę mechaniczną w 26%, podczas gdy silniki Otta zaledwie w 13%. Działał, więc znacznie sprawniej, ale miał bardziej skomplikowaną budowę od silników z zapłonem

iskrowym. Wydajność silnika wysokoprężnego i możliwość stosowania taniego paliwa, jakim była ropa naftowa, przyczyniły się do jego powszechnego użycia.

Z biegiem lat i rozwojem gospodarczym zwrócono uwagę na wyczerpywanie się zasobów paliw kopalnych i konieczność wykorzystania alternatywnych źródeł energii oraz stosowania biopaliw. Obecnie, do produkcji biopaliw wykorzystuje się głównie rośliny uprawne, takie jak rzepak, słonecznik czy soja (produkcja biodiesla) oraz kukurydza i trzcina cukrowa (produkcja bioetanolu). Są to biopaliwa pierwszej generacji, których atutem jest dostępność, prostota technologii uzyskania oraz odnawialność źródła surowca. Mimo tych zalet, bezsprzecznym jest, że wykorzystanie roślin uprawnych do celów produkcji paliw znacząco konkuruje z ich wykorzystaniem w celach konsumpcyjnych.

Ze względu na konieczność pozyskiwania dużych obszarów pod produkcję roślin oleistych szacuje się, że uprawa roślin do produkcji biopaliw nie jest efektywna. Dodatkowo, kwestia emisji dwutlenku węgla oraz braku dostępności paliw na terenach nieurodzajnych i ubogich w dostęp do wody pozostaje nierozwiązana, nasila się za to kryzys żywnościowy. Dobrą alternatywą, choć wymagającą pod względem technologicznym, jest wykorzystanie tzw. biopaliw drugiej generacji, tj. surowców odpadowych do produkcji biopaliw, np. niejadalnych części roślin oleistych, odpadów rolniczych, wyłoków, odpadów z przemysłu drzewnego oraz zużytych olejów roślinnych pochodzących z przemysłu przetwórstwa spożywczego. W Polsce, w ostatnim czasie, skupiono się na aplikacji takich rozwiązań. Dobrym przykładem jest grupa Orlen, produkująca od 2023r. w Trzebini estry drugiej generacji z olejów posmażalniczych i tłuszczów zwierzęcych. Z kolei w Jedliczu powstaje instalacja do produkcji bioetanolu drugiej generacji z elektrociepłownią biomasową. Jej uruchomienie planuje się na 2025r. Bioetanol będzie otrzymywany z surowców niespożywczych, głównie ze słomy zbóż. Będzie to pierwsza tego typu instalacja w Polsce i druga w Europie.

Podstawowym aktem prawnym regulującym poziom wykorzystania biopaliw w transporcie drogowym jest Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2018/2001 z dnia 11 grudnia 2018 r. w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych. Obliguje ona każde państwo członkowskie do zapewnienia, co

najmniej 14-procentowego udziału energii odnawialnej w końcowym zużyciu energii w sektorze transportu do 2030 r.

Oczekuje się również, że do 2030 r. znaczną część zużycia energii odnawialnej w sektorze transportu będzie stanowić elektromobilność, ze względu na szybki rozwój tej technologii. Nie mniej, ze względu na ograniczenia wynikające z czasu ładowania, mocy i wydajności silników elektrycznych, ich zastosowanie ogranicza się głównie do transportu lokalnego. Zatem biodiesel nadal stanowi podstawowe paliwo wykorzystywane do transportu towarów.

Ze względu na zastosowane surowce do produkcji biodiesla tj. olej rzepakowy, słonecznikowy, sojowy, największy udział w składzie biodiesla mają estry kwasu palmitynowego, kwasu stearynowego, kwasu oleinowego, kwasu linolowego i kwasu linolenowego. Jednak estry otrzymywane z niektórych olejów tropikalnych, takich jak olej kokosowy lub olej babassu, zawierają znaczne ilości estrów nasyconych kwasów tłuszczowych o krótszych łańcuchach, takich jak kwas laurynowy, kwas mirystynowy, kwas kaprylowy i kwas kaprynowy [13,14]. Nasycone estry tłuszczowe mają wyższą liczbę cetanową i lepszą stabilność oksydacyjną niż ich nienasycone odpowiedniki. Korzystając z danych dotyczących sprawności cieplnej, zasugerowano, że estry etylowe jednonienasyconych lub krótkołańcuchowych nasyconych kwasów tłuszczowych powinny stanowić dobre paliwa alternatywne i powinny być oceniane w długoterminowych testach silników [15]. Jeśli preferowane są nasycone kwasy tłuszczowe ze względu na ich większą stabilność oksydacyjną, estry kwasu dekanowego wydają się korzystne, ponieważ oferują kompromis między zdolnością płynięcia w niskich temperaturach a liczbą cetanową. Ponadto, dzięki dokładnej wiedzy na temat wpływu struktury cząsteczkowej na określone właściwości, modyfikacja składu estrów kwasów tłuszczowych może być stosowana w celu poprawy właściwości biodiesela. Profil kwasów tłuszczowych, a co za tym idzie budowa strukturalna estrów kwasów tłuszczowych, wpływa na właściwości paliwowe biodiesla, tj., jakość zapłonu, ciepło spalania, zdolność płynięcia w niskich temperaturach, stabilność oksydacyjną, emisję spalin, smarowność, lepkość i gęstość. Gęstość paliwa wpływa na masę paliwa wtryskiwanego do komory spalania, a tym samym na stosunek powietrza do paliwa. Dzieje się tak, ponieważ układ wtryskowy pompuje paliwo objętościowo, a nie masowo,

a paliwo o większej gęstości zawiera większą masę w tej samej objętości w danej temperaturze i określonym ciśnieniu. Dlatego zmiany gęstości paliwa będą miały wpływ na moc wyjściową silnika ze względu na inną masę wtryskiwanego paliwa [16]. Współczynnik izobarycznej rozszerzalności termicznej i współczynnik ściśliwości izoentropowej określają, w jaki sposób temperatura i ciśnienie wpływają na gęstość. Ponieważ propagacja ultradźwięków jest procesem adiabatycznym, metoda akustyczna daje najbardziej wiarygodne wartości współczynnika ściśliwości izoentropowej [17]. Zainteresowanie tą stałą materiałową wzrosło w ostatnich latach ze względu na wykorzystanie układu common rail w silnikach wysokoprężnych, w których paliwo jest wtryskiwane do komory spalania pod ciśnieniem do 250 MPa. Wtrysk paliwa jest bardzo szybki, a więc w przybliżeniu adiabatyczny. Dlatego współczynnik ściśliwości izoentropowej jest szczególnie przydatny w szacowaniu czasu wtrysku paliwa [18-20].

6 Wpływ budowy estrów kwasów tłuszczowych na ich właściwości fizykochemiczne

Parthasarathy [21-23] sformułował ogólne reguły wiążące prędkość ultradźwięków z budową związków chemicznych, ich składem, lepkością oraz momentem dipolowym. Spośród nich należy wymienić dwie: ze wzrostem długości łańcucha alkilowego w cząsteczce związku prędkość ultradźwięków rośnie; wprowadzenie w cząsteczce związku wiązania podwójnego obniża prędkość ultradźwięków.

W stosunku do estrów Parthasarathy sformułował regułę, która mówi, że estry tworzą klasę samą w sobie, ponieważ w cząsteczce estru ze wzrostem długości łańcucha alkilowego pochodzącego od alkoholu prędkość ultradźwięków maleje. Parthasarathy w swojej pracy [24] zestawiał prędkość ultradźwięków w pierwszych pięciu octanów z ich szeregu homologicznego. Przedstawione dane trudno jest analizować, ponieważ prędkości ultradźwięków w poszczególnych estrach wyznaczono w różnych temperaturach. Nowsze prace dotyczące prędkości ultradźwięków w szeregu octanów, od metylowego do butylowego [25,26], pozwalają jednoznacznie stwierdzić, że wyżej wymieniona zależność nie jest spełniona. Prędkość ultradźwięków w octanie metylu jest większa niż w octanie etylu. A począwszy od octanu etylu prędkość ultradźwięków rośnie w ze wzrostem długości łańcucha alkilowego pochodzącego od alkoholu.

W literaturze przedmiotu badania skupione są jednak głównie na określeniu wpływu budowy estrów kwasów tłuszczowych na ich gęstość. Na podstawie analizy danych literaturowych stwierdzono, że w warunkach ciśnienia atmosferycznego izobary gęstości estrów metylowych, etylowych, propylowych, izopropylowych, estrów butylowych lub innych estrów nasyconych kwasów tłuszczowych przecinają się w określonej temperaturze [27-29].

Izobary gęstości estrów metylowych przecinają się w 378,15 K, jak zaobserwowali Shigley i współpracownicy [28] na podstawie wcześniejszych badań [27]. W pracy, poświęconej badaniom fizykochemicznym estrów etylowych oraz etanolanów kwasów kapronowego, kaprylowego, kaprynowego, laurynowego, mirystynowego, palmitynowego i stearynowego, Shigley i współpracownicy zaobserwowali, że punkt przecięcia izobar gęstości estrów etylowych znajduje się w pobliżu temperatury 344,15 K, punkt przecięcia izobar gęstości estrów propylowych znajduje się w pobliżu

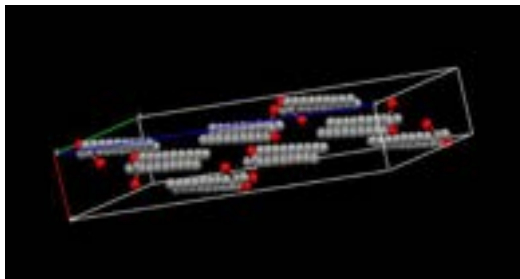
temperatury 348,15 K, a punkt przecięcia izobar gęstości estrów izopropylowych znajduje się w pobliżu temperatury 313,15 K [28]. Pratas i współpracownicy przeanalizowali wpływ budowy estrów metylowych i etylowych kwasu kaprylowego, kaprynowego, laurynowego, mirystynowego, palmitynowego, stearynowego i oleinowego oraz linoleinianu metylu na gęstość i lepkość w zakresie temperatury od 278,15 do 363,15 K [29]. Analiza opublikowanych wyników wskazuje, że inwersja zależności temperaturowej gęstości homologów estrów metylowych wynosi 363,15 K, a dla estrów etylowych punkty przecięcia znajdują się w zakresie od 343,1 do 351,5 K pod ciśnieniem atmosferycznym [29]. Lepkość badanych estrów rośnie ze wzrostem długości łańcucha węglowego pochodzącego od kwasu tłuszczowego, jak również ze wzrostem długości łańcucha węglowego pochodzącego od alkoholu.

Lepkość estrów zawierających w swoich cząsteczkach wiązania podwójne jest niższa od lepkości estrów kwasów nasyconych [29]. Tat i Van Gerpen [30] przeprowadzili badania gęstości estrów metylowych i etylowych, węglowodorów, oleju napędowego oraz biodiesla w temperaturach od 293,15 do 373,15 K pod ciśnieniem atmosferycznym. Uzyskali nieregularną zależność między gęstością a długością łańcucha węglowego pochodzącego od kwasu tłuszczowego, dlatego punkt przecięcia izobar gęstości dla estrów metylowych, etylowych i izopropylowych nie został zidentyfikowany [30]. Taki stan rzeczy może być spowodowany wyborem metody pomiarowej o niewystarczającej dokładności, czego dowodem jest rozbieżność uzyskanych wyników w porównaniu z danymi z literatury. Wśród analizowanych estrów, różnice w gęstości homologów estrów izopropylowych są najmniejsze, co sprawia, że punkt przecięcia izobar gęstości jest zjawiskiem subtelnym.

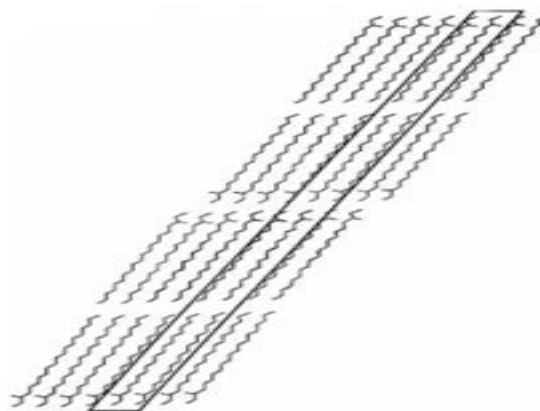
Warty uwagi jest również fakt, że gęstość estrów metylowych nasyconych kwasów tłuszczowych jest nienaturalnie większa, niż ich etylowych odpowiedników. Wytłumaczono to różnicami w uporządkowaniu cząsteczek w fazie ciekłej, analogicznie do tego, co obserwuje się w fazie stałej. Pokazano to przez porównanie struktur krystalograficznych stearynianu etylu i metylu [31,32]. W komórce elementarnej stearynianu etylu znajdują się cztery cząsteczki, podczas gdy w komórce elementarnej stearynianu metylu mieści się ich osiem, co prowadzi do większego upakowania sieci. Stearynian metylu występuje w dwóch odmianach krystalograficznych: jednoskośnej

(Rysunek 1) oraz rombowej (Rysunek 2), natomiast stearynian etylu występuje jedynie w odmianie jednoskośnej (Rysunek 3).

a)

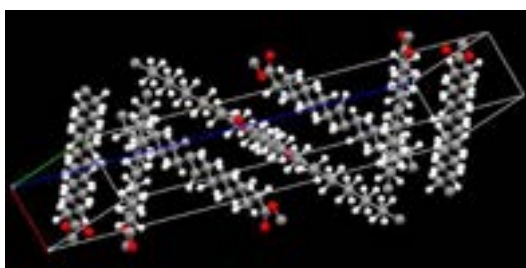


b)

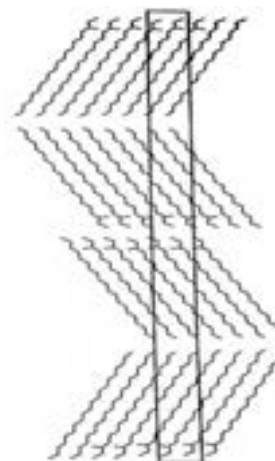


Rysunek 1. Struktura krystalograficzna stearynianu metylu w układzie jednoskośnym: a) rysunek wykonano za pomocą programu CCDC Mercury 2.4, wykorzystując dane zamieszczone w Cambridge Structural Database (Cambridge Crystallographic Data Centre, CSD 5.32 (November 2010)) [32]; b) zaczerpnięto z pracy [31].

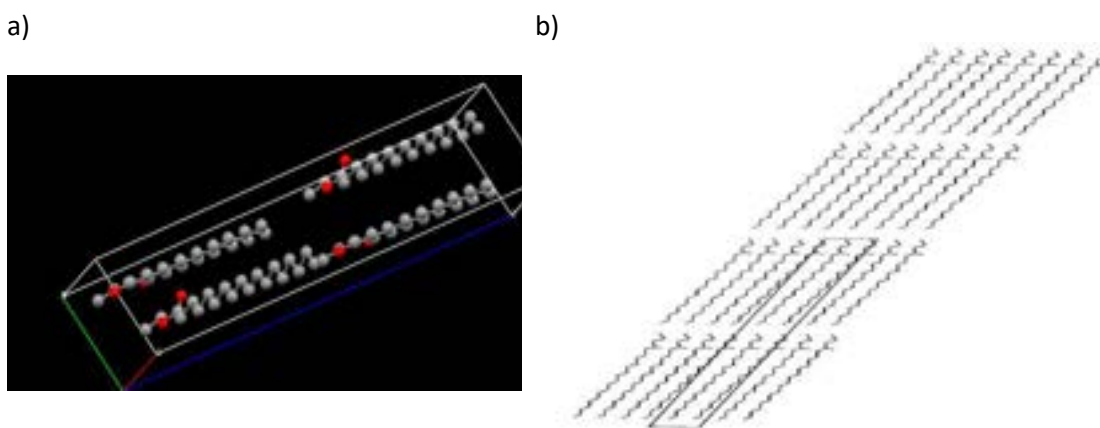
a)



b)



Rysunek 2. Struktura krystalograficzna stearynianu metylu w układzie rombowym: a) rysunek wykonano za pomocą programu Merkury 2.4, wykorzystując dane zamieszczone w Cambridge Structural Database (Cambridge Crystallographic Data Centre, CSD 5.32 (November 2010)) [32]; b) zaczerpnięto z pracy [31].



Rysunek 3. Struktura krystalograficzna stearynianu etylu w układzie jednoskośnym: a) rysunek wykonano za pomocą programu Merkury 2.4, wykorzystując dane zamieszczone w Cambridge Structural Database (Cambridge Crystallographic Data Centre, CSD 5.32 (November 2010)) [32]; b) zaczerpnięto z pracy [31].

Knothe z zespołem zbadali, w jaki sposób struktura związków zawartych w biodieslu wpływa na lepkość kinematyczną [33] oraz temperaturę topnienia [34]. Badania lepkości przeprowadzono w temperaturze 313,15 K dla grupy estrów metylowych, etylowych, propylowych, izopropylowych, butylowych oraz izobutylowych kwasów kaprylowego, kaprynowego, laurynowego, mirystynowego, palmitynowego, stearynowego, oleinowego, linolowego oraz linolenowego, z wyjątkiem tych, które są ciałami stałymi w temperaturze 313,15 K [33]. Autorzy pokazali, że lepkość estrów nasyconych rośnie ze wzrostem długości łańcucha węglowego pochodzącego od kwasu tłuszczowego, jak również ze wzrostem długości łańcucha węglowego pochodzącego od alkoholu. Lepkość estrów posiadających wiązania nienasycone jest niższa, niż estrów nasyconych, i maleje ze wzrostem liczby wiązań nienasyconych, natomiast rośnie ze wzrostem długości łańcucha węglowego pochodzącego od alkoholu. Temperatury topnienia zestawiono, na podstawie danych zaczerpniętych z literatury, dla estrów metylowych kwasu kaprylowego, kaprynowego, laurynowego, mirystooleinowego, palmitynowego, palmitooleinowego, stearynowego, oleinowego, linolowego i linolenowego oraz estrów etylowych kwasu kaprylowego, kaprynowego, palmitooleinowego i oleinowego [34]. Temperatura topnienia estrów nasyconych rośnie ze wzrostem długości łańcucha

węglowego pochodzącego od kwasu tłuszczowego. Obecność wiązań nienasyconych znacznie obniża temperaturę topnienia estru. Knothe i Steidley [35] badali wpływ budowy estrów kwasów tłuszczowych na lepkość w zakresie temperatury od 263,15 do 313,15 K. Badania prowadzone były dla grupy estrów metylowych kwasu kaprynowego, laurynowego, oleinowego, mirystooleinowego, palmitooleinowego, linolowego, linolenowego, elaidynowego oraz estrów etylowych, propylowych i butylowych kwasów laurynowego, oleinowego i linolowego, a także dla linolenianu etylu, dekanu, dodekanu, tetradekanu, biodiesla oraz mieszanin estrów. Autorzy pokazali, że lepkość estrów nasyconych rośnie ze wzrostem długości łańcucha węglowego pochodzącego od kwasu tłuszczowego, jak również ze wzrostem długości łańcucha węglowego pochodzącego od alkoholu. Lepkość estrów posiadających wiązania nienasycone jest niższa, niż estrów nasyconych i maleje ze wzrostem liczby wiązań nienasyconych, natomiast rośnie ze wzrostem długości łańcucha węglowego pochodzącego od alkoholu.

Kartsev i współpracownicy [36-38] badali temperaturową zależność ciśnienia wewnętrznego pod ciśnieniem atmosferycznym i wykazali, że zależy ona od struktury cieczy oraz charakteru oddziaływań międzycząsteczkowych. Pokazali, że dla *n*-alkanów ciśnienie wewnętrzne maleje ze wzrostem temperatury, natomiast dla 1-alkanoli ze wzrostem temperatury współczynnik temperaturowy ciśnienia wewnętrznego $(\partial p_{int}/\partial T)_p$ zmienia znak z dodatniego na ujemny. Dla wody i glikolu etylenowego, tworzących przestrzenną sieć wiązań wodorowych, ciśnienie wewnętrzne rośnie ze wzrostem temperatury.

Badania przeprowadzone przez naukowców z Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego wskazały, że również temperaturowo-ciśnieniowa zależność ciśnienia wewnętrznego odzwierciedla typ oddziaływań oraz strukturę związków [39-46]. Dla 1-alkanoli istotną cechą jest obecność punktu przecięcia izoterm ciśnienia wewnętrznego w obszarze wysokich ciśnień, gdzie współczynnik temperaturowy ciśnienia wewnętrznego $(\partial p_{int}/\partial T)_p$ alkoholi zmienia znak z ujemnego na dodatni [39,40]. Cechą wspólną dla dioli charakteryzujących się przestrzenną siecią wiązań wodorowych, jak i zdolnością tworzenia wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych, a odróżniającą je od alkoholi i alkanów, jest brak przecinania się izoterm ciśnienia wewnętrznego [41-43]. Przecinające się izotermy ciśnienia wewnętrznego 2-metylo-2,4-pentanodiolu [44],

wskazują, że związek ten raczej nie tworzy wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych. Z kolei występowanie oddziaływań Keesoma, Debye'a oraz Londona między cząsteczkami α,ω -dibromopochodnych alkanów stawia je w grupie cieczy nieasocjujących. Ciśnienie wewnętrzne α,ω -dibromoalkanów maleje ze wzrostem temperatury, a izotermy ciśnienia wewnętrznego przecinają się najprawdopodobniej w obszarze ciśnień wyższych niż badane [45,46]. Podobną tendencję zauważa się w przypadku alkanów, jednak przecięcie izoterm ciśnienia wewnętrznego alkanów nastąpi prawdopodobnie pod ciśnieniem wyższym niż dla ich α,ω -dibromopochodnych. Wynika to z faktu, że oddziaływania między cząsteczkami alkanów, pozbawionych trwałych momentów dipolowych, są słabsze niż między cząsteczkami ich dibromopochodnych.

7 Właściwości estrów kwasów tłuszczowych w warunkach wysokiego ciśnienia

Znakomita większość badań właściwości estrów kwasów tłuszczowych w warunkach wysokich ciśnień dotyczy ich wykorzystania w charakterze biododatków do oleju napędowego [6,17]. Motywacją do podjęcia badań, będących przedmiotem niniejszej rozprawy, była publikacja wyników wysokociśnieniowych badań akustycznych i termodynamicznych pierwszego biodiesla zsyntezowanego w Polsce w Rafinerii Trzebinia, uzyskanych przez Dzię i Prusakiewicza [17]. Praca obejmowała badania oleju napędowego ekodiesel ultra, biodiesla, będącego mieszaniną estrów metylowych otrzymanych z oleju rzepakowego oraz mieszaniny ON BIO 10 składającej się w 20% objętościowych z biodiesla i w 80% objętościowych z oleju napędowego. Do ciekawych wyników otrzymanych w tej pracy należy pokazanie, że izobaryczna rozszerzalność cieplna trzech badanych paliw jest w przybliżeniu równa sobie i niezależna od temperatury pod ciśnieniem 40 ± 5 MPa. Dodatkowo, wzrost izoentropowego modułu sprężystości oleju napędowego ekodiesel ultra spowodowany dodatkiem 20% objętościowych biodiesla jest w przybliżeniu taki sam, jak spowodowany obniżeniem temperatury oleju napędowego ekodiesel ultra o ok. 5 K. Oznacza to, że dodatek biodiesla do oleju napędowego wpływa na zmianę izoentropowego modułu sprężystości, podobnie jak zwiększenie temperatury. Ze względu na złożoność układów wieloskładnikowych, takich jak olej napędowy, biodiesel oraz mieszaniny oleju napędowego z biodieslem, konieczne jest określenie właściwości poszczególnych składników tych układów. W literaturze przedmiotu jest niewiele prac dotyczących kompleksowych badań czystych składników, uwzględniających wpływ budowy na ciśnieniową i temperaturową zależność ich właściwości. Obok zespołu Dzię, badania w najszerszym zakresie realizuje grupa Daridona. Dla kaprynianu metylu, kaprynianu etylu, mirystynianu metylu i mirystynianu etylu wyniki naszych badań zostały opublikowane niemalże równocześnie z grupą Daridona [47,48]. Właściwości akustyczne i termodynamiczne kaprynianu metylu [47], mirystynianu metylu [48], palmitynianu metylu [48], a także kaprynianu etylu [47] i mirystynianu etylu [48] zostały opublikowane przez Ndiaye i współpracowników, w tym prędkość ultradźwięków w zakresie temperatury od 283,15 do 403,15 K i w zakresie ciśnienia do 210 MPa oraz gęstość

w zakresie temperatury od 293,15 do 393,15 K i ciśnienia do 100 MPa. Habrioux i współpracownicy zbadali gęstość, prędkość ultradźwięków i lepkość laurynianu metylu i laurynianu etylu w zakresie temperatury od 293,15 do 353,15 K i w zakresie ciśnienia od 0,1 do 200 MPa [49], lepkość mirystynianu metylu i mirystynianu etylu w zakresie temperatury od 293,15 do 353,15 K i ciśnienia do 100 MPa [50] oraz lepkość kaprynianu metylu i kaprynianu etylu w zakresie temperatury od 293,15 do 353,15 K i ciśnienia do 200 MPa [51]. Zaproponowane przez nich równania korelacyjne umożliwiają obliczenie prędkości ultradźwięków i gęstości laurynianu metylu i laurynianu etylu oraz lepkości zredukowanej laurynianu metylu i laurynianu etylu, kaprynianu metylu, kaprynianu etylu, mirystynianu metylu i mirystynianu etylu w badanym zakresie temperatury i ciśnienia.

Daridon [52] zaproponował równania korelacyjne do przewidywania prędkości ultradźwięków w kaprynianie metylu, laurynianie metylu, mirystynianie metylu, palmitynianie metylu, stearynianie metylu, oleinianie metylu, linoleinianie metylu, linolenianie metylu oraz kaprynianie etylu, laurynianie etylu, mirystynianie etylu, palmitynianie etylu, stearynianie etylu, oleinianie etylu, linoleinianie etylu w zakresie temperatury od 293,15 do 423,15 K oraz ciśnienia z zakresu od 0,1 do 150 MPa.

Tat i Van Gerpen [18] przedstawili równania korelacyjne opisujące temperaturową i ciśnieniową zależność prędkości ultradźwięków, gęstości i izoentropowego modułu sprężystości dla laurynianu metylu, palmitynianu metylu, stearynianu metylu, oleinianu metylu, linoleinianu metylu, linolenianu metylu, stearynianu etylu, linoleinianu etylu. Równania podano dla zakresu temperatury od 293,15 do 373,15 K i zakresu ciśnienia od 0,1 do 34,5 MPa. Pratas i współpracownicy [53] opublikowali dane $p\rho T$ dla laurynianu metylu, mirystynianu metylu i oleinianu metylu dla zakresu temperatury 283,15 do 333,15 K w zakresie ciśnienia do 45 MPa. Ponadto Pratas i współpracownicy [29] opublikowali gęstość i lepkość dla estrów metylowych i etylowych kwasu kaprylowego, kaprynowego, laurynowego, mirystynowego, palmitynowego, stearynowego i oleinowego oraz linoleinianu metylu dla zakresu temperatury 278,15 do 363,15 K pod ciśnieniem atmosferycznym.

Aissa i współpracownicy [54] zbadali gęstość, prędkość ultradźwięków i współczynnik załamania światła laurynianu metylu, laurynianu etylu, mirystynianu etylu i oleinianu

etylu w zakresie temperatury 288,15 do 343,15 K oraz lepkość w zakresie temperatury 288,15 do 373,15 K pod ciśnieniem atmosferycznym, a także gęstość w szerokim zakresie temperatury 293,15 do 413,15 K i w zakresie ciśnienia do 60 MPa. Autorzy zaobserwowali, że współczynnik izobarycznej rozszerzalności termicznej jest niezależny od temperatury pod ciśnieniem 40 MPa dla laurynianu metylu i mirystynianu etylu, 45 MPa dla laurynianu etylu, a 35 MPa dla oleinianu etylu.

Temperaturowa i ciśnieniowa zależność gęstości, izobarycznej pojemności cieplnej, współczynnika izobarycznej rozszerzalności cieplnej, współczynnika ściśliwości izotermicznej oraz współczynnika ściśliwości izoentropowej dla kaprylanu metylu, kaprylanu etylu, kaprynianu butylu, laurynianu butylu, mirystynianu izopropylu nie była dotąd badana.

8 Wpływ budowy estrów kwasów tłuszczowych na właściwości charakterystyczne dla biokomponentów do paliw

Właściwości biodiesla są uzależnione od właściwości poszczególnych estrów kwasów tłuszczowych będących jego składnikami. Obie grupy alkilowe w cząsteczce estru, pochodząca od kwasu tłuszczowego oraz od alkoholu, mogą mieć znaczny wpływ na właściwości paliwa, takie jak liczba cetanowa w odniesieniu do spalania i emisji spalin, zdolność płynięcia w niskich temperaturach, stabilność oksydacyjna, lepkość i smarowność. Liczba cetanowa, ciepło spalania, temperatura topnienia i lepkość czystych związków tłuszczowych najczęściej rosną ze wzrostem długości łańcucha węglowego i maleją ze wzrostem liczby wiązań podwójnych w cząsteczce [6]. Anastopoulos i współpracownicy zbadali wpływ struktury octanu mirystylu, octanu palmitylu, kaprynianu heksylu, kaprynianu decylu, laurynianu butylu, laurynianu oktylu, laurynianu dodecyłu, palmitynianu etylu, palmitynianu octylu i stearynianu etylu na właściwości tribologiczne wojskowej nafty lotniczej Sił Powietrznych NATO, stosowanej w silnikach z zapłonem samoczynnym [55]. Pokazali, że wśród estrów o tej samej liczbie atomów węgla, wodoru i tlenu w cząsteczce, te, które mają grupę estrową w pobliżu środka cząsteczki, wydają się mieć lepsze właściwości smarne. Serdari i współpracownicy [56] badali wpływ budowy estrów metylowych, etylowych, propylowych, butylowych, heksylowych, oktylowych, decylowych, dodecyłowych, tetradecylowych, heksadecylowych i oktadecylowych kwasów octowego, walerianowego, kaprynowego, laurynowego, mirystynowego, palmitynowego, stearynowego i oleinowego, na jakość oleju napędowego, poprzez pomiar liczby cetanowej i zdolności płynięcia w niskich temperaturach. Autorzy stwierdzili, że estry, które mają grupę estrową w pobliżu środka cząsteczki, mają lepszą zdolność płynięcia w niskich temperaturach, a te, w których grupa estrowa znajduje się blisko końca cząsteczki, mają lepszą jakość zapłonu [56]. Dlatego, w celu poprawy właściwości paliwa, w wyborze estrów kwasów tłuszczowych w charakterze biododatków, należy wziąć pod uwagę warunki, w jakich paliwo będzie użytkowane.

Al-Gharibeh i współpracownicy badali wpływ budowy grupy alkoksylowej kaprynianu metylu, kaprynianu etylu, kaprynianu propylu, kaprynianu butylu na liczbę cetanową.

Autorzy stwierdzili, że zwiększenie długości łańcucha węglowego pochodzącego od alkoholu zwiększa liczbę cetanową paliwa [57]. Kurczyński i współpracownicy zbadali skład spalin z silnika wysokoprężnego Perkins 1104D-44TA zasilanego estrami butylowymi oleju babassu [58]. Stwierdzili, że paliwo oparte na estrach butylowych oleju babassu jest korzystniejsze dla środowiska niż paliwo oparte na estrach metylowych oleju rzepakowego, ponieważ zawiera więcej estrów o krótkich łańcuchach, które korzystnie wpływają na proces wtrysku paliwa, jakość mieszanki paliwowo-powietrznej i efektywność procesu spalania.

9 Cel, przedmiot i zakres badań

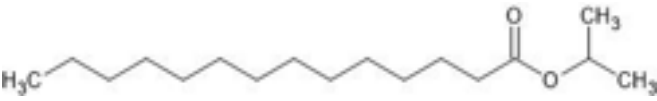
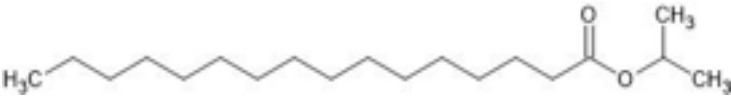
Przedmiotem prowadzonych badań są estry metylowe, etylowe, izopropylowe i butylowe nasyconych kwasów tłuszczowych. Wzory strukturalne, nazwy systematyczne oraz zwyczajowe badanych estrów zamieszczone zostały w Tablicy 1.

Celem pracy jest określenie wpływu budowy wybranych estrów kwasów tłuszczowych na temperaturową i ciśnieniową zależność ich właściwości termodynamicznych i akustycznych.

Estry dobrano tak, aby przeanalizować wpływ długości łańcucha węglowego grupy alkilowej pochodzącej od kwasu tłuszczowego oraz budowy i długości łańcucha węglowego grupy alkilowej pochodzącej od alkoholu na zależność temperaturową i ciśnieniową gęstości, izobarycznej pojemności cieplnej, współczynnika ściśliwości izoentropowej, współczynnika ściśliwości izotermicznej, izobarycznej rozszerzalności cieplnej oraz ciśnienia wewnętrznego. Badane estry dobrano również pod kątem ich znaczenia, jako biododatków do paliw. Skupiono się na estrach nasyconych kwasów tłuszczowych, gdyż charakteryzują się wyższą liczbą cetanową oraz lepszą stabilnością oksydacyjną w porównaniu do kwasów nienasyconych. Estry izopropylowe są rozważane, jako zamiennik dla estrów metylowych i etylowych, gdyż charakteryzują się lepszymi właściwościami w niższych temperaturach. Estry butylowe stanowią propozycję biododatków otrzymywanych z biodegradowalnych komponentów pochodzących ze źródeł odnawialnych, takich jak oleje roślinne oraz biobutanol. Badaniom nie poddano estrów propylowych ze względu na brak dostępności.

Tablica 1 Wykaz badanych estrów

Wzór strukturalny	Nazwa systematyczna	Nazwa zwyczajowa
	Oktanian metylu	Kaprylan metylu
	Dekanian metylu	Kaprynian metylu
	Dodekanian metylu	Laurynian metylu
	Tetradekanian metylu	Mirystynian metylu
	Oktanian etylu	Kaprylan etylu
	Dekanian etylu	Kaprynian etylu
	Dodekanian etylu	Laurynian etylu
	Tetradekanian etylu	Mirystynian etylu
	Dekanian butylu	Kaprynian butylu
	Dodekanian butylu	Laurynian butylu

	Tetradekanian izopropylu	Mirystynian izopropylu
	Heksadekanian izopropylu	Palmitynian izopropylu

W Tablicy 2 zestawiono zakresy temperaturowe i ciśnieniowe badanych wielkości.

Tablica 2 Zakres badanych wielkości dla poszczególnych estrów

Nazwa estru	Zakres temperatury	Zakres ciśnienia
	kaprylan metylu	
prędkość ultradźwięków	292,85 – 318,26 K	0,1 – 101,32 MPa
gęstość	273,15 – 363,15 K	0,1 MPa
izobaryczna pojemność cieplna	293,15 – 318,15 K [59]	0,1 MPa
	kaprynian metylu	
prędkość ultradźwięków	292,89 – 318,26 K	0,1 – 101,32 MPa
gęstość	273,15 – 363,15 K	0,1 MPa
izobaryczna pojemność cieplna	293,15 – 318,15 K [59]	0,1 MPa
	laurynian metylu	
prędkość ultradźwięków	292,88 K	0,1 – 91,18 MPa
	298,15 – 318,36 K	0,1 – 101,32 MPa
gęstość	283,15 – 363,15 K	0,1 MPa
izobaryczna pojemność cieplna	293,15 – 318,15 K [59]	0,1 MPa
	mirystynian metylu	
prędkość ultradźwięków	298,06 K	0,1 - 30,39 MPa
	303,13 K	0,1 - 60,79 MPa
	308,09 K	0,1 - 75,99 MPa
	313,06 – 318,34 K	0,1 - 91,18 MPa
gęstość	293,15 – 363,15 K	0,1 MPa
izobaryczna pojemność cieplna	293,15 – 318,15 K [59]	0,1 MPa
	kaprylan etylu	
prędkość ultradźwięków	292,94 – 318,27 K	0,1 - 101,32 MPa
gęstość	278,15 – 358,15 K	0,1 MPa
izobaryczna pojemność cieplna	285,01 – 343,78 K	0,1 MPa

kaprynian etylu		
prędkość ultradźwięków	292,92 – 318,26 K	0,1 - 101,32 MPa
gęstość	283,15 – 353,14 K	0,1 MPa
izobaryczna pojemność cieplna	286,16 – 341,11 K	0,1 MPa
laurynian etylu		
prędkość ultradźwięków	292,93 – 318,29 K	0,1 - 101,32 MPa
gęstość	283,15 – 353,15 K	0,1 MPa
izobaryczna pojemność cieplna	286,16 – 341,57 K	0,1 MPa
mirystynian etylu		
prędkość ultradźwięków	292,90 K	0,1 - 45,59 MPa
	298,18 K	0,1 - 60,79 MPa
	303,15 – 318,19 K	0,1 – 101,32 MPa
gęstość	288,16 – 353,14 K	0,1 MPa
izobaryczna pojemność cieplna	286,16 – 341,28 K	0,1 MPa
kaprynian butylu		
prędkość ultradźwięków	283,15 – 343,15 K	0,1 MPa
	292,89 – 318,43 K	15,20 - 101,32 MPa
gęstość	273,15 – 363,15 K	0,1 MPa
izobaryczna pojemność cieplna	293,15 – 323,15 K	0,1 MPa
lepkość	293,15 – 343,15 K	0,1 MPa
napięcie powierzchniowe	283,2 – 348,2 K	0,1 MPa
laurynian butylu		
prędkość ultradźwięków	283,15 – 343,15 K	0,1 MPa
	292,89 – 318,40 K	15,20 - 101,32 MPa
gęstość	273,15 – 363,15 K	0,1 MPa
izobaryczna pojemność cieplna	293,15 – 323,15 K	0,1 MPa
lepkość	293,15 – 343,15 K	0,1 MPa
napięcie powierzchniowe	283,2 – 353,2 K	0,1 MPa
mirystynian izopropylu		
prędkość ultradźwięków	283,15 – 343,15 K	0,1 MPa
	292,87 – 298,12 K	15,20 - 75,99 MPa
	303,10 – 318,26 K	15,20 - 101,32 MPa
gęstość	278,15 – 363,15 K	0,1 MPa
izobaryczna pojemność cieplna	293,15 – 323,15 K	0,1 MPa
lepkość	293,15 – 343,15 K	0,1 MPa
palmitynian izopropylu		
prędkość ultradźwięków	293,15 – 343,15 K	0,1 MPa
	298,06 K	15,20 - 45,59 MPa
	303,04 – 323,32 K	15,20 - 75,99 MPa
gęstość	288,15 – 363,15 K	0,1 MPa
izobaryczna pojemność cieplna	293,15 – 323,15 K	0,1 MPa
lepkość	293,15 – 343,15 K	0,1 MPa

Na podstawie uzyskanych danych obliczono wielkości fizykochemiczne. Wyznaczono gęstość, izobaryczną pojemność cieplną, współczynnik ściśliwości izoentropowej, współczynnik ściśliwości izotermicznej, współczynnik izobarycznej rozszerzalności termicznej oraz ciśnienie wewnętrzne w zakresie temperatury i ciśnienia odpowiadającemu zakresowi pomiarowemu prędkości propagacji fali ultradźwiękowej.

10 Metodyka badań

10.1 Prędkość propagacji fali ultradźwiękowej

Pomiary prędkości ultradźwięków w badanych cieczach w warunkach ciśnienia atmosferycznego wykonano z wykorzystaniem dwóch urządzeń.

Do pomiaru prędkości ultradźwięków w kaprynianie butylu i laurynianie butylu oraz mirystynianie izopropylu i palmitynianie izopropylu wykorzystano urządzenie Anton Paar DSA 5000M. Częstotliwość pracy przetworników ultradźwiękowych wynosi 3 MHz. Łączna rozszerzona niepewność ($k = 2$, poziom ufności 0,95) pomiaru prędkości ultradźwięków została oszacowana, jako lepsza niż $U(u_0) = 1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, a niepewność standardowa $u_{u0} = 0,5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ [2].

Prędkość ultradźwięków w badanych estrach metylowych i etylowych mierzono stosując zestaw pomiarowy zaprojektowany i skonstruowany w laboratorium Zakładu Chemii Fizycznej Uniwersytetu Śląskiego [60,61], działający na zasadzie otwartej pętli elektroakustycznej (ang. pulse-echo-overlap). Zestaw składa się z jednego piezoceramicznego przetwornika nadawczo-odbiorczego, o częstotliwości 2,75 MHz, oraz akustycznego zwierciadła. Zatem prędkość ultradźwięków, u , wyznacza się korzystając z poniższego wzoru:

$$u = 2lf \tag{1}$$

gdzie: l – odległość pomiędzy przetwornikiem a zwierciadłem, f – odwrotność czasu przejścia impulsu przez badaną próbkę.

Drogę akustyczną wyznaczono, kalibrując układ na odgazowaną wodę destylowaną o przewodnictwie elektrycznym $1,75 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, wykorzystując wielomian Marcza [62]. Układ kaskadowo połączonych termostatów, z regulatorem temperatury Haake DC-30 w termostacie głównym, zapewniał stabilizację temperatury na poziomie $\pm 0,005 \text{ K}$. Temperatura mierzona była termometrem Ertco Hart 850 z sondą Pt 100 z niepewnością standardową $u(T) = 0,05 \text{ K}$ i rozdzielczością 0,001 K. Łączna niepewność rozszerzona ($k = 2$, poziom ufności 0,95) pomiarów została oszacowana na lepszą niż $U(u) = 1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, a niepewność standardowa $u_u = 0,5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

Aby zmierzyć prędkość ultradźwięków w skompresowanych cieczach, zastosowano układ pomiarowy specjalnie zaprojektowany i zbudowany w laboratoriach dawnego Zakładu Chemii Fizycznej Uniwersytetu Śląskiego [60]. Zastosowano tę samą konstrukcję układu pomiarowego (identyczna długość drogi akustycznej) i zasadę działania jak do badań w warunkach ciśnienia atmosferycznego, przy czym częstotliwość przetwornika akustycznego wynosi 1,9 MHz. Ciśnienie generowano ręczną prasą hydrauliczną, a mierzono tensometrycznym czujnikiem ciśnienia (Hottinger Baldwin System P3MD). Ciśnienie stabilizowano w granicach $\pm 0,03$ MPa i zmierzono manometrem cyfrowym ze standardową niepewnością $u(p) = 0,0015 \cdot p$. Manometr składa się z tensometru Hottinger–Baldwin P3MB, wyposażonego w zmodyfikowany wzmacniacz sygnału Hottinger–Baldwin MC3 oraz woltomierza cyfrowego Meratronik V 542.1. W trakcie pomiarów temperaturę stabilizowano w granicach $\pm 0,01$ K termostatem wodnym z regulatorem temperatury Haake DC–30. Do pomiaru temperatury wykorzystano termometr Ertco Hart 850 wyposażony w sondę Pt 100. Temperatura mierzona była z niepewnością standardową $u(T) = 0,05$ K i rozdzielczością 0,001 K.

Przed pomiarami prędkości propagacji fali ultradźwiękowej w estrach butylowych [2] manometr sprawdzono przetwornikiem ciśnienia bezwzględnego P3 Top Class, Hottinger Baldwin Messtechnik (HBM), zakres pomiarowy 0–3000 bar, stabilność długoterminowa 0,2% na rok, powtarzalność 0,05% ze wzmacniaczem pomiarowym Scout55, Hottinger Baldwin Messtechnik (HBM), klasa dokładności 0,1 w granicach błędu mniejszego niż 0,01% przy 101,32 MPa. Termometr został przetestowany za pomocą supertermometru 1594A firmy Fluke, dokładność bezwzględna 6 ppm – 0,0015 K z wewnętrznym rezystorem, kalibracja akredytowana przez National Institute of Standards and Technology (NIST) za pomocą standardowego platynowego termometru rezystancyjnego (SPRT) 5699-S, zakres temperatury 73,15 – 943,15 K, sonda Pt o wartości nominalnej rezystancji 25,5 Ω , szybkość dryftu <8 mK/rok, powtarzalność <1 mK. Różnica była mniejsza od deklarowanej niepewności. Jako ciecz wzorcową do wyznaczania długości drogi ultradźwiękowej zastosowano wodę redestylowaną o przewodnictwie elektrycznym $1 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, odgazowaną przez gotowanie tuż przed pomiarami. Urządzenie wysokociśnieniowe sprawdzono za pomocą 1-butanolu (czystość 99,8% wag.). W temperaturze 298,15 K w zakresie ciśnienia od 15,20 do 101,32

MPa różnice między wynikami uzyskanymi wcześniej przez Dzidę [63] a danymi literaturowymi [64,65] mieściły się w przedziale od -1,2 do 1,6 ms⁻¹. Standardowa niepewność pomiaru temperatury została oszacowana na 0,05 K. Łączna niepewność rozszerzona ($k = 2$, poziom ufności 0,95) pomiaru prędkości ultradźwięków została oszacowana na lepszą niż $U(u) = 2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, a niepewność standardowa $u_u = 1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Dodatkowe szczegóły dotyczące zestawu do pomiaru prędkości ultradźwięków w warunkach wysokiego ciśnienia można znaleźć w pracy [60].

10.2 Gęstości cieczy

Gęstość badanych estrów metylowych i etylowych pod ciśnieniem atmosferycznym została zmierzona gęstościomierzem Anton Paar DMA 5000 [3-5], natomiast gęstość badanych estrów butylowych i izopropylowych została zmierzona gęstościomierzem Anton Paar DMA 5000 M [1,2]. W obu przypadkach aparaturę wzorcowano metodą rozszerzonej kalibracji, czyli w całym zakresie temperatury, suchym powietrzem i wodą redestylowaną o przewodnictwie elektrycznym równym $1,4\cdot 10^{-4} \Omega^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ w temperaturze 298,15 K. Zastosowano automatyczną korekcję lepkości. W obu przypadkach niepewność rozszerzoną pomiaru gęstości ($k = 2$, poziom ufności 0,95) oszacowano, jako lepszą niż $U(\rho) = 0,1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ($u_\rho = 0,05 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$), natomiast powtarzalność oszacowano na $\pm 0,005 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Temperaturę mierzono ze standardową niepewnością 0,02 K i rozdzielczością 0,001 K.

10.3 Izobaryczna pojemność cieplna

Izobaryczną pojemność cieplną estrów metylowych zaczerpnięto z literatury [59]. Izobaryczną pojemność cieplną estrów etylowych zmierzono różnicowym kalorymetrem skaningowym Setaram Micro DSC III [4,5]. Pomiary wykonał dr Paweł Góralski z Wydziału Chemii Uniwersytetu Łódzkiego. Izobaryczną pojemność cieplną estrów butylowych oraz izopropylowych zmierzono za pomocą zmodyfikowanego różnicowego mikrokalorymetru skanującego temperaturę z półprzewodnikowym detektorem różnicowego strumienia ciepła typu Tian-Calvet [66-68]. Pomiary wykonał mgr inż. Michał Zorębski z Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego. Zastosowano standardową procedurę „ciągłą z referencją”. Mikrokalorymetr, kalibracja, pomiary i procedury testowe zostały szczegółowo opisane w pracach [66,67]. Do pomiarów użyto próbek

badanych estrów o objętości 2,7 ml. Masę każdej próbki określono stosując wagę OHAUS (DV215CD, dokładność $\pm 6 \cdot 10^{-7}$ kg). Przed właściwym pomiarem próbki były podgrzewane w naczyniu pomiarowym w celu ostatecznego odgazowania. Aby uniknąć ewentualnego efektu „historii termicznej” opisanego w pracy [68], próbek nie traktowano w żaden inny sposób. Dla całego układu, t.j. naczynie puste, próbka referencyjna i próbka mierzona, zawsze stosowano ten sam trzystopniowy program temperaturowy, tj. (i) faza izotermiczna ($5 \cdot 10^3$ s) w temperaturze początkowej, (ii) wzrost temperatury do temperatury końcowej (skanowanie z szybkością $1 \text{ mK} \cdot \text{s}^{-1}$) oraz (iii) faza izotermiczna ($5 \cdot 10^3$ s) w temperaturze końcowej. Jako wzorzec odniesienia zastosowano 1-butanol (Aldrich, bezwodny, 99,5% wag.). Wartości odniesienia dla 1-butanolu zaczerpnięto z pracy [69]. Pomiary testowe przeprowadzono dla *n*-heksanu i benzenu szczegółowo opisane w pracy [66]. Temperaturę mierzono ze standardową niepewnością 0,05 K. Wszystkie eksperymenty przeprowadzono w laboratorium o ustabilizowanej temperaturze (tolerancja w granicach ± 1 K). Uwzględniając procedury kalibracji i pomiaru, przebiegi próbne oraz pomijając korekcję na obecność par, niepewność rozszerzoną ($k = 2$, poziom ufności 0,95) mierzonej izobarycznej pojemności cieplnej oszacowano na $\pm 1\%$.

10.4 Lepkość dynamiczna

Lepkość dynamiczną kaprynianu butylu i laurynianu butylu [2] oraz mirystynianu izopropylu i palmitynianu izopropylu [1] zmierzono za pomocą mikrowiskozymetru Anton Paar Lovis 2000 ME w oparciu o zasadę opadającej kulki. Lepkość mierzono za pomocą stalowej kulki i kapilary o średnicy wewnętrznej 1,59 mm. Przed pomiarami mikrowiskozymetr skalibrowano w temperaturze 293,15 i 313,15 K wodą ultraczystą. Powtarzalność i standardowa niepewność pomiarów lepkości wynosi odpowiednio 0,1% i $\pm 0,5\%$ (z tą samą kulką). Temperaturę kontrolowano za pomocą wewnętrznego termostatu z niepewnością standardową $\pm 0,02$ K. Niepewność rozszerzoną ($k = 2$, poziom ufności 0,95) pomiarów lepkości oszacowano na $\pm 1\%$.

10.5 Napięcie powierzchniowe

Napięcie powierzchniowe kaprynianu butylu i laurynianu butylu zmierzono metodą wiszącej kropli za pomocą tensjometru Kruss DSA100 [70]. Wartość napięcia

powierzchniowego wyznaczono poprzez analizę kształtu wiszącej kropli z zastosowaniem równania Younga-Laplace'a. Niepewność metody deklarowana przez producenta wynosi $0,1 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, a niepewność standardowa pomiaru temperatury $0,1 \text{ K}$. Niepewność rozszerzona pomiaru napięcia powierzchniowego ($k = 2$, poziom ufności $0,95$) $U(\gamma)$ wynosi $\pm 0,2 \cdot 10^{-3} \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$. Opis metody, wszystkie niezbędne szczegóły instrumentalne i procedury eksperymentalne można znaleźć w pracy [70].

10.6 Wyznaczanie związku $p\rho T$ metodą akustyczną

Wyznaczenie związku pomiędzy gęstością, ciśnieniem i temperaturą ($p\rho T$) metodą akustyczną zaproponowali Davis i Gordon [71]. Metoda ta była wielokrotnie opisywana przez nasz zespół, jednak jej zacytowanie pozwoli na kompleksowy opis zastosowanej metodyki badawczej: „Metoda akustyczna oparta jest na relacji pomiędzy współczynnikiem ściśliwości izotermicznej (κ_T) i izoentropowej (κ_S):

$$\kappa_T = \kappa_S + \alpha_p^2 T / \rho C_p \quad (2)$$

gdzie: C_p to właściwa izobaryczna pojemność cieplna, α_p to współczynnik izobarycznej rozszerzalności termicznej, który został wyznaczony zgodnie z definicją:

$$\alpha_p \equiv - \left(\frac{1}{\rho} \right) \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p \quad (3)$$

Korzystając z definicji współczynnika ściśliwości izotermicznej:

$$\kappa_T \equiv \rho^{-1} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T \quad (4)$$

oraz ze wzoru Laplace-Newtona:

$$\kappa_S = \frac{1}{\rho u^2} \quad (5)$$

otrzymuje się ciśnieniową zależność gęstości:

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{u^2} + \frac{T\alpha_p^2}{C_p} \quad (6)$$

W obliczeniach wykorzystuje się macierz współczynników dopasowania prędkości ultradźwięków, gęstości oraz właściwej izobarycznej pojemności cieplnej w funkcji temperatury pod ciśnieniem atmosferycznym (0,101325 MPa) oraz prędkości ultradźwięków w funkcji temperatury i ciśnienia.

Zależność prędkości ultradźwięków, gęstości oraz izobarycznej pojemności cieplnej od temperatury, w warunkach ciśnienia atmosferycznego, przybliżono następującym typem wielomianu:

$$y = \sum_{j=0}^3 b_j T^j \quad (7)$$

gdzie: y to prędkość ultradźwięków, u_0 , ρ lub C_p w warunkach ciśnienia atmosferycznego p_0 ; b_j to współczynniki wielomianu obliczone metodą najmniejszych kwadratów. W celu zmniejszenia liczby współczynników niezerowych zastosowano procedurę odrzucania krokową postępującą. Odchylenia standardowe są znacznie mniejsze niż niepewność pomiarów.

Doświadczalne dane prędkości ultradźwięków, ciśnienia i temperatury dopasowano za pomocą równania zaproponowanego przez Suna [72]:

$$p - p_0 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^n a_{ij} (u - u_0)^i T^j \quad (8)$$

gdzie: a_{ij} to współczynniki obliczone metodą najmniejszych kwadratów, u to prędkość ultradźwięków dla $p > 0,101325$ MPa, u_0 to prędkość ultradźwięków obliczona z równania (1). W celu zmniejszenia liczby współczynników niezerowych zastosowano procedurę odrzucania krokową postępującą.

Całkując równanie (6) uzyskuje się wyrażenie opisujące zmianę gęstości $\Delta\rho$ przy zmianie ciśnienia od p_1 do p_2 w stałej temperaturze:

$$\Delta\rho = \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{1}{u^2} + \frac{\alpha_p^2 T}{C_p} \right) dp \quad (9)$$

Pierwszą całkę można obliczyć bezpośrednio na podstawie doświadczalnych danych prędkości ultradźwięków w funkcji ciśnienia. Drugą całkę, która wnosi niewielki wkład, wyznacza się metodą iteracyjną. Biorąc pod uwagę, że pierwszy człon równania (9) jest znacznie większy od drugiego, a izobaryczna pojemność cieplna nieznacznie zależy od ciśnienia, otrzymuje się następującą przybliżoną zależność:

$$\Delta\rho \approx \int_{p_1}^{p_2} \frac{1}{u^2} dp + \frac{T\alpha_p^2}{C_p} \Delta p \quad (10)$$

gdzie: $\Delta p = p_2 - p_1$.

Pojemność cieplna pod ciśnieniem p_2 opisana jest zależnością:

$$C_p(p_2) = C_p(p_1) + \Delta C_p \approx C_p(p_1) - \left(\frac{T}{p} \right) \left[\alpha_p^2 + \left(\frac{\partial \alpha_p}{\partial T} \right)_p \right] \Delta p \quad (11)$$

Zatem zmiana izobarycznej pojemności cieplnej ze zmianą ciśnienia opisana jest zależnością:

$$\Delta C_p \approx - \left(\frac{T}{p} \right) \left[\alpha_p^2 + \left(\frac{\partial \alpha_p}{\partial T} \right)_p \right] \Delta p \quad (12)$$

Mając doświadczalne dane prędkości ultradźwięków, gęstości i izobarycznej pojemności cieplnej w funkcji temperatury dla referencyjnego ciśnienia, którym jest ciśnienie atmosferyczne, a także prędkość propagacji fali ultradźwiękowej w funkcji temperatury i ciśnienia można obliczyć temperaturową i ciśnieniową zależność gęstości oraz izobarycznej pojemności cieplnej.

Z wyznaczonych danych można obliczyć współczynnik izobarycznej rozszerzalności termicznej (korzystając z równania (3)), współczynnik ściśliwości izoentropowej (korzystając z równania (5)), współczynnik ściśliwości izotermicznej (korzystając z równania (2))" [1-5,17,39-46].

Porównanie charakterystyki termofizycznej skompresowanych cieczy uzyskanej metodą akustyczną i densymetryczną prowadzi do wniosku, że metoda akustyczna daje gęstość pozostającą w dobrej zgodności z gęstością zmierzona gęstościomierzem, natomiast wysokociśnieniowa prędkość ultradźwięków obliczona ze zmierzonych gęstości różni się od doświadczalnej [73]. Podczas gdy metoda densymetryczna opiera się na pomiarze gęstości w funkcji temperatury i ciśnienia $\rho(p,T)$, a następnie obliczeniu pozostałych wielkości przez różniczkowanie gęstości względem ciśnienia i temperatury, metoda akustyczna oparta jest na pomiarach prędkości ultradźwięków w funkcji temperatury i ciśnienia $u(p,T)$, a następnie całkowaniu współczynnika ściśliwości izotermicznej względem ciśnienia. Drugie podejście wydaje się bardziej właściwe, ponieważ całkowanie jest bardziej dokładne niż różniczkowanie.

Fine i Millero [74], a także Sun i współpracownicy [72] pokazali, że gęstość w funkcji temperatury i ciśnienia uzyskana metodą akustyczną jest bardziej wiarygodna, niż otrzymana z pomiarów bezpośrednich. Dzida i współpracownicy pokazali również, że metoda akustyczna daje wiarygodne wyniki gęstości skompresowanych cieczy [73,75-77]. Ponadto zespół Dzidy otrzymuje również wiarygodne wyniki izobarycznej pojemności cieplnej pod wysokimi ciśnieniami [73,75-77].

Na potrzeby dyskusji o wpływie budowy badanych estrów na właściwości termodynamiczne, dodatkowo obliczone zostało ciśnienie wewnętrzne. Wyniki te dla kaprylanu etylu i kaprynianu etylu zostały opublikowane w pracy [5], a dla pozostałych estrów stanowią materiał uzupełniający. Ciśnienie wewnętrzne definiuje się, jako ilość energii, jaką należy dostarczyć do układu, aby w warunkach izotermicznych zmienić jego objętość o jednostkę:

$$p_{int} \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \quad (13)$$

Wielkość ta może być wyznaczona z bezpośrednich pomiarów izochorycznego współczynnika prężności:

$$p_{int} = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \quad (14)$$

lub wykorzystując związek tej wielkości ze współczynnikiem izobarycznej rozszerzalności termicznej (α_p) i ściśliwości izotermicznej (κ_T):

$$p_{int} = \frac{T\alpha_p}{\kappa_T} - p \quad (15)$$

Równanie (15) można przekształcić do postaci, dzięki której widoczna jest relacja pomiędzy ciśnieniem wewnętrznym a prędkością ultradźwięków:

$$p_{int} = \left[T\alpha_p \left(\frac{1}{\rho u^2} + \frac{\alpha_p^2 T}{\rho C_p} \right)^{-1} \right] - p \quad (16)$$

11 Prezentacja wyników badań

W rozdziale tym zaprezentowane zostały wyniki badań zawarte w poszczególnych publikacjach. Dodatkowo, przedstawiono ciśnienie wewnętrzne obliczone na podstawie otrzymanych wyników. Wykresy zaprezentowane w tym rozdziale są wykonane w oparciu o publikacje, na wykorzystanie, których w niniejszej pracy uzyskano zgody zamieszczone przy pełnotekstowej wersji artykułów.

11.1 Właściwości estrów metylowych

M. Żarska, K. Bartoszek, M. Dzida, *High pressure physicochemical properties of biodiesel components derived from coconut oil or babassu oil, Fuel 125, 2014, 144-151.*

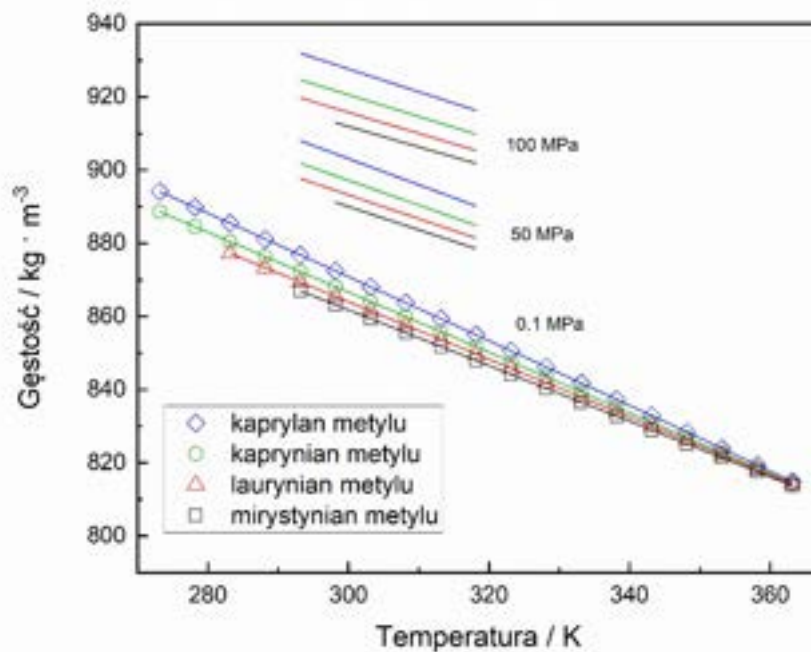
Przedmiotem pracy są cztery estry metylowe będące składnikami biodiesla uzyskiwanego z oleju kokosowego lub oleju babassu, tj. kaprylan metylu, kaprynian metylu, laurylian metylu i mirystynian metylu.

Prędkość ultradźwięków w kaprylanie metylu, kaprynianie metylu i laurylianie metylu zmierzono w zakresie temperatury od 293 do 318 K i ciśnienia od 0,1 do 101 MPa, a w mirystynianie metylu w zakresie temperatury od 298 do 318 K i ciśnienia od 0,1 do 91 MPa. Gęstość zmierzono pod ciśnieniem atmosferycznym w zakresie temperatury od 273,15 do 363,15 K dla kaprylanu metylu i kaprynianu metylu, w zakresie temperatury od 283,15 do 363,15 K dla laurylianu metylu oraz w zakresie temperatury od 293,15 do 363,15 K dla mirystynianu metylu.

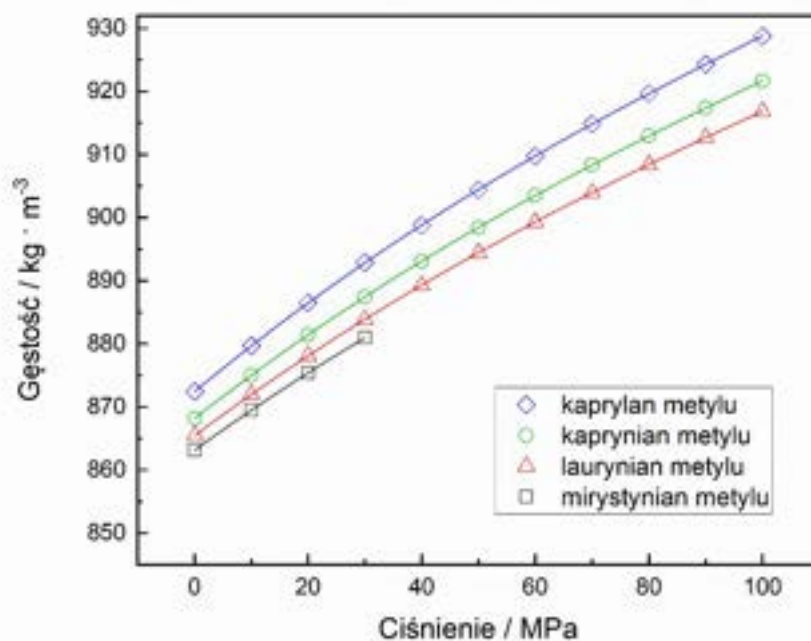
Ciśnieniową i temperaturową zależność gęstości, izobarycznej pojemności cieplnej, współczynnika ściśliwości izoentropowej oraz współczynnika izobarycznej rozszerzalności termicznej (Rysunek 4-11) obliczono z wykorzystaniem wyników eksperymentalnych. Na potrzeby niniejszej pracy obliczone zostało ciśnienie wewnętrzne (Rysunek 12-15).

Uzyskane wyniki pokazują, że dla danego ciśnienia różnice między gęstościami badanych estrów metylowych maleją ze wzrostem temperatury (Rysunek 4), podczas gdy dla danej temperatury różnice między gęstościami kaprylanu metylu, kaprynianu metylu, laurylianu metylu i mirystynianu metylu rosną ze wzrostem ciśnienia (Rysunek 5). W badanym zakresie temperatury pod ciśnieniem atmosferycznym punkt przecięcia

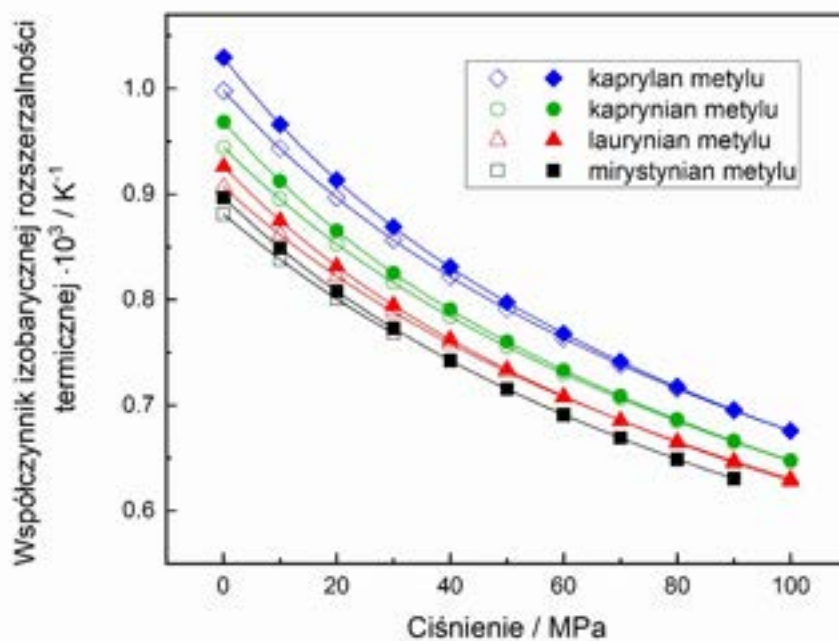
izobar gęstości dla estrów metylowych nie został zaobserwowany (Rysunek 4). Ekstrapolacja danych pozwoliła na znalezienie punktu przecięcia izobar gęstości kaprylanu metylu, kaprynianu metylu i mirystynianu metylu w temperaturze 371,65 K, podczas gdy gęstość laurynianu metylu jest przesunięta o ok. $0,15 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ w tej temperaturze pod ciśnieniem atmosferycznym. Efekt ten prawdopodobnie występuje również dla wyższych ciśnień, jednak w znacznie wyższych temperaturach.



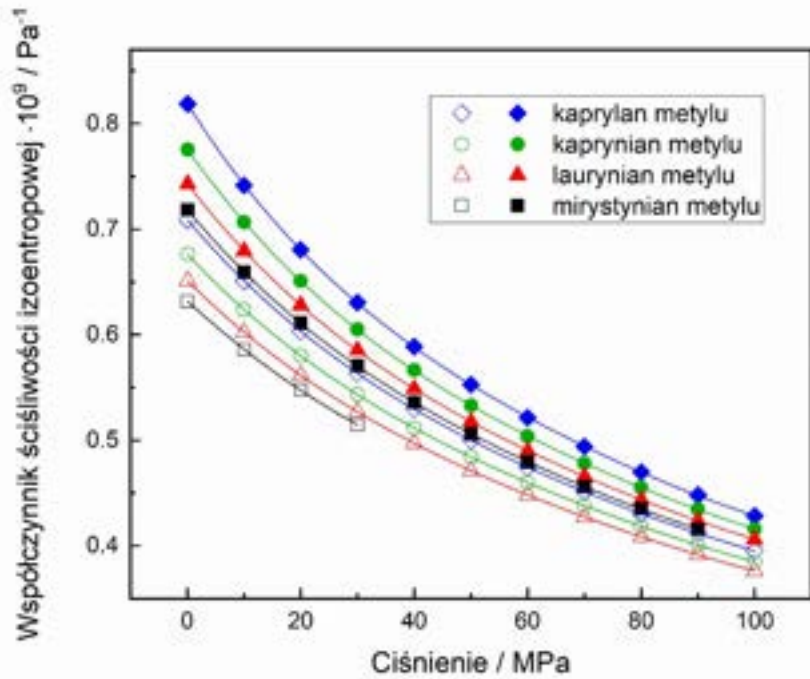
Rysunek 4. Ilustracja wpływu ciśnienia na zależność $\rho(T)$ kaprylanu metylu, kaprynianu metylu, laurynianu metylu i mirystynianu metylu; linie ciągłe dla ciśnień $100 \text{ MPa} \geq p > 0,1 \text{ MPa}$ przedstawiają wartości wyznaczone metodą akustyczną



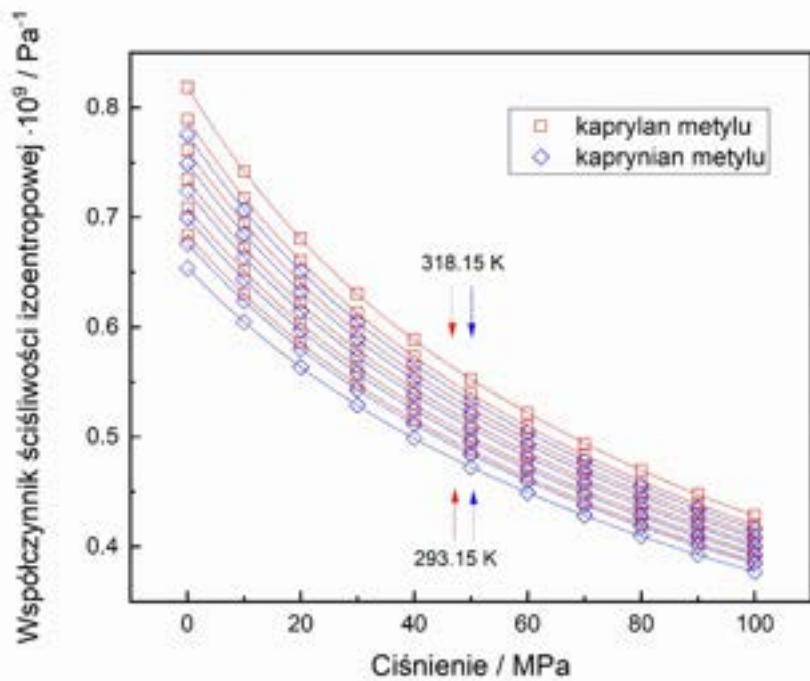
Rysunek 5. Ilustracja zależności $\rho(p)$ kaprylanu metylu, kaprynianu metylu, laurynianu metylu i mirystynianu metylu w temperaturze 298,15 K



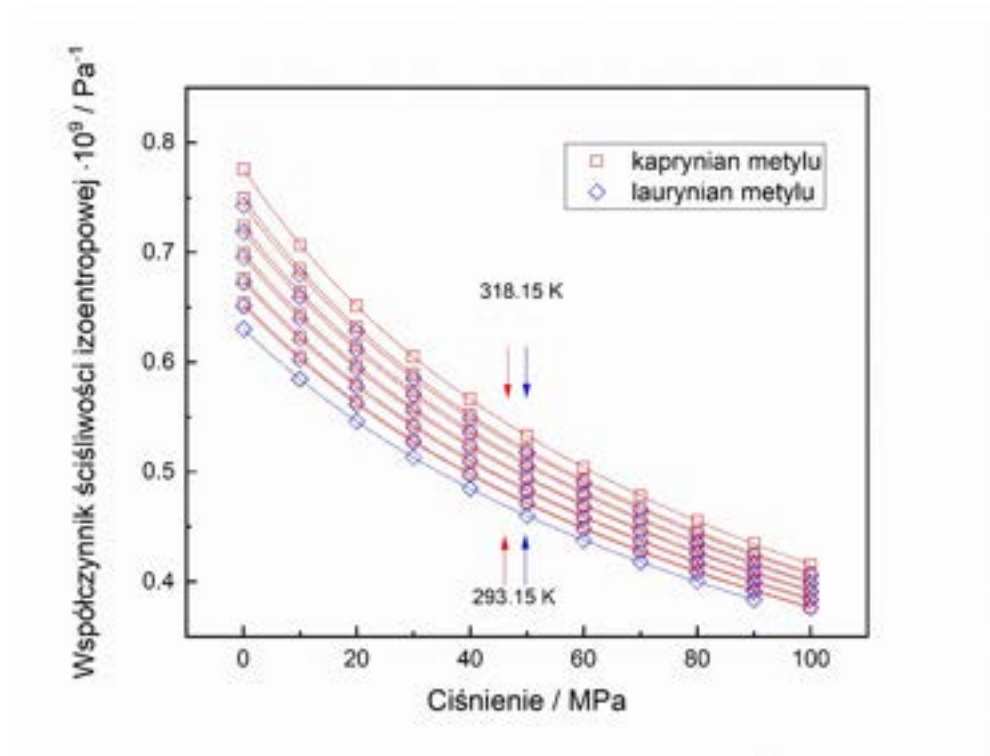
Rysunek 6. Ilustracja zależności $\alpha_p(p)$ kaprylanu metylu, kaprynianu metylu, laurynianu metylu i mirystynianu metylu w temperaturze 298,15 K (puste) i 318,15 K (pełne)



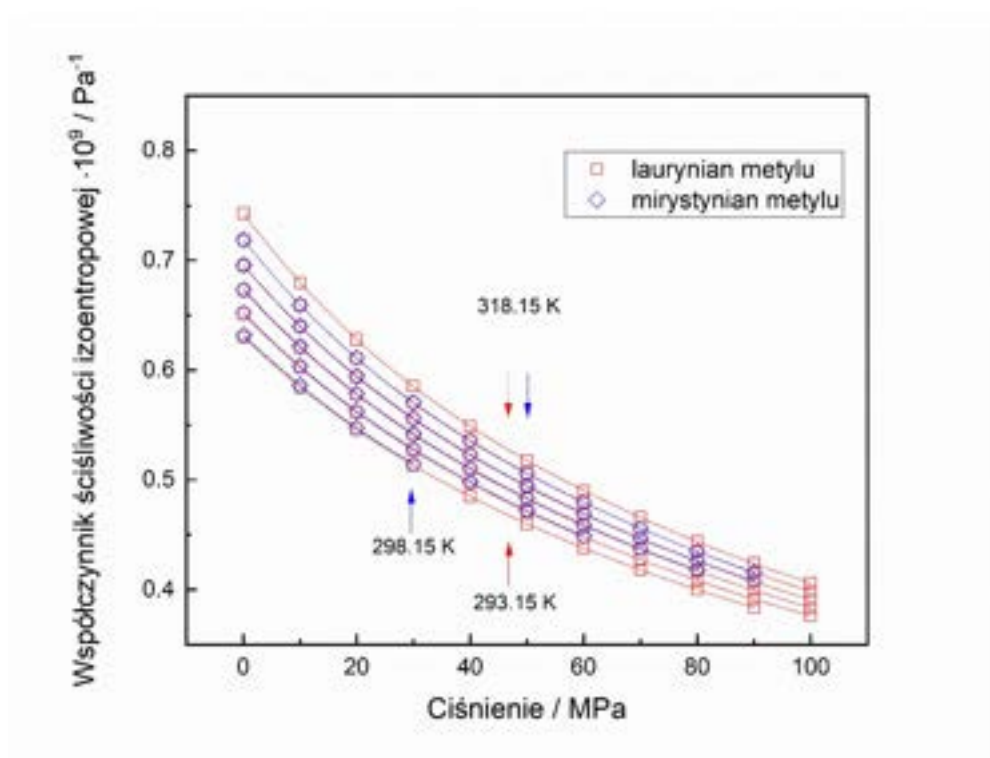
Rysunek 7. Ilustracja zależności $\kappa_s(p)$ kaprylanu metylu, kaprynianu metylu, laurynianu metylu i mirystynianu metylu w temperaturze 298,15 K (puste) i 318,15 K (pełne)



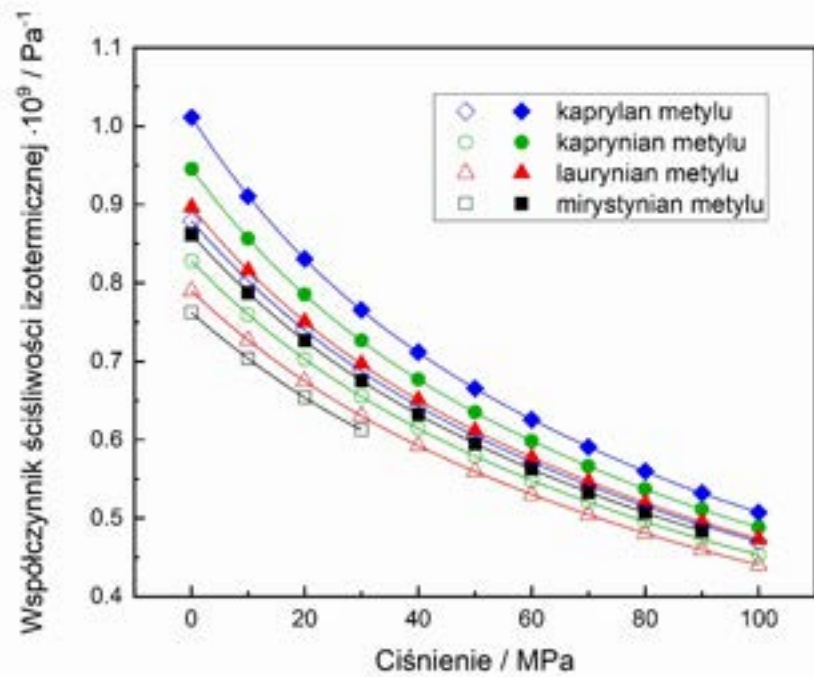
Rysunek 8. Ilustracja zależności $\kappa_s(p)$ kaprylanu metylu i kaprynianu metylu w zakresie temperatury 293,15 K do 318,15 K



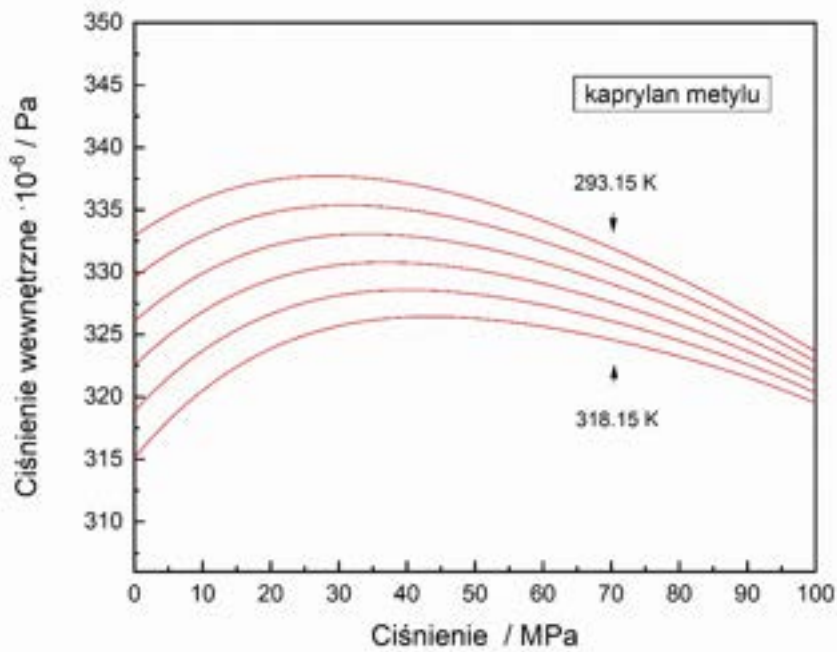
Rysunek 9. Ilustracja zależności $\kappa_s(p)$ kaprynianu metylu i laurynianu metylu w zakresie temperatury 293,15 K do 318,15 K



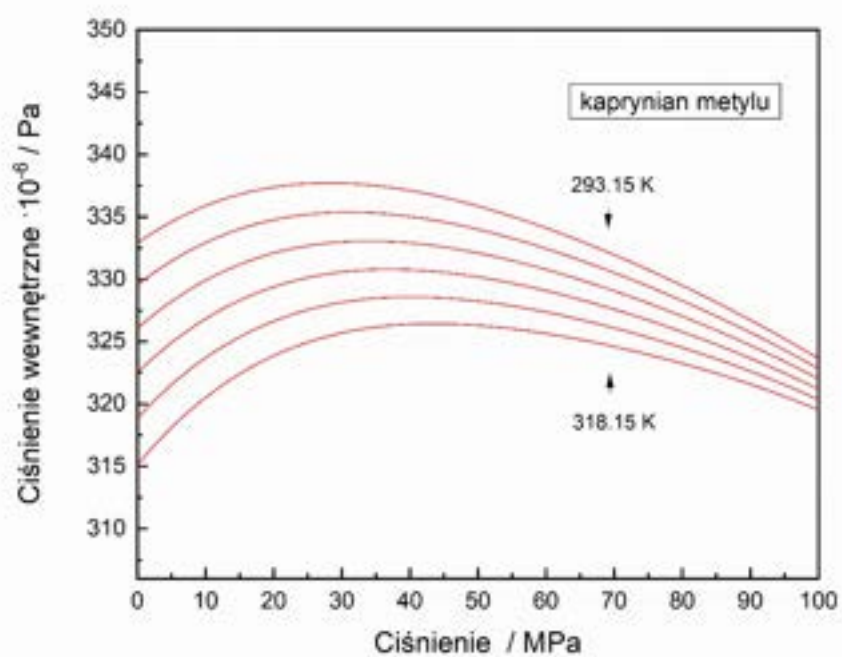
Rysunek 10. Ilustracja zależności $\kappa_s(p)$ laurynianu metylu w zakresie temperatur 293,15 K do 318,15 K i mirystynianu metylu w zakresie temperatur 298,15 K do 318,15 K



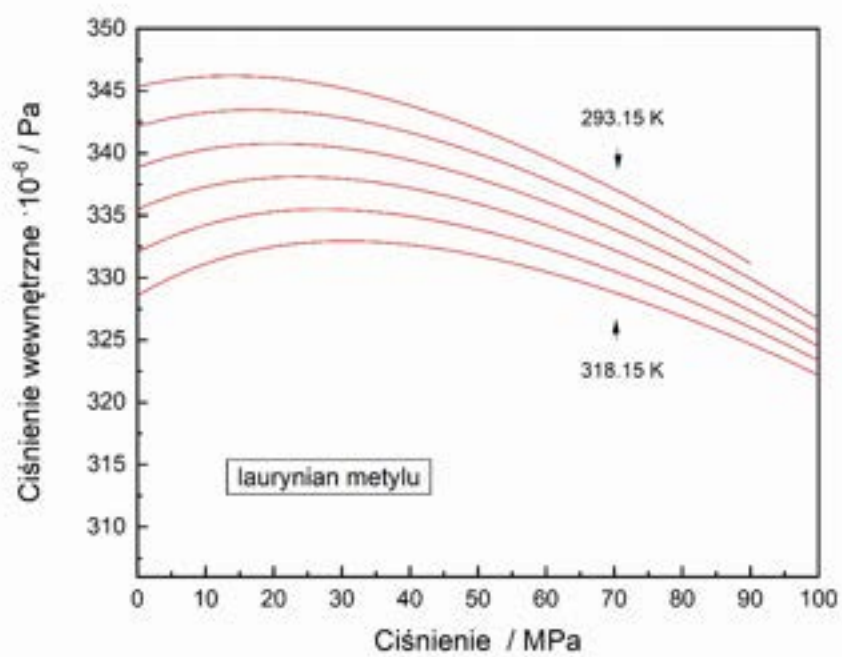
Rysunek 11. Ilustracja zależności $\kappa_T(p)$ kaprylanu metylu, kaprynianu metylu, laurynianu metylu i mirystynianu metylu w temperaturze 298,15 K (puste) i 318,15 K (pełne)



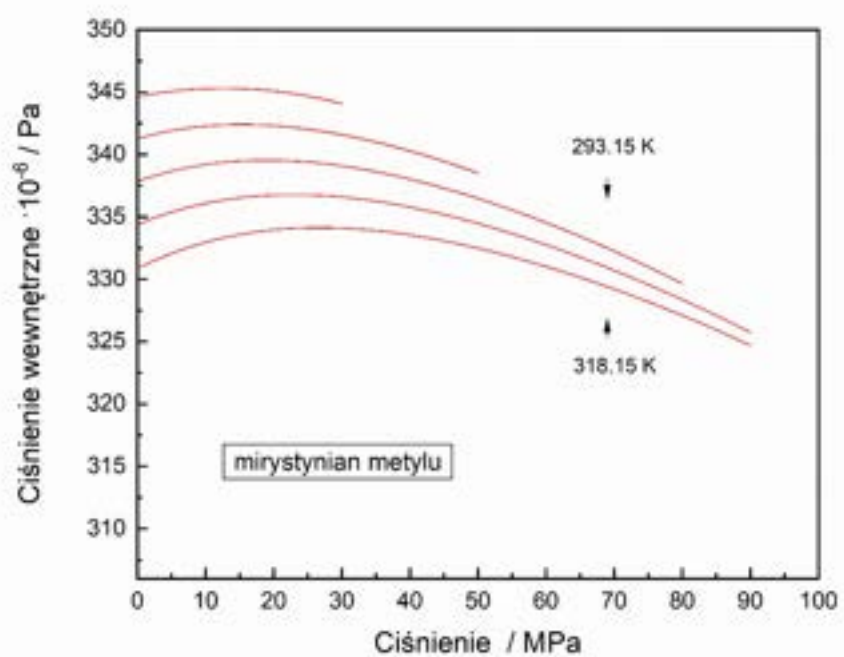
Rysunek 12. Ilustracja zależności $p_{int}(p)$ kaprylanu metylu



Rysunek 13. Ilustracja zależności $p_{int}(p)$ kaprynianu metylu



Rysunek 14. Ilustracja zależności $p_{int}(p)$ laurynianu metylu



Rysunek 15. Ilustracja zależności $p_{int}(\rho)$ mirystynianu metylu

11.2 Właściwości estrów etylowych

M. Dzida, S. Jęzak, J. Sumara, M. Żarska, P. Góralski, „High pressure physicochemical properties of biodiesel components used for spray characteristics in diesel injection systems”, Fuel 111, 2013, 165-171.

Przedmiotem pracy są dwa estry etylowe będące składnikami biodiesla uzyskiwanego z oleju kokosowego lub oleju babassu, tj. laurynian etylu i mirystynian etylu.

Prędkość ultradźwięków w badanych estrach zmierzono w zakresie temperatury od 293 do 318 K i ciśnienia od 0,1 do 101 MPa. Gęstość zmierzono pod ciśnieniem atmosferycznym w zakresie temperatury od 283,15 do 353,15 K. Izobaryczną pojemność cieplną pod ciśnieniem atmosferycznym zmierzono w zakresie temperatury od 286 do 341 K.

Ciśnieniową i temperaturową zależność gęstości, izobarycznej pojemności cieplnej, współczynnika ściśliwości izoentropowej, współczynnika ściśliwości izotermicznej, współczynnika izobarycznej rozszerzalności termicznej oraz ciśnienia wewnętrznego obliczono z wykorzystaniem wyników eksperymentalnych. Uzyskane wyniki wskazują, że izotermy gęstości laurynianu etylu i mirystynianu etylu przecinają się w badanym zakresie temperatury pod ciśnieniem atmosferycznym. Zaobserwowano również, że gęstość mirystynianu etylu jest niższa niż laurynianu etylu poniżej temperatury przecięcia izobar, podczas gdy w wyższych temperaturach gęstość mirystynianu etylu jest wyższa niż laurynianu etylu. Analiza zależności gęstości od temperatury przy użyciu równania Taita wskazuje, że ze wzrostem ciśnienia punkt przecięcia izobar przesuwa się w kierunku wyższych temperatur. Ponadto, dla danej temperatury, różnice między gęstościami badanych estrów etylowych rosną ze wzrostem ciśnienia.

Uzyskane wyniki wskazują również, że współczynnik izobarycznej rozszerzalności termicznej jest w przybliżeniu niezależny od temperatury dla ciśnień wyższych niż 60 MPa dla mirystynianu etylu oraz 80 MPa dla laurynianu etylu, natomiast różnice współczynnika ściśliwości izoentropowej badanych estrów można kompensować temperaturą.

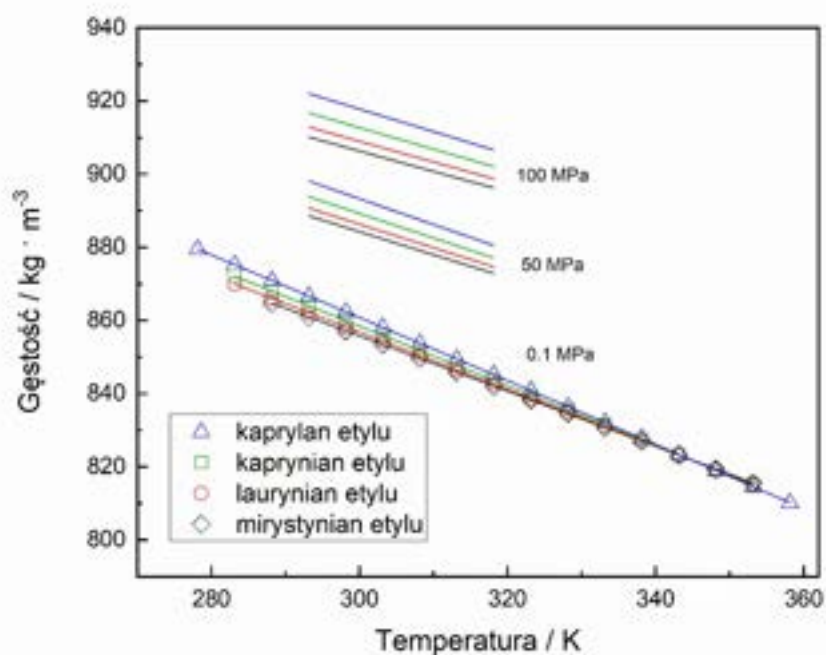
Ponadto uzyskane wyniki pokazały, że w poprawie właściwości biopaliw, oprócz składu, istotną rolę odgrywa wpływ temperatury i ciśnienia.

M. Dzida, S. Jęzak, J. Sumara, M. Żarska, P. Góralski, *High-Pressure Physicochemical Properties of Ethyl Caprylate and Ethyl Caprate*, Journal of Chemical & Engineering Data 58 (7), 2013, 1955-1962.

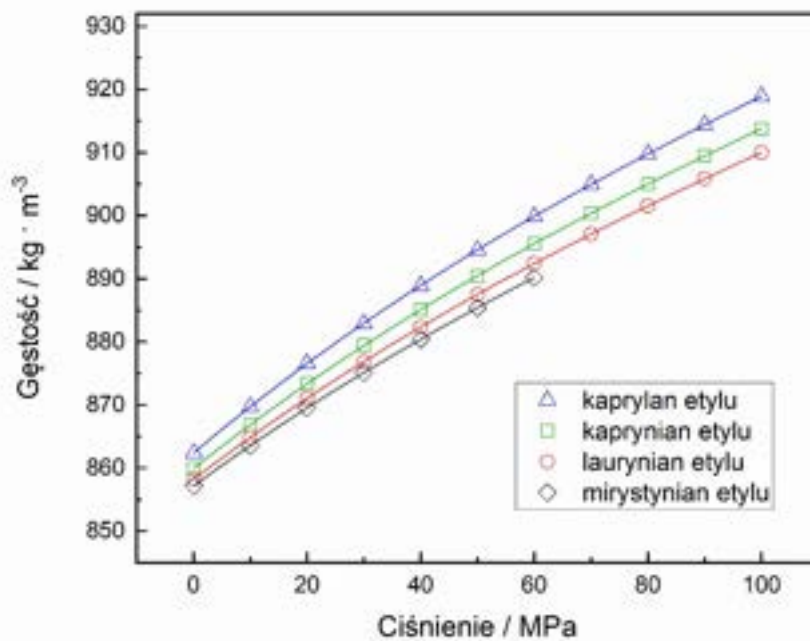
Przedmiotem pracy są dwa estry etylowe będące składnikami biodiesla uzyskiwanego z oleju kokosowego lub oleju babassu, tj. kaprylan etylu i kaprynian etylu.

Prędkość ultradźwięków w badanych estrach zmierzono w zakresie temperatury od 293 do 318 K i ciśnienia od 0,1 do 101 MPa. Gęstość zmierzono pod ciśnieniem atmosferycznym w zakresie temperatury od 278,15 do 358,15 K dla kaprylanu etylu oraz od 283,15 do 353,15 K dla kaprynianu etylu. Izobaryczną pojemność cieplną pod ciśnieniem atmosferycznym zmierzono w zakresie temperatury od 285 do 343 K dla kaprylanu etylu oraz 286 do 341 K dla kaprynianu etylu.

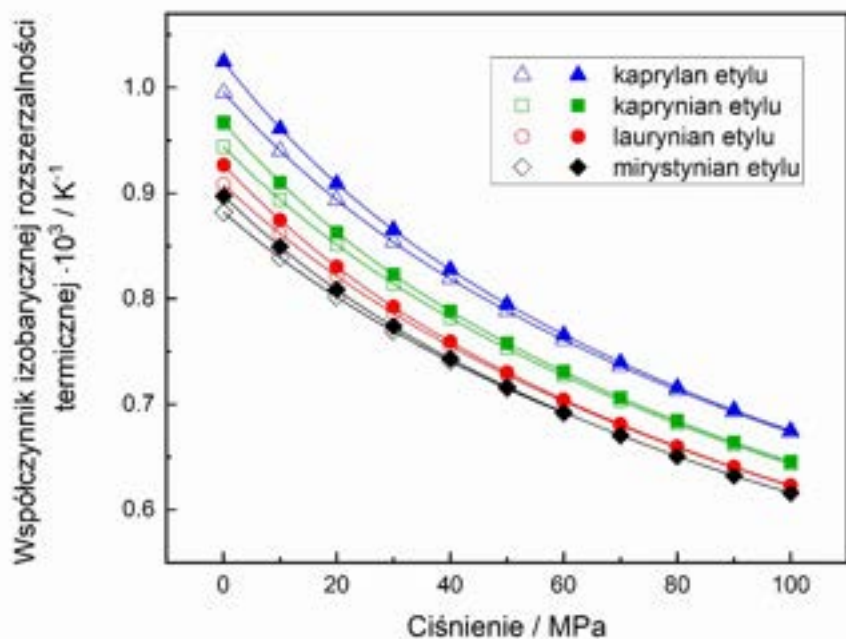
Ciśnieniową i temperaturową zależność gęstości, izobarycznej pojemności cieplnej, współczynnika ściśliwości izoentropowej, współczynnika ściśliwości izotermicznej, współczynnika izobarycznej rozszerzalności termicznej oraz ciśnienia wewnętrznego obliczono z wykorzystaniem wyników eksperymentalnych (Rysunek 16-27). Uzyskane wyniki dla kaprylanu etylu i kaprynianu etylu porównano z wcześniej opublikowanymi wynikami dla laurynianu etylu i mirystynianu etylu. Zaobserwowano, że w niższych temperaturach gęstość estrów etylowych maleje następująco kaprylan etylu > kaprynian etylu > laurynian etylu > mirystynianu etylu, natomiast powyżej temperatury przecięcia izobar zależność jest odwrotna (Rysunek 16). Znalaziono punkt przecięcia izobar gęstości kaprylanu etylu, kaprynianu etylu i laurynianu etylu dla ciśnienia atmosferycznego w temperaturze 345,96 K, podczas gdy gęstość mirystynianu etylu jest przesunięta o ok. $0,14 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ w tej temperaturze. Gęstość badanych estrów jest niemal identyczna w punkcie przecięcia izobar gęstości i jest niezależna od masy molowej. Analiza zależności gęstości od temperatury i ciśnienia przy użyciu równania Taita pokazuje, że ze wzrostem ciśnienia punkt przecięcia izobar przesuwają się w kierunku wyższych temperatur i jest charakterystyczna dla danego ciśnienia. Ponadto, dla danej temperatury, różnice między gęstościami badanych estrów etylowych rosną ze wzrostem ciśnienia (Rysunek 17).



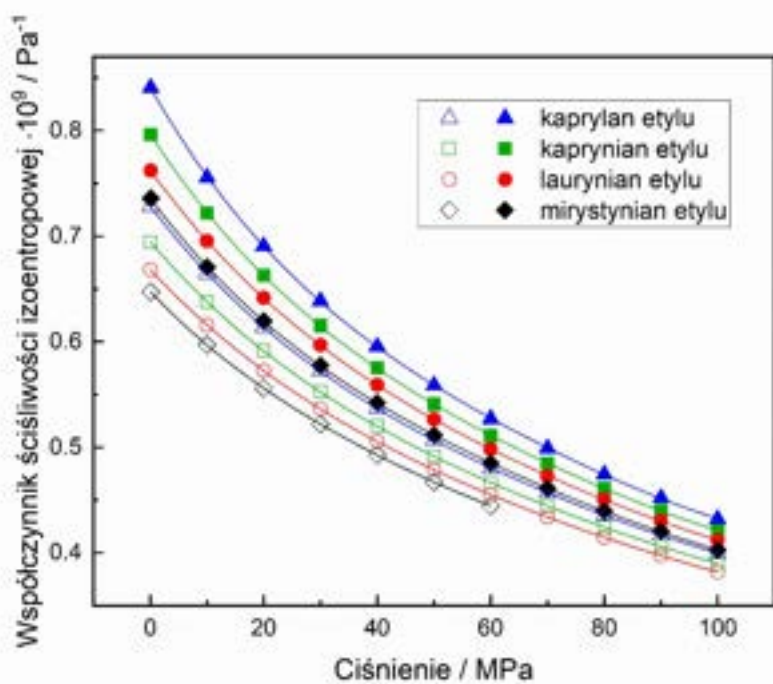
Rysunek 16. Ilustracja wpływu ciśnienia na zależność $\rho(T)$ kaprylanu etylu, kaprynianu etylu, laurynianu etylu i mirystynianu etylu; linie ciągłe dla ciśnień $100 \text{ MPa} \geq p > 0,1 \text{ MPa}$ przedstawiają wartości wyznaczone metodą akustyczną



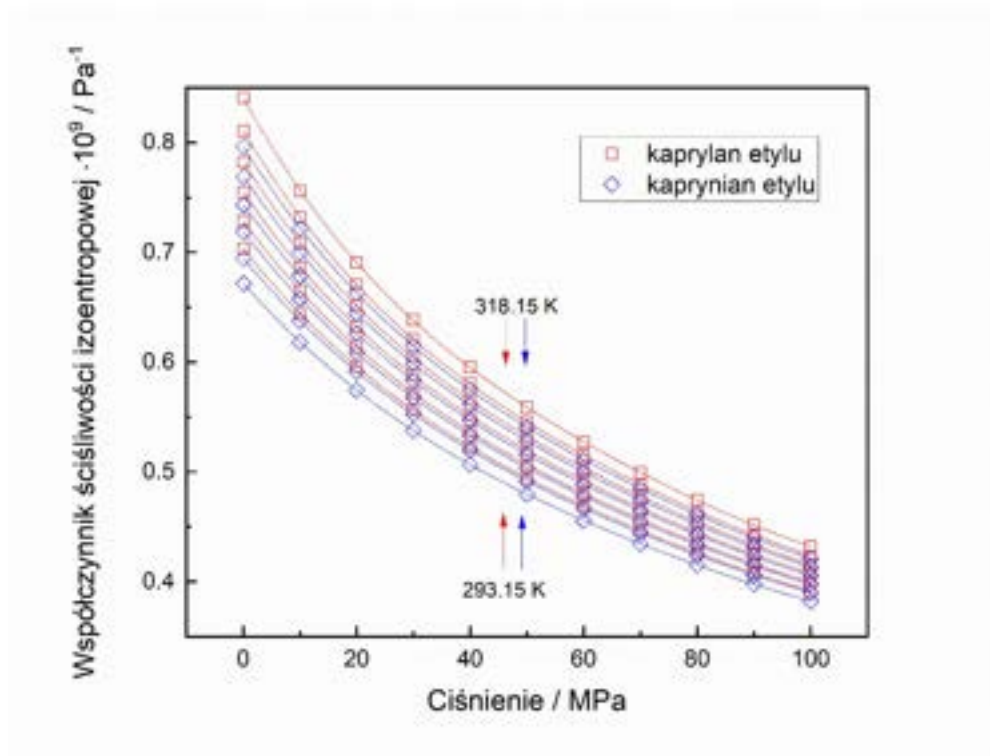
Rysunek 17. Ilustracja zależności $\rho(p)$ kaprylanu etylu, kaprynianu etylu, laurynianu etylu i mirystynianu etylu w temperaturze 298,15 K



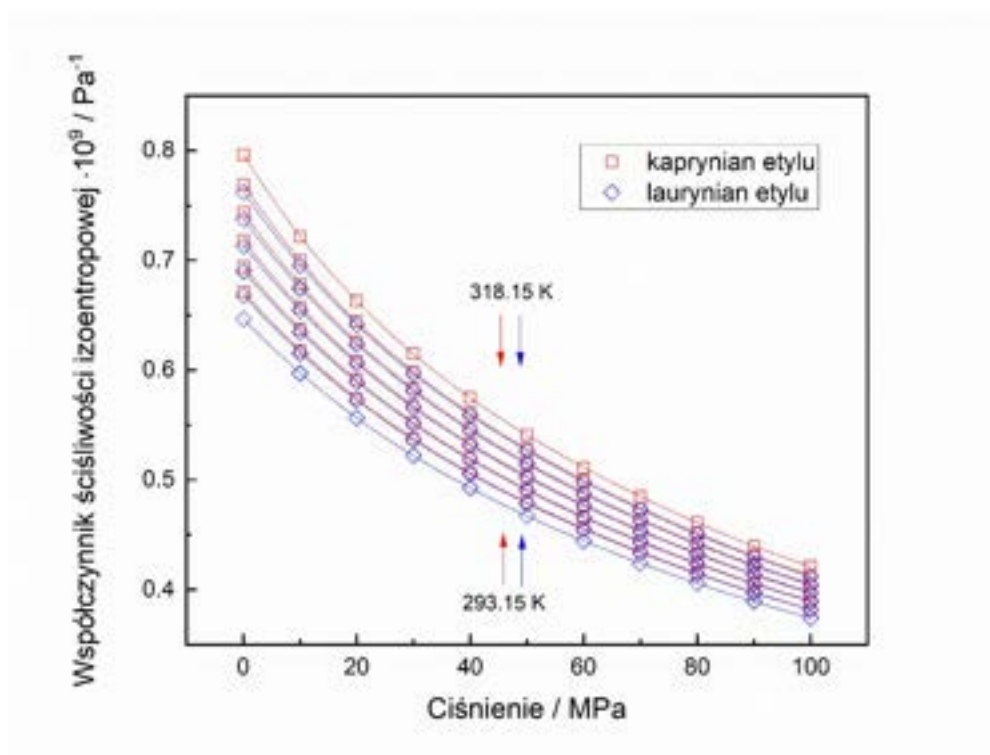
Rysunek 18. Ilustracja zależności $\alpha_p(p)$ kaprylanu etylu, kaprynianu etylu, laurynianu etylu i mirystynianu etylu w temperaturze 298,15 K (puste) i 318,15 K (pełne)



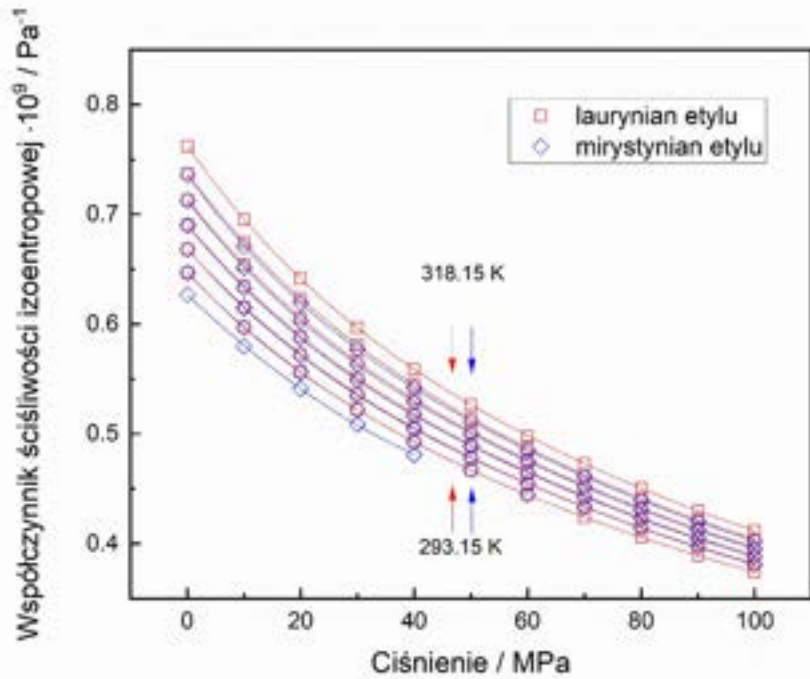
Rysunek 19. Ilustracja zależności $\kappa_s(p)$ kaprylanu etylu, kaprynianu etylu, laurynianu etylu i mirystynianu etylu w temperaturze 298,15 K (puste) i 318,15 K (pełne)



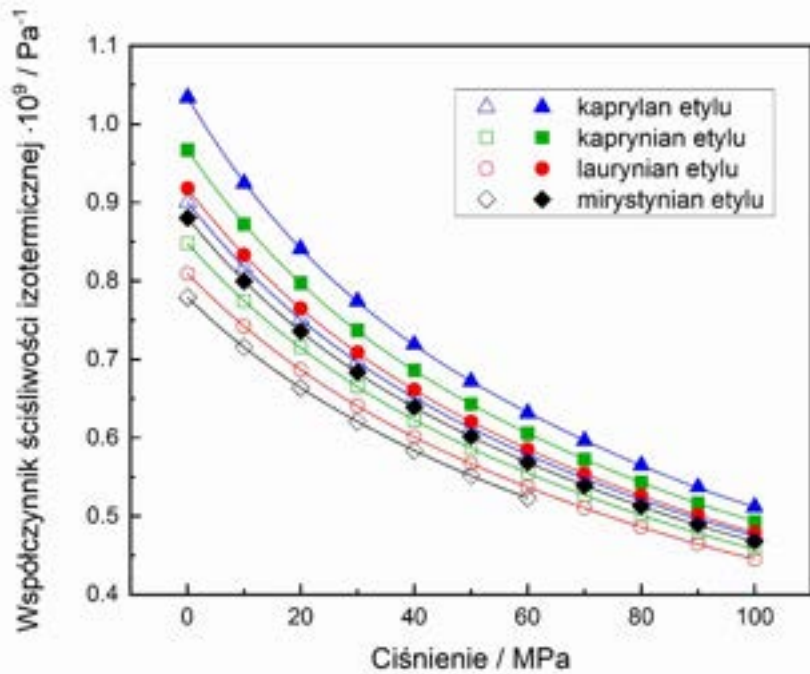
Rysunek 20. Ilustracja zależności $\kappa_s(p)$ kaprylanu etylu i kaprynianu etylu w zakresie temperatury 293,15 K do 318,15 K



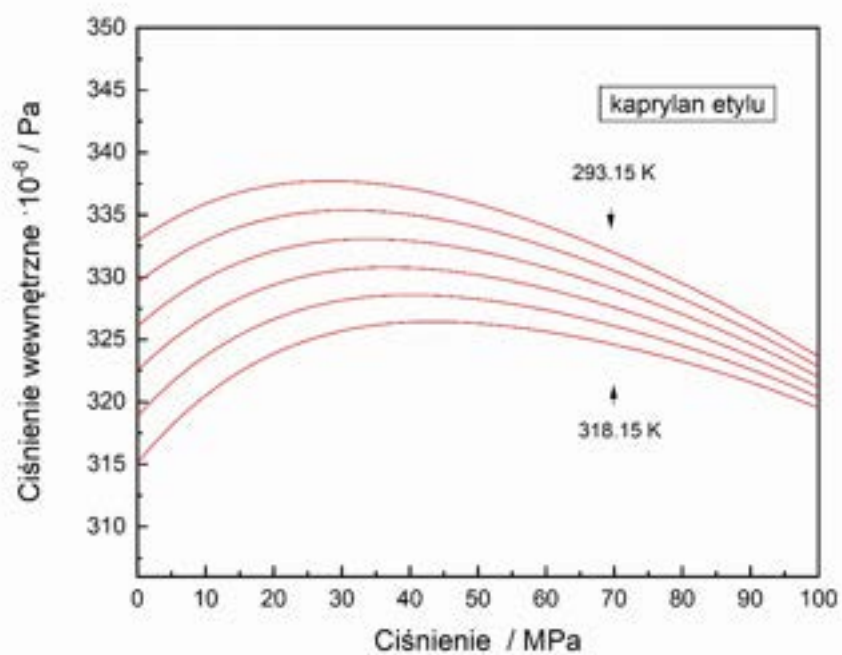
Rysunek 21. Ilustracja zależności $\kappa_s(p)$ kaprynianu etylu i laurynianu etylu w zakresie temperatury 293,15 K do 318,15 K



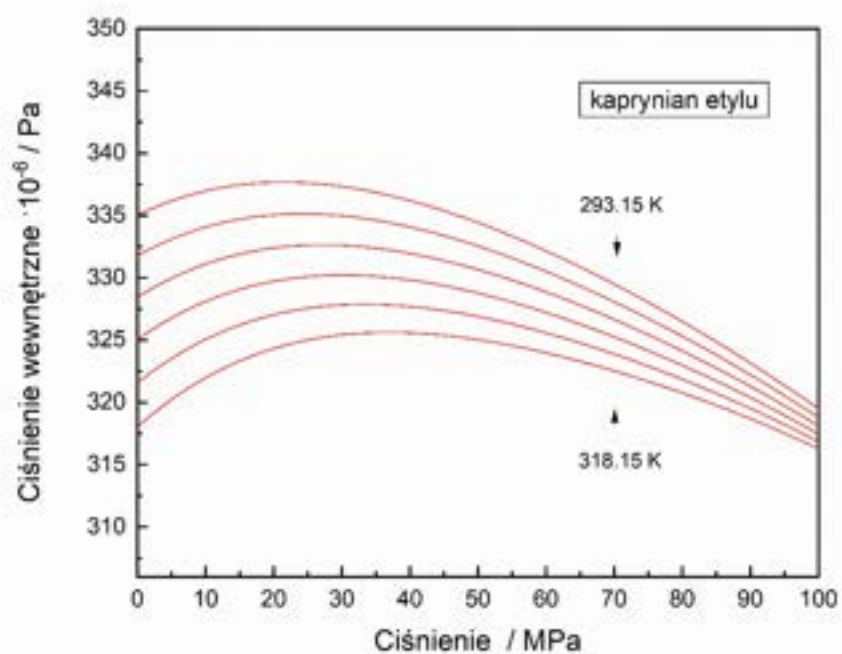
Rysunek 22. Ilustracja zależności $\kappa_S(p)$ laurynianu etylu i mirystynianu etylu w zakresie temperatury 293,15 K do 318,15 K



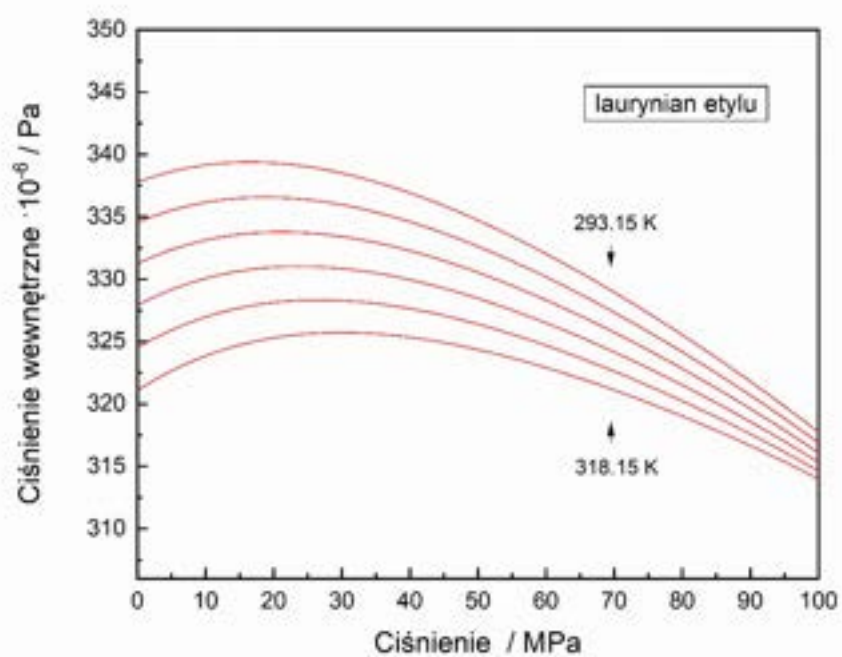
Rysunek 23. Ilustracja zależności $\kappa_T(p)$ kaprylanu etylu, kaprynianu etylu, laurynianu etylu i mirystynianu etylu w temperaturze 293,15 K (puste) i 318,15 K (pełne)



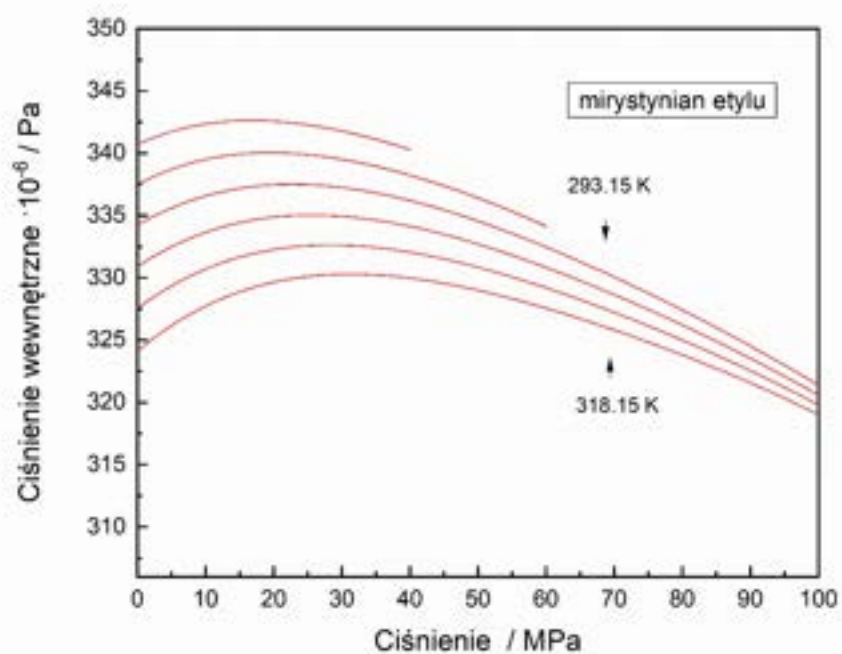
Rysunek 24. Ilustracja zależności $p_{int}(p)$ kaprylanu etylu



Rysunek 25. Ilustracja zależności $p_{int}(p)$ kaprynianu etylu



Rysunek 26. Ilustracja zależności $p_{int}(p)$ laurynianu etylu



Rysunek 27. Ilustracja zależności $p_{int}(p)$ mirystynianu etylu

11.3 Właściwości estrów izopropylowych

M. Żarska, M. Zorębski, M. Dzida, *Examination of compressed isopropyl myristate and isopropyl palmitate as components of biodiesel fuel with improved cold flow characteristics*, Fluid Phase Equilibria 576, 2024, 113937.

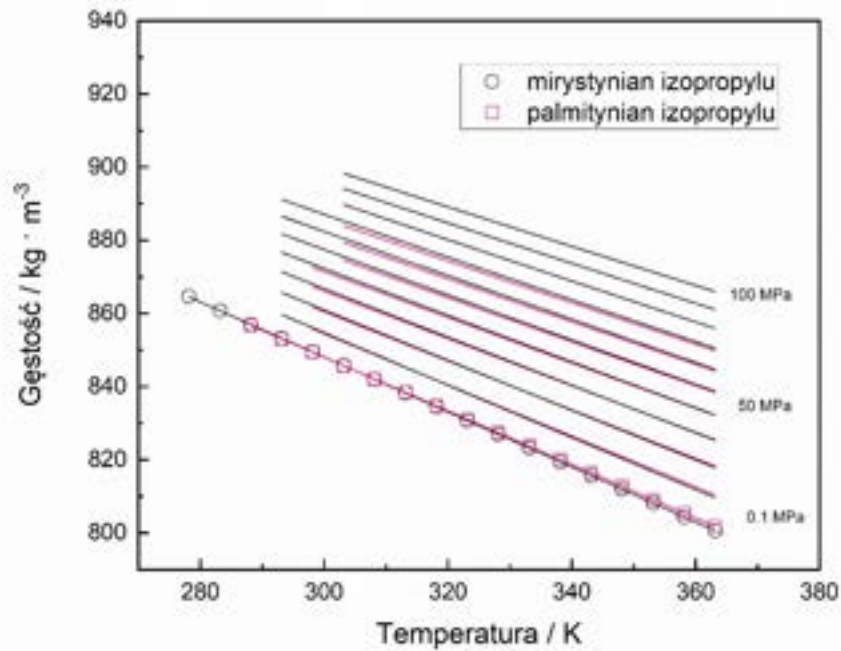
Estry izopropylowe stosowane są w produkcji biodiesla w celu obniżenia temperatury krystalizacji. Z tego względu w pracy badano wysokociśnieniowe właściwości termofizyczne mirystynianu izopropylu i palmitynianu izopropylu.

Prędkość ultradźwięków w mirystynianie izopropylu zmierzono w zakresie temperatury od 283,15 do 343,15 K pod ciśnieniem atmosferycznym oraz w zakresie temperatury od 293 do 318 K dla ciśnień z zakresu od 15 do 101 MPa. Prędkość ultradźwięków w palmitynianie izopropylu zmierzono w zakresie temperatury od 293,15 do 343,15 K pod ciśnieniem atmosferycznym oraz w zakresie temperatury od 298 do 323 K dla ciśnień z zakresu od 15 do 75 MPa. Lepkość zmierzono w zakresie temperatury od 293,15 do 343,15 K. Izobaryczną pojemność cieplną zmierzono pod ciśnieniem atmosferycznym w zakresie temperatury od 293 do 323 K.

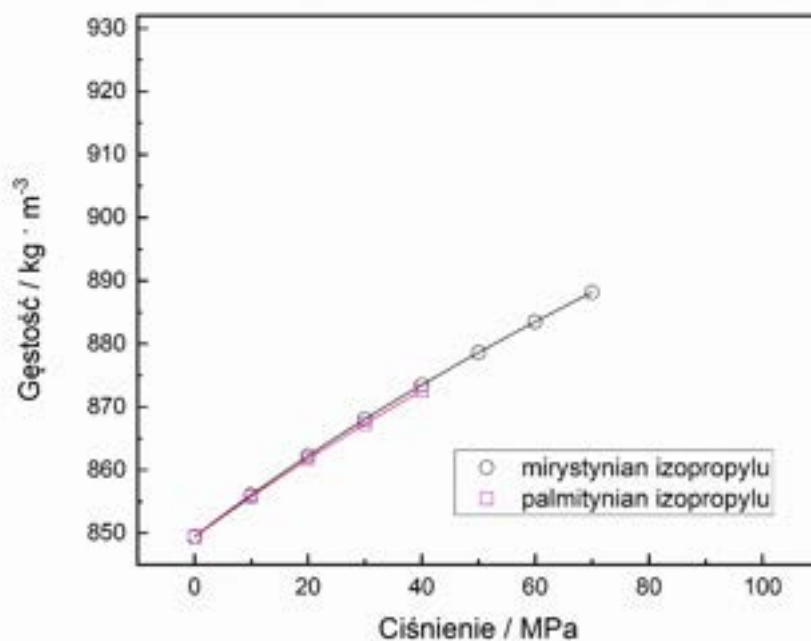
Gęstość, izobaryczną pojemność cieplną, współczynnik ściśliwości izoentropowej i współczynnik ściśliwości izotermicznej oraz współczynnik izobarycznej rozszerzalności termicznej w funkcji temperatury i ciśnienia obliczono metodą akustyczną z wykorzystaniem wyników eksperymentalnych (Rysunek 28-33). Ponadto na potrzeby rozprawy doktorskiej obliczone zostało ciśnienie wewnętrzne (Rysunek 34, 35).

Uzyskane wyniki pokazują, że punkt przecięcia izobar gęstości badanych estrów izopropylowych występuje w temperaturze 303,15 K pod ciśnieniem atmosferycznym, tj. w badanym zakresie temperatury, a ze wzrostem ciśnienia przesuwa się w kierunku wyższych temperatur (Rysunek 28). Znalaziono punkt przecięcia izobar gęstości badanych estrów izopropylowych w temperaturze 313,15 K pod ciśnieniem 10 MPa, czyli również w badanym przedziale temperatury i ciśnienia. Dla danej temperatury różnice między gęstościami badanych estrów izopropylowych rosną ze wzrostem ciśnienia (Rysunek 29). Różnice współczynnika ściśliwości izoentropowej mirystynianu izopropylu i palmitynianu izopropylu można zrekompensować przez wzrost temperatury o 5 K w badanym zakresie ciśnienia (Rysunek 32).

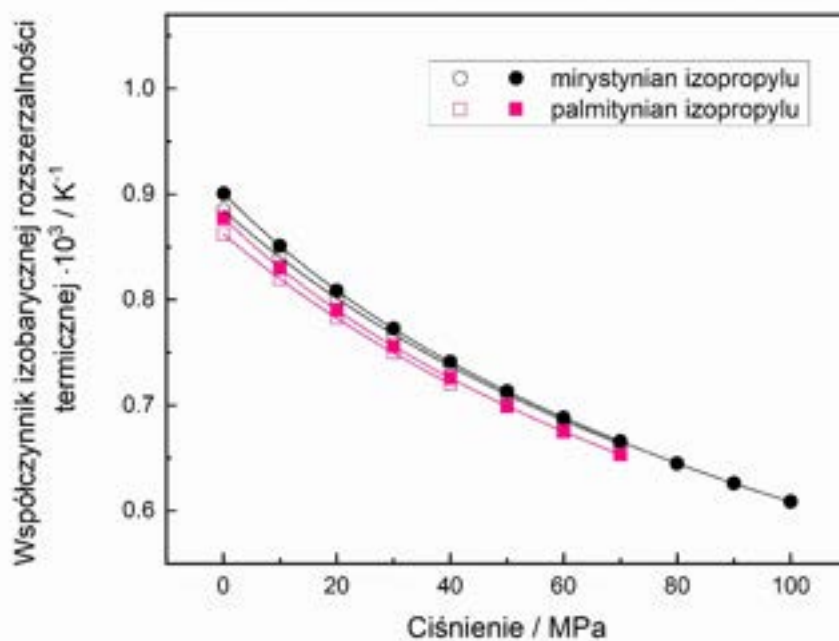
Stwierdzono, że mirystynian izopropylu i palmitynian izopropylu można uznać za obiecujące biododatki do oleju napędowego.



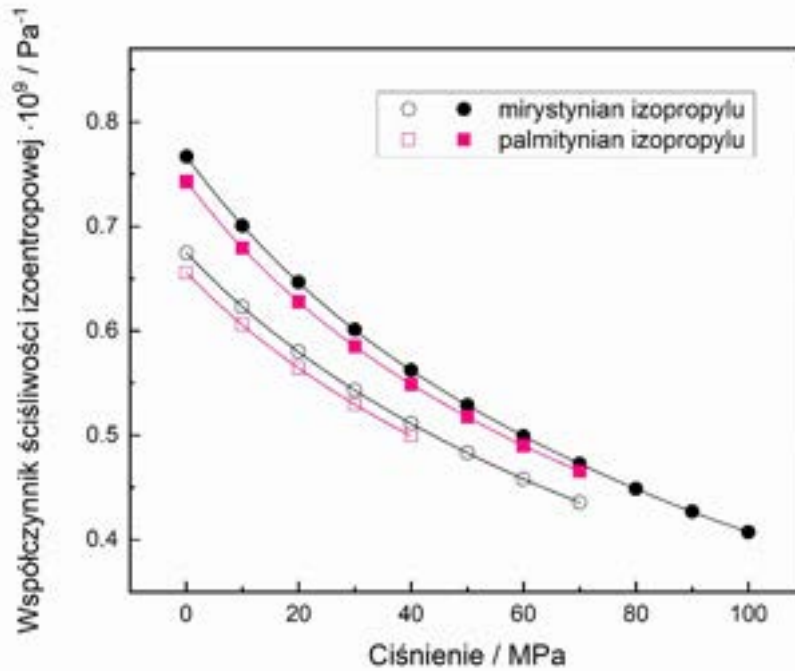
Rysunek 28. Ilustracja wpływu ciśnienia na zależność $\rho(T)$ mirystynianu izopropylu i palmitynianu izopropylu; linie ciągłe dla ciśnień $100 \text{ MPa} \geq p > 0,1 \text{ MPa}$ przedstawiają wartości wyznaczone metodą akustyczną



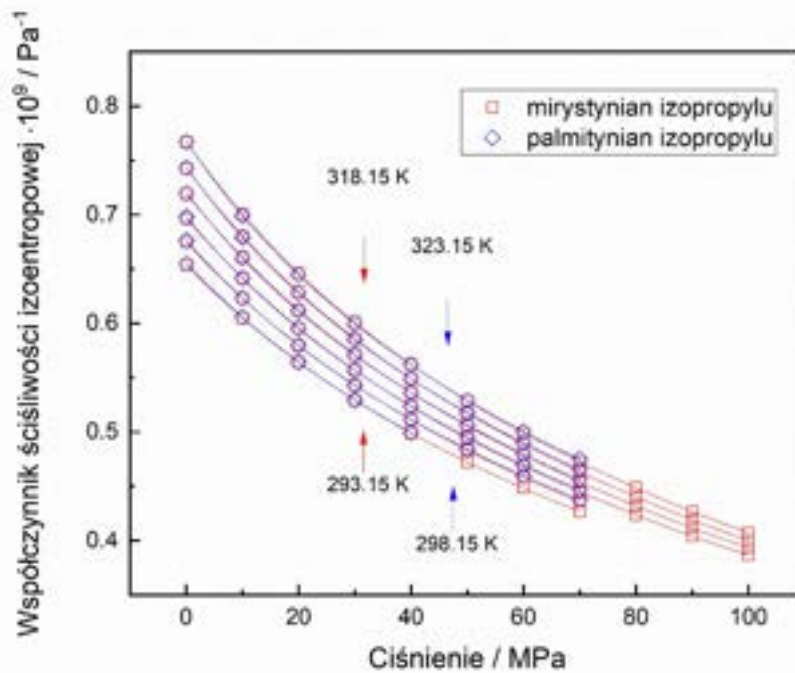
Rysunek 29. Ilustracja zależności $\rho(p)$ mirystynianu izopropylu i palmitynianu izopropylu w temperaturze 298,15 K



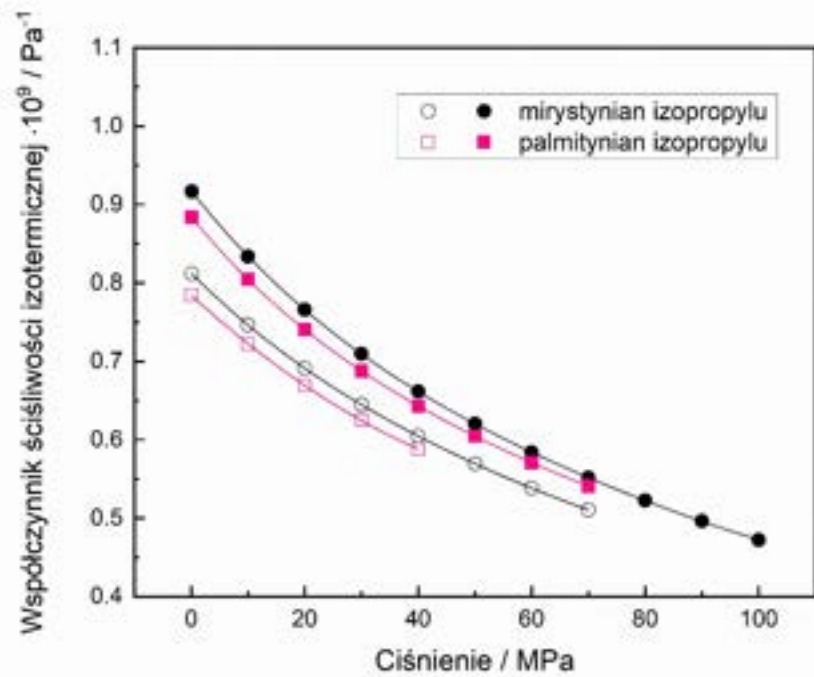
Rysunek 30. Ilustracja zależności $\alpha_p(p)$ mirystynianu izopropylu i palmitynianu izopropylu w temperaturze 298,15 K (puste) i 318,15 K (pełne)



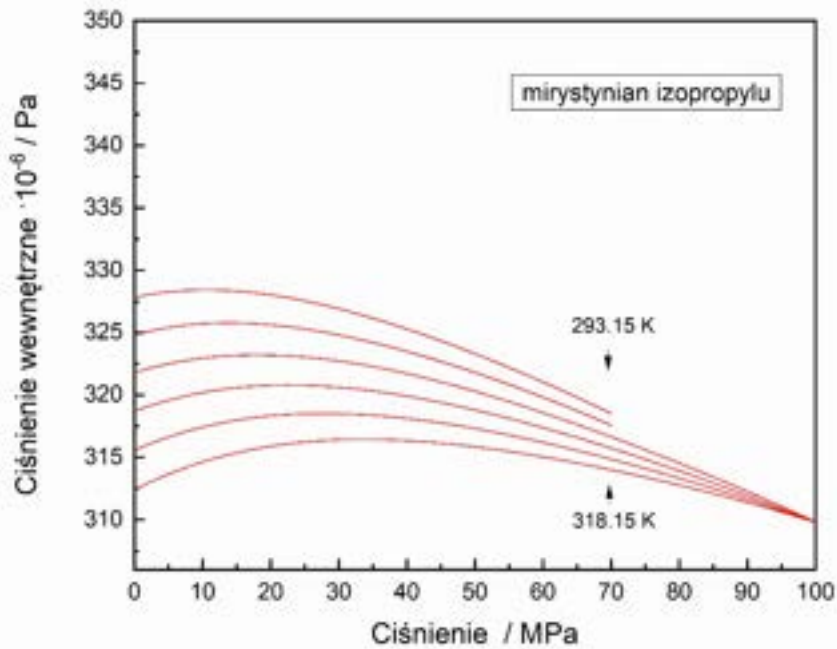
Rysunek 31. Ilustracja zależności $\kappa_s(p)$ mirystynianu izopropylu i palmitynianu izopropylu w temperaturze 298,15 K (puste) i 318,15 K (pełne)



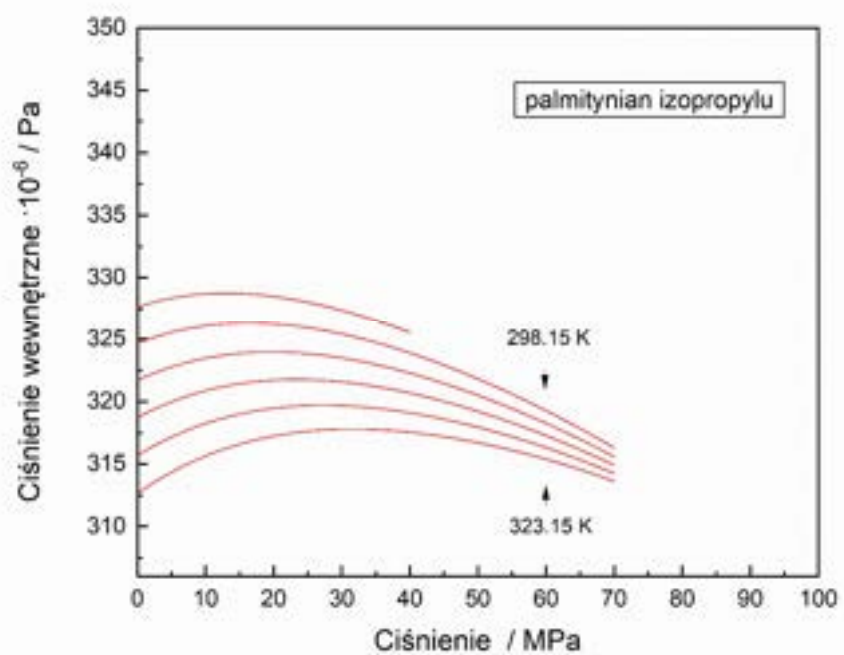
Rysunek 32. Ilustracja zależności $\kappa_s(p)$ mirystynianu izopropylu w zakresie temperatury 293,15 K do 318,15 K i palmitynianu izopropylu w zakresie temperatury 298,15 K do 323,15 K



Rysunek 33. Ilustracja zależności $\kappa_T(p)$ mirystynianu izopropylu i palmitynianu izopropylu w temperaturze 298,15 K (puste) i 318,15 K (pełne)



Rysunek 34. Ilustracja zależności $p_{int}(p)$ mirystynianu izopropylu



Rysunek 35. Ilustracja zależności p_{int} (p) palmitynianu izopropylu

11.4 Właściwości estrów butylowych

M. Żarska, M. Zorębski, M. Dzida, *High pressure thermophysical characteristics of butyl caprate and butyl laurate as fully biorenewable components of biodiesel fuel*, Fuel 323, 2022, 124274.

Butylowe estry kwasów tłuszczowych uznawane są za bioodnawialne składniki biodiesla, ze względu na możliwość ich syntezy z biobutanolu i olejów roślinnych oraz tłuszczów zwierzęcych. Z tego powodu w pracy badano wysokociśnieniowe właściwości termofizyczne kaprynianu butylu i laurynianu butylu, stosowane do optymalizacji procesu rozpylania paliwa w układach wtryskowych.

Prędkość ultradźwięków w badanych estrach butylowych zmierzono w zakresie temperatury od 293 do 318 K i ciśnienia od 10 do 101 MPa. Prędkość ultradźwięków pod ciśnieniem atmosferycznym zmierzono w zakresie temperatury od 283,15 do 343,15 K. Lepkość zmierzono w zakresie temperatury od 293,15 do 343,15 K. Napięcie powierzchniowe kaprynianu butylu zmierzono w zakresie temperatury od 283,15 do 348,15 K, natomiast laurynianu butylu w zakresie temperatury od 283,15 do 353,15 K.

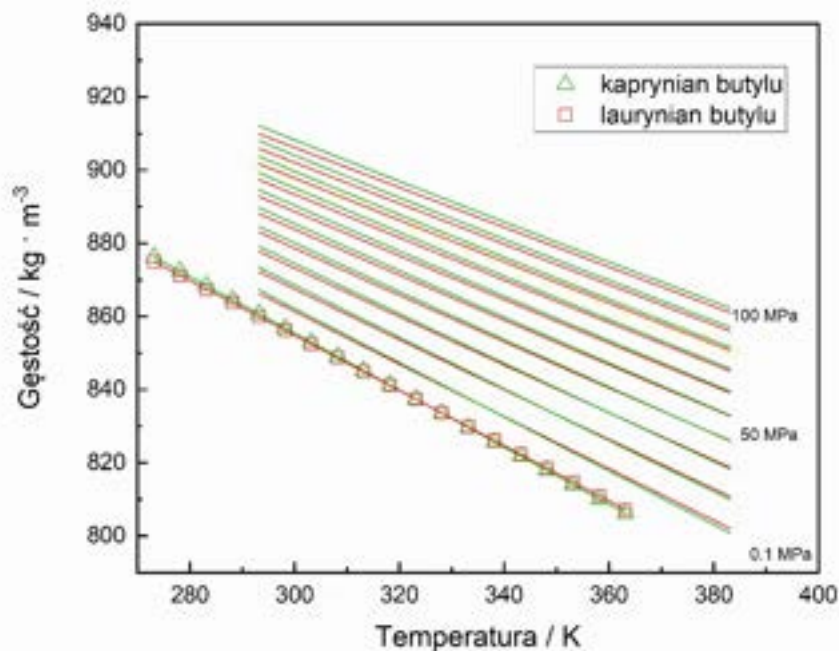
Wpływ temperatury i ciśnienia na gęstość, izobaryczną pojemność cieplną, współczynnik ściśliwości izoentropowej, współczynnik ściśliwości izotermicznej oraz współczynnik izobarycznej rozszerzalności termicznej, wyznaczono metodą akustyczną z wykorzystaniem wyników doświadczalnych (Rysunek 36-41). Na potrzeby rozprawy doktorskiej obliczone zostało ciśnienie wewnętrzne (Rysunek 42, 43).

Wyniki badań estrów butylowych omówiono i porównano z danymi uzyskanymi wcześniej dla oleju napędowego, biodiesla, a także z właściwościami czystych estrów metylowych i etylowych.

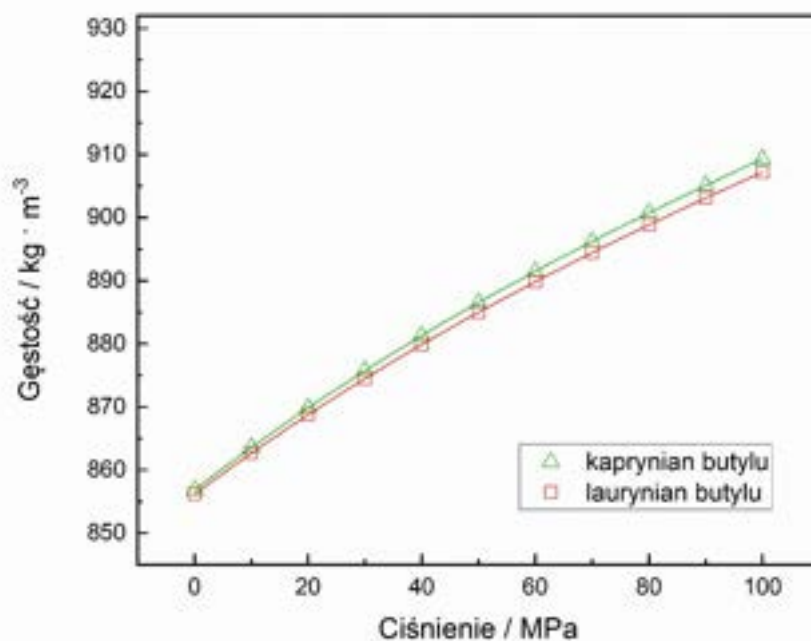
Znaleziono punkt przecięcia izobar gęstości kaprynianu butylu i laurynianu butylu dla ciśnienia atmosferycznego w temperaturze 325,15 K. Zaobserwowano, że ze wzrostem ciśnienia od 0,1 MPa do 40 MPa punkt przecięcia izobar gęstości kaprynianu butylu i laurynianu butylu przesuwają się z temperatury 325,15 K do 376,55 K (Rysunek 36).

Stwierdzono, że różnice współczynnika ściśliwości izoentropowej kaprynianu butylu i laurynianu butylu można zrekompenzować poprzez wzrost temperatury o 5 K w całym badanym zakresie ciśnienia (Rysunek 40).

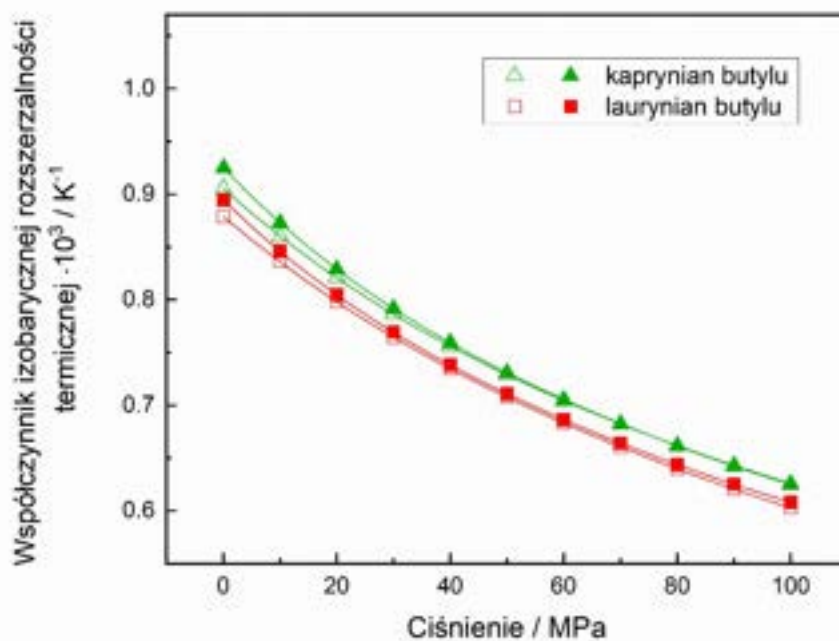
Uzyskane wyniki wskazują, że różnice gęstości oraz współczynnika ściśliwości izoentropowej badanych estrów mogą być kompensowane przez temperaturę i/lub ciśnienie. Porównanie właściwości termofizycznych kaprynianu butylu i laurynianu butylu z właściwościami oleju napędowego, biodiesla składającego się z estrów metylowych kwasów tłuszczowych z oleju rzepakowego oraz czystych estrów metylowych i etylowych pokazuje, że można je uznać za obiecujące dodatki do paliw.



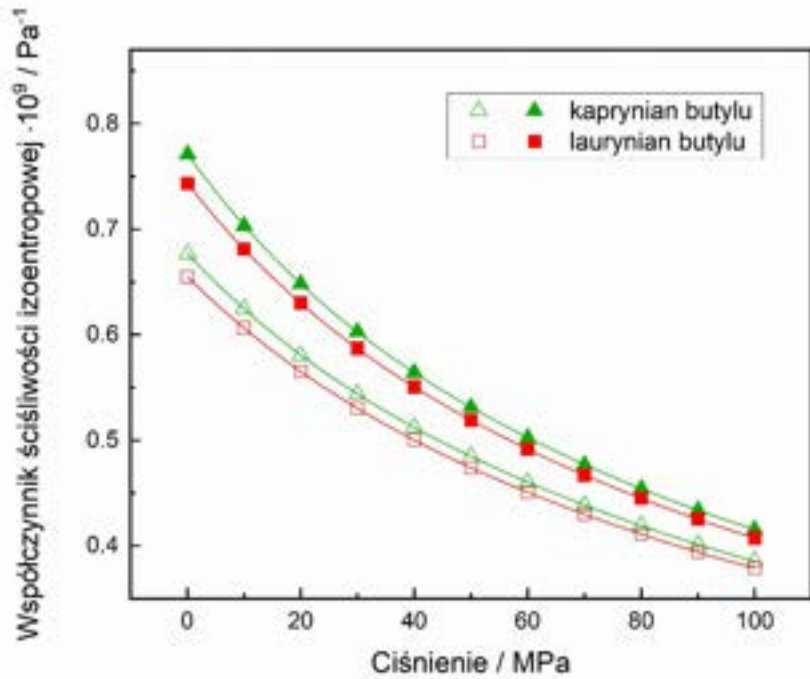
Rysunek 36. Ilustracja wpływu ciśnienia na zależność $\rho(T)$ kaprynianu butylu i laurynianu butylu; linie ciągłe dla ciśnień $100 \text{ MPa} \geq p > 0,1 \text{ MPa}$ przedstawiają wartości wyznaczone metodą akustyczną



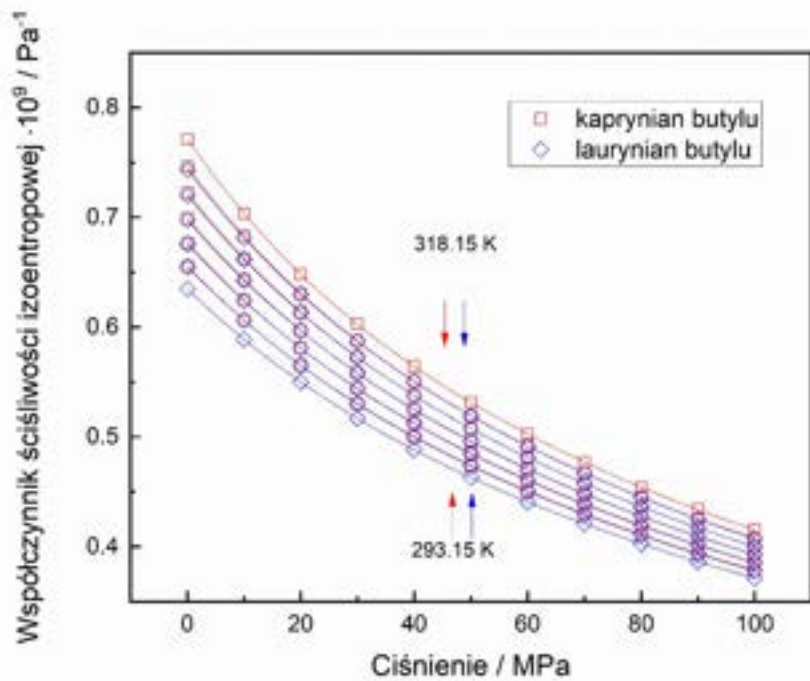
Rysunek 37. Ilustracja zależności ρ (p) kaprynianu butylu i laurynianu butylu w temperaturze 298,15 K



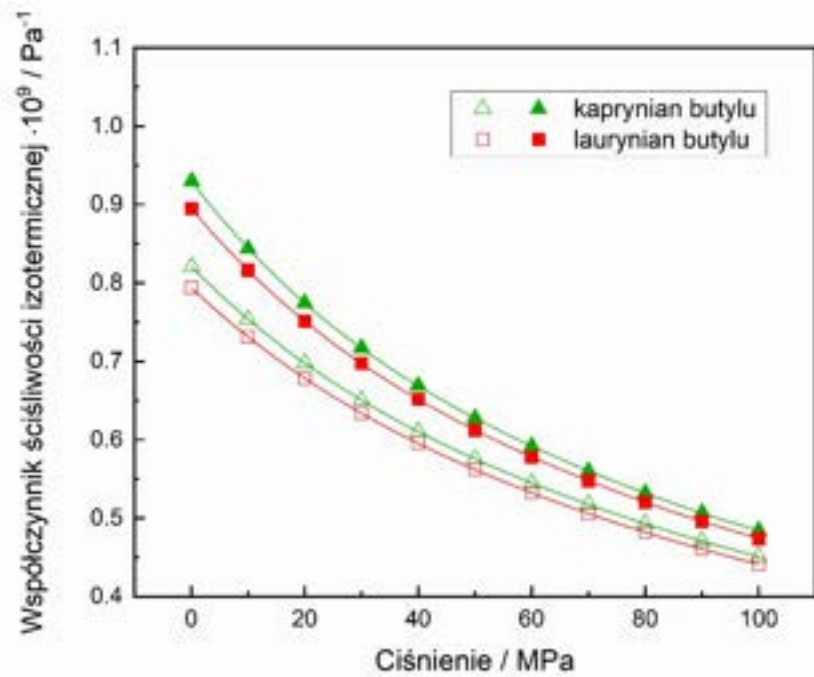
Rysunek 38. Ilustracja zależności α_p (p) kaprynianu butylu i laurynianu butylu w temperaturze 298,15 K (puste) i 318,15 K (pełne)



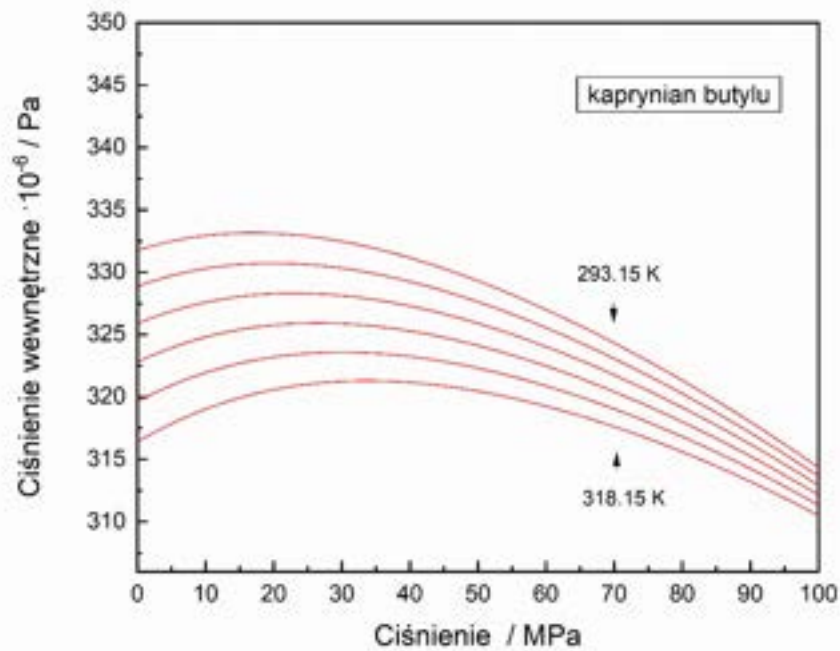
Rysunek 39. Ilustracja zależności $\kappa_s(p)$ kaprynianu butylu i laurynianu butylu w temperaturze 298,15 K (puste) i 318,15 K (pełne)



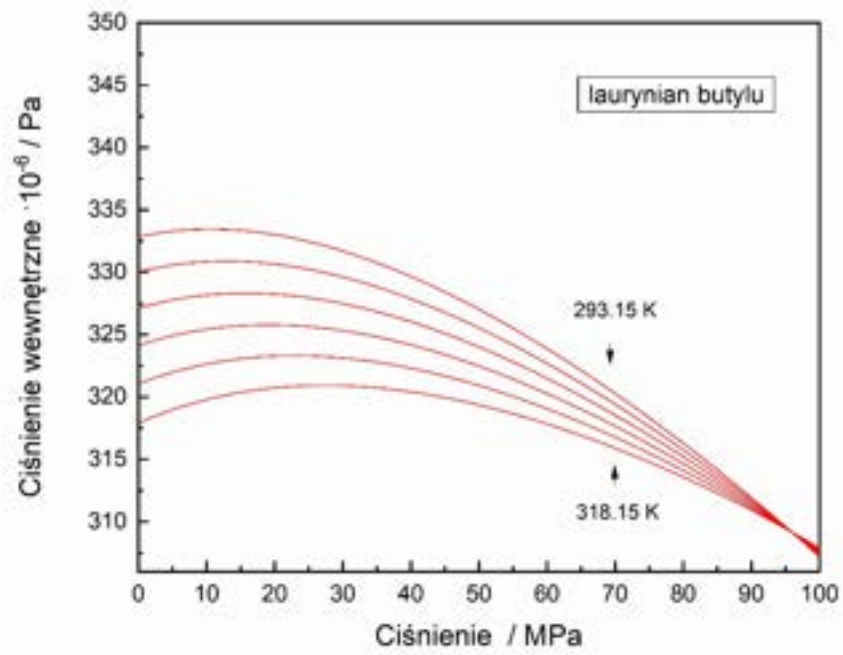
Rysunek 40. Ilustracja zależności $\kappa_s(p)$ kaprynianu butylu i laurynianu butylu w zakresie temperatury 293,15 K do 318,15 K



Rysunek 41. Ilustracja zależności $\kappa_T(p)$ kaprynianu butylu i laurynianu butylu w temperaturze 298,15 K (puste) i 318,15 K (pełne)



Rysunek 42. Ilustracja zależności $p_{int}(p)$ kaprynianu butylu



Rysunek 43. Ilustracja zależności $p_{int}(\rho)$ laurynianu butylu

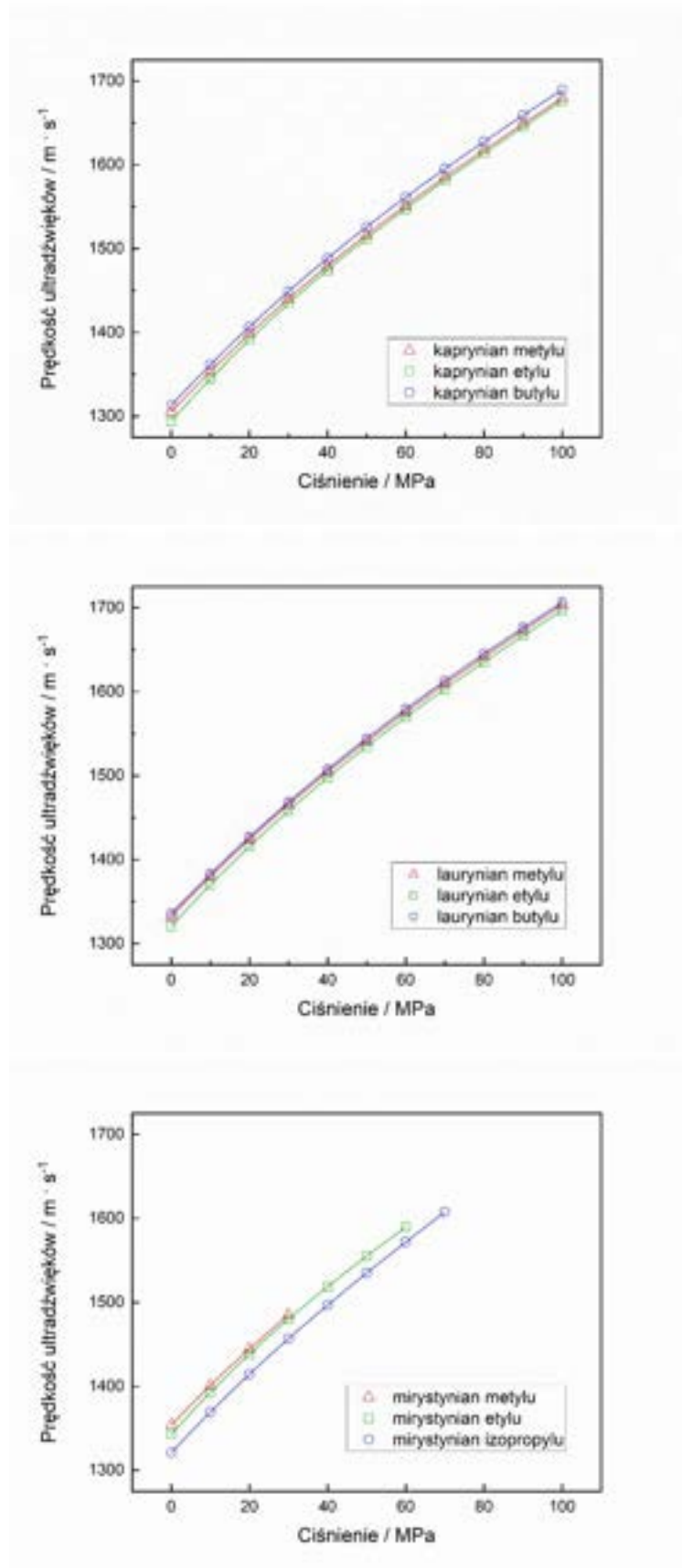
12 Dyskusja wyników badań

W niniejszej dysertacji zbadany został wpływ długości łańcucha węglowego grupy alkilowej pochodzącej od kwasu tłuszczowego oraz długości i budowy łańcucha węglowego grupy alkilowej pochodzącej od alkoholu na właściwości estrów kwasów tłuszczowych.

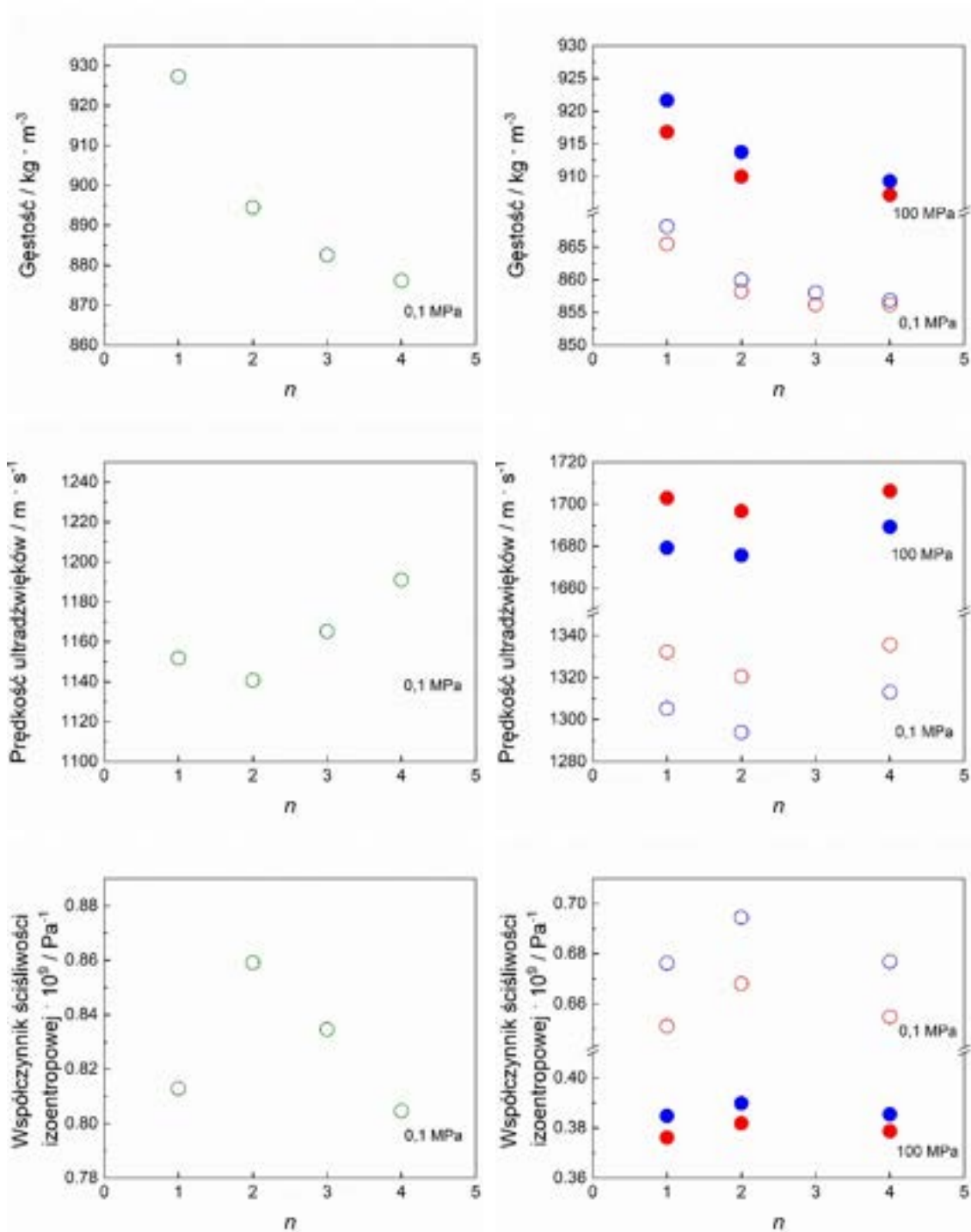
12.1 Porównanie właściwości estrów metylowych kwasów tłuszczowych z pozostałymi homologami

Nieregularne zmiany prędkość ultradźwięków w szeregu badanych estrów różniących się w cząsteczce długością łańcucha alkilowego pochodzącego od alkoholu (Rysunek 44) nasunęły pomysł powrotu do reguł sformułowanych przez Parthasarathiego w pierwszej połowie ubiegłego wieku [21-23]. W stosunku do estrów Parthasarathy sformułował regułę, która mówi, że estry tworzą klasę samą w sobie, ponieważ ze wzrostem długości łańcucha alkilowego pochodzącego od kwasu tłuszczowego, prędkość ultradźwięków rośnie, co jest zgodne z jedną z reguł szczegółowych, sformułowanych przez Parthasarathiego, natomiast ze wzrostem długości łańcucha alkilowego pochodzącego od alkoholu prędkość ultradźwięków maleje. Parthasarathy w swojej pracy [24] zestawiał prędkość ultradźwięków w pierwszych pięciu, z szeregu homogenicznego, octanach. Przedstawione dane trudno jest analizować, ponieważ prędkości ultradźwięków w poszczególnych estrach wyznaczono w różnych temperaturach. Nowsze prace dotyczące prędkości ultradźwięków w szeregu octanów, od metylowego do butylowego [25,26], pozwalają jednoznacznie stwierdzić, że wyżej wymieniona zależność nie jest spełniona. Prędkość ultradźwięków w octanie metylu jest większa niż w octanie etylu. A dopiero począwszy od octanu etylu prędkość ultradźwięków rośnie ze wzrostem długości łańcucha alkilowego pochodzącego od alkoholu (Rysunek 45). Gęstość octanów maleje ze wzrostem łańcucha węglowego pochodzącego od alkoholu, ale różnica pomiędzy octanem metylu i etylu jest największa (Rysunek 45), co może potwierdzać hipotezę o innym uporządkowaniu estrów metylowych i etylowych tak jak w przypadku struktur krystalograficznych stearynianu etylu i metylu [31,32]. Nieregularność prędkości ultradźwięków w octanach przełożyła się na nieregularność ich ściśliwości

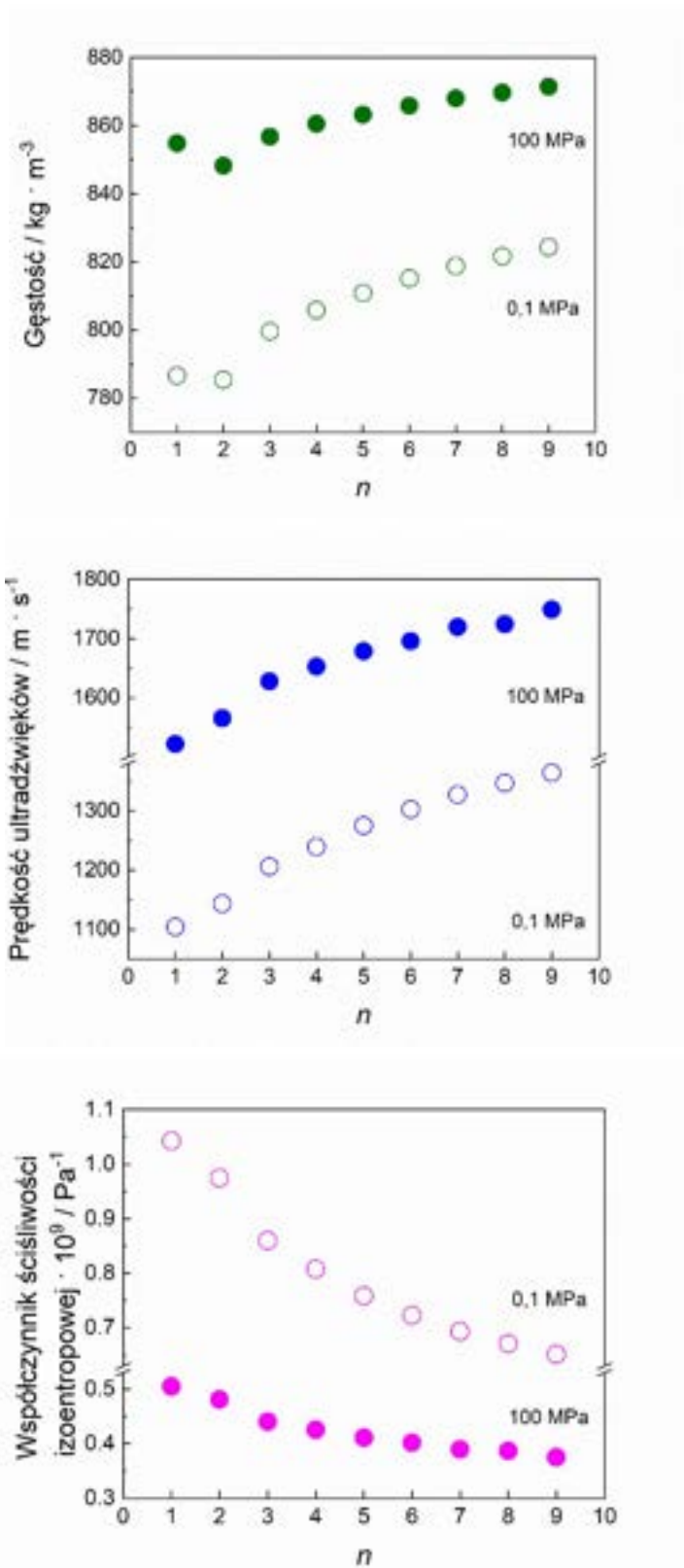
izoentropowej (Rysunek 45). W przypadku badanych estrów można zaobserwować analogiczne zależności. Prędkość ultradźwięków we wszystkich estrach metylowych jest większa niż w etylowych, co potwierdzają również wyniki literaturowe [47-49]. Dzięki badaniom estrów butylowych potwierdzona została nieregularna zależność prędkości ultradźwięków, gęstości oraz ściśliwości izoentropowej od liczby atomów węgla w podstawniku pochodzącym od alkoholu w cząsteczkach laurynianów i kaprynianów pod ciśnieniem 0,1 MPa oraz 100 MPa. Zestawienie uzupełniono gęstościami laurynianu propylu i kaprynianu propylu w temperaturze 298,15 K, pod ciśnieniem 0,1 MPa [27], które potwierdziły zaobserwowane zależności. Dla porównania prędkość ultradźwięków oraz gęstość *n*-alkanów, od *n*-heksanu do *n*-heksadekanu, rośnie ze wzrostem długości łańcucha węglowego w ich cząsteczkach, a współczynnik ściśliwości izoentropowej - maleje [78]. Z kolei gęstość metanolu jest większa niż etanolu, a od etanolu gęstość ze rośnie ze wzrostem długości łańcucha węglowego w cząsteczkach 1-alkoholi (Rysunek 46). Prędkość ultradźwięków oraz współczynnik ściśliwości izoentropowej rosną ze wzrostem długości łańcucha węglowego w cząsteczkach 1-alkoholi (Rysunek 46).



Rysunek 44. Ilustracja zależności $u(p)$ w badanych estrach w temperaturze 298,15 K



Rysunek 45. Gęstość, prędkość ultradźwięków i współczynnik ściśliwości izoentropowej (o) octanów [25], (o) laurynianów i (o) kaprynianów, o wzorze ogólnym $\text{R-COO-C}_n\text{H}_{2n+1}$, w temperaturze 298,15 K pod ciśnieniem 0,1 MPa (puste) oraz 100 MPa (pełne). Gęstość laurynianu propylu i kaprynianu propylu zaczerpnięto z pracy [27]



Rysunek 46. Gęstość, prędkość ultradźwięków i współczynnik ściśliwości izotropowej 1-alkoholi [39,40,63,77,79-81], o wzorze ogólnym $C_nH_{2n+1}OH$, w temperaturze 298,15 K pod ciśnieniem 0,1 MPa (puste) oraz 100 MPa (pełne).

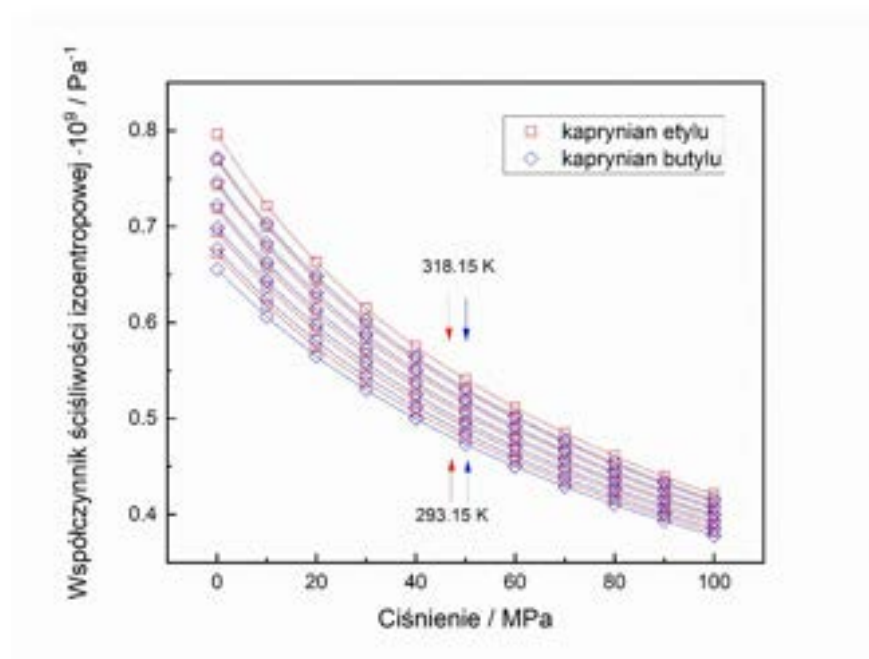
12.2 Wpływ liczby atomów węgla w cząsteczkach estrów kwasów tłuszczowych na zależność temperaturową gęstości

Gęstość estrów metylowych, etylowych, izopropylowych i butylowych maleje z temperaturą w ten sposób, że można zaobserwować punkt, w którym izobary gęstości przecinają się. Poniżej temperatury przecięcia izobar, gęstość estrów pochodzących od tego samego alkoholu maleje w miarę wzrostu masy cząsteczkowej estru, a zatem ze wzrostem długości łańcucha węglowego pochodzącego od kwasu tłuszczowego, natomiast powyżej temperatury przecięcia izobar, gęstość estrów rośnie ze wzrostem masy cząsteczkowej estru [28]. Dla estrów metylowych pod ciśnieniem atmosferycznym, literaturowa wartość temperatury, w której izobary gęstości przecinają się wynosi 378,15 K [28], podczas gdy wyznaczona w tej pracy wynosi 371,65 K [3]. Dla estrów etylowych pod ciśnieniem atmosferycznym, literaturowa wartość temperatury, w której izobary gęstości przecinają się wynosi 344,15 K [28], natomiast wyznaczona w tej pracy jest równa 345,96 K [4,5]. Dla estrów propylowych pod ciśnieniem atmosferycznym, literaturowa wartość temperatury, w której izobary gęstości przecinają się wynosi 348,15 K [28]. W warunkach ciśnienia atmosferycznego, wyznaczone doświadczalnie wartości temperatury, w której izobary gęstości przecinają się wynoszą 325,15 K dla estrów butylowych (Rysunek 36) [2] oraz 303,15 K dla estrów izopropylowych (Rysunek 28) [1]. Po raz pierwszy w badanym zakresie temperatury i ciśnienia wyznaczono punkt przecięcia izobar gęstości mirystynianu izopropylu i palmitynianu izopropylu pod ciśnieniem 10 MPa w temperaturze 313,15 K.

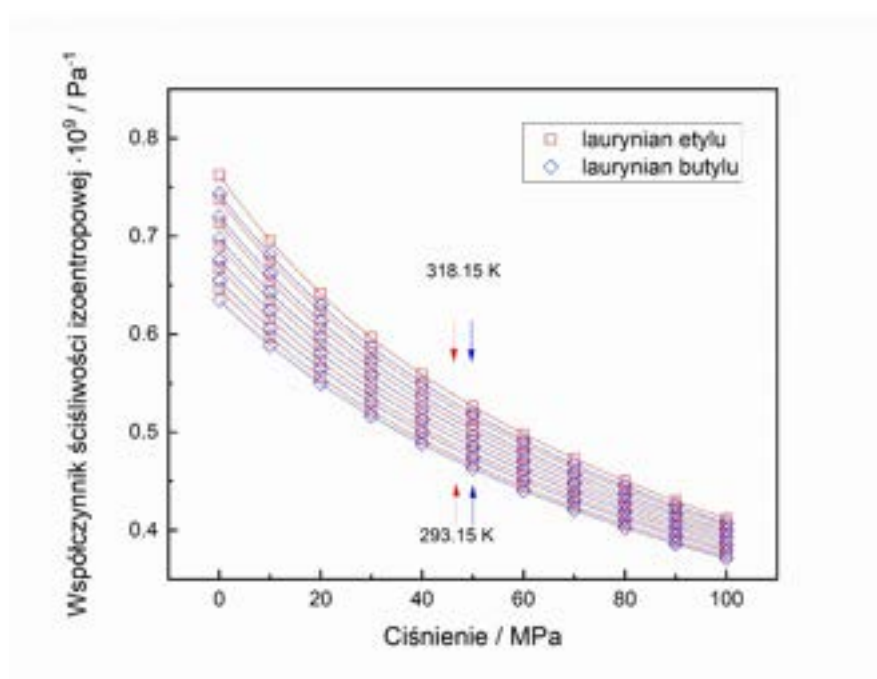
12.3 Wpływ liczby atomów węgla w cząsteczkach estrów kwasów tłuszczowych na zmiany ściśliwości izoentropowej

Wartość współczynnika ściśliwości izoentropowej estrów pochodzących od tego samego alkoholu maleje w miarę wzrostu masy cząsteczkowej estru, a zatem ze wzrostem długości łańcucha węglowego pochodzącego od kwasu tłuszczowego, w całym badanym zakresie ciśnienia. Wartość współczynnika ściśliwości izoentropowej kaprynianu metylu jest prawie taka sama jak kaprynianu butylu (Rysunek 47), a współczynnika ściśliwości

izotropowej laurynianu metylu jest prawie taka sama jak laurynianu butylu w całym badanym zakresie temperatury i ciśnienia (Rysunek 48).

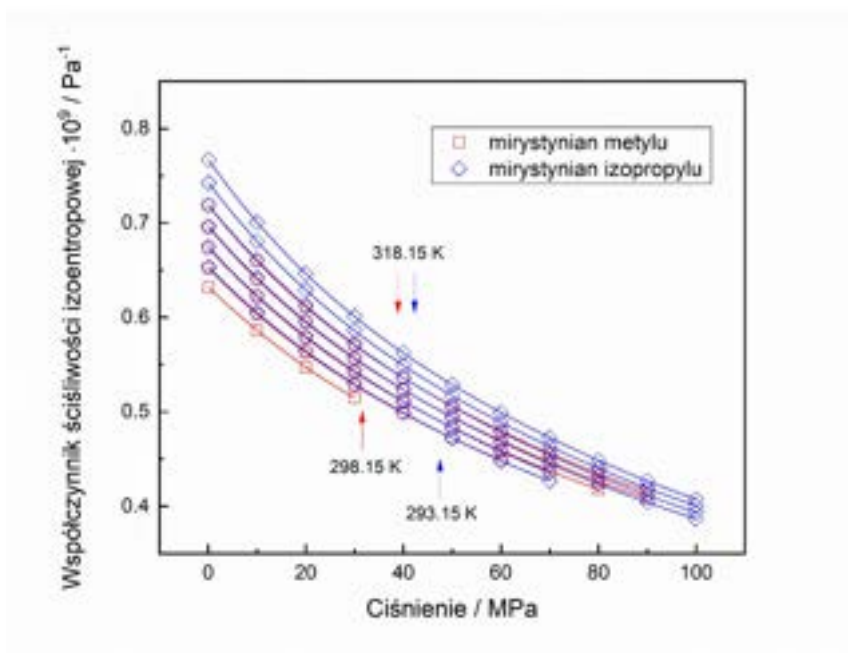


Rysunek 47. Ilustracja zależności $\kappa_s(p)$ kaprynianu etylu i kaprynianu butylu w zakresie temperatury 293,15 K do 318,15 K



Rysunek 48. Ilustracja zależności $\kappa_s(p)$ laurynianu etylu i laurynianu butylu w zakresie temperatury 293,15 K do 318,15 K

Najbardziej zbliżone ściśliwości izoentropowe mają mirystyniany metylu oraz izopropylu (Rysunek 49).



Rysunek 49. Ilustracja zależności $\kappa_s(p)$ mirystynianu metylu w zakresie temperatury 298,15 K do 318,15 K i mirystynianu izopropylu w zakresie temperatury 293,15 K do 318,15 K

Różnice współczynnika ściśliwości izoentropowej estrów pochodzących od tego samego alkoholu, a różniących się dwoma atomami węgla w łańcuchu węglowym grupy alkilowej pochodzącej od kwasu tłuszczowego można zrekompensować poprzez zmianę temperatury o ok. 5 K w badanym zakresie ciśnienia (Tablica 3). Natomiast różnice współczynnika ściśliwości izoentropowej estrów pochodzących od tego samego estru, a różniących się dwoma atomami węgla w łańcuchu węglowym grupy alkilowej pochodzącej od alkoholu etylowego i butylowego można zrekompensować mniejszą zmianą temperatury w badanym zakresie ciśnienia. Natomiast, jeśli zestawiony został współczynnik ściśliwości izoentropowej mirystynianu metylu i izopropylu, to kompensacja temperaturą wynosi aż 10 K (Tablica 3). Zatem z punktu widzenia temperaturowej zależności współczynnika ściśliwości izoentropowej wpływ grupy $-\text{CH}_2-$ pochodzącej od kwasu tłuszczowego nie jest taki sam jak grupy $-\text{CH}_2-$ od pochodzącej alkoholu.

Tablica 3 Zestawienie ilustrujące, jaka różnica temperatury pod ciśnieniem 20 MPa rekompensuje różnice ściśliwości pary estrów różniących się dwoma atomami węgla w cząsteczce

Para estrów	Liczba atomów węgla w cząsteczce	Różnica liczby atomów węgla w cząsteczce	Różnica temperatury $ T_1 - T_2 $
1. kaprylan metylu	9 (8+1)	2 (kwas tłuszczowy)	6,7 K
2. kaprynian metylu	11 (10+1)		
1. kaprynian metylu	11 (10+1)	2 (kwas tłuszczowy)	5,7 K
2. laurynian metylu	13 (12+1)		
1. laurynian metylu	13 (12+1)	2 (kwas tłuszczowy)	4,6 K
2. mirystynian metylu	15 (14+1)		
1. kaprylan etylu	10 (8+2)	2 (kwas tłuszczowy)	6,4 K
2. kaprynian etylu	12 (10+2)		
1. kaprynian etylu	12 (10+2)	2 (kwas tłuszczowy)	5,3 K
2. laurynian etylu	14 (12+2)		
1. laurynian etylu	14 (12+2)	2 (kwas tłuszczowy)	5,3 K
2. mirystynian etylu	16 (14+2)		
1. kaprynian butylu	14 (10+4)	2 (kwas tłuszczowy)	5,0 K
2. laurynian butylu	16 (12+4)		
1. mirystynian izopropylu	17 (14+3)	2 (kwas tłuszczowy)	5,1 K
2. palmitynian izopropylu	19 (16+3)		
1. laurynian etylu	14 (12+2)	2 (alkohol)	2,4 K
2. laurynian butylu	16 (12+4)		
1. kaprynian etylu	12 (10+2)	2 (alkohol)	3,2 K
2. kaprynian butylu	14 (10+4)		
1. mirystynian metylu	15 (14+1)	2 (alkohol)	10 K
2. mirystynian izopropylu	17 (14+3)		

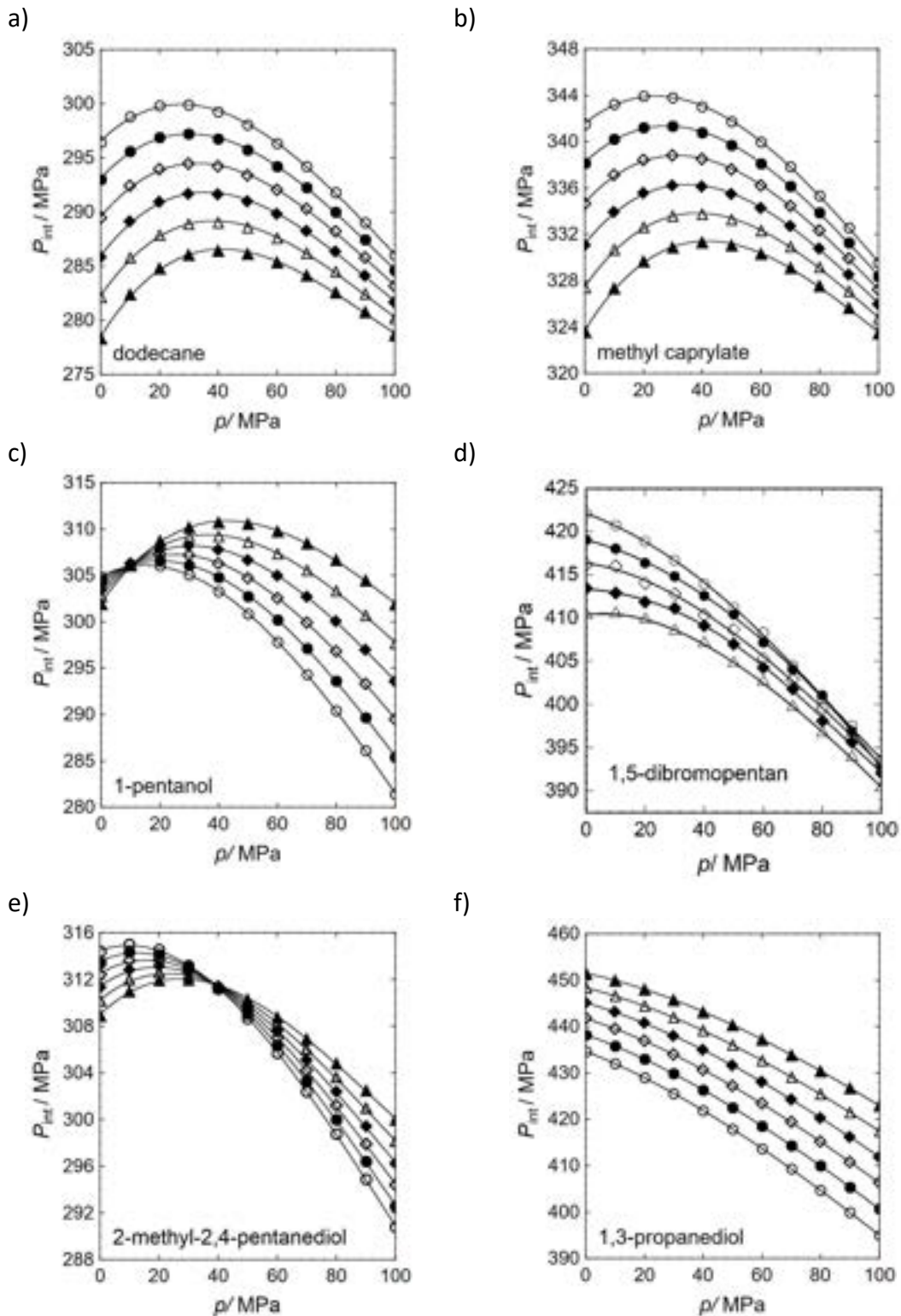
12.4 Ciśnieniowa i temperaturowa zależność ciśnienia wewnętrznego badanych estrów

Ze względu na występującą w definicji energii wewnętrznej, ciśnienie wewnętrzne jest wielkością uwarunkowaną siłami oddziaływań międzycząsteczkowych i określa reakcję tych sił na deformację objętości w równowagowym procesie izotermicznego rozprężenia [82]. Mimo, iż interpretacja ciśnienia wewnętrznego jest trudna, można zauważyć podobieństwa i różnice pomiędzy poszczególnymi grupami związków, dlatego uzupełnienie tej analizy o estry kwasów tłuszczowych z pewnością przybliży do pełniejszej interpretacji tej wielkości. Dla przykładu zestawiono ciśnienie wewnętrzne *n*-dodekanu, kaprylanu metylu, 1-pentanolu, 2-metylo-2,4-pentanodiolu, 1,3-propanodiolu [83] oraz 1,5-dibromopentanu (obliczone na podstawie danych zawartych w pracy [45] (Rysunek 50), aby zilustrować wpływ budowy oraz typ oddziaływań międzycząsteczkowych na ciśnieniową i temperaturową zależność tej wielkości.

W badanym przedziale ciśnienia, ciśnienie wewnętrzne analizowanych estrów (Rysunek 12-15, 24-27, 34-35, 42-43, 50 b), a także *n*-alkanów (Rysunek 50 a) oraz α,ω -dibromoalkanów [45] (Rysunek 50 d) maleje ze wzrostem temperatury. Zatem postulat Kartseva [36-38] dotyczący *n*-alkanów rozciąga się również na wysokie ciśnienia. Zależność ciśnieniowa ciśnienia wewnętrznego estrów i *n*-alkanów charakteryzuje maksimum, które ze wzrostem temperatury przesuwa się w kierunku wyższych ciśnień. Dodatkowo, ze wzrostem ciśnienia, izotermy ciśnienia wewnętrznego estrów, *n*-alkanów, α,ω -dibromoalkanów zbliżają się do siebie, co sugeruje ich przecięcie pod ciśnieniem wyższym od badanego w tej dysertacji (Rysunek 50 a,b). Taki punkt przecięcia charakteryzuje ciśnienie wewnętrzne laurynianu butylu (Rysunek 43), natomiast analogiczna zależność dla mirystynianu izopropylu wskazuje, że punkt przecięcia występuje pod ciśnieniem bliskim 100 MPa (Rysunek 34). Maksimum zależności ciśnieniowej ciśnienia wewnętrznego, które ze wzrostem temperatury przesuwa się w kierunku wyższych ciśnień charakteryzuje również 1-alkanole [39,40] oraz 2-metylo-2,4-pentanodiol (Rysunek 50 c,d).

Jednak izotermy ciśnienia wewnętrznego 1-pentanolu [40] oraz innych 1-alkoholi [39,40], jak i 2-metylo-2,4-pentanodiolu [44] przecinają się w obszarze badanych ciśnień.

Dla przykładu izotermy ciśnienia wewnętrznego 1-pentanolu oraz 2-metylo-2,4-pentanodiolu przecinają się odpowiednio pod ciśnieniem 10 MPa oraz 37 MPa [83].



Rysunek 50. Ilustracja zależności $p_{int}(T,p)$: a) *n*-dodekanu, b) kaprylanu metylu, c) 1-pentanolu, d) 1,5-dibromopentanu (obliczone na podstawie danych zawartych w pracy [45]), e) 2-metylo-2,4-pentanodiolu, f) 1,3-propanodiolu: (o) 293.15 K,

(●) 298.15 K, (◇) 303.15 K, (◆) 308.15 K, (△) 313.15 K, (▲) 318.15 K. Rysunek 50 a,b,c,e,f zaczerpnięto z pracy [79] za zgodą Elsevier (dodatek A).

W badanym przedziale temperatury zależność temperaturowa ciśnienia wewnętrznego 1-alkoholi pod ciśnieniem atmosferycznym jest słaba, ponieważ jest to obszar zmiany zależności temperaturowej ciśnienia wewnętrznego 1-alkoholi, co postulował Kartsev [36-38]. Natomiast dla 1,3-propanodiolu i innych dioli [41-43], ciśnienie wewnętrzne maleje ze wzrostem temperatury w całym badanym przedziale ciśnienia, a przebieg izoterm może sugerować, że ich przecięcie nastąpiło pod ciśnieniem niższym od atmosferycznego. Porównanie ciśnienia wewnętrznego uzupełnione o estry kwasów tłuszczowych potwierdza podobieństwa i różnice w budowie, strukturze oraz rodzaju oddziaływań międzycząsteczkowych związków. Należy jednak być ostrożnym w wyciąganiu wniosków, gdyż danych jest jeszcze wciąż zbyt mało.

12.5 Propozycja zamienników estrów metylowych i etylowych, jako biododatków do paliw

Jako zamienniki estrów metylowych i etylowych kwasów tłuszczowych, w kontekście ich wykorzystania, jako biododatki do paliw, brane są pod uwagę estry izopropylowe, które mają niższą temperaturę topnienia, niż ich metylowe i etylowe odpowiedniki, zatem charakteryzują się lepszymi właściwościami w niższych temperaturach jak również w wyższych ciśnieniach (Rysunek 44). Z kolei estry butylowe stanowią propozycję biododatków otrzymywanych z całkowicie biodegradowalnych komponentów pochodzących ze źródeł odnawialnych, takich jak oleje roślinne oraz biobutanol.

Gęstość badanych estrów metylowych, etylowych, izopropylowych i butylowych jest niższa niż gęstość biodiesla, składającego się z estrów metylowych otrzymanych z oleju rzepakowego [17] (Rysunek 51). Natomiast gęstość oleju napędowego o niskiej zawartości siarki $< 10 \text{ mg kg}^{-1}$, o nazwie ekodiesel ultra [17], jest znacznie niższa niż gęstość biodiesla i badanych estrów, w całym badanym zakresie temperatury i ciśnienia.

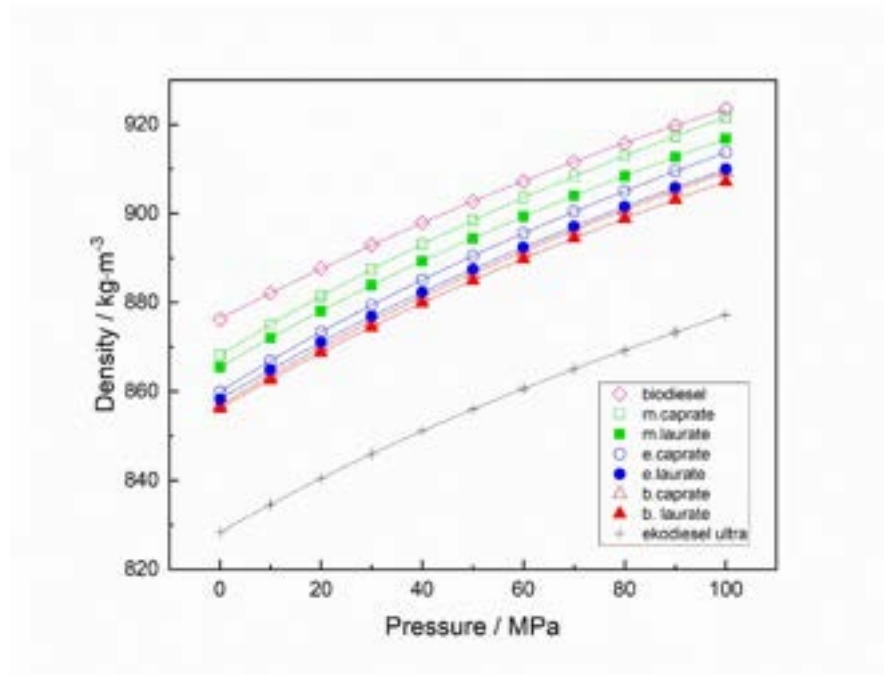
Spośród badanych estrów najwyższą wartość współczynnika ściśliwości izoentropowej posiada kaprylan etylu. Wszystkie badane estry metylowe, etylowe, izopropylowe i butylowe charakteryzują się zbliżoną wartością współczynnika ściśliwości

izoentropowej do oleju napędowego ekodiesel ultra i wyższą ściśliwością niż biodiesel, składający się z estrów metylowych otrzymanych z oleju rzepakowego (Rysunek 52).

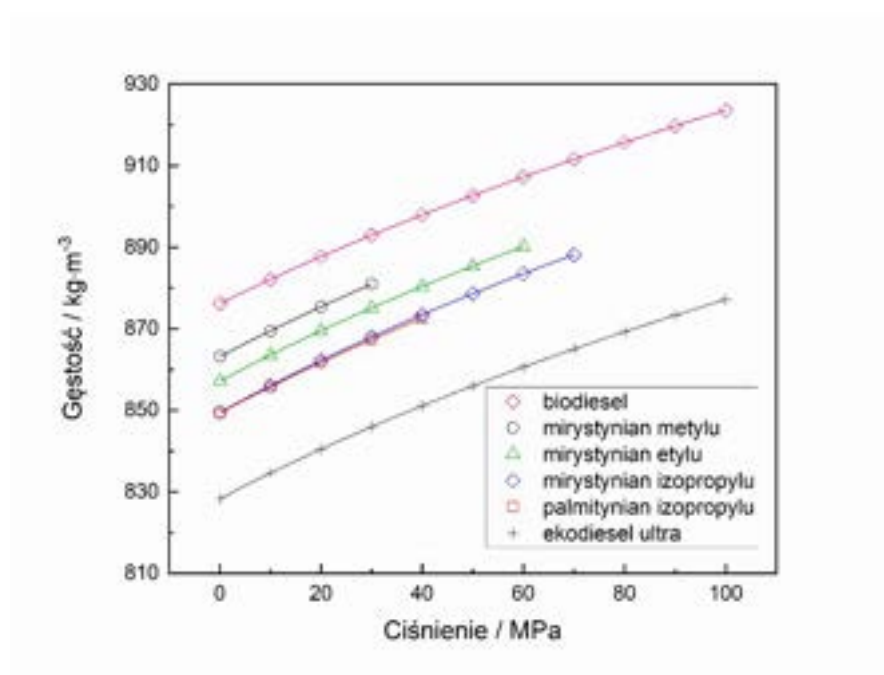
Wartość współczynnika izobarycznej rozszerzalności termicznej badanych estrów metylowych, etylowych, izopropylowych i butylowych jest wyższa niż biodiesla otrzymanego z estrów metylowych oleju rzepakowego oraz ekodiesla ultra (Rysunek 53). Najwyższą izobaryczną rozszerzalnością termiczną charakteryzuje się kaprylan metylu i kaprylan etylu.

W celu określenia charakterystyki badanych związków, w charakterze biododatków do paliw, porównano gęstość w temperaturze 288,15 K i lepkość w temperaturze 313,15 K kaprynianu metylu, laurynianu metylu, kaprynianu etylu, laurynianu etylu, kaprynianu butylu i laurynianu butylu z gęstością i lepkością oleju napędowego ekodiesel ultra i biodiesla składającego się z estrów metylowych otrzymanych z oleju rzepakowego oraz z normą EN 590 dla oleju napędowego i normą EN 14214 dla biodiesla (Rysunek 54 a,b). W podobny sposób zestawiono lepkość i gęstość mirystynianu metylu, mirystynianu etylu, mirystynianu izopropylu i palmitynianu izopropylu (Rysunek 55 a,b). Gęstość badanych estrów mieści się w granicach normy EN 14214 dla biodiesla (Rysunek 54 a, 55 a). Spośród badanych estrów palmitynian izopropylu charakteryzował się najwyższą lepkością, wykraczającą poza normy stosowane dla oleju napędowego i biodiesla. Wysoka lepkość jest cechą także mirystynianu izopropylu, jednak w tym przypadku, lepkość mieści się w granicach normy EN 590 (Rysunek 55 b). Wyższa lepkość wpływa na poprawę właściwości smarnych, zatem estry o wyższej lepkości można stosować jako dodatki do paliw. Podobnie jak lepkość paliwa, napięcie powierzchniowe bezpośrednio wpływa na pracę układów dostarczania paliwa pod wysokim ciśnieniem, wtrysk paliwa i jego rozpylanie w komorze spalania w silniku wysokoprężnym [84]. Napięcie powierzchniowe kaprynianu butylu i laurynianu butylu jest zbliżone do estrów metylowych otrzymanych z oleju kokosowego [85], które charakteryzują się najniższymi wartościami napięcia powierzchniowego wśród estrów metylowych otrzymanych z orzechów ziemnych, soi, rzepaku, palmy, karanji, palmoleiny, rzepaku [85,7]. Niższe napięcie powierzchniowe paliwa ułatwia tworzenie się małych kropelek i zapewnia lepsze rozpylanie paliwa w komorze spalania w silniku wysokoprężnym.

a)

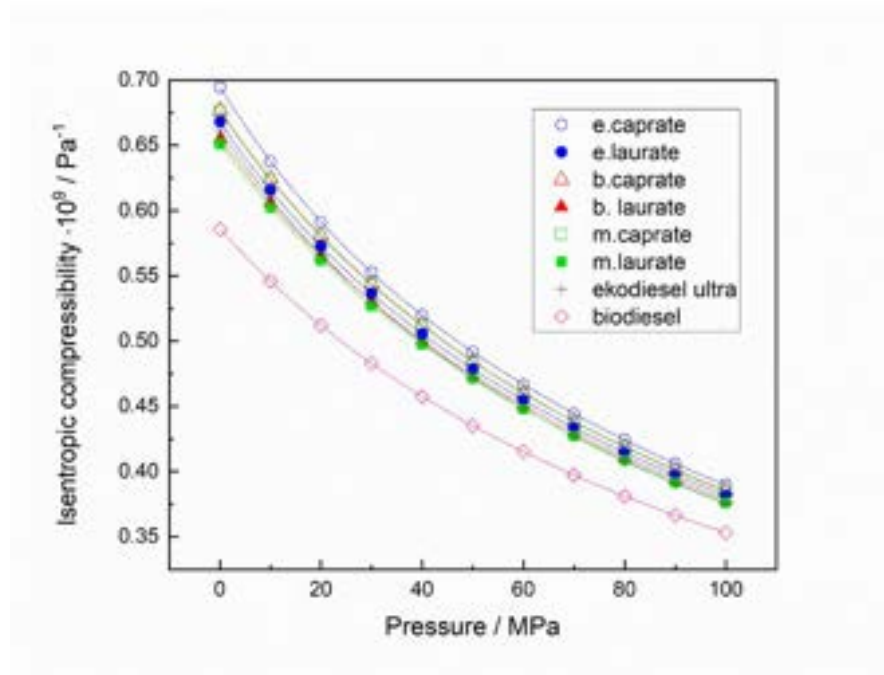


b)

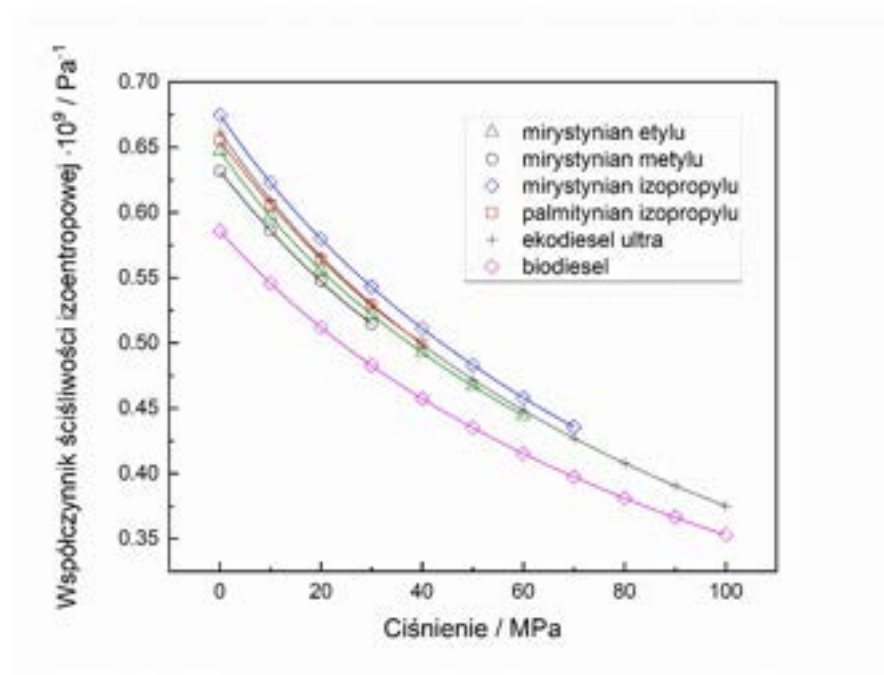


Rysunek 51. Porównanie zależności ciśnieniowej gęstości w temperaturze 298,15 K: a) kaprynianu metylu i laurynianu metylu [3], kaprynianu etylu i laurynianu etylu [4,5], kaprynianu butylu i laurynianu butylu [2] z olejem napędowym ekodiesel ultra i biodieslem [17]; b) mirystynianu metylu [3], mirystynianu etylu [4], mirystynianu izopropylu i palmitynianu izopropylu [1] z ekodieslem ultra i biodieslem [17]. Rysunek 51 a) zaczerpnięto z pracy [2] za zgodą Elsevier.

a)

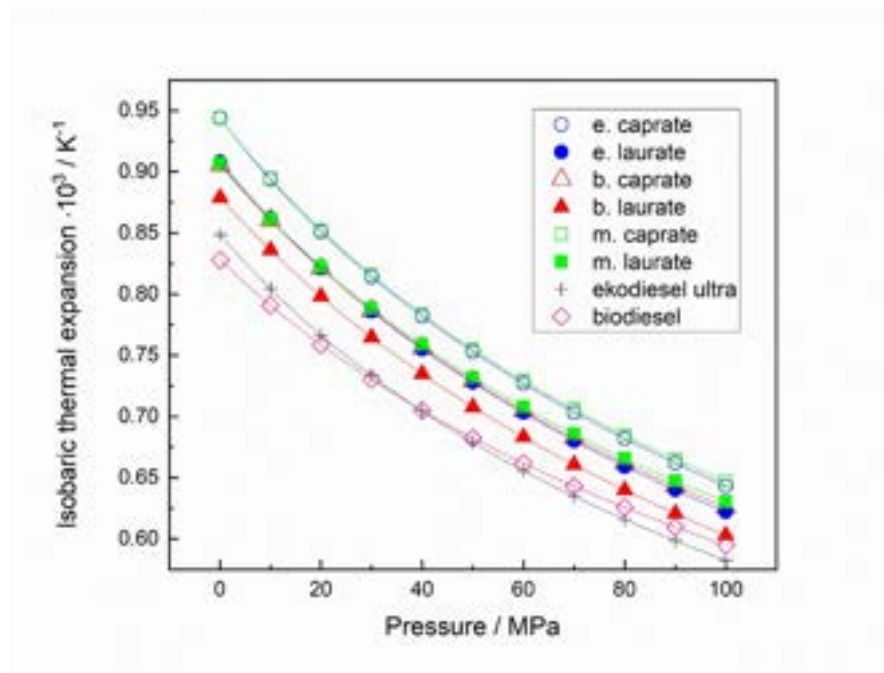


b)

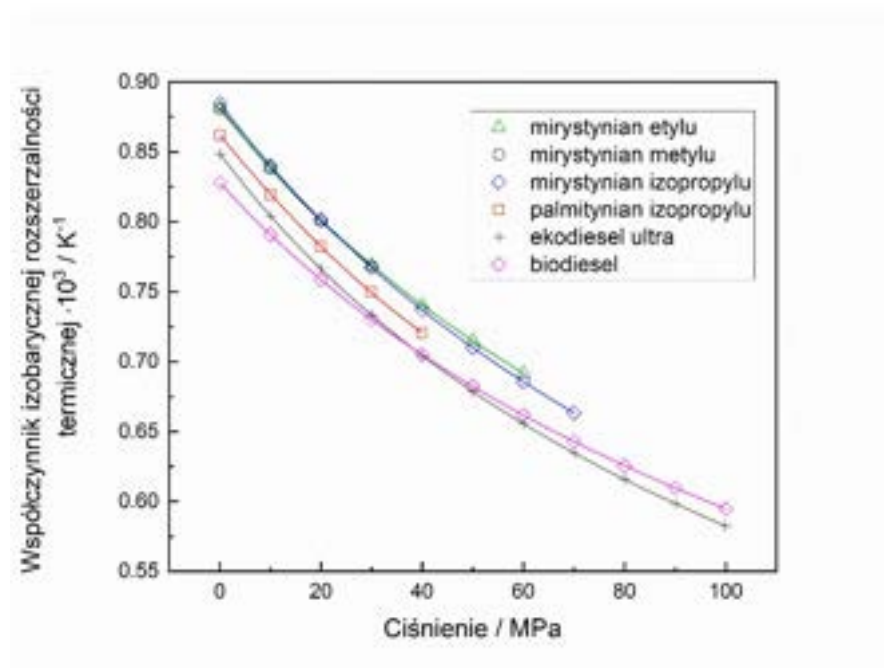


Rysunek 52. Porównanie zależności ciśnieniowej ściśliwości izoentropowej w temperaturze 298,15 K: a) kaprynianu metylu i laurynianu metylu [3], kaprynianu etylu i laurynianu etylu [4,5], kaprynianu butylu i laurynianu butylu [2] z ekodieslem ultra i biodieslem [17]; b) mirystynianu metylu [3], mirystynianu etylu [4], mirystynianu izopropylu i palmitynianu izopropylu [1] z ekodieslem ultra i biodieslem [17]. Rysunek 52 a) zaczerpnięto z pracy [2] za zgodą Elsevier.

a)

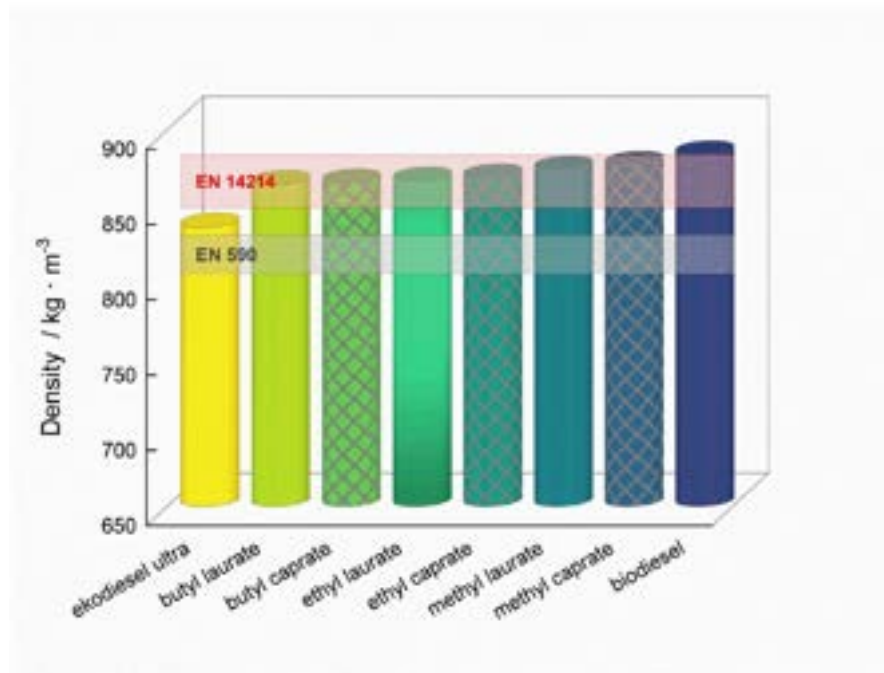


b)

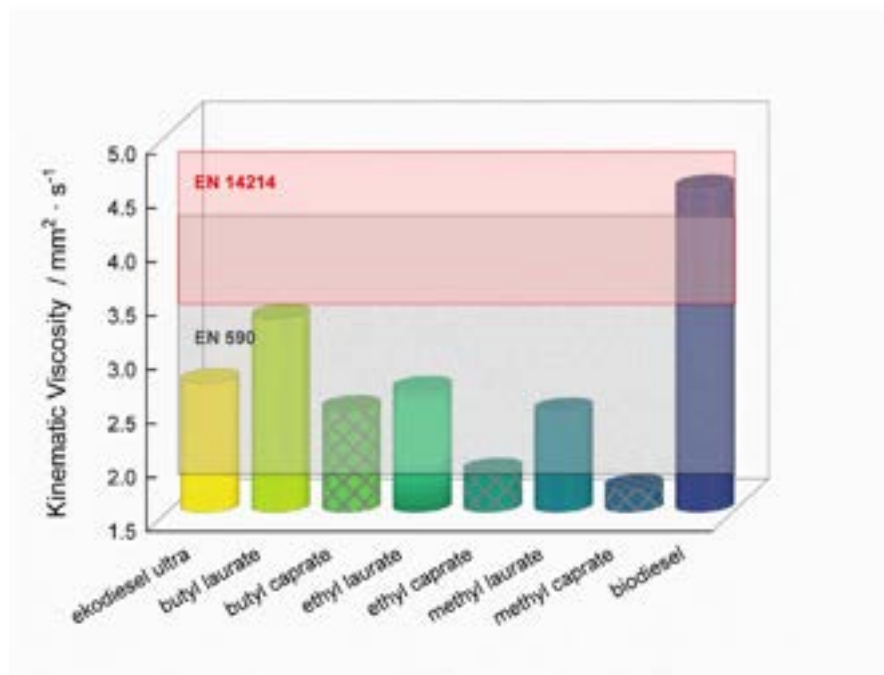


Rysunek 53. Porównanie zależności ciśnieniowej rozszerzalności termicznej w temperaturze 298,15 K (a) kaprynianu metylu i laurynianu metylu [3], kaprynianu etylu i laurynianu etylu [4,5], kaprynianu butylu i laurynianu butylu [2] z ekodieslem ultra i biodieslem [17] oraz (b) mirystynianu metylu [3], mirystynianu etylu [4], mirystynianu izopropylu i palmitynianu izopropylu [1] z ekodieslem ultra i biodieslem [17]. Rysunek 53 a) zaczerpnięto z pracy [2] za zgodą Elsevier.

a)

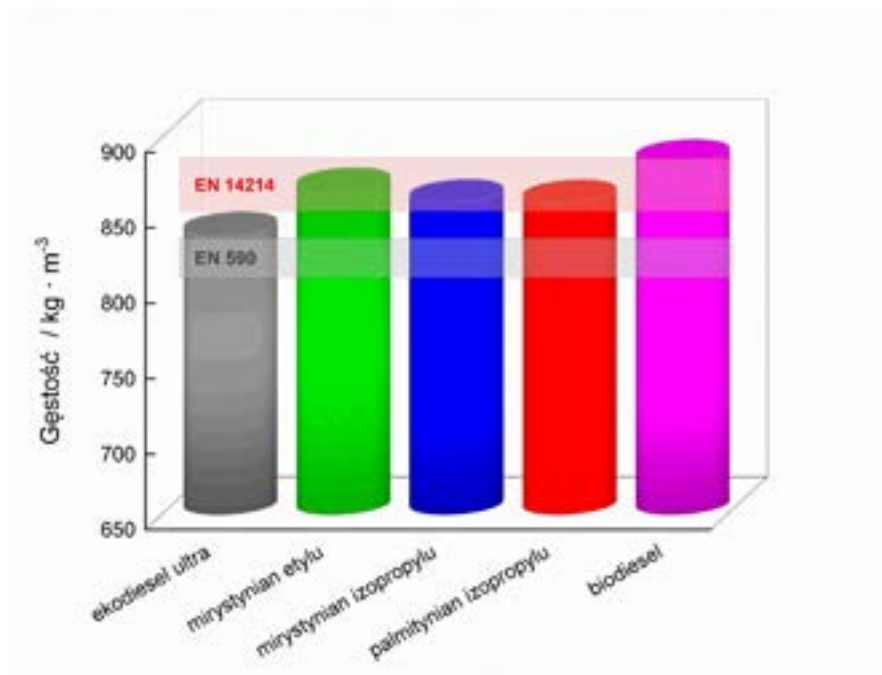


b)

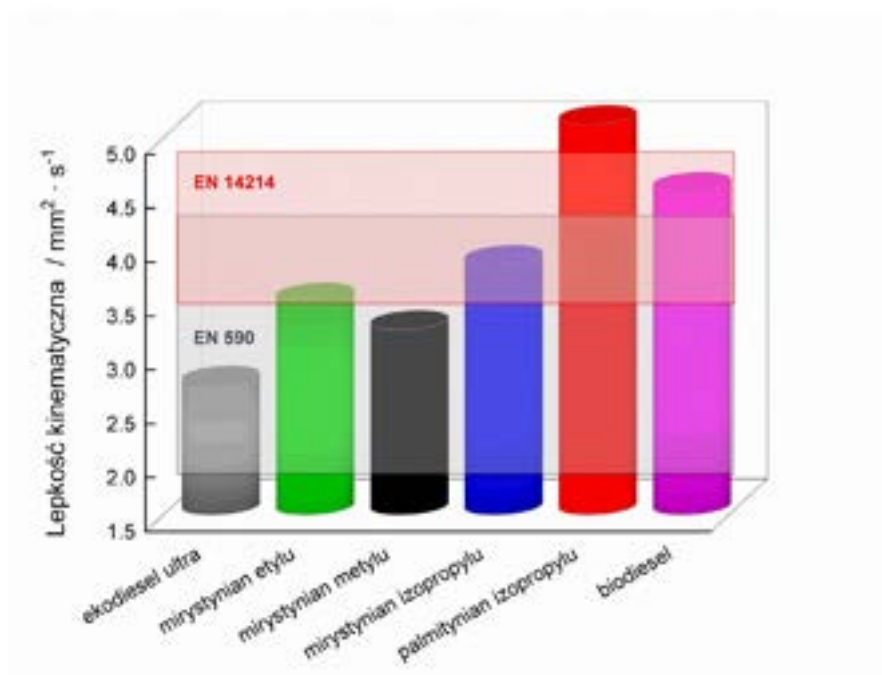


Rysunek 54. Porównanie gęstości (a) w temperaturze 288,15 K oraz lepkości (b) w temperaturze 313,15 K kaprynianu metylu i laurynianu metylu [3], kaprynianu etylu i laurynianu etylu [4,5], kaprynianu butylu i laurynianu butylu [2] z ekodieslem ultra i biodieslem [17] oraz z normą EN 590 stosowaną dla oleju napędowego I normą EN 14214 stosowaną dla biodiesla. Rysunki zaczerpnięto z pracy [2] za zgodą Elsevier.

a)



b)



Rysunek 55. Porównanie gęstości (a) w temperaturze 288,15 K oraz lepkości (b) w temperaturze 313,15 K mirystynianu metylu [3], mirystynianu etylu [4], mirystynianu izopropylu i palmitynianu izopropylu [1] z ekodieslem ultra i biodieslem [17] oraz z normą EN 590 stosowaną dla oleju napędowego i normą EN 14214 stosowaną dla biodiesla.

13 Podsumowanie

Po raz pierwszy podano wysokociśnieniową charakterystykę właściwości akustycznych oraz termodynamicznych kaprylanu metylu, laurynianu metylu, kaprylanu etylu, laurynianu etylu, kaprynianu butylu, laurynianu butylu oraz mirystynianu izopropylu.

Wykazano, że w przypadku estrów nie działa reguła Parthasarathy'ego mówiąca, że cząsteczce estru ze wzrostem długości łańcucha alkilowego pochodzącego od alkoholu prędkość ultradźwięków maleje.

Wyznaczono temperaturę, w której przecinają się izobary gęstości kaprylanu metylu, kaprynianu metylu i mirystynianu metylu oraz kaprylanu etylu, kaprynianu etylu i laurynianu etylu oraz kaprynianu butylu i laurynianu butylu oraz mirystynianu izopropylu i palmitynianu izopropylu, w warunkach ciśnienia atmosferycznego. Stwierdzono, że gęstość estrów pochodzących od tego samego alkoholu jest identyczna w punkcie przecięcia jej izobar i jest niezależna od masy molowej estrów. Wykazano, że ze wzrostem ciśnienia, punkt przecięcia izobar gęstości dla szeregu estrów metylowych, etylowych, butylowych oraz izopropylowych przesuwają się w kierunku wyższych temperatur.

Wykazano, że różnice współczynnika ściśliwości izoentropowej estrów pochodzących od tego samego alkoholu, których cząsteczki różnią się dwoma atomami węgla w łańcuchu węglowym grupy alkilowej pochodzącej od kwasu tłuszczowego, można zrekompensować poprzez zmianę temperatury średnio o ok. 5 K w badanym zakresie ciśnienia.

Porównując charakterystykę gęstości i lepkości kaprynianu metylu, kaprynianu etylu, kaprynianu butylu, laurynianu metylu, laurynianu etylu, laurynianu butylu z olejem napędowym o niskiej zawartości siarki (ekodiesel ultra) oraz biodieslem, składającym się z estrów metylowych otrzymanych z oleju rzepakowego, stwierdzono, że stanowią one kompromis między olejem napędowym a biodieslem, co może wpływać na lepsze własności smarne.

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

14 Bibliografia

- [1] M. Żarska, M. Zorębski, M. Dzida, Examination of compressed isopropyl myristate and isopropyl palmitate as components of biodiesel fuel with improved cold flow characteristics, *Fluid Ph. Equilib.* 576 (2024) 113937, <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2023.113937>.
- [2] M. Żarska, M. Zorębski, M. Dzida, High pressure thermophysical characteristics of butyl caprate and butyl laurate as fully biorenewable components of biodiesel fuel, *Fuel* 323 (2022), 124274, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124274>.
- [3] M. Żarska, K. Bartoszek, M. Dzida, High pressure physicochemical properties of biodiesel components derived from coconut oil or babassu oil, *Fuel* 125 (2014) 144–151, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.01.104>.
- [4] M. Dzida, S. Jęzak, J. Sumara, M. Żarska, P. Góralski, High pressure physicochemical properties of biodiesel components used for spray characteristics in diesel injection systems, *Fuel* 111 (2013) 165–171, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.04.031>.
- [5] M. Dzida, S. Jęzak, J. Sumara, M. Żarska, P. Góralski, High-pressure physicochemical properties of ethyl caprylate and ethyl caprate, *J. Chem. Eng. Data* 58 (7) (2013) 1955–1962, <https://doi.org/10.1021/je400157s>.
- [6] G. Knothe, Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters, *Fuel Process. Technol.* 86 (10) (2005) 1059–1070, <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2004.11.002>.
- [7] S.V.D. Freitas, M.B. Oliveira, A.J. Queimada, M.J. Pratas, Á.S. Lima, J.A.P. Coutinho, Measurement and Prediction of Biodiesel Surface Tension, *Energy Fuels* 25 (2011) 4811–4817, <https://doi.org/10.1021/ef201217g>.
- [8] A. Demirbas, Progress and recent trends in biodiesel fuels, *Energy Convers. Manag.* 50 (1) (2009) 14–34, <https://doi.org/10.1016/j>.
- [9] E. C. S., Nikolaus August Otto, 1832–1891, *Nature* 129 (892) (1932) <https://doi.org/10.1038/129892a0>.

- [10] A.K. Babu, G. Devaradjane, Vegetable oils and their derivatives as fuels for CI engines: An overview, *SAE Int. J. Fuels Lubr.* 112 (4) (2003) 406–419, <http://www.jstor.org/stable/44742273>.
- [11] E.G. Shay, Diesel fuel from vegetable oils: Status and opportunities, *Biomass and Bioenergy* 4 (4) (1993) 227–242, [https://doi.org/10.1016/0961-9534\(93\)90080-N](https://doi.org/10.1016/0961-9534(93)90080-N).
- [12] A.M. Brownstein, *Renewable Motor Fuels*, Chapter 7: Diesel Fuel, Butterworth-Heinemann (2015) 67–75, ISBN 9780128009703, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800970-3.00007-8>.
- [13] C.A. Nogueira, F.X. Feitosa, F.A.N. Fernandes, R.S. Santiago, H.B. de Sant'Ana, Densities and viscosities of binary mixtures of babassu biodiesel+cotton seed or soybean biodiesel at different temperatures, *J. Chem. Eng. Data* 55 (2010) 5305–5310, <https://doi.org/10.1021/je1003862>.
- [14] F.X. Feitosa, M.L. Rodrigues, C.B. Veloso, C.L. Cavalcante, M.C.G. Albuquerque, H.B. de Sant'Ana, Viscosities and densities of binary mixtures of coconut+colza and coconut+soybean biodiesel at various temperatures, *J. Chem. Eng. Data* 55 (2010) 3909–3914, <https://doi.org/10.1021/je901060j>.
- [15] G. Knothe, Improving biodiesel fuel properties by modifying fatty ester composition, *Energy Environ. Sci.* 2 (2009) 759–766, <https://doi.org/10.1039/B903941D>.
- [16] E. Alptekin, M. Canakci, Determination of the density and the viscosities of biodiesel-diesel fuel blends, *Renewable Energy* 33 (2008) 2623–2630, <https://doi.org/10.1016/j.renene.2008.02.020>.
- [17] M. Dzida, P. Prusakiewicz, The effect of temperature and pressure on the physicochemical properties of petroleum diesel oil and biodiesel fuel, *Fuel* 87 (10–11) (2008) 1941–1948, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.10.010>.
- [18] M.E. Tat, J.H. Van Gerpen, Measurement of biodiesel speed of sound and its impact on injection timing. In: Final Report, Department of Mechanical Engineering, Iowa State University, Ames, USA, 2003, NREL/SR-510-31462, <https://doi.org/10.2172/15003584>.

- [19] F. Caresana, Impact of biodiesel bulk modulus on injection pressure and injection timing. The effect of residual pressure, *Fuel* 90 (2011) 477–485, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.10.005>.
- [20] A.L. Boehman, D. Morris, J.P. Szybist, The impact of the bulk modulus of diesel fuels on fuel injection timing, *Energy Fuels* 18 (6) (2003) 1877–1882, <https://doi.org/10.1021/ef049880j>.
- [21] S. Parthasarathy, Determination of ultrasonic velocity in 52 organic liquids, *Proc. Ind. Acad. Sci. A* 2 (5) (1935) 497–511, <https://doi.org/10.1007/BF03046893>.
- [22] S. Parthasarathy, Ultrasonic velocities in organic liquids. Part IV. Halogen Compounds, *Proc. Ind. Acad. Sci. A* 3 (6) (1936) 519–522, <https://doi.org/10.1007/BF03046819>.
- [23] S. Parthasarathy, Ultrasonic velocities in organic liquids. Part VI. Related Compounds, *Proc. Ind. Acad. Sci. A* 4 (2) (1936) 213–215, <https://doi.org/10.1007/BF03036081>.
- [24] S. Parthasarathy, N. Bakhshi, Sound velocity measurements in organic liquids, *Ind. J. Phys.* 27 (1952) 73–76.
- [25] D. Parmar, C.H. Botchway, N.Y. Dzade, K. Kumari, S. Maken, M. Rani, N. Kumar, Volumetric, acoustic and IR spectroscopic properties of binary mixtures (1,2-diaminopropane + methyl-, ethyl-, n-propyl- and n-butyl acetates: A combined experimental and first-principles investigation, *J. Mol. Liq.* 347 (2022) 118279, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.118279>.
- [26] M.I. Aralaguppi, C.V. Jadar, T.M. Aminabhavi, Density, viscosity, refractive index, and speed of sound in binary mixtures of 2-chloroethanol with methyl acetate, ethyl acetate, n-propyl acetate, and n-butyl acetate, *J. Chem. Eng. Data* 44 (1999) 441–445, <https://doi.org/10.1021/je980218p>.
- [27] C.W. Bonhorst, P.M. Althouse, H.O. Triebold, Esters of naturally occurring fatty acids - physical properties of methyl, propyl, and isopropyl esters of C 6 to C 18 saturated fatty acids, *Ind. Eng. Chem.* 40 (12) (1948) 2379–2384, <https://doi.org/10.1021/ie50468a031>.

- [28] J.W. Shigley, C.W. Bonhorst, P.M. Liang, P.M. Althouse, H.O. Triebold, Physical characterization of a series of ethyl esters and a series of ethanoate esters, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 32 (4) (1955) 213–215, <https://doi.org/10.1007/BF02649015>.
- [29] M.J. Pratas, S. Freitas, M.B. Oliveira, S.C. Monteiro, A.S. Lima, J.A.P. Coutinho, Densities and viscosities of fatty acid methyl and ethyl esters, *J. Chem. Eng. Data* 55 (9) (2010) 3983–3990, <https://doi.org/10.1021/je100042c>.
- [30] M.E. Tat, J.H. Van Gerpen, Speed of sound and isentropic bulk modulus of alkyl monoesters at elevated temperatures and pressures, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 80 (12) (2003) 1249–1256, <https://doi.org/10.1007/s11746-003-0850-6>.
- [31] D.L. Dorset, Crystallography of the polymethylene chain: an inquiry into the structure of waxes, (2004) 160–161, <https://doi.org/10.1093/acprof:oso/9780198529088.001.0001>.
- [32] J. Sumara, Właściwości fizykochemiczne laurynianu etylu jako potencjalnego biododatku do paliw, Praca magisterska, Uniwersytet Śląski, Katowice, 2013.
- [33] G. Knothe, K.R. Steidley, Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds. Influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuel components, *Fuel* 84 (2005) 1059–1065, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.01.016>.
- [34] G. Knothe, R.O. Dunn, A Comprehensive evaluation of the melting points of fatty acids and esters determined by differential scanning calorimetry, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 86 (2009) 843–856, <https://doi.org/10.1007/s11746-009-1423-2>.
- [35] G. Knothe, K.R. Steidley, Kinematic viscosity of biodiesel components (fatty acid alkyl esters) and related compounds at low temperatures, *Fuel* 86 (16) (2007) 2560–2567, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.02.006>.
- [36] V.N. Kartsev, M.N. Rodnikova, I. Bartel, S.N. Shtykov, The temperature dependence of internal pressure in liquids, *Rus. J. Phys. Chem.* 76 (2002) 1016–1018.

- [37] V.N. Kartsev, M.N. Rodnikova, S.N. Shtykov, On internal pressure, its temperature dependence, and the structure of liquid-phase systems, *J. Struct. Chem.* 45 (2004) 96–99.
- [38] V.N. Kartsev, To the understanding of the structural sensitivity of the temperature coefficient of internal pressure, *J. Struct. Chem.* 45 (2004) 832–837.
- [39] M. Dzida, Speeds of sound, densities, isobaric thermal expansion, compressibilities and internal pressures of heptan-1-ol, octan-1-ol, nonan-1-ol and decan-1-ol at temperatures from (293 to 318) K and pressures up to 100 MPa, *J. Chem. Eng. Data* 52 (2) (2007) 521–531, <https://doi.org/10.1021/je0604378>.
- [40] M. Dzida, Study of the effects of temperature and pressure on the thermodynamic and acoustic properties of pentan-1-ol, 2-methyl-2-butanol, and cyclopentanol in the pressure range from (0.1 to 100) MPa and temperature from (293 to 318) K, *J. Chem. Eng. Data* 54 (2009) 1034–1040, <https://doi.org/10.1021/je8009418>.
- [41] E. Zorębski, M. Dzida, Study of the acoustic and thermodynamic properties of 1,2-, and 1,3-butanediol by means of high-pressure speed of sound measurements at temperatures from (293 to 318) K and pressures up to 101 MPa, *J. Chem. Eng. Data* 52 (2007) 1010–1017, <https://doi.org/10.1021/je6005778>.
- [42] E. Zorębski, M. Dzida, M. Piotrowska, Study of the acoustic and thermodynamic properties of 1,2-, and 1,3-propanediol by means of high-pressure speed of sound measurements at temperatures from (293 to 318) K and pressures up to 101 MPa, *J. Chem. Eng. Data* 53 (2008) 136–144, <https://doi.org/10.1021/je7004374>.
- [43] E. Zorębski, M. Dzida, The effect of temperature and pressure on acoustic and thermodynamic properties of 1,4-butanediol. The comparison with 1,2-, and 1,3-butanediols, *J. Chem. Thermodyn.* 54 (2012) 100–107, <https://doi.org/10.1016/j.jct.2012.03.013>.
- [44] E. Zorębski, M. Dzida, M. Cempa, Study of the effects of temperature and pressure on the acoustic and thermodynamic properties of 2-Methyl-2,4-pentanediol, *J. Chem. Eng. Data* 53 (2008) 1950–1955, <https://doi.org/10.1021/je800244g>.

- [45] M. Chorążewski, M. Skrzypek, Thermodynamic and acoustic properties of 1,3-dibromopropane and 1,5-dibromopentane within the temperature range from 293K to 313K at pressures up to 100 MPa, *Int. J. Thermophys.* 31 (2010) 26–41, <https://doi.org/10.1007/s10765-009-0610-6>.
- [46] M. Grzesik, Wpływ wysokiego ciśnienia na właściwości termodynamiczne wybranych α,ω – dibromopochodnych alkanów, Praca magisterska, Uniwersytet Śląski, Katowice, 2009.
- [47] E.H.I. Ndiaye, D. Nasri, J.L. Daridon, Speed of sound, density, and derivative properties of fatty acid methyl and ethyl esters under high pressure: methyl caprate and ethyl caprate, *J. Chem. Eng. Data* 57 (10) (2012) 2667–2676, <https://doi.org/10.1021/je300405a>.
- [48] E.H.I. Ndiaye, M. Habrioux, J.A.P. Coutinho, M.L.L. Paredes, J.L. Daridon, Speed of sound, density, and derivative properties of ethyl myristate, methyl myristate, and methyl palmitate under high pressure, *J. Chem. Eng. Data* 58 (5) (2013) 1371–1377, <https://doi.org/10.1021/je400122k>.
- [49] M. Habrioux, D. Nasri, J. L. 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, *J. Chem. Thermodyn.* 120 (2018) 1–12, <https://doi.org/10.1016/j.jct.2017.12.020>.
- [50] M. Habrioux, J.P. Bazile, G. Galliero, J.L. Daridon, Viscosities of fatty acid methyl and ethyl esters under high pressure: methyl myristate and ethyl myristate, *J. Chem. Eng. Data* 61 (1) (2016) 398–403, <https://doi.org/10.1021/acs.jced.5b00612>.
- [51] M. Habrioux, J.P. Bazile, G. Galliero, J.L. Daridon, Viscosities of fatty acid methyl and ethyl esters under high pressure: methyl caprate and ethyl caprate, *J. Chem. Eng. Data* 60 (3) (2015) 902–908, <https://doi.org/10.1021/je500980a>.
- [52] J.P. Daridon, Predicting Speed of Sound in Fatty Acid Alkyl Esters and Biodiesels at High Pressure, *Ind. Eng. Chem. Res.* 61 (42) (2022) 15620–15630, <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c01438>.

- [53] M.J. Pratas, M.B. Oliveira, M.J. Pastoriza-Gallego, A.J. Queimada, M.M. Piñeiro, J.A.P. Coutinho, High-pressure biodiesel density: experimental measurements, correlation, and cubic-plus-association equation of state (CPA EoS) modeling, *Energy Fuels* 25 (8) (2011) 3806–3814, <https://doi.org/10.1021/ef200807m>.
- [54] M.A. Aissa, G.R. Ivaniš, I.R. Radović, M.L. Kijevčanin, Experimental investigation and modeling of thermophysical properties of pure methyl and ethyl esters at high pressures, *Energy Fuels* 31 (7) (2017) 7110–7122, <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00561>.
- [55] G. Anastopoulos, E. Lois, F. Zannikos, S. Kalligeros, C. Teas, HFRR lubricity response of an additized aviation kerosene for use in CI engines, *Tribol. Int.* 35 (9) (2002) 599–604, [https://doi.org/10.1016/S0301-679X\(02\)00050-6](https://doi.org/10.1016/S0301-679X(02)00050-6).
- [56] A. Serdari, E. Lois, S. Stournas, Impact of esters of mono- and dicarboxylic acids on diesel fuel quality. *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999) 3543–3548. <https://doi.org/10.1021/ie990011>.
- [57] E. Al-Gharibeh, R. Leathers, K. Kumar, C-J. Sung, Ignition and combustion characteristics of decanoic acid derived alkyl esters in a fuel ignition tester, *Fuel* 276 (2020) 117982. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117982>.
- [58] D. Kurczyński, P. Łagowski, G. Wcisło, Experimental study into the effect of the second-generation BBuE biofuel use on the diesel engine parameters and exhaust composition, *Fuel* 284 (2021) 118982, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118982>.
- [59] M.J. Bommel, H.A.J. Oonk, J.C. Miltenburg, Heat capacity measurements of 13 methyl esters of n-carboxylic acids from methyl octanoate to methyl eicosanoate between 5 K and 350 K, *J. Chem. Eng. Data* 49 (2004) 1036–1042, <https://doi.org/10.1021/je0499364>.
- [60] A. Žak, M. Dzida, M. Zorębski, S. Ernst, A high pressure device for measurements of the speed of sound in liquids, *Rev. Sci. Instrum.* 71 (4) (2000) 1756–1765, <https://doi.org/10.1063/1.1150533>.
- [61] M. Dzida, M. Chorążewski, M. Zorębski, R. Mańka, Modification of a high pressure

- device for speed of sound measurements in liquids, *J. Phys.* IV 137 (2006) 203–207, <https://doi.org/10.1051/jp4:2006137042>.
- [62] W. Marczak, Water as a standard in the measurements of speed of sound in liquids, *J. Acoust. Soc. Am.* 102 (1997) 2776–2779, <https://doi.org/10.1121/1.420332>.
- [63] M. Dzida, Thermophysical properties of 1-butanol at high pressures, *Energies* 13 (19) (2020) 5046. <https://doi.org/10.3390/en13195046>.
- [64] T.S. Khasanshin, Sonic velocity in liquid primary normal alcohols, *Teplofiz. Vys. Temp.* 29 (1991) 710–716.
- [65] F. Plantier, J. L. Daridon, B. Lagourette, Nonlinear parameter (B/A) measurements in methanol, 1-butanol and 1-octanol for different pressures and temperatures, *J. Phys. D Appl. Phys.* 35 (2002) 1063–1067, <https://doi.org/10.1088/0022-3727/35/10/315>.
- [66] E. Zorębski, M. Zorębski, M. Dzida, P. Goodrich, J. Jacquemin, Isobaric and isochoric heat capacities of imidazolium-based and pyrrolidinium-based ionic liquids as a function of temperature: modeling of isobaric heat capacity, *Ind. Eng. Chem. Res.* 56 (9) (2017) 2592–2606, <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b04780>.
- [67] E. Zorębski, M. Musiał, K. Bałuszyńska, M. Zorębski, M. Dzida, Isobaric and Isochoric heat capacities as well as isentropic and isothermal compressibilities of di- and trisubstituted imidazolium-based ionic liquids as a function of temperature, *Ind. Eng. Chem. Res.* 57 (14) (2018) 5161–5172, <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b00506>.
- [68] K. Růžička K, M. Fulem, V. Růžička, M. Zábanský, Heat capacities of alkanols: III. Some 1-alkanols from C10 to C20. *Thermochim. Acta* 421 (2004) 35–41, <https://doi.org/10.1016/j.tca.2004.02.023>.
- [69] E. Zorębski, P. Góralski, Molar heat capacities for (1-butanol+1,4-butanediol, 2,3-butanediol, 1,2-butanediol, and 2-methyl-2,4-pentanediol) as function of temperature, *J. Chem. Thermodyn* 39 (12) (2007) 1601–1607, <https://doi.org/10.1016/j.jct.2007.04.011>.

- [70] A. Wandschneider, J.K. Lehmann, A. Heintz, Surface tension and density of pure ionic liquids and some binary mixtures with 1-propanol and 1-butanol. *J. Chem. Eng. Data* 53 (2008) 596–599. <https://doi.org/10.1021/je700621d>.
- [71] L.A. Davis, R.B. Gordon, Compression of mercury at high pressure, *J. Chem. Phys.* 46 (1967) 2650–2660, <https://doi.org/10.1063/1.1841095>.
- [72] T.F. Sun, C.A. Ten Seldam, P.J. Kortbeek, N.J. Trappeniers, S.N. Biswas, Acoustic and thermodynamic properties of ethanol from 273.15 to 333.15 K and up to 280 MPa, *Phys. Chem. Liq.* 18 (1988) 107–116, <https://doi.org/10.1080/00319108808078584>.
- [73] M. Musiał, M. Zorębski, M. Dzida, J. Safarov, E. Zorębski, E. Hassel, High pressure speed of sound and related properties of 1-ethyl-3-methylimidazolium methanesulfonate, *Journal of Molecular Liquids* 276 (2019) 885–896, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.12.005>.
- [74] R.A. Fine, F.J. Millero, Compressibility of water as a function of temperature and pressure, *J. Chem. Phys.* 59 (1973) 5529–5536, <https://doi.org/10.1063/1.1679903>.
- [75] M. Dzida, M. Cempa, Thermodynamic and acoustic properties of (heptane+dodecane) mixtures under elevated pressures, *J. Chem. Thermodyn.* 40 (10) (2008) 1531–1541, <https://doi.org/10.1016/j.jct.2008.05.014>.
- [76] M. Dzida, W. Marczak, The acoustic method as a precise tool for the determination of thermodynamic properties of liquids at high pressures, *Ul'trazvuk i Termodinamičeskie Svojstva Veseštva: Sbornik Naučnyh Trudov* (2008) 9–17.
- [77] M. Chorążewski, M. Dzida, E. Zorębski, M. Zorębski, Density, speed of sound, heat capacity, and related properties of 1-hexanol and 2-ethyl-1-butanol as function of temperature and pressure, *J. Chem. Thermodyn.* 58 (2013) 389–397, <https://doi.org/10.1016/j.jct.2012.09.027>.
- [78] G. Tardajos, M. Diaz Pena, E. Aicart, Speed of sound in pure liquids by a pulse-echo-overlap method, *J. Chem. Thermodyn.* 18 (1986) 683–689, [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(86\)90071-6](https://doi.org/10.1016/0021-9614(86)90071-6).

- [79] T. Sun, S.N. Biswas, N.J. Trappeniers, C.A. Ten Seldam, Acoustic and thermodynamic properties of methanol from 273 to 333 K and at pressures to 280 MPa, *J. Chem. Eng. Data* 33 (4) (1988) 395–398, <https://doi.org/10.1021/je00054a002>.
- [80] M. Dzida, S. Ernst, Speed of sound in propan-1-ol + heptane mixtures under elevated pressures, *J. Chem. Eng. Data* 48 (2003) 1453–1457, <https://doi.org/10.1021/je030136n>.
- [81] M. Dzida, The effect of pressure on the thermodynamic properties of propan-1-ol + n-heptane mixtures, *J. Solut. Chem.* 33 (5) (2004) 529–548, <https://doi.org/10.1023/B:JOSL.0000037774.94690.d1>.
- [82] M. Dzida, Wpływ budowy alkoholu na oddziaływania międzycząsteczkowe i ich zależność od ciśnienia i temperatury w binarnych mieszaninach z *n*-heptanem, Autoreferat do cyklu prac przedstawionych Radzie Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego celem ubiegania się o stopień naukowy doktora habilitowanego, Katowice 2009.
- [83] E. Zorębski, M. Musiał, M. Dzida, Relation between temperature–pressure dependence of internal pressure and intermolecular interactions in ionic liquids – Comparison with molecular liquids, *J. Chem. Thermodyn.* 131 (2019) 347–359, <https://doi.org/10.1016/j.jct.2018.11.007>.
- [84] R.D. Lanjekar, D. Deshmukh, Experimental and numerical investigations on spray characteristics of fatty acid methyl esters, *R. Soc. Open Sci.* 5 (2018) 171121, <https://doi.org/10.1098/rsos.171121>.
- [85] J. Thangaraja, K. Anand, P.S. Mehta, Predicting surface tension for vegetable oil and biodiesel fuels, *RSC Adv.* 6 (2016) 84645–84657, <https://doi.org/10.1039/C6RA17948G>.

15 Publikacje będące podstawą rozprawy doktorskiej z oświadczeniami współautorów oraz zgodami wydawnictw

W tej części zamieszczono publikacje będące podstawą rozprawy doktorskiej oraz opisano wkłady autorskie. Dodatkowo zamieszczono zgody wydawnictw (ang. *permissions*) na ich wykorzystanie w niniejszej dysertacji.

Publikacja [1]

Examination of compressed isopropyl myristate and isopropyl palmitate as components of biodiesel fuel with improved cold flow characteristics

Autorzy	M. Źarska, M. Zorębski, M. Dzida
Czasopismo	Fluid Phase Equilibria
Rok wydania, tom, nr artykułu, strony	2024, 576, 113937, 1-7
DOI	https://doi.org/10.1016/j.fluid.2023.113937
Impact factor IF ₂₀₂₄	2,8
Punkty MNiSW ₂₀₂₄	100



Examination of compressed isopropyl myristate and isopropyl palmitate as components of biodiesel fuel with improved cold flow characteristics

Monika Źarska^a, Michał Zorębski¹, Marzena Dzida^a

^a Institute of Chemistry, University of Silesia in Katowice, Szkolna 9, 40-006 Katowice, Poland

ARTICLE INFO

Keywords:
Isopropyl esters
High pressure ultrasound velocity
 $\rho(T,p)$ data
Isentropic compressibility
Viscosity

ABSTRACT

The high crystallization temperature of biodiesel can be reduced by using isopropyl esters instead of methyl or ethyl ones. This improved cold flow behavior is critical to the operating temperature and pressure of a diesel engine. The ultrasound velocity in isopropyl myristate (isopropyl tetradecanoate) was measured in the temperature range from 293.15 to 343.15 K at 0.1 MPa and from 293 to 318 K at pressures from 15.20 to 101.32 MPa. The ultrasound velocity in isopropyl palmitate (isopropyl hexadecanoate) was measured in the temperature range from 293.15 to 343.15 K at 0.1 MPa and from 298 to 323 K at pressures from 15.20 to 75.99 MPa. The viscosity and isobaric heat capacity were measured at 0.1 MPa within the temperatures from 293.15 to 343.15 K and within the temperatures from 293.15 to 323.15 K, respectively. The density, isobaric heat capacity, isentropic and isothermal compressibilities, and isobaric thermal expansion as function of temperature and pressure have been calculated using the experimental ultrasound velocity, density, and isobaric heat capacity.

The results obtained show that the intersection point of density of examined isopropyl esters exists at 313.15 K under 10 MPa, i.e. in the studied temperature and pressure range. For a given temperature, the differences between density of the isopropyl esters under test increase with increasing pressure. The isentropic compressibility of isopropyl myristate and isopropyl palmitate can be compensated by 5 K in the given pressure range. The isopropyl myristate and isopropyl palmitate can be considered as promising diesel bioadditives.

1. Introduction

Thermophysical properties of bio- and petroleum-based diesels, such as ultrasound velocity, density, and compressibility, are different due to different chemical composition. They influence combustion and exhaust emission as well as change the engine's injection timing [1–3]. Density is one of the most important property of fuel, because injection systems, pumps and injectors must deliver the amount of fuel precisely adjusted to provide proper combustion, while minimizing greenhouse gases emissions [4]. The compressibility affects the spray characteristics upon injection. Since, the compressibility of biodiesel is lower than that of petrodiesel, the injection timing changes can cause different exhaust emissions [5] and performance than the optimized settings chosen by the engine manufacturer. As the fuel injection is approximately an adiabatic process in an engine, the isentropic compressibility seems to be the most useful in estimation of the fuel injection timing. That is particularly important for modern common rail systems where the pressure (p) can reach 250 MPa [6]. The only experimental method that

leads directly to isentropic compressibility of compressed liquids is the acoustic one, based on the measurement of the high- p ultrasound velocity. This method has found wide acceptance as the most reliable tool for determination of temperature (T) and p dependence of density ($\rho(T,p)$ data). Most biodiesel fuels consist of methyl esters (MEs), which have poor low temperature fluidity. Moreover, it is well known (based on Clausius-Clapeyron equation for most pure liquids or when isosteres are studied) that with increasing pressure the freezing point increases. Therefore, biodiesel is still blended with diesel fuel, or, especially in cold climates, a pour point depressant is added to biodiesel. Replacing the methyl moiety with the branched alcohol moiety can effectively reduce temperature of crystallization and plugging point of the biodiesel cold filter, thereby improving its cold flow performance. Therefore, isopropyl esters (IEs) can be good substitutes for MEs [7]. For example, the crystallization onset temperature for biodiesel composed of IEs synthesized from the soybean oil or tallow is more than eleven degrees lower than for their methyl analogues at 0.1 MPa [8]. In addition, IEs have better fuel properties than MEs [9–11]. For example, mixture of fatty acid IEs

^{*} Corresponding author.

E-mail address: marzena.dzida@us.edu.pl (M. Dzida).

¹ Deceased author.

<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2023.112937>

Received 20 June 2023; Received in revised form 25 August 2023; Accepted 29 August 2023

Available online 20 August 2023

0378-3812/© 2023 Elsevier B.V. All rights reserved.

Table 1
Basic information about IM and IP.

Substance	Supplier	CAS	Purification	Purity	Analysis Method	Water contamination ^a
Isopropyl myristate (IM) (Isopropyl tetradecanoate)	Sigma-Aldrich	119-27-0	distillation	99.9wt%	GC	180 ppmw
Isopropyl palmitate (IP) (Isopropyl hexadecanoate)	Sigma-Aldrich	142-91-6	vacuum distillation	99.9wt%	GC	100 ppmw

^a Karl-Fischer method.

synthesized using *Jatropha curcas* crude oil has excellent cetane number (CN), higher than mixture of their methyl counterparts [10]. Density and viscosity meet ASTM standards but slightly exceed the limits of EN 142.144 standards [10]. For IEs, NO_x emission is comparable or lower than MEs made from the same feedstock [11]. The main disadvantage is that isopropanol is more expensive compared to methanol [12]. This can be compensated by the yield of IEs being about 10% higher than MEs because of the heavier molecular weight [9] or by using IEs from animal fat instead of soybean oil [11]. On the other hand, Lee et al. [8] synthesized IEs from a 66:1 molar ratio of isopropyl alcohol to triglycerides. The MEs are synthesized typically from a 6:1 molar ratio of methanol to triglycerides. The heavier molecular weight of isopropyl alcohol affected the need for more moles of alcohol per mole of triglycerides which leads to increase the cost of isopropyl esters synthesis. Vadgama et al. [13] obtained conversion of 88% when the molar ratio of isopropyl alcohol to myristic acid was 15:1. Recently, Mustafa and Nikura [14] obtained similar results in biocatalytic synthesis of isopropyl palmitate, i.e. conversion of 91% when the molar ratio of isopropyl alcohol to palmitic acid was 15:1. Deshmare et al. [15] found the optimum molar ratio to be 5:1 of isopropyl alcohol to palm fatty acid distillate in the presence of ultrasonic irradiations. Hossain et al. [16] obtained the maximum conversion of 84% for low molar ratio 3:1 of isopropanol to sunflower oil with a high content of oleic acid using enzymatic catalyst. In turn, Silva et al. [17] applied the ping-pong bi-bi mechanism to the isopropyl alcohol esterification with palmitic acid catalyzed by *Candida rugosa* or *Penicillium canescens* lipases immobilized on magnetic poly (styrene-co-divinylbenzene). They obtained the maximum conversion of 79% for molar ratio 2:1 of palmitic acid to isopropyl alcohol which was interesting from a technological and economic point of view.

The individual bio-additives affect the performance of the fuel [12]. Bonhorst et al. [18] reported density and viscosity of IEs of caproic, caprylic, capric, lauric, myristic, palmitic, and stearic acid from 293.15 to 372.05 K at 0.1 MPa. The point at which the density isotherm interest was reported to be 312.9 K, which is lower than that of MEs and propyl esters (PEs), according to their report. Althouse et al. [19] reported refractive index of above mentioned IEs at T from 293.15 to 318.15 K. Tat and Van Gerpen [20] presented correlation equations that describe the temperature and pressure dependence of ultrasound velocity, density, and isotropic bulk modulus for isopropyl palmitate (IP). The equations were derived for a T range of 293.15 to 373.15 K and p range of 0.1 to 34.5 MPa. The p that reach 32.5 MPa are significant because most of engines characterize pressures of nozzle opening lower than 32.5 MPa. In turn, as it was mentioned above, the common rail system can reach p of 250 MPa. Thus, examining the influence of parameters of state on physicochemical properties is crucial in obtaining a thorough understanding of fuel characteristics. The objective of this study is to investigate properties of compressed isopropyl myristate (IM) and IP, derived from the ultrasound velocity at 293 to 323 K and at 0.1 to 1.03 MPa. This study was performed under analogical conditions as for other esters examined in the previous works.

2. Experimental section

2.1. Samples

IM was dried for five hours at 363.15 K and 20 mbar, then stored under argon before measurements. IP was distilled under reduced p (5

mbar) at 453 K. For other information see Table 1. We verified the purity of the chemicals by comparing their refractive index, n_D , with literature values. The refractive index was measured at 298.15 K using an Abbe-mat 550 refractometer from Anton Paar in Graz, Austria. We found that the refractive index of IM was 1.4326 ± 0.0004 , which excellent agreed with reported by Althouse et al. ($n_D=1.4325$) [19]. Similarly, the refractive index of IP was found to be 1.4363 ± 0.0004 , which excellent agreed with reported by Althouse et al. ($n_D=1.4364$) [19].

2.2. Ultrasound velocity

The ultrasound velocity measurements at atmospheric and high pressures have been conducted after tests described in detail recently [21], therefore only essential information are provided here. To measure the ultrasound velocity at 0.1 MPa, an Anton Paar ISA 5000 M was employed. The ultrasound velocity was measured at 3 MHz at 0.1 MPa. The combined expanded uncertainty with the interval of confidence of 0.95 of the ultrasound velocity measurements was estimated to be better than $U(u_0) = 1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ($u_{rel} = 0.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $k = 2$). The high-pressure ultrasound velocity has been measured using set designed and constructed in our laboratory [22]. The measuring set operates on the principle of the pulse-echo-overlap method with a single transmitting-receiving ceramic transducer operating at 2 MHz and an acoustic mirror. The pressure was provided by a hand operated hydraulic press and was measured with a strain gage measuring system (Höttinger Baldwin System P3MD). The pressure was stabilized to within ± 0.03 MPa and measured with standard uncertainty of $u(p) = 0.0015 \text{ p}$. During the measurements, the temperature was stabilized within the limits of ± 0.01 K by a Haake DC 30 temperature controller, and measured using an Erco Hart 850 platinum resistance thermometer (traceable to a NIST standard) with an standard uncertainty of $u(T) = 0.03$ K and resolution of 0.001 K. The standard uncertainty of temperature measurement is equal to 0.05 K. Re-distilled water with electrolytic conductivity of $1 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, degassed by boiling just before measurements, was used as the standard liquid for determining the ultrasonic path length. The combined expanded uncertainty with the interval of confidence of 0.95 of the high-pressure ultrasound velocity measurements was estimated to be better than $U(u) = 2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ($u_{rel} = 1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $k = 2$). Details of the high-pressure device can be found in the previous paper [22].

2.3. Density

The density at 0.1 MPa was conducted by a vibrating tube densimeter Anton Paar DMA 5000 M. Densimeter was calibrated by the extended procedure with dry air and re-distilled water with electrolytic conductivity equals $1 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ at 298.15 K. The viscosity was automatically corrected. Temperature was measured with the standard uncertainty of 0.02 K and resolution of 0.001 K. The combined expanded uncertainty with the interval of confidence of 0.95 of the density measurements was estimated to be better than $U(\rho) = 0.1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ($u_{rel} = 0.05 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, $k = 2$) at atmospheric pressure, whereas repeatability was estimated to be $\pm 0.005 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

2.4. Isobaric heat capacity

The specific isobaric heat capacity at 0.1 MPa was measured using a modified differential temperature-scanning microcalorimeter with a

Table 2
Density, ρ , ultrasound velocity, u , and viscosity, η , of IM and IP as a function of temperature, T , at 0.1 MPa.

Isopropyl myristate				Isopropyl palmitate			
T (K)	ρ^a (kg m ⁻³)	u^b (m s ⁻¹)	η^c (mPa s)	T (K)	ρ^a (kg m ⁻³)	u^b (m s ⁻¹)	η^c (mPa s)
278.15	864.55			298.15	856.74		
283.15	868.76	1376.66		293.15	853.06	1358.37	7.29
288.15	872.99	1377.78		298.15	849.39	1340.18	8.31
293.14	877.23	1379.50	5.34	303.15	845.72	1322.30	5.51
298.15	881.47	1380.97	4.63	308.15	842.05	1304.66	4.64
303.15	885.72	1382.91	4.07	313.15	838.39	1287.18	4.29
308.15	891.96	1385.18	3.60	318.15	834.73	1269.92	3.83
313.15	898.21	1387.59	3.20	323.15	831.07	1252.93	3.44
318.15	904.46	1390.23	2.87	328.15	827.42	1236.51	3.11
323.15	910.70	1393.99	2.58	333.15	823.76	1219.79	2.80
328.15	916.95	1397.96	2.33	338.15	820.10	1202.24	2.57
333.15	923.20	1402.74	2.12	343.15	816.44	1185.85	2.35
338.15	929.44	1407.01	1.93	348.15	812.78		
343.15	935.68	1411.51	1.77	353.15	809.12		
348.15	941.92			358.15	805.45		
353.14	948.16			363.15	801.78		
358.15	954.39						
363.15	960.61						

^a $u(T) = 0.01$ K.

^b $\Delta(\rho) = 0.1$ kg m⁻³.

^c $\Delta(\eta) = 1$ m s⁻¹.

^d $\Delta(\eta) = 0.01$ g; for viscosity: ^b $u(T) = 0.02$ K.

semiconductor differential heat flux detector of the Tian-Calvet type with procedure so-called "continuous with reference". The apparatus, calibration, measurement and test procedures were described in detail in the previous papers [23,24] and therefore only a brief description is given here. The samples of volume 2.7 mL were prepared by mass using an OHAUS balance (DV215CD, precision $\pm 6 \cdot 10^{-7}$ kg). Before measurement, the samples were heated up in the measuring vessel for a final degassing, the same three step temperature program for the empty sample vessel, the reference sample, and the measured sample was always applied, i.e., (i) isothermal phase ($5 \cdot 10^3$ s) at starting temperature, (ii) increase of the temperature with scanning at a rate of 1 mK s⁻¹, and (iii) isothermal phase ($5 \cdot 10^3$ s) at final temperature. The 1-butanol (Aldrich, anhydrous, 99.5 wt.%) was used as a reference standard with the reference values took from [25]. The testing measurements were carried out for n-hexane and benzene (described in details in [23]). Temperature was measured with the standard uncertainty of 0.05 K. The measurements were performed in a temperature-stabilized laboratory (within ± 1 K). Taking into account procedures (calibration and measurement), test runs, and neglecting the vapor correction, the expanded uncertainty (coverage factor $k = 2$, confidence level 0.95) of the isobaric heat capacity measurements was estimated to be of $\pm 1\%$.

2.5. Dynamic viscosity

The dynamic viscosity was conducted using an Anton Paar Lovis 2000 ME microviscometer using steel ball and the capillary with an internal diameter of 1.59 mm. The microviscometer was calibrated at 293.15 and 313.15 K using the ultrapure water. The repeatability and standard uncertainty of viscosity measurements were 0.1% and $\pm 0.5\%$ (with the same ball), respectively. The temperature was controlled by an internal thermostat with the standard uncertainty of ± 0.02 K. The expanded uncertainty (coverage factor $k = 2$, confidence level 0.95) of the viscosity measurements was estimated to be $\pm 1\%$ [21].

3. Results

For IM, the ultrasound velocity measurements were taken at 0.1 MPa in the T range of 293.15 to 343.15 K, while at p from 15.20 to 101.32 MPa at T ranging from 293 to 318 K in 5 K increments. For IP, measurements were taken at 0.1 MPa in the T range of 293.15 to 343.15 K,

while at p from 15.20 to 75.99 MPa at T ranging from 298 to 323 K in 5 K increments. Table 2 and Table 3 list the ultrasound velocity data at 0.1 MPa and at high p , respectively. The absolute average relative deviations (AADs) between the ultrasound velocity in IP in T range of 298.15 to 323.15 K and at p of 0.1, 10, 20, and 30 MPa reported by Tat and Van Gerpen [20], and the measured ultrasound velocity in this study were found to be equal to 0.59%, 0.19%, 0.16%, 0.40%, and the average relative deviations (BIAS) equal to -0.59%, -0.19%, -0.16%, -0.40% at 0.1, 10, 20 and 30 MPa, respectively. The percent relative deviations (RDs) are presented in Fig. S1. Table 2 presents the experimental values of density measured at 0.1 MPa within a T range of 278 to 363 K with 5 K increments for IM and within a T range of 288 to 363 K with 5 K increments for IP. We compared the density of IM and IP at 0.1 MPa to the values reported by Bonhoert et al. [18]. The resulting AADs equal to 0.01% and 0.04% and the BIAS equal to -0.01% and -0.04%, respectively. In turn, the AAD equal to 0.07% and the BIAS equal to -0.02% for density of IP at 0.1 MPa reported by Tat and Van Gerpen [20] and density from this work. The RDs are presented in Fig. S2. Table 4 contains the values of specific isobaric heat capacity, which were measured at 0.1 MPa and T ranging from 293 to 323 K, in increments of approximately 0.02 K. Therefore, these values were collected at intervals of 2.5 K. Additionally, Table 2 presents the viscosity of IM and IP, measured at 0.1 MPa within a T range of 293 to 343 K. The AADs equal to 5.0%, 8.6% for viscosity of IM at 293.15 K, 333.15 K respectively, and 1.7% for IP at 333.15 K between data reported by Bonhoert et al. [18] and from this work. The BIAS equal to -5.0%, -8.6% and -1.7%, respectively. The RDs are presented in Fig. S3. Bonhoert et al. [18] measured viscosity by a calibrated glass capillary viscometer using Method B, designation D 445-42E, of the American Society for Testing Materials. They did not describe in details viscosity measurements conducted in their work. Thus, the differences may therefore result from the methodology of viscosity measurement and/or the uncertainty of temperature measurement.

A second-order polynomial was used to approximate dependence of the ultrasound velocity, u_0 , density, and specific isobaric heat capacity on T at $p = 0.1$ MPa. Table S1 provides the coefficients and related standard deviations. To achieve smoothness in the ultrasound velocity, ρ , and T , the equation introduced by Sun et al. [26] was selected. Table S2 provides the adjusted parameters and related standard deviations.

Table 3

Ultrasound velocity, u , in IM and IP as a function of temperature, T , and pressure, p .

Isopropyl myristate			Isopropyl palmitate		
T (K)	p^a (MPa)	u^b (m s $^{-1}$)	T (K)	p^a (MPa)	u^b (m s $^{-1}$)
292.87	15.20	1410.92	298.66	15.20	1413.21
292.87	30.39	1474.61	298.66	30.39	1477.47
292.87	45.59	1532.46	298.66	45.59	1535.88
292.87	60.79	1586.93	303.03	15.20	1396.71
292.87	75.99	1638.05	303.03	30.39	1462.06
298.13	15.20	1592.53	303.03	45.59	1521.10
298.12	30.39	1637.37	303.04	60.79	1575.89
298.12	45.59	1516.56	303.04	75.99	1637.22
298.12	60.79	1571.59	308.63	15.20	1389.39
298.12	75.99	1622.71	308.04	30.39	1446.37
303.12	15.20	1375.91	308.03	45.59	1506.30
303.11	30.39	1442.02	308.04	60.79	1561.07
303.10	45.59	1501.58	308.03	75.99	1613.49
303.10	60.79	1556.80	312.99	15.20	1364.22
303.10	75.99	1608.60	312.00	30.39	1421.12
303.10	91.18	1657.69	312.00	45.59	1481.91
303.10	101.32	1690.69	313.01	60.79	1547.64
308.09	15.20	1359.60	313.01	75.99	1599.87
308.08	30.39	1426.55	318.37	15.20	1347.36
308.08	45.59	1487.17	318.38	30.39	1412.22
308.07	60.79	1542.61	318.38	45.59	1476.91
308.08	75.99	1594.97	318.39	60.79	1533.20
308.07	91.18	1644.22	318.39	75.99	1586.27
308.08	101.32	1676.75	323.32	15.20	1321.78
313.04	15.20	1343.52	323.32	30.39	1400.47
313.03	30.39	1411.31	323.32	45.59	1462.98
313.03	45.59	1473.01	323.32	60.79	1520.07
313.02	60.79	1528.78	323.32	75.99	1573.17
313.02	75.99	1581.78			
313.02	91.18	1631.72			
313.02	101.32	1664.84			
318.27	15.20	1336.74			
318.28	30.39	1395.43			
318.27	45.59	1457.34			
318.27	60.79	1514.51			
318.27	75.99	1567.74			
318.28	91.18	1617.75			
318.26	101.32	1649.63			

^a $u(T) = 0.05$ K.

^b $u(p) = 0.0015$ p.

^c $U(u) = 2$ m s $^{-1}$ (8.1 < $p \leq 101$ MPa).

Table 4

Specific isobaric heat capacity, C_p , of IM and IP as a function of temperature, T , at 0.1 MPa.

Isopropyl myristate		Isopropyl palmitate	
T (K)	C_p^a (J kg $^{-1}$ K $^{-1}$)	T (K)	C_p^a (J kg $^{-1}$ K $^{-1}$)
293.15	1999.01	293.15	2034.69
295.65	1995.58	295.65	2038.90
298.15	1998.16	298.15	2023.22
300.65	2006.41	300.65	2032.00
303.15	2012.70	303.15	2038.43
305.65	2017.44	305.65	2043.21
308.15	2020.46	308.15	2049.07
310.65	2025.33	310.65	2056.07
313.15	2046.13	313.15	2066.93
315.65	2050.58	315.65	2079.07
318.15	2059.02	318.15	2085.13
320.65	2064.04	320.65	2093.90
323.15	2081.66	323.15	2104.72

^a $u(T) = 0.01$ K.

^b $U(C_p) = 0.01$ C $_p$.

Table 5

Density, ρ , of IM and IP as a function of temperature, T , and pressure, p .

p (MPa)	ρ^a (kg m $^{-3}$)					
	T (K)					
	298.15	298.15	303.15	308.15	313.15	318.15
Isopropyl myristate						
10	859.66	856.06	852.47	848.88	845.29	841.71
20	865.69	862.25	858.78	855.33	851.88	848.46
30	871.34	868.01	864.60	861.26	857.90	854.55
40	876.68	873.45	870.24	867.03	863.82	860.63
50	881.72	878.66	875.49	872.38	869.28	866.18
60	886.52	883.49	880.47	877.45	874.44	871.44
70	891.10	888.15	885.21	882.28	879.35	876.43
80		892.74	889.80	886.80	883.80	880.81
90		894.06	891.29	888.51	885.74	
100		896.25	895.52	892.81	890.10	
p (MPa)	T (K)					
	298.15	303.15	308.15	313.15	318.15	323.15
Isopropyl palmitate						
10	853.74	852.23	848.78	845.29	841.73	838.24
20	861.70	858.33	854.97	851.61	848.26	844.91
30	867.59	864.05	860.60	857.17	853.73	850.31
40	872.57	869.43	866.29	863.16	859.94	856.83
50		874.52	871.40	868.45	865.42	862.40
60		879.36	876.41	873.46	870.52	867.58
70		883.97	881.10	878.24	875.37	872.52
80						
90						
100						

^a $U(\rho) = 5 \cdot 10^{-4}$ p.

4. Material constants at high pressures

The T_{gp} and TC_{gp} data were determined by method described recently [21]. The expanded uncertainty of determination of density is better than $U(\rho) = 5 \cdot 10^{-4}$ p kg m $^{-3}$ and of specific isobaric heat capacity is better than $U(C_p) = 2 \cdot 10^{-3}$ C $_p$ J kg $^{-1}$ K $^{-1}$. Table 5 contains the T_{gp} values and Table S3 contains TC_{gp} values. A comparison between density of IP in T range 298.15 to 323.15 K at 0.1, 10, 20 and 30 MPa, reported by Tat and Van Gerpen [20] with density determined in this work resulted in the AADs equal to 0.07%, 0.06%, 0.06%, 0.07%, the BIAS equal to -0.02%, 0.03%, 0.03%, -0.03% at 0.1, 10, 20 and 30 MPa, respectively. The PDs are presented in Fig. S2.

The Newton-Laplace formula was used for calculation the isentropic compressibility and the values contain Table 6. A comparison between the high- p isentropic compressibility of IP in the T range from 298.15 to 318.15 K and at 0.1, 10, 20 and 30 MPa reported by Tat and Van Gerpen [20], with the isentropic compressibility determined in this work resulted in the AADs equal to 0.69%, 0.42%, 0.43%, 0.68%, the BIAS equal to 0.89%, 0.42%, 0.43%, 0.68% at 0.1, 10, 20 and 30 MPa, respectively. The PDs are presented in Fig. S4.

The high- p isobaric thermal expansion was determined from T_{gp} data and collected in Table S4. The high- p isothermal compressibility was calculated using well known relation $\kappa_T = \alpha_T^2 T / \rho C_p$ and collected in Table S5. The estimated expanded uncertainties are $U(\alpha_T) = 1.5 \cdot 10^{-3}$ s $_a$, $U(\alpha_p) = 1 \cdot 10^{-2}$ s $_p$, and $U(\kappa_T) = 5 \cdot 10^{-2}$ s $_T$.

5. Discussion

The qualitative confirmation that substituting a methyl moiety with an ethyl or branched alcohol moiety effectively reduces the melting point is supported by the influence of p on the ultrasound velocity in methyl myristate (MM) [27], ethyl myristate (EM) [28], and IM (as shown in Fig. 1). We could not determine quantitatively p dependence of the freezing point by the acoustic method. However, the start of the freezing process was resulted in the uncontrolled decrease of p and we could not measure ultrasound velocity in the next programmed step.

Table 6
Isentropic compressibility, κ_s , of IM and IP as a function of temperature, T , and pressure, p .

p (MPa)	$\kappa_s \cdot 10^2$ (Pa ⁻¹)					
	T (K)					
	293.15	298.15	303.15	308.15	313.15	318.15
Isopropyl myristate						
0.1	0.65344	0.67451	0.69635	0.71899	0.74244	0.76677
10	0.6051	0.6231	0.6415	0.6606	0.6803	0.7005
20	0.5643	0.5799	0.5959	0.6123	0.6291	0.6464
30	0.5294	0.5431	0.5572	0.5715	0.5862	0.6011
40	0.4990	0.5112	0.5237	0.5364	0.5493	0.5624
50	0.4722	0.4832	0.4943	0.5056	0.5171	0.5287
60	0.4483	0.4582	0.4682	0.4784	0.4886	0.4990
70	0.4267	0.4357	0.4448	0.4539	0.4632	0.4725
80			0.4236	0.4319	0.4402	0.4485
90			0.4042	0.4118	0.4194	0.4270
100			0.3865	0.3934	0.4003	0.4072
	T (K)					
	293.15	303.15	308.15	313.15	318.15	323.15
Isopropyl palmitate						
0.1	0.65540	0.67621	0.69773	0.72000	0.74305	0.76691
10	0.6057	0.6233	0.6415	0.6602	0.6794	0.6991
20	0.5644	0.5797	0.5954	0.6114	0.6278	0.6446
30	0.5295	0.5430	0.5568	0.5708	0.5852	0.5998
40	0.4994	0.5113	0.5237	0.5362	0.5489	0.5618
50		0.4840	0.4956	0.5062	0.5176	0.5291
60		0.4657	0.4697	0.4798	0.4891	0.5005
70		0.4380	0.4471	0.4564	0.4657	0.4751
80						
90						
100						

^a $U(\kappa_s) = 1.5 \cdot 10^{-3} \kappa_s$.

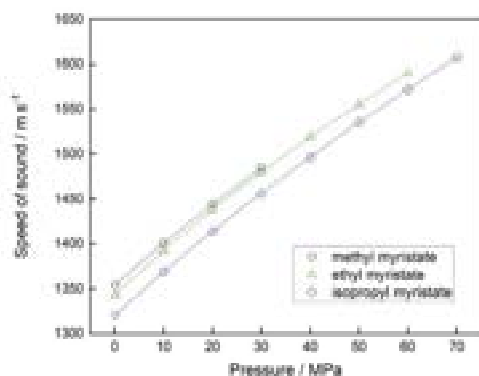


Fig. 1. The ultrasound velocity in MM [27], EM [28], and IM (this work) at 298.15 K.

Based on our earlier investigations and analysis of the literature data, it has been observed that p - T curves at 0.1 MPa for either MEs, EEs, PEs, IEs, butyl esters (BEs) or other esters of saturated fatty acids intersect at a specific T [18,21,27–31]. The density of MEs intersect at 378.15 K, as observed by Shigley et al. [30]. In the case of EEs, the intersection point was observed to be in the proximity of 344.15 K [30]. Meanwhile, for PEs, the intersection point was observed to be near 348.15 K [30]. The results reported by Pratas et al. showed that the inversion of T dependence for density of homologous series of MEs was above 363.15 K [31] and for EEs the intersection points appeared at T from about 343.1 to 351.5 K at 0.1 MPa [31]. For IEs Bencherif found the intersection point at about 313 ± 2 K [18], while in the case of the density values reported by Tat and Van Gerpen the intersection point was not observed in the range of examined T , it would appear probably at higher T [20]. We identified the intersection of density for MEs at 371.72 ± 0.07 K [27], and for EEs

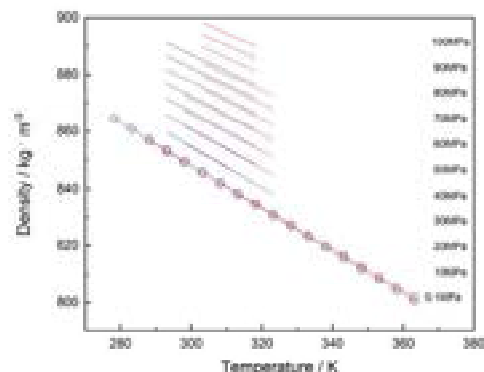


Fig. 2. The density of IM (○) and IP (□); solid lines for $p > 0.1$ MPa were determined based on the high- p ultrasound velocity data (method was described in Ref. [21]).

at 343.98 ± 0.03 K [29,29], while for BEs at 325.15 K [21] at 0.1 MPa. In this work we found that the density of IM and IP at 0.1 MPa intersected at 303.15 K (Fig. 2). In general, there is a decrease in density as the chain length in the acid moiety increases at T up to the intersection point [4,18,21,27–29,31]. However, Tat and Van Gerpen obtained irregular relationship between the density and the chain length in acid moiety, which resulted additionally in the lack of the intersection point for MEs, EEs, and IEs [20]. Among all the studied esters, the differences in the density of IEs homologues are the smallest. Thus, the appearance of the intersection point of density isobars is a subtle effect. For this reason probably, the inversion of the density dependence on the number of carbon atoms was not observed at one T [18]. Our previous results of density of MEs [27] and EEs [28,29] together with data of Ndiaye et al. [32,33], indicated that at high p , the differences between density of MEs and EEs raised as T increased. We expect that the intersection point also

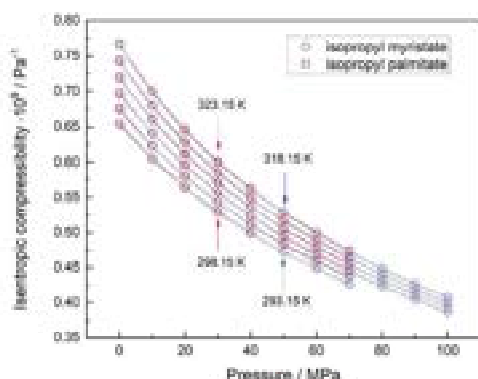


Fig. 3. Isentropic compressibility of IM and IP from 293.15 to 323.15 K in 5 K increments.

exists at high p and the raising p shifts this in the higher T . In turn, the intersection point could appear at lower T for IEs than for MEs like at 0.1 MPa. Thus, recently, we have chosen BEs and the intersection point of the density of butyl caprate (BC) and butyl laurate (BL) increased from 325.15 to 376.55 K as p increased from 0.1 to 40 MPa [21]. In this work, we noticed this effect at 10 MPa and at 318.15 K for investigated IEs, i.e. for the first time at T and p under investigations (Fig. 2). As it was mentioned above, the appearance of the intersection point of density isotherms was a subtle effect. However, the differences in density at the ends of the studied temperature range were higher than declared in this work uncertainties of density determination at atmospheric and high pressures.

As the p increases, the distinctions in the density isotherms among the tested IEs become more prominent (Table 5). Nonetheless, the impact of p is not as significant as it is for REs [21]. Moreover, the density of IM is lower than those of MM and EM. The compensation of the isentropic compressibility for IM and IP occurs while the T is risen by 5 K in the entire p range (Fig. 3). The similar phenomenon was observed for MEs [27], REs [28], and BEs [21].

The isobaric thermal expansion of IM, MM [27], and EM [28] is alike and the IP is less expandable than IM, MM and EM.

6. Conclusions

Experimental high- p ultrasound velocity in IEs gave semi-quantitative information about the effect of p on their freezing point. The freezing point of IM was observed at higher pressure than for previously studied MM [27], EM [28]. This is important for potential applications of IEs as fuel bioadditives. Besides, the ultrasound velocity, the isentropic compressibility, and the viscosity affected significantly the engine's fuel injection timing [1]. For the first time, the intersection point of density of fatty acid esters, i.e. for IM and IP, was found in the examined T and p ranges, i.e. at 318.15 K under 10 MPa. The isentropic compressibility of IM and IP can be compensated by the T rise equal to 5 K in the given p range. It shows that while creating fuel blends the effect of T and p on their physicochemical properties should not be omitted. What is more, the isentropic compressibility of IP is almost identical as of diesel [6] in the studied T and p ranges. While, the isobaric thermal expansion is almost the same for IM, MM [27], and EM [28]. IM characterizes the appropriate density and viscosity compared to EN 14,214 norm for biodiesel. Thus, IM and IP can be considered as promising fuel bioadditives, but taking into consideration the viscosity, IM has slightly better performance parameters.

Supporting information

Supporting Information contains #4 Figures with percent relative deviations, and #5 Tables with: coefficients a_1 , a_2 of eqs. 1 and 2, respectively; high- p isobaric heat capacity; high- p isobaric thermal expansion; high- p isothermal compressibility.

CRediT authorship contribution statement

Monika Żarska: Investigation, Validation, Visualization, Data curation, Formal analysis, Conceptualization, Writing – review & editing. **Michał Zorębski:** Investigation, Data curation. **Marekna Dzida:** Conceptualization, Writing – original draft, Supervision, Methodology, Writing – review & editing, Formal analysis.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

Data will be made available on request.

Acknowledgment

The work was financed by a statutory activity subsidy from the Polish Ministry of Science and Higher Education for the Institute of Chemistry of University of Silesia in Katowice.

Supplementary materials

Supplementary material associated with this article can be found, in the online version, at [doi:10.1016/j.fluid.2023.119937](https://doi.org/10.1016/j.fluid.2023.119937).

References

- [1] M.E. Tat, J.H. Van Gerpen, Measurement of biodiesel speed of sound and its impact on injection timing. In: Final Report, Department of Mechanical Engineering, Iowa State University, Ames, USA, 2003, NREL/REP-210-31462. <https://doi.org/10.2172/12003204>.
- [2] F. Carusano, Impact of biodiesel bulk modulus on injection pressure and injection timing. The effect of residual pressure, Fuel 90 (2) (2011) 477–485. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.10.020>.
- [3] A.L. Boehman, D. Morris, J.P. Szybist, The impact of the bulk modulus of diesel fuels on fuel injection timing, Energy Fuels 18 (6) (2005) 1877–1882. <https://doi.org/10.1021/e044600a>.
- [4] M.J. Pustas, M.B. Oliveira, M.J. Passos-Galgos, A.J. Queimada, M.M. Pinheiro, J. A.P. Coutinho, High-pressure biodiesel density: experimental measurements, correlation, and cubic plus-association equation of state (CPA EoS) modeling, Energy Fuels 29 (10) (2015) 3096–3114. <https://doi.org/10.1021/ef200927a>.
- [5] J.P. Szybist, A.L. Boehman, J.D. Taylor, E.L. McCormick, Evaluation of formulation strategies to eliminate the Biodiesel NOx Effect, Fuel Process. Technol. 85 (10) (2005) 1109–1126. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2004.11.006>.
- [6] M. Dzida, P. Frankiewicz, The effect of temperature and pressure on the physicochemical properties of petroleum diesel oil and biodiesel fuel, Fuel 87 (10–11) (2008) 1941–1948. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.10.010>.
- [7] C.C. Cardoso, V.G. Colauto, E.V.B. de Castro, V.M.D. Pass, Comparison of the properties of special biofuels from palm oil and its fractions synthesized with various alcohols, Fuel 135 (2014) 496–412. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.07.045>.
- [8] I. Lee, L.A. Johnson, E.G. Hammond, Use of branched-chain esters to reduce the crystallization temperature of biodiesel, J. Am. Oil Chem. Soc. 72 (10) (1995) 1150–1160. <https://doi.org/10.1093/ajoc/72.10.1150>.
- [9] P.S. Wang, M.E. Tat, J. Van Gerpen, The production of fatty acid (isopropyl) esters and their use as a diesel engine fuel, J. Am. Oil Chem. Soc. 82 (11) (2005) 845–849. <https://doi.org/10.1007/s11746-005-1153-7>.
- [10] M. Siochka, P. Buzgamin, E. Polta, M. Martiniak, J.A. Aracil, Comparative study of the production of esters from jatropha oil using different short-chain alcoholic optimization and characterization, Fuel (143) (2015) 182–190. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.11.064>.

- [11] F.S. Wang, *Isopropyl Esters As Solutions to Biofuel Challenges*, Thesis and Dissertations Collection, University of Maine Library, 2023. https://www.kb.umaine.edu/digital/eels/theses/col_2023.html (accessed 04-12).
- [12] G. Kuster, Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters, *Fuel Process. Technol.* 86 (20) (2005) 1054–1070, <https://doi.org/10.1016/j.fuelproc.2004.11.003>.
- [13] R.N. Vaidya, A.A. Chauri, A.M. Lak, Green synthesis of isopropyl myristate in novel single phase medium part I: bench optimization studies, *Bioresour. Rep.* 9 (2023) 126–137, <https://doi.org/10.1016/j.bres.2015.10.006>.
- [14] A. Muntah, F. Nilsson, Green synthesis of isopropyl palmitate using immobilized vanillin acrylate lipase: process optimization using response surface methodology chem, *Eng. Technol.* 9 (2022), 100516, <https://doi.org/10.1016/j.chem.2022.100516>.
- [15] V.G. Deshpande, P.B. Gogate, A.B. Pandit, Ultrasound assisted synthesis of isopropyl esters from palm fatty acid distillate, *Ultrason. Sonochem.* 14 (2) (2009) 345–350, <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2008.09.004>.
- [16] A. Banaś, J. Aparicio, M. Martínez, J. Acero, Synthesis of a green bioactive isopropyl ester: a statistical approach, *Enzyme Microb. Technol.* 41 (4) (2007) 592–598, <https://doi.org/10.1016/j.enzyme.2007.04.005>.
- [17] M.V.C. Silva, L.G. Aguiar, C.M.R. Nasa, H.F. De Castro, L. Freitas, Kinetic study of isopropyl palmitate synthesis catalyzed by lipase immobilized on a magnetic copolymer support, *Chem. Eng. Commun.* 207 (9) (2019) 1329–1336, <https://doi.org/10.1080/0098594X.2019.1647179>.
- [18] C.W. Bushnell, F.M. Althouse, H.O. Triloboid, Esters of naturally occurring fatty acids - physical properties of methyl, propyl, and isopropyl esters of C₁₄ to C₂₄ saturated fatty acids, *Ind. Eng. Chem.* 40 (12) (1948) 2379–2384, <https://doi.org/10.1021/jr01464a033>.
- [19] F.M. Althouse, C.W. Hunter, H.O. Triloboid, Refractive indices of the methyl, propyl, and isopropyl esters of the C₁₄–C₂₄ saturated fatty acids for various temperatures between 30 and 45°C, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 24 (6) (1947) 257–258, <https://doi.org/10.1093/jaoac/24.6.257>.
- [20] M.L. Tit, J.H. Van Gerpen, Speed of sound and isotropic bulk modulus of alkyl monoesters at elevated temperatures and pressures, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 60 (12) (2003) 1249–1256, <https://doi.org/10.1007/s11790-003-0020-6>.
- [21] M. Zarska, M. Zorybski, M. Dziła, High pressure thermophysical characteristics of lauryl caprate and lauryl laurate as fully biorenewable components of biodiesel fuel, *Fuel* 329 (2022), 124274, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124274>.
- [22] A. Jak, M. Dziła, M. Zorybski, S. Erat, A high pressure device for measurements of the speed of sound in liquids, *Rev. Sci. Instrum.* 71 (4) (2000) 1756–1760, <https://doi.org/10.1063/1.5319533>.
- [23] E. Zorybski, M. Zorybski, M. Dziła, P. Górecki, J. Jędrzejewska, Isobaric and isochoric heat capacities of imidazolium-based and pyridinium-based ionic liquids as a function of temperature: modeling of isobaric heat capacity, *Ind. Eng. Chem. Res.* 54 (9) (2017) 2592–2606, <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b04796>.
- [24] E. Zorybski, M. Masia, E. Bakuzyńska, M. Zorybski, M. Dziła, Isobaric and isochoric heat capacities as well as isentropic and isothermal compressibilities of Di- and tri-substituted imidazolium-based ionic liquids as a function of temperature, *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (14) (2018) 5161–5172, <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b00546>.
- [25] E. Zorybski, P. Górecki, Molar heat capacities for (1-butanol+1,4-butanediol, 2,3-butanediol, 1,2-butanediol, and 2-methyl-2,4-pentanediol) as function of temperature, *J. Chem. Thermodyn.* 39 (12) (2007) 1601–1607, <https://doi.org/10.1016/j.jct.2007.04.011>.
- [26] T.P. Sun, C.A. Ten Seldam, P.J. Eorbeek, N.J. Trappenburg, S.M. Bienen, Acoustic and thermodynamic properties of ethanol from 273.15 to 323.15 K and up to 260 MPa, *Phys. Chem. Liq.* 18 (2) (1980) 107–118, <https://doi.org/10.1080/00319108008837904>.
- [27] M. Zarska, E. Bartoszczak, M. Dziła, High pressure physicochemical properties of biodiesel components derived from coconut oil or babassu oil, *Fuel* 125 (2014) 144–151, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.01.164>.
- [28] M. Dziła, S. Jyjak, J. Sumara, M. Zarska, P. Górecki, High pressure physicochemical properties of biodiesel components used for spray characteristics in diesel injection systems, *Fuel* 111 (2013) 160–171, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.04.015>.
- [29] M. Dziła, S. Jyjak, J. Sumara, M. Zarska, P. Górecki, High pressure physicochemical properties of ethyl caprylate and ethyl caprate, *J. Chem. Eng. Data* 51 (7) (2011) 1965–1962, <https://doi.org/10.1021/jr900137v>.
- [30] J.W. Shigley, C.W. Boothroyd, F.M. Liang, F.M. Althouse, H.O. Triloboid, Physical characterization of a series of ethyl esters and a series of ethanoate esters, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 33 (4) (1955) 215–215, <https://doi.org/10.1002/jaoac.49015>.
- [31] M.J. Freitas, S. Freitas, M.B. Silveira, S.C. Monteiro, A.B. Lima, J.A.P. Coutinho, Densities and viscosities of fatty acid methyl and ethyl esters, *J. Chem. Eng. Data* 58 (9) (2010) 2963–2960, <https://doi.org/10.1021/jr900426>.
- [32] E.H.L. Nélays, D. Nasri, J.L. Daridon, Speed of sound, density, and derivative properties of fatty acid methyl and ethyl esters under high pressure: methyl caprate and ethyl caprate, *J. Chem. Eng. Data* 57 (18) (2012) 2667–2676, <https://doi.org/10.1021/jr900496a>.
- [33] E.H.L. Nélays, M. Haboussat, J.A.P. Coutinho, M.L.L. Fardos, J.L. Daridon, Speed of sound, density, and derivative properties of ethyl myristate, methyl myristate, and methyl palmitate under high pressure, *J. Chem. Eng. Data* 56 (5) (2011) 1371–1377, <https://doi.org/10.1021/jr900129>.

Supporting Information

Examination of compressed isopropyl myristate and isopropyl palmitate as components of biodiesel fuel with improved cold flow characteristics

Monika Źarska, Michał Zorębski[†], Marzena Dzida^{*}

University of Silesia in Katowice, Institute of Chemistry, Szkolna 9, 40-006 Katowice, Poland

Supporting Information

Supporting Information contains #4 Figures with percent relative deviations, and #5 Tables with: coefficients a_i , a_j of eqs. 1 and 2, respectively; high- p isobaric heat capacity; high- p isobaric thermal expansion; high- p isothermal compressibility.

Table S1

Coefficients of polynomial: $y = \sum_{j=0}^2 b_j T^j$ for the ultrasound velocity, density and specific isobaric heat capacity under atmospheric pressure.

Component	$c_0 / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$c_1 / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$c_2 \cdot 10^3 / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$	$\delta k_0 / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
Isopropyl myristate	2715.747	-5.7387	3.5584	0.13
Isopropyl palmitate	2745.281	-5.8249	3.7310	0.10
	$\rho_0 / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$\rho_1 / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-1}$	$\rho_2 \cdot 10^3 / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-2}$	$\delta\rho / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
Isopropyl myristate	1073.585	-0.7516	-	0.02
Isopropyl palmitate	1067.722	-0.7323	-	0.01
	$k_0 / \text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$k_1 / \text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$	$k_2 / \text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-3}$	$\delta C_p / \text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Isopropyl myristate	3816.478	-14.5886	0.02850	2.4
Isopropyl palmitate	4772.344	-20.6892	0.03848	2.0

Table S2

Coefficients of equation: $p - p_0 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^n a_{ij} (\mu - \mu_0)^j T^i$ and standard deviation $\delta\mu$.

Component		$a_{0j} / \text{K}^{-j} \cdot \text{MPa} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-1}$	$a_{1j} / \text{K}^{-j} \cdot \text{MPa} \cdot \text{s}^2 \cdot \text{m}^{-2}$	$a_{2j} / \text{K}^{-j} \cdot \text{MPa} \cdot \text{s}^3 \cdot \text{m}^{-3}$	$\delta\mu / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
	j				
Isopropyl myristate	0	0.438489	$1.96436 \cdot 10^{-4}$	$-1.03681 \cdot 10^{-7}$	0.35
	1	$-8.12519 \cdot 10^{-4}$	-	-	
	2	-	-	$6.65928 \cdot 10^{-13}$	
Isopropyl palmitate	0	0.429281	$2.15660 \cdot 10^{-4}$	$-5.65053 \cdot 10^{-8}$	0.16
	1	$-7.93613 \cdot 10^{-4}$	-	-	
	2	-	-	-	

Table S3

The molar isobaric heat capacity of isopropyl myristate and isopropyl palmitate at pressures up to 100 MPa and within the temperature limits (293 and 323) K.

p (MPa)	$C_p^b (\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1})$					
	T (K)					
	293.15	298.15	303.15	308.15	313.15	318.15
Isopropyl myristate						
0.1 ^a	537.89	540.95	544.39	548.22	552.43	557.03
10	536.62	539.65	543.05	546.84	551.02	555.58
20	535.61	538.61	541.99	545.75	549.90	554.43
30	534.77	537.75	541.10	544.85	548.97	553.48
40	534.05	537.01	540.35	544.08	548.18	552.67
50	533.42	536.37	539.69	543.40	547.50	551.97
60	532.86	535.79	539.10	542.80	546.88	551.34
70	532.34	535.27	538.57	542.25	546.32	550.78
80			538.08	541.75	545.81	550.25
90			537.62	541.28	545.33	549.77
100			537.19	540.85	544.89	549.31
p (MPa)	T (K)					
	298.15	303.15	308.15	313.15	318.15	323.15
Isopropyl palmitate						
0.1 ^a	604.26	607.92	612.14	616.94	622.32	628.27
10	602.89	606.50	610.69	615.45	620.78	626.69
20	601.73	605.34	609.49	614.22	619.52	625.40
30	600.79	604.35	608.48	613.18	618.46	624.31
40	599.94	603.48	607.59	612.27	617.52	623.35
50		602.69	606.78	611.45	616.68	622.49
60		601.96	606.04	610.68	615.90	621.69
70		601.27	605.33	609.96	615.16	620.93
80						
90						

$${}^a U(C_p) = 0.01 C_p$$

$${}^b U(C_p) = 0.02 C_p$$

Table S4

The isobaric thermal expansion of isopropyl myristate and isopropyl palmitate at pressures up to 100 MPa and within the temperature limits (293 and 323) K.

p (MPa)	$\alpha_p \cdot 10^3$ (K ⁻¹)					
	T (K)					
	293.15	298.15	303.15	308.15	313.15	318.15
Isopropyl myristate						
0.1	0.881	0.885	0.889	0.893	0.897	0.901
10	0.838	0.840	0.843	0.846	0.848	0.851
20	0.800	0.801	0.803	0.805	0.807	0.809
30	0.766	0.767	0.769	0.770	0.771	0.773
40	0.736	0.737	0.738	0.739	0.740	0.741
50	0.709	0.710	0.711	0.712	0.712	0.713
60	0.685	0.686	0.686	0.687	0.688	0.688
70	0.663	0.663	0.664	0.665	0.665	0.666
80			0.644	0.644	0.645	0.645
90			0.625	0.625	0.626	0.626
100			0.607	0.608	0.608	0.609
p (MPa)	T (K)					
	298.15	303.15	308.15	313.15	318.15	323.15
	Isopropyl palmitate					
0.1	0.862	0.866	0.870	0.873	0.877	0.881
10	0.820	0.822	0.825	0.828	0.830	0.833
20	0.782	0.784	0.786	0.788	0.790	0.792
30	0.750	0.751	0.753	0.754	0.756	0.758
40	0.721	0.722	0.723	0.725	0.726	0.727
50		0.695	0.697	0.698	0.699	0.700
60		0.672	0.673	0.674	0.675	0.676
70		0.650	0.651	0.652	0.653	0.655
80						
90						
100						

$${}^c U(\alpha_p) = 1 \cdot 10^{-2} \alpha_p$$

Table S5

The isothermal compressibility of isopropyl myristate and isopropyl palmitate at pressures up to 100 MPa and within the temperature limits (293 and 323) K.

p (MPa)	$\kappa_T \cdot 10^9$ (Pa ⁻¹)					
	T (K)					
	293.15	298.15	303.15	308.15	313.15	318.15
Isopropyl myristate						
0.1	0.787	0.812	0.837	0.863	0.889	0.917
10	0.726	0.746	0.767	0.789	0.811	0.834
20	0.674	0.691	0.710	0.728	0.747	0.766
30	0.629	0.645	0.661	0.677	0.693	0.710
40	0.591	0.605	0.619	0.633	0.647	0.662
50	0.557	0.569	0.582	0.595	0.607	0.620
60	0.527	0.538	0.550	0.561	0.572	0.584
70	0.500	0.510	0.521	0.531	0.541	0.551
80			0.494	0.504	0.513	0.522
90			0.471	0.479	0.488	0.496
100			0.449	0.457	0.465	0.472
p (MPa)	T (K)					
	298.15	303.15	308.15	313.15	318.15	323.15
Isopropyl palmitate						
0.1	0.784	0.808	0.833	0.858	0.884	0.910
10	0.722	0.742	0.762	0.783	0.805	0.826
20	0.669	0.687	0.705	0.722	0.741	0.759
30	0.626	0.641	0.656	0.672	0.688	0.704
40	0.588	0.601	0.615	0.629	0.643	0.657
50		0.567	0.579	0.592	0.605	0.617
60		0.537	0.548	0.559	0.571	0.582
70		0.510	0.520	0.531	0.541	0.551
80						
90						
100						

$${}^a U(\kappa_T) = 5 \cdot 10^{-3} \kappa_T$$

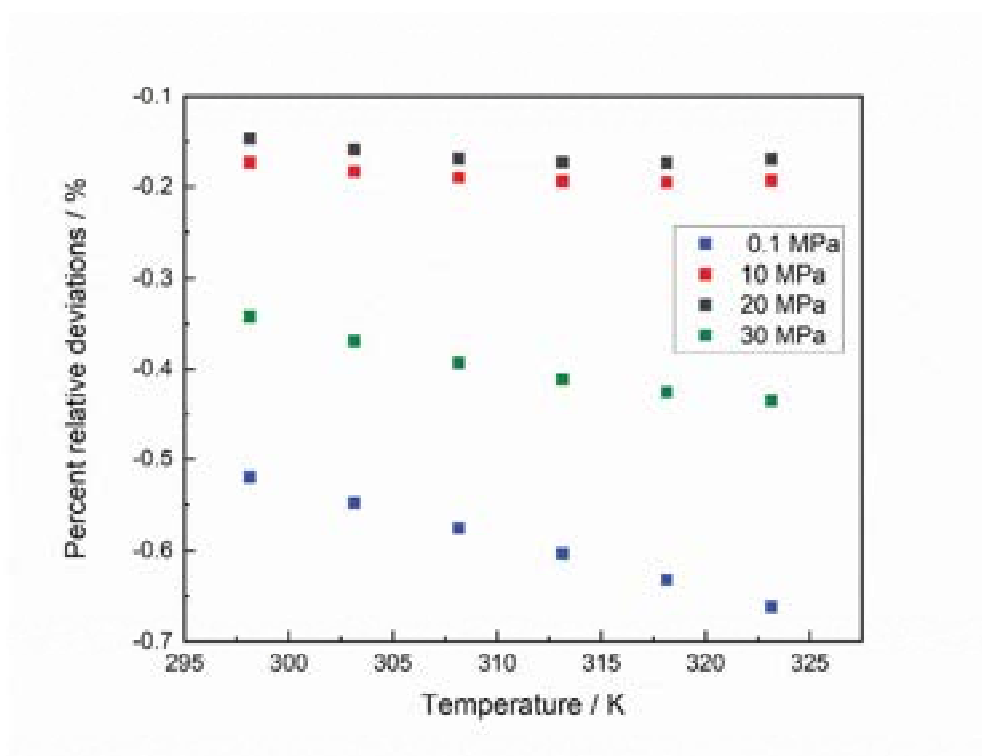


Figure S1. Comparison of ultrasound velocity in isopropyl palmitate as a function of temperature at pressure 0.1, 10, 20 and 30 MPa shown as percent relative deviations (*PDs*) between the literature values [20] and this work's experimental values.

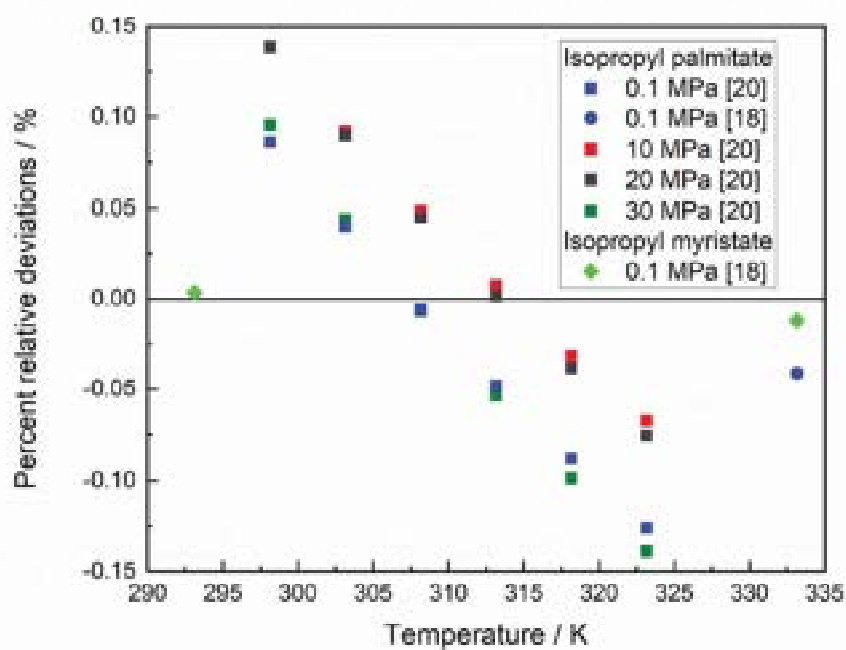


Figure S2. Comparison of density for isopropyl palmitate as a function of temperature at pressure 0.1, 10, 20 and 30 MPa shown as *PDs* between the literature values [18,20] and this work's experimental values.

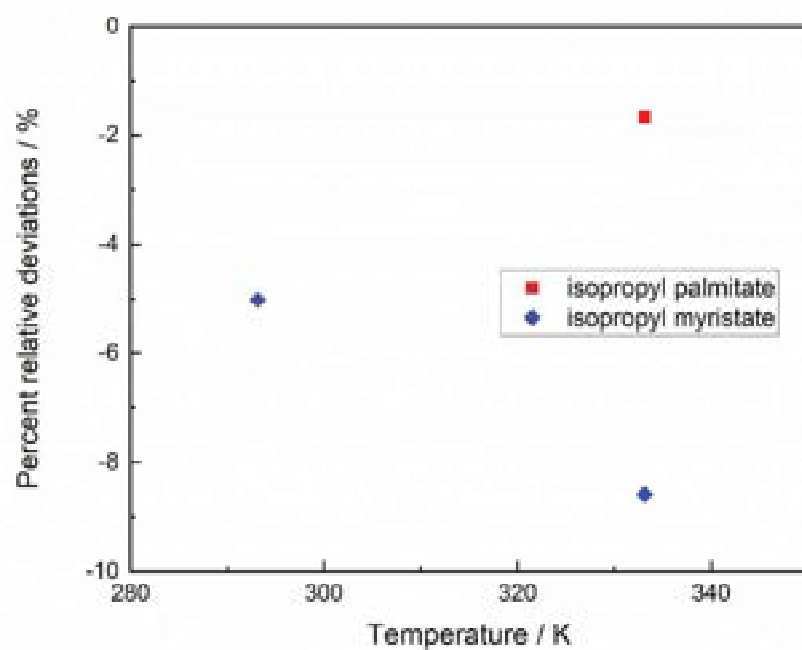


Figure S3. Comparison of viscosity as a function of temperature at atmospheric pressure shown as *POs* between the literature values [18] and this work's experimental values: ◆, isopropyl myristate at 293.15 and 333.15 K; ■, isopropyl palmitate at 333.15 K.

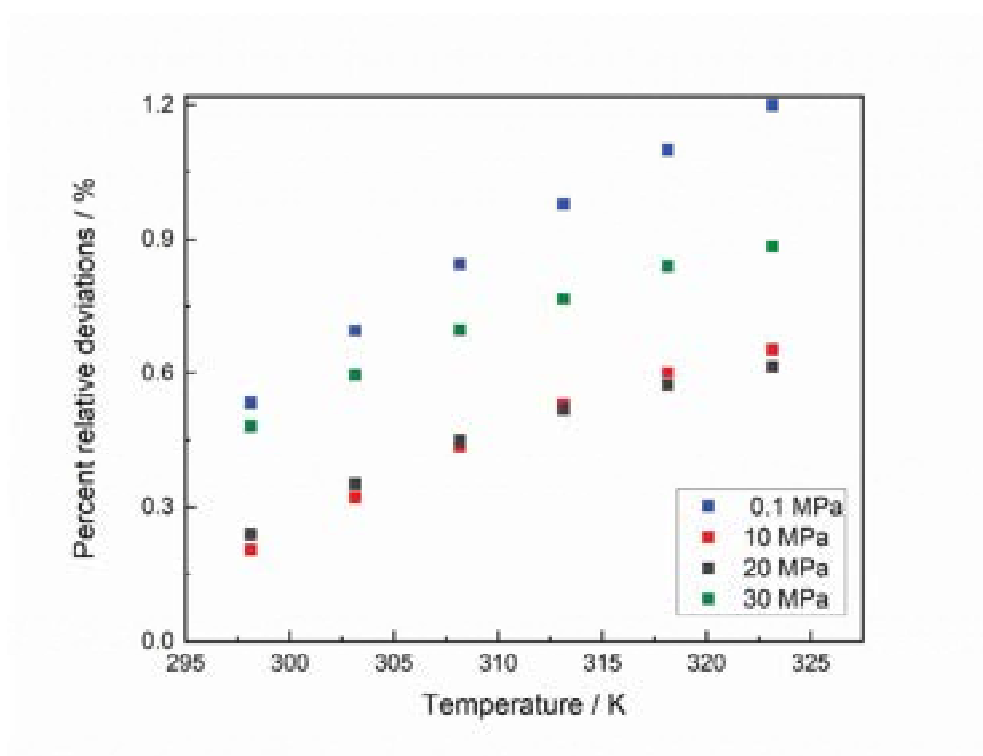


Figure S4. Comparison of isentropic compressibility for isopropyl palmitate as a function of temperature at pressure 0.1, 10, 20 and 30 MPa shown as *PDs* between the literature values [20] and this work's experimental values.

Oświadczenie osoby ubiegającej się o stopień doktora
opisujące merytoryczny wkład w powstanie pracy

Katowice 21.03.2024r.

mgr Monika Żarska

Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski, ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:

M. Żarska, M. Zorębski, M. Dzida, 2024 "Examination of compressed isopropyl myristate and isopropyl palmitate as components of biodiesel fuel with improved cold flow characteristics", Fluid Phase Equilibria, 576, 113937

mój udział w powstaniu tej publikacji polegał na:

- współautorstwie koncepcji i hipotezy badawczej pracy,
- przygotowaniu próbek do pomiarów: destylacja palmitynianu izopropylu, osuszanie, oznaczenie zawartości wody w badanych estrach oraz pomiar współczynnika załamania światła w badanych estrach,
- wykonaniu pomiarów prędkości ultradźwięków pod ciśnieniem atmosferycznym i w warunkach wysokich ciśnień oraz pomiarów gęstości i lepkości pod ciśnieniem atmosferycznym mirystynianu izopropylu i palmitynianu izopropylu,
- wykonaniu obliczeń prędkości ultradźwięków, współczynnika ściśliwości izoentropowej, współczynnika ściśliwości izotermicznej, współczynnika izobarycznej rozszerzalności termicznej w funkcji ciśnienia i temperatury,
- dyskusji nad pierwszą wersją manuskryptu,
- opracowaniu wykresów umożliwiających interpretację wyników badań,
- przedstawieniu uzyskanych danych w postaci tabelarycznej,
- wykonaniu przeglądu literatury,
- współudziale w dyskusji nad uzyskanymi wynikami i wnioskami wynikającymi z badań,
- współudział w przygotowaniu odpowiedzi na recenzje.



Podpis osoby ubiegającej się o stopień
doktora

Oświadczenie autora korespondencyjnego
opisujące merytoryczny wkład mgr. inż. Michała Zorębskiego w powstanie pracy

Katowice 21.03.2024r.

prof. dr hab. Marzena Dzida

Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski, ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:

M. Żarska, M. Zorębski, M. Dzida, 2024 "Examination of compressed isopropyl myristate and isopropyl palmitate as components of biodiesel fuel with improved cold flow characteristics", Fluid Phase Equilibria 576, 113937.

udział mgr. inż. Michała Zorębskiego w powstaniu tej publikacji polegał na:

- pomiarach izobarycznej pojemności cieplnej obu estrów w funkcji temperatury pod ciśnieniem atmosferycznym,
- opracowaniu uzyskanych wyników izobarycznej pojemności cieplnej obu estrów w funkcji temperatury pod ciśnieniem atmosferycznym.



Podpis autora korespondencyjnego
publikacji

Oświadczenie współautora
opisujące merytoryczny wkład w powstanie pracy

Katowice 21.03.2024r.

prof. dr hab. Marzena Dzida

Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski, ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:

M. Żarska, M. Zorębski, M. Dzida, 2024 "Examination of compressed isopropyl myristate and isopropyl palmitate as components of biodiesel fuel with improved cold flow characteristics", Fluid Phase Equilibria 576, 113937.

mój udział w powstaniu tej publikacji polegał na

- współautorstwie koncepcji i hipotezy badawczej pracy,
- napisaniu pierwszej wersji manuskryptu,
- współudziale w dyskusji nad analizą wyników i konkluzjami z nich wypływającymi,
- współudział przygotowaniu odpowiedzi na recenzje.



Podpis współautora publikacji



Examination of compressed isopropyl myristate and isopropyl palmitate as components of biodiesel fuel with improved cold flow characteristics

Author: Monika Zarska, Michal Zorebski, Marzena Dzida

Publication: Fluid Phase Equilibria

Publisher: Elsevier

Date: January 2024

© 2023 Elsevier B.V. All rights reserved.

Journal Author Rights

Please note that, as the author of this Elsevier article, you retain the right to include it in a thesis or dissertation, provided it is not published commercially. Permission is not required, but please ensure that you reference the journal as the original source. For more information on this and on your other retained rights, please visit: <https://www.elsevier.com/about/our-business/policies/copyright#Author-rights>

BACK

CLOSE WINDOW

Publikacja [2]

High pressure thermophysical characteristics of butyl caprate and butyl laurate as fully biorenewable components of biodiesel fuel

Autorzy	M. Źarska, M. Zorębski, M. Dzida
Czasopismo	Fuel
Rok wydania, tom, nr artykułu, strony	2022, 323, 124274, 1-9
DOI	https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124274
Impact factor IF ₂₀₂₂	6,7
Punkty MNiSW ₂₀₂₂	140



Examination of compressed isopropyl myristate and isopropyl palmitate as components of biodiesel fuel with improved cold flow characteristics

Monika Źarska^a, Michał Zorębski¹, Marzena Dzida^a

^a Institute of Chemistry, University of Silesia in Katowice, Szkolna 9, 40-006 Katowice, Poland

ARTICLE INFO

Keywords:
Isopropyl esters
High pressure ultrasound velocity
 $\rho(T,p)$ data
Isentropic compressibility
Viscosity

ABSTRACT

The high crystallization temperature of biodiesel can be reduced by using isopropyl esters instead of methyl or ethyl ones. This improved cold flow behavior is critical to the operating temperature and pressure of a diesel engine. The ultrasound velocity in isopropyl myristate (isopropyl tetradecanoate) was measured in the temperature range from 293.15 to 343.15 K at 0.1 MPa and from 293 to 318 K at pressures from 15.20 to 101.32 MPa. The ultrasound velocity in isopropyl palmitate (isopropyl hexadecanoate) was measured in the temperature range from 293.15 to 343.15 K at 0.1 MPa and from 298 to 323 K at pressures from 15.20 to 75.99 MPa. The viscosity and isobaric heat capacity were measured at 0.1 MPa within the temperatures from 293.15 to 343.15 K and within the temperatures from 293.15 to 323.15 K, respectively. The density, isobaric heat capacity, isentropic and isothermal compressibilities, and isobaric thermal expansion as function of temperature and pressure have been calculated using the experimental ultrasound velocity, density, and isobaric heat capacity.

The results obtained show that the intersection point of density of examined isopropyl esters exists at 313.15 K under 10 MPa, i.e. in the studied temperature and pressure range. For a given temperature, the differences between density of the isopropyl esters under test increase with increasing pressure. The isentropic compressibility of isopropyl myristate and isopropyl palmitate can be compensated by 5 K in the given pressure range. The isopropyl myristate and isopropyl palmitate can be considered as promising diesel bioadditives.

1. Introduction

Thermophysical properties of bio- and petroleum-based diesels, such as ultrasound velocity, density, and compressibility, are different due to different chemical composition. They influence combustion and exhaust emission as well as change the engine's injection timing [1–3]. Density is one of the most important property of fuel, because injection systems, pumps and injectors must deliver the amount of fuel precisely adjusted to provide proper combustion, while minimizing greenhouse gases emissions [4]. The compressibility affects the spray characteristics upon injection. Since, the compressibility of biodiesel is lower than that of petrodiesel, the injection timing changes can cause different exhaust emissions [5] and performance than the optimized settings chosen by the engine manufacturer. As the fuel injection is approximately an adiabatic process in an engine, the isentropic compressibility seems to be the most useful in estimation of the fuel injection timing. That is particularly important for modern common rail systems where the pressure (p) can reach 250 MPa [6]. The only experimental method that

leads directly to isentropic compressibility of compressed liquids is the acoustic one, based on the measurement of the high- p ultrasound velocity. This method has found wide acceptance as the most reliable tool for determination of temperature (T) and p dependence of density ($\rho(T,p)$ data). Most biodiesel fuels consist of methyl esters (MEs), which have poor low temperature fluidity. Moreover, it is well known (based on Clausius-Clapeyron equation for most pure liquids or when isosteres are studied) that with increasing pressure the freezing point increases. Therefore, biodiesel is still blended with diesel fuel, or, especially in cold climates, a pour point depressant is added to biodiesel. Replacing the methyl moiety with the branched alcohol moiety can effectively reduce temperature of crystallization and plugging point of the biodiesel cold filter, thereby improving its cold flow performance. Therefore, isopropyl esters (IEs) can be good substitutes for MEs [7]. For example, the crystallization onset temperature for biodiesel composed of IEs synthesized from the soybean oil or tallow is more than eleven degrees lower than for their methyl analogues at 0.1 MPa [8]. In addition, IEs have better fuel properties than MEs [9–11]. For example, mixture of fatty acid IEs

^{*} Corresponding author.

E-mail address: marzena.dzida@us.edu.pl (M. Dzida).

¹ Deceased author.

<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2023.112937>

Received 20 June 2023; Received in revised form 25 August 2023; Accepted 29 August 2023

Available online 20 August 2023

0378-3812/© 2023 Elsevier B.V. All rights reserved.

Table 1
Basic information about IM and IP.

Substance	Supplier	CAS	Purification	Purity	Analysis Method	Water contamination ^a
Isopropyl myristate (IM) (Isopropyl tetradecanoate)	Sigma-Aldrich	119-27-0	distillation	99.9wt%	GC	180 ppmw
Isopropyl palmitate (IP) (Isopropyl hexadecanoate)	Sigma-Aldrich	142-91-6	vacuum distillation	99.9wt%	GC	100 ppmw

^a Karl-Fischer method.

synthesized using *Jatropha curcas* crude oil has excellent cetane number (CN), higher than mixture of their methyl counterparts [10]. Density and viscosity meet ASTM standards but slightly exceed the limits of EN 142.144 standards [10]. For IEs, NO_x emission is comparable or lower than MEs made from the same feedstock [11]. The main disadvantage is that isopropanol is more expensive compared to methanol [12]. This can be compensated by the yield of IEs being about 10% higher than MEs because of the heavier molecular weight [9] or by using IEs from animal fat instead of soybean oil [11]. On the other hand, Lee et al. [8] synthesized IEs from a 66:1 molar ratio of isopropyl alcohol to triglycerides. The MEs are synthesized typically from a 6:1 molar ratio of methanol to triglycerides. The heavier molecular weight of isopropyl alcohol affected the need for more moles of alcohol per mole of triglycerides which leads to increase the cost of isopropyl esters synthesis. Vadgama et al. [13] obtained conversion of 88% when the molar ratio of isopropyl alcohol to myristic acid was 15:1. Recently, Mustafa and Nikura [14] obtained similar results in biocatalytic synthesis of isopropyl palmitate, i.e. conversion of 91% when the molar ratio of isopropyl alcohol to palmitic acid was 15:1. Deshmare et al. [15] found the optimum molar ratio to be 5:1 of isopropyl alcohol to palm fatty acid distillate in the presence of ultrasonic irradiations. Hossain et al. [16] obtained the maximum conversion of 84% for low molar ratio 3:1 of isopropanol to sunflower oil with a high content of oleic acid using enzymatic catalyst. In turn, Silva et al. [17] applied the ping-pong bi-bi mechanism to the isopropyl alcohol esterification with palmitic acid catalyzed by *Candida rugosa* or *Penicillium canescens* lipases immobilized on magnetic poly (styrene-co-divinylbenzene). They obtained the maximum conversion of 79% for molar ratio 2:1 of palmitic acid to isopropyl alcohol which was interesting from a technological and economic point of view.

The individual bio-additives affect the performance of the fuel [12]. Bonhorst et al. [18] reported density and viscosity of IEs of caproic, caprylic, capric, lauric, myristic, palmitic, and stearic acid from 293.15 to 372.05 K at 0.1 MPa. The point at which the density isotherm interest was reported to be 312.9 K, which is lower than that of MEs and propyl esters (PEs), according to their report. Althouse et al. [19] reported refractive index of above mentioned IEs at T from 293.15 to 318.15 K. Tat and Van Gerpen [20] presented correlation equations that describe the temperature and pressure dependence of ultrasound velocity, density, and isotropic bulk modulus for isopropyl palmitate (IP). The equations were derived for a T range of 293.15 to 373.15 K and p range of 0.1 to 34.5 MPa. The p that reach 32.5 MPa are significant because most of engines characterize pressures of nozzle opening lower than 32.5 MPa. In turn, as it was mentioned above, the common rail system can reach p of 250 MPa. Thus, examining the influence of parameters of state on physicochemical properties is crucial in obtaining a thorough understanding of fuel characteristics. The objective of this study is to investigate properties of compressed isopropyl myristate (IM) and IP, derived from the ultrasound velocity at 293 to 323 K and at 0.1 to 1.03 MPa. This study was performed under analogical conditions as for other esters examined in the previous works.

2. Experimental section

2.1. Samples

IM was dried for five hours at 363.15 K and 20 mbar, then stored under argon before measurements. IP was distilled under reduced p (5

mbar) at 453 K. For other information see Table 1. We verified the purity of the chemicals by comparing their refractive index, n_D , with literature values. The refractive index was measured at 298.15 K using an Abbe-mat 550 refractometer from Anton Paar in Graz, Austria. We found that the refractive index of IM was 1.4326 ± 0.0004 , which excellent agreed with reported by Althouse et al. ($n_D=1.4325$) [19]. Similarly, the refractive index of IP was found to be 1.4363 ± 0.0004 , which excellent agreed with reported by Althouse et al. ($n_D=1.4364$) [19].

2.2. Ultrasound velocity

The ultrasound velocity measurements at atmospheric and high pressures have been conducted after tests described in detail recently [21], therefore only essential information are provided here. To measure the ultrasound velocity at 0.1 MPa, an Anton Paar ISA 5000 M was employed. The ultrasound velocity was measured at 3 MHz at 0.1 MPa. The combined expanded uncertainty with the interval of confidence of 0.95 of the ultrasound velocity measurements was estimated to be better than $U(u_0) = 1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ($u_{rel} = 0.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $k = 2$). The high-pressure ultrasound velocity has been measured using set designed and constructed in our laboratory [22]. The measuring set operates on the principle of the pulse-echo-overlap method with a single transmitting-receiving ceramic transducer operating at 2 MHz and an acoustic mirror. The pressure was provided by a hand operated hydraulic press and was measured with a strain gage measuring system (Höttinger Baldwin System P3MD). The pressure was stabilized to within ± 0.03 MPa and measured with standard uncertainty of $u(p) = 0.0015 \text{ p}$. During the measurements, the temperature was stabilized within the limits of ± 0.01 K by a Haake DC 30 temperature controller, and measured using an Erco Hart 850 platinum resistance thermometer (traceable to a NIST standard) with an standard uncertainty of $u(T) = 0.03$ K and resolution of 0.001 K. The standard uncertainty of temperature measurement is equal to 0.05 K. Re-distilled water with electrolytic conductivity of $1 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, degassed by boiling just before measurements, was used as the standard liquid for determining the ultrasonic path length. The combined expanded uncertainty with the interval of confidence of 0.95 of the high-pressure ultrasound velocity measurements was estimated to be better than $U(u) = 2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ($u_{rel} = 1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $k = 2$). Details of the high-pressure device can be found in the previous paper [22].

2.3. Density

The density at 0.1 MPa was conducted by a vibrating tube densimeter Anton Paar DMA 5000 M. Densimeter was calibrated by the extended procedure with dry air and re-distilled water with electrolytic conductivity equals $1 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ at 298.15 K. The viscosity was automatically corrected. Temperature was measured with the standard uncertainty of 0.02 K and resolution of 0.001 K. The combined expanded uncertainty with the interval of confidence of 0.95 of the density measurements was estimated to be better than $U(\rho) = 0.1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ($u_{rel} = 0.05 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, $k = 2$) at atmospheric pressure, whereas repeatability was estimated to be $\pm 0.005 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

2.4. Isobaric heat capacity

The specific isobaric heat capacity at 0.1 MPa was measured using a modified differential temperature-scanning microcalorimeter with a

Table 2
Density, ρ , ultrasound velocity, u , and viscosity, η , of IM and IP as a function of temperature, T , at 0.1 MPa.

Isopropyl myristate				Isopropyl palmitate			
T (K)	ρ^a (kg m ⁻³)	u^b (m s ⁻¹)	η^c (mPa s)	T (K)	ρ^a (kg m ⁻³)	u^b (m s ⁻¹)	η^c (mPa s)
278.15	864.55			298.15	856.74		
283.15	868.76	1376.66		293.15	853.06	1358.37	7.29
288.15	872.99	1377.78		298.15	849.39	1340.18	8.31
293.14	877.23	1379.50	5.34	303.15	845.72	1322.30	5.51
298.15	881.47	1380.97	4.63	308.15	842.05	1304.66	4.64
303.15	885.72	1382.91	4.07	313.15	838.39	1287.18	4.29
308.15	891.96	1385.18	3.60	318.15	834.73	1269.92	3.83
313.15	898.21	1387.59	3.20	323.15	831.07	1252.93	3.44
318.15	904.46	1390.23	2.87	328.15	827.42	1236.51	3.11
323.15	910.70	1393.99	2.58	333.15	823.76	1219.79	2.80
328.15	916.95	1397.96	2.33	338.15	820.10	1202.24	2.57
333.15	923.20	1402.74	2.12	343.15	816.44	1185.85	2.35
338.15	929.44	1408.01	1.93	348.15	812.78		
343.15	935.68	1413.51	1.77	353.15	809.12		
348.15	941.92			358.15	805.45		
353.14	948.16			363.15	801.78		
358.15	954.39						
363.15	960.61						

^a $u(T) = 0.01$ K.

^b $\Delta(\rho) = 0.1$ kg m⁻³.

^c $\Delta(\eta) = 1$ m s⁻¹.

^d $\Delta(\eta) = 0.01$ g; for viscosity: ^e $u(T) = 0.02$ K.

semiconductor differential heat flux detector of the Tian-Calvet type with procedure so-called "continuous with reference". The apparatus, calibration, measurement and test procedures were described in detail in the previous papers [23,24] and therefore only a brief description is given here. The samples of volume 2.7 mL were prepared by mass using an OHAUS balance (DV215CD, precision $\pm 6 \cdot 10^{-7}$ kg). Before measurement, the samples were heated up in the measuring vessel for a final degassing, the same three step temperature program for the empty sample vessel, the reference sample, and the measured sample was always applied, i.e., (i) isothermal phase ($5 \cdot 10^3$ s) at starting temperature, (ii) increase of the temperature with scanning at a rate of 1 mK s⁻¹, and (iii) isothermal phase ($5 \cdot 10^3$ s) at final temperature. The 1-butanol (Aldrich, anhydrous, 99.5 wt.%) was used as a reference standard with the reference values took from [25]. The testing measurements were carried out for n-hexane and benzene (described in details in [23]). Temperature was measured with the standard uncertainty of 0.05 K. The measurements were performed in a temperature-stabilized laboratory (within ± 1 K). Taking into account procedures (calibration and measurement), test runs, and neglecting the vapor correction, the expanded uncertainty (coverage factor $k = 2$, confidence level 0.95) of the isobaric heat capacity measurements was estimated to be of $\pm 1\%$.

2.5. Dynamic viscosity

The dynamic viscosity was conducted using an Anton Paar Lovis 2000 ME microviscometer using steel ball and the capillary with an internal diameter of 1.59 mm. The microviscometer was calibrated at 293.15 and 313.15 K using the ultrapure water. The repeatability and standard uncertainty of viscosity measurements were 0.1% and $\pm 0.5\%$ (with the same ball), respectively. The temperature was controlled by an internal thermostat with the standard uncertainty of ± 0.02 K. The expanded uncertainty (coverage factor $k = 2$, confidence level 0.95) of the viscosity measurements was estimated to be $\pm 1\%$ [21].

3. Results

For IM, the ultrasound velocity measurements were taken at 0.1 MPa in the T range of 293.15 to 343.15 K, while at p from 15.20 to 101.32 MPa at T ranging from 293 to 318 K in 5 K increments. For IP, measurements were taken at 0.1 MPa in the T range of 293.15 to 343.15 K,

while at p from 15.20 to 75.99 MPa at T ranging from 298 to 323 K in 5 K increments. Table 2 and Table 3 list the ultrasound velocity data at 0.1 MPa and at high p , respectively. The absolute average relative deviations (AADs) between the ultrasound velocity in IP in T range of 298.15 to 323.15 K and at p of 0.1, 10, 20, and 30 MPa reported by Tat and Van Gerpen [20], and the measured ultrasound velocity in this study were found to be equal to 0.59%, 0.19%, 0.16%, 0.40%, and the average relative deviations (BIAS) equal to -0.59%, -0.19%, -0.16%, -0.40% at 0.1, 10, 20 and 30 MPa, respectively. The percent relative deviations (RDs) are presented in Fig. S1. Table 2 presents the experimental values of density measured at 0.1 MPa within a T range of 278 to 363 K with 5 K increments for IM and within a T range of 288 to 363 K with 5 K increments for IP. We compared the density of IM and IP at 0.1 MPa to the values reported by Bothorst et al. [18]. The resulting AADs equal to 0.01% and 0.04% and the BIAS equal to -0.01% and -0.04%, respectively. In turn, the AAD equal to 0.07% and the BIAS equal to -0.02% for density of IP at 0.1 MPa reported by Tat and Van Gerpen [20] and density from this work. The RDs are presented in Fig. S2. Table 4 contains the values of specific isobaric heat capacity, which were measured at 0.1 MPa and T ranging from 293 to 323 K, in increments of approximately 0.02 K. Therefore, these values were collected at intervals of 2.5 K. Additionally, Table 2 presents the viscosity of IM and IP, measured at 0.1 MPa within a T range of 293 to 343 K. The AADs equal to 5.0%, 8.6% for viscosity of IM at 293.15 K, 333.15 K respectively, and 1.7% for IP at 333.15 K between data reported by Bothorst et al. [18] and from this work. The BIAS equal to -5.0%, -8.6% and -1.7%, respectively. The RDs are presented in Fig. S3. Bothorst et al. [18] measured viscosity by a calibrated glass capillary viscometer using Method B, designation D 445-42E, of the American Society for Testing Materials. They did not describe in details viscosity measurements conducted in their work. Thus, the differences may therefore result from the methodology of viscosity measurement and/or the uncertainty of temperature measurement.

A second-order polynomial was used to approximate dependence of the ultrasound velocity, u_0 , density, and specific isobaric heat capacity on T at $p = 0.1$ MPa. Table S1 provides the coefficients and related standard deviations. To achieve smoothness in the ultrasound velocity, ρ , and T , the equation introduced by Sun et al. [26] was selected. Table S2 provides the adjusted parameters and related standard deviations.

Table 3
Ultrasound velocity, u , in IM and IP as a function of temperature, T , and pressure, p .

Isopropyl myristate			Isopropyl palmitate		
T (K)	p^a (MPa)	u^b (m s $^{-1}$)	T (K)	p^a (MPa)	u^b (m s $^{-1}$)
292.07	15.20	1410.92	298.06	15.20	1413.21
292.07	30.39	1474.61	298.06	30.39	1477.47
292.07	45.59	1532.46	298.06	45.59	1535.88
292.07	60.79	1586.93	298.06	60.79	1596.71
292.07	75.99	1638.05	298.06	75.99	1649.06
298.12	15.20	1592.52	303.03	15.20	1591.10
298.12	30.39	1637.37	303.03	30.39	1675.89
298.12	45.59	1516.56	303.03	45.59	1637.22
298.12	60.79	1571.59	303.03	60.79	1689.39
298.12	75.99	1622.71	303.03	75.99	1746.37
303.12	15.20	1375.91	308.03	15.20	1506.20
303.12	30.39	1442.02	308.03	30.39	1561.07
303.12	45.59	1501.58	308.03	45.59	1613.49
303.12	60.79	1556.80	308.03	60.79	1664.22
303.12	75.99	1608.60	308.03	75.99	1713.12
303.10	91.18	1657.69	313.00	91.18	1761.91
303.10	101.33	1690.09	313.01	101.33	1807.64
308.09	15.20	1359.60	313.01	15.20	1500.07
308.09	30.39	1426.55	313.07	30.39	1547.36
308.09	45.59	1487.17	313.08	45.59	1593.22
308.07	60.79	1542.61	313.08	60.79	1638.91
308.08	75.99	1594.97	313.09	75.99	1683.30
308.07	91.18	1644.22	313.09	91.18	1726.27
308.08	101.33	1676.75	323.33	101.33	1771.78
313.04	15.20	1343.52	323.33	15.20	1460.47
313.03	30.39	1411.31	323.32	30.39	1503.98
313.03	45.59	1479.01	323.33	45.59	1548.07
313.02	60.79	1528.78	323.32	60.79	1592.07
313.02	75.99	1581.79			
313.02	91.18	1631.72			
313.02	101.33	1664.84			
318.27	15.20	1336.74			
318.28	30.39	1395.43			
318.27	45.59	1457.34			
318.27	60.79	1514.51			
318.27	75.99	1567.74			
318.28	91.18	1617.75			
318.26	101.33	1649.65			

^a $u(T) = 0.05$ K.
^b $u(p) = 0.0015$ p.
^c $U(u) = 2$ m s $^{-1}$ (8.1 < $p \leq 101$ MPa).

Table 4
Specific isobaric heat capacity, C_p , of IM and IP as a function of temperature, T , at 0.1 MPa.

Isopropyl myristate		Isopropyl palmitate	
T (K)	C_p^a (J kg $^{-1}$ K $^{-1}$)	T (K)	C_p^a (J kg $^{-1}$ K $^{-1}$)
293.15	1999.01	293.15	2034.69
295.60	1995.58	295.60	2038.90
298.15	1993.16	298.15	2023.22
300.60	2006.41	300.60	2032.00
303.15	2012.70	303.15	2038.43
305.60	2017.44	305.60	2043.21
308.15	2020.46	308.15	2049.07
310.60	2035.35	310.60	2056.07
313.15	2045.13	313.15	2066.03
315.60	2050.58	315.60	2079.07
318.15	2059.82	318.15	2085.13
320.60	2064.04	320.60	2093.90
323.15	2081.66	323.15	2104.72

^a $u(T) = 0.01$ K.
^b $U(C_p) = 0.01$ C $_p$.

Table 5
Density, ρ , of IM and IP as a function of temperature, T , and pressure, p .

p (MPa)	ρ^a (kg m $^{-3}$)					
	T (K)					
	298.15	299.15	303.15	308.15	313.15	318.15
Isopropyl myristate						
10	859.66	856.06	852.47	848.88	845.29	841.71
20	865.69	862.25	858.78	855.33	851.88	848.46
30	871.34	868.01	864.60	861.26	857.90	854.75
40	876.68	873.45	870.24	867.03	863.83	860.63
50	881.72	878.60	875.49	872.38	869.28	866.18
60	886.52	883.49	880.47	877.45	874.44	871.44
70	891.10	888.15	885.21	882.28	879.35	876.43
80		892.74	889.80	886.88	884.00	881.19
90		897.06	895.29	892.51	889.74	887.54
100			899.25	896.52	893.81	891.10
p (MPa)						
	T (K)					
	298.15	303.15	308.15	313.15	318.15	323.15
Isopropyl palmitate						
10	853.74	852.23	848.78	845.29	841.73	838.24
20	861.70	858.23	854.87	851.41	848.26	844.91
30	867.29	864.05	860.80	857.57	854.33	851.11
40	872.57	869.43	866.29	863.16	860.04	856.93
50		874.52	871.40	868.45	865.42	862.40
60		879.36	876.41	873.46	870.52	867.58
70		883.97	881.10	878.24	875.37	872.52
80						
90						
100						

^a $U(\rho) = 5 \cdot 10^{-4}$ p.

4. Material constants at high pressures

The T_{gp} and TC_{gp} data were determined by method described recently [21]. The expanded uncertainty of determination of density is better than $U(\rho) = 5 \cdot 10^{-4}$ p kg m $^{-3}$ and of specific isobaric heat capacity is better than $U(C_p) = 2 \cdot 10^{-3}$ C $_p$ J kg $^{-1}$ K $^{-1}$. Table 5 contains the T_{gp} values and Table S3 contains TC_{gp} values. A comparison between density of IP in T range 298.15 to 323.15 K at 0.1, 10, 20 and 30 MPa, reported by Tat and Van Gerpen [20] with density determined in this work resulted in the AADs equal to 0.07%, 0.06%, 0.06%, 0.07%, the BIAS equal to -0.02%, 0.03%, 0.03%, -0.03% at 0.1, 10, 20 and 30 MPa, respectively. The PDs are presented in Fig. S2.

The Newton-Laplace formula was used for calculation the isentropic compressibility and the values contain Table 6. A comparison between the high- p isentropic compressibility of IP in the T range from 298.15 to 318.15 K and at 0.1, 10, 20 and 30 MPa reported by Tat and Van Gerpen [20], with the isentropic compressibility determined in this work resulted in the AADs equal to 0.69%, 0.42%, 0.43%, 0.68%, the BIAS equal to 0.89%, 0.42%, 0.43%, 0.68% at 0.1, 10, 20 and 30 MPa, respectively. The PDs are presented in Fig. S4.

The high- p isobaric thermal expansion was determined from T_{gp} data and collected in Table S4. The high- p isothermal compressibility was calculated using well known relation $\kappa_T = \kappa_0 + \alpha_0^2 T / \rho C_p$ and collected in Table S5. The estimated expanded uncertainties are $U(\kappa_0) = 1.5 \cdot 10^{-3}$ s $_0$, $U(\alpha_0) = 1 \cdot 10^{-2}$ s $_p$, and $U(\kappa_T) = 5 \cdot 10^{-2}$ s $_p$.

5. Discussion

The qualitative confirmation that substituting a methyl moiety with an ethyl or branched alcohol moiety effectively reduces the melting point is supported by the influence of p on the ultrasound velocity in methyl myristate (MM) [27], ethyl myristate (EM) [28], and IM (as shown in Fig. 1). We could not determine quantitatively p dependence of the freezing point by the acoustic method. However, the start of the freezing process was resulted in the uncontrolled decrease of p and we could not measure ultrasound velocity in the next programmed step.

Table 6
Isentropic compressibility, κ_s , of IM and IP as a function of temperature, T , and pressure, p .

p (MPa)	$\kappa_s \cdot 10^2$ (Pa ⁻¹)					
	T (K)					
	293.15	298.15	303.15	308.15	313.15	318.15
Isopropyl myristate						
0.1	0.65344	0.67451	0.69635	0.71899	0.74244	0.76677
10	0.6051	0.6231	0.6415	0.6606	0.6803	0.7005
20	0.5643	0.5799	0.5959	0.6123	0.6291	0.6464
30	0.5294	0.5431	0.5572	0.5715	0.5862	0.6011
40	0.4990	0.5112	0.5237	0.5364	0.5493	0.5624
50	0.4722	0.4832	0.4943	0.5056	0.5171	0.5287
60	0.4483	0.4582	0.4682	0.4784	0.4886	0.4990
70	0.4267	0.4357	0.4448	0.4539	0.4632	0.4725
80			0.4236	0.4319	0.4402	0.4485
90			0.4042	0.4118	0.4194	0.4270
100			0.3865	0.3934	0.4003	0.4072
	T (K)					
	293.15	303.15	308.15	313.15	318.15	323.15
Isopropyl palmitate						
0.1	0.65540	0.67621	0.69773	0.72000	0.74305	0.76691
10	0.6057	0.6233	0.6415	0.6602	0.6794	0.6991
20	0.5644	0.5797	0.5954	0.6114	0.6278	0.6446
30	0.5295	0.5430	0.5568	0.5708	0.5852	0.5998
40	0.4994	0.5113	0.5237	0.5362	0.5489	0.5618
50		0.4840	0.4956	0.5062	0.5176	0.5291
60		0.4657	0.4697	0.4798	0.4891	0.5005
70		0.4380	0.4471	0.4564	0.4657	0.4751
80						
90						
100						

^a $U(\kappa_s) = 1.5 \cdot 10^{-3} \kappa_s$.

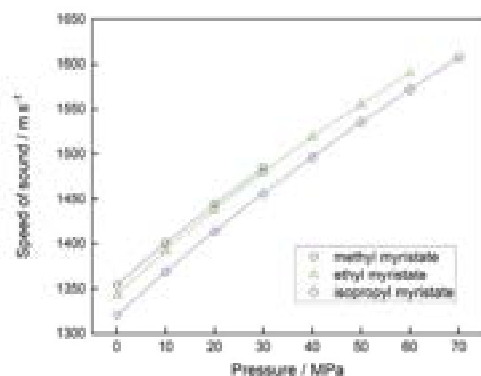


Fig. 1. The ultrasound velocity in MM [27], EM [28], and IM (this work) at 298.15 K.

Based on our earlier investigations and analysis of the literature data, it has been observed that p - T curves at 0.1 MPa for either MEs, EEs, PEs, IEs, butyl esters (BEs) or other esters of saturated fatty acids intersect at a specific T [18,21,27–31]. The density of MEs intersect at 378.15 K, as observed by Shigley et al. [30]. In the case of EEs, the intersection point was observed to be in the proximity of 344.15 K [30]. Meanwhile, for PEs, the intersection point was observed to be near 348.15 K [30]. The results reported by Pratas et al. showed that the inversion of T dependence for density of homologous series of MEs was above 363.15 K [31] and for EEs the intersection points appeared at T from about 343.1 to 351.5 K at 0.1 MPa [31]. For IEs Bencherif found the intersection point at about 313 ± 2 K [18], while in the case of the density values reported by Tat and Van Gerpen the intersection point was not observed in the range of examined T , it would appear probably at higher T [20]. We identified the intersection of density for MEs at 371.72 ± 0.07 K [27], and for EEs

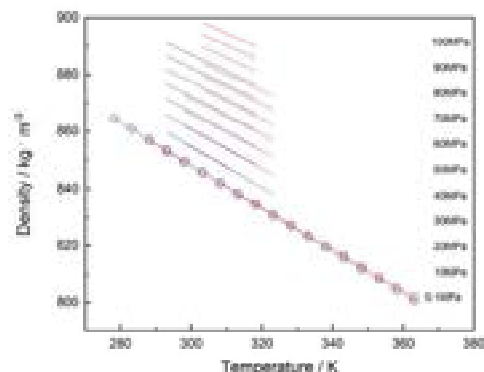


Fig. 2. The density of IM (○) and IP (□); solid lines for $p > 0.1$ MPa were determined based on the high- p ultrasound velocity data (method was described in Ref. [21]).

at 343.98 ± 0.03 K [20,29], while for BEs at 325.15 K [21] at 0.1 MPa. In this work we found that the density of IM and IP at 0.1 MPa intersected at 303.15 K (Fig. 2). In general, there is a decrease in density as the chain length in the acid moiety increases at T up to the intersection point [4,18,21,27–29,31]. However, Tat and Van Gerpen obtained irregular relationship between the density and the chain length in acid moiety, which resulted additionally in the lack of the intersection point for MEs, EEs, and IEs [20]. Among all the studied esters, the differences in the density of IEs homologues are the smallest. Thus, the appearance of the intersection point of density isobars is a subtle effect. For this reason probably, the inversion of the density dependence on the number of carbon atoms was not observed at one T [18]. Our previous results of density of MEs [27] and EEs [28,29] together with data of Ndiaye et al. [32,33], indicated that at high p , the differences between density of MEs and EEs raised as T increased. We expect that the intersection point also

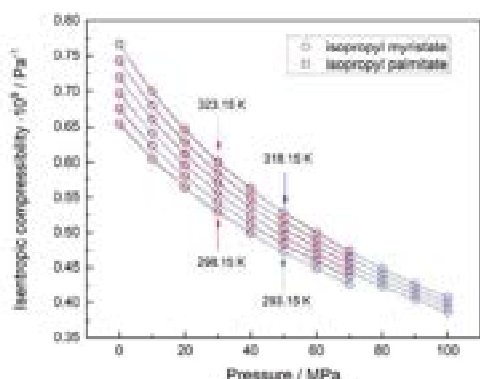


Fig. 3. Isentropic compressibility of IM and IP from 293.15 to 323.15 K in 5 K increments.

exists at high p and the raising p shifts this in the higher T . In turn, the intersection point could appear at lower T for IEs than for MEs like at 0.1 MPa. Thus, recently, we have chosen BEs and the intersection point of the density of butyl caprate (BC) and butyl laurate (BL) increased from 325.15 to 376.55 K as p increased from 0.1 to 40 MPa [21]. In this work, we noticed this effect at 10 MPa and at 318.15 K for investigated IEs, i.e. for the first time at T and p under investigations (Fig. 2). As it was mentioned above, the appearance of the intersection point of density isotherms was a subtle effect. However, the differences in density at the ends of the studied temperature range were higher than declared in this work uncertainties of density determination at atmospheric and high pressures.

As the p increases, the distinctions in the density isotherms among the tested IEs become more prominent (Table 5). Nonetheless, the impact of p is not as significant as it is for REs [21]. Moreover, the density of IM is lower than those of MM and EM. The compensation of the isentropic compressibility for IM and IP occurs while the T is risen by 5 K in the entire p range (Fig. 3). The similar phenomenon was observed for MEs [27], REs [28], and BEs [21].

The isobaric thermal expansion of IM, MM [27], and EM [28] is alike and the IP is less expandable than IM, MM and EM.

6. Conclusions

Experimental high- p ultrasound velocity in IEs gave semi-quantitative information about the effect of p on their freezing point. The freezing point of IM was observed at higher pressure than for previously studied MM [27], EM [28]. This is important for potential applications of IEs as fuel bioadditives. Besides, the ultrasound velocity, the isentropic compressibility, and the viscosity affected significantly the engine's fuel injection timing [1]. For the first time, the intersection point of density of fatty acid esters, i.e. for IM and IP, was found in the examined T and p ranges, i.e. at 313.15 K under 10 MPa. The isentropic compressibility of IM and IP can be compensated by the T rise equal to 5 K in the given p range. It shows that while creating fuel blends the effect of T and p on their physicochemical properties should not be omitted. What is more, the isentropic compressibility of IP is almost identical as of diesel [6] in the studied T and p ranges. While, the isobaric thermal expansion is almost the same for IM, MM [27], and EM [28]. IM characterizes the appropriate density and viscosity compared to EN 14,214 norm for biodiesel. Thus, IM and IP can be considered as promising fuel bioadditives, but taking into consideration the viscosity, IM has slightly better performance parameters.

Supporting information

Supporting Information contains #4 Figures with percent relative deviations, and #5 Tables with: coefficients a_0 , a_1 of eqs. 1 and 2, respectively; high- p isobaric heat capacity; high- p isobaric thermal expansion; high- p isothermal compressibility.

CRediT authorship contribution statement

Monika Żarska: Investigation, Validation, Visualization, Data curation, Formal analysis, Conceptualization, Writing – review & editing. **Michał Zorębski:** Investigation, Data curation. **Marekna Dzida:** Conceptualization, Writing – original draft, Supervision, Methodology, Writing – review & editing, Formal analysis.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

Data will be made available on request.

Acknowledgment

The work was financed by a statutory activity subsidy from the Polish Ministry of Science and Higher Education for the Institute of Chemistry of University of Silesia in Katowice.

Supplementary materials

Supplementary material associated with this article can be found, in the online version, at [doi:10.1016/j.fluid.2023.113937](https://doi.org/10.1016/j.fluid.2023.113937).

References

- [1] M.E. Tat, J.B. Van Gerpen, Measurement of biodiesel speed of sound and its impact on injection timing. In: Final Report, Department of Mechanical Engineering, Iowa State University, Ames, USA, 2003, NREL/REP-210-31462. <https://doi.org/10.2172/120032094>.
- [2] F. Caruana, Impact of biodiesel bulk modulus on injection pressure and injection timing. The effect of residual pressure, Fuel 90 (2) (2011) 477–485. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.10.020>.
- [3] A.L. Boehman, D. Morris, J.P. Szybist, The impact of the bulk modulus of diesel fuels on fuel injection timing, Energy Fuels 18 (6) (2005) 1877–1882. <https://doi.org/10.1021/e044600h>.
- [4] M.J. Pustas, M.B. Oliveira, M.J. Passos-Galgos, A.J. Queimada, M.M. Pinheiro, J. A.P. Coutinho, High-pressure biodiesel density: experimental measurements, correlation, and cubic plus-association equation of state (CPA EoS) modeling, Energy Fuels 29 (10) (2015) 3096–3114. <https://doi.org/10.1021/ef200927a>.
- [5] J.P. Szybist, A.L. Boehman, J.D. Taylor, E.L. McCormick, Evaluation of formulation strategies to eliminate the Biodiesel NOx Effect, Fuel Process. Technol. 85 (10) (2005) 1109–1126. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2004.11.006>.
- [6] M. Dzida, P. Frankiewicz, The effect of temperature and pressure on the physicochemical properties of petroleum diesel oil and biodiesel fuel, Fuel 87 (10–11) (2008) 1941–1948. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.10.010>.
- [7] C.C. Cardoso, V.G. Colauto, E.V.B. de Castro, V.M.D. Pass, Comparison of the properties of special biofuels from palm oil and its fractions synthesized with various alcohols, Fuel 135 (2014) 496–412. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.07.045>.
- [8] I. Lee, L.A. Johnson, E.G. Hammond, Use of branched-chain esters to reduce the crystallization temperature of biodiesel, J. Am. Oil Chem. Soc. 72 (10) (1995) 1150–1160. <https://doi.org/10.1093/ajoc/72.10.1150>.
- [9] P.S. Wang, M.E. Tat, J. Van Gerpen, The production of fatty acid (isopropyl) esters and their use as a diesel engine fuel, J. Am. Oil Chem. Soc. 82 (11) (2005) 845–849. <https://doi.org/10.1093/ajoc/82.11.845>.
- [10] M. Siochka, P. Buzgamin, E. Peles, M. Martini, J.A. Araoz, Comparative study of the production of esters from jatropha oil using different short-chain alcoholic optimization and characterization, Fuel 143 (2015) 182–190. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.11.054>.

- [11] F.S. Wang, *Isopropyl Esters As Solutions to Biofuel Challenges*, Thesis and Dissertations Collection, University of Maine Library, 2023, https://www.kb.umaine.edu/digital/ahd/theses/ahd_2023.html (accessed 04-12).
- [12] G. Kuster, Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters, *Fuel Process. Technol.* 86 (20) (2005) 1054–1070, <https://doi.org/10.1016/j.fuelproc.2004.11.003>.
- [13] R.N. Vaikjanta, A.A. Oduorh, A.M. Lali, Green synthesis of isopropyl myristate in novel single phase medium part I: bench optimization studies, *Bioresour. Rep.* 9 (2023) 126–137, <https://doi.org/10.1016/j.brsr.2015.10.006>.
- [14] A. Muntari, F. Nilsson, Green synthesis of isopropyl palmitate using immobilized vanillin acetylase lipase: process optimization using response surface methodology chem, *Eng. Technol.* 9 (2022), 100516, <https://doi.org/10.1016/j.chem.2022.100516>.
- [15] V.G. Deshmane, P.B. Gogate, A.B. Pandit, Ultrasound assisted synthesis of isopropyl esters from palm fatty acid distillate, *Ultrason. Sonochem.* 14 (2) (2009) 345–350, <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2008.09.004>.
- [16] A. Banaś, J. Aparicio, M. Martínez, J. Acero, Synthesis of a green bioactive isopropyl ester: a statistical approach, *Enzyme Microb. Technol.* 41 (4) (2007) 582–588, <https://doi.org/10.1016/j.enzyme.2007.04.005>.
- [17] M.V.C. Silva, L.G. Aguiar, C.M.R. Rosa, H.F. De Castro, L. Freitas, Kinetic study of isopropyl palmitate synthesis catalyzed by lipase immobilized on a magnetic copolymer support, *Chem. Eng. Commun.* 207 (9) (2019) 1328–1336, <https://doi.org/10.1080/0098594X.2019.1647179>.
- [18] C.W. Bushnell, F.M. Althouse, H.O. Triloboid, Esters of naturally occurring fatty acids - physical properties of methyl, propyl, and isopropyl esters of C₁₄ to C₂₄ saturated fatty acids, *Ind. Eng. Chem.* 40 (12) (1948) 2379–2384, <https://doi.org/10.1021/jr40044a033>.
- [19] F.M. Althouse, C.W. Hunter, H.O. Triloboid, Refractive indices of the methyl, propyl, and isopropyl esters of the C₁₄–C₂₄ saturated fatty acids for various temperatures between 30 and 45°C, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 24 (6) (1947) 257–258, <https://doi.org/10.1093/jaoac/24.6.257>.
- [20] M.L. Tit, J.H. Van Gerpen, Speed of sound and isentropic bulk modulus of alkyl monoesters at elevated temperatures and pressures, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 60 (12) (2003) 1249–1256, <https://doi.org/10.1007/s11796-003-0020-6>.
- [21] M. Zarska, M. Zorybski, M. Dziła, High pressure thermophysical characteristics of lauryl caprate and lauryl laurate as fully biorenewable components of biodiesel fuel, *Fuel* 329 (2022), 124274, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124274>.
- [22] A. Jak, M. Dziła, M. Zorybski, S. Erat, A high pressure device for measurements of the speed of sound in liquids, *Rev. Sci. Instrum.* 71 (4) (2000) 1756–1760, <https://doi.org/10.1063/1.5319533>.
- [23] E. Zorybski, M. Zorybski, M. Dziła, P. Górecki, J. Jędrzejak, Isobaric and isochoric heat capacities of imidazolium-based and pyridinium-based ionic liquids as a function of temperature: modeling of infinite heat capacity, *Ind. Eng. Chem. Res.* 54 (9) (2015) 2592–2606, <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b04796>.
- [24] E. Zorybski, M. Masia, E. Bakuzyńska, M. Zorybski, M. Dziła, Isobaric and isochoric heat capacities as well as isentropic and isothermal compressibilities of Di- and tri-substituted imidazolium-based ionic liquids as a function of temperature, *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (14) (2018) 5161–5172, <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b02546>.
- [25] E. Zorybski, P. Górecki, Molar heat capacities for (1-butanol+1,4-butanediol, 2,3-butanediol, 1,2-butanediol, and 2-methyl-2,4-pentanediol) as function of temperature, *J. Chem. Thermodyn.* 39 (12) (2007) 1601–1607, <https://doi.org/10.1016/j.jct.2007.04.011>.
- [26] T.P. Sun, C.A. Ten Seldam, P.J. Eorbeek, N.J. Trappenburg, S.M. Bienen, Acoustic and thermodynamic properties of ethanol from 273.15 to 323.15 K and up to 260 MPa, *Phys. Chem. Liq.* 18 (2) (1980) 107–118, <https://doi.org/10.1080/00319108008837904>.
- [27] M. Zarska, E. Bartoszek, M. Dziła, High pressure physicochemical properties of biodiesel components derived from coconut oil or babassu oil, *Fuel* 125 (2014) 144–151, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.01.164>.
- [28] M. Dziła, S. Jyjak, J. Sumara, M. Zarska, P. Górecki, High pressure physicochemical properties of biodiesel components used for spray characteristics in diesel injection systems, *Fuel* 113 (2013) 160–171, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.04.015>.
- [29] M. Dziła, S. Jyjak, J. Sumara, M. Zarska, P. Górecki, High pressure physicochemical properties of ethyl caprylate and ethyl caprate, *J. Chem. Eng. Data* 51 (7) (2011) 1965–1962, <https://doi.org/10.1021/jr201107a>.
- [30] J.W. Shigley, C.W. Boobert, F.M. Liang, F.M. Althouse, H.O. Triloboid, Physical characterization of a series of ethyl esters and a series of ethanoate esters, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 33 (4) (1955) 215–215, <https://doi.org/10.1002/jaoac.49015>.
- [31] M.J. Freitas, S. Freitas, M.B. Silveira, S.C. Monteiro, A.B. Lima, J.A.P. Coutinho, Densities and viscosities of fatty acid methyl and ethyl esters, *J. Chem. Eng. Data* 58 (9) (2010) 2963–2960, <https://doi.org/10.1021/jr100042a>.
- [32] E.H.L. Nélays, D. Nairi, J.L. Daridon, Speed of sound, density, and derivative properties of fatty acid methyl and ethyl esters under high pressure: methyl caprate and ethyl caprate, *J. Chem. Eng. Data* 57 (18) (2012) 2667–2676, <https://doi.org/10.1021/jr200496a>.
- [33] E.H.L. Nélays, M. Habouss, J.A.P. Coutinho, M.L.L. Fardos, J.L. Daridon, Speed of sound, density, and derivative properties of ethyl myristate, methyl myristate, and methyl palmitate under high pressure, *J. Chem. Eng. Data* 56 (5) (2011) 1371–1377, <https://doi.org/10.1021/jr100122a>.

Supporting Information

Examination of compressed isopropyl myristate and isopropyl palmitate as components of biodiesel fuel with improved cold flow characteristics

Monika Źarska, Michał Zorębski[†], Marzena Dzida^{*}

University of Silesia in Katowice, Institute of Chemistry, Szkolna 9, 40-006 Katowice, Poland

Supporting Information

Supporting Information contains #4 Figures with percent relative deviations, and #5 Tables with: coefficients a_i , a_j of eqs. 1 and 2, respectively; high- p isobaric heat capacity; high- p isobaric thermal expansion; high- p isothermal compressibility.

Table S1

Coefficients of polynomial: $y = \sum_{j=0}^2 b_j T^j$ for the ultrasound velocity, density and specific isobaric heat capacity under atmospheric pressure.

Component	$c_0 / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$c_1 / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$c_2 \cdot 10^3 / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$	$\delta u_0 / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
Isopropyl myristate	2715.747	-5.7387	3.5584	0.13
Isopropyl palmitate	2745.281	-5.8249	3.7310	0.10
	$\rho_0 / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$\rho_1 / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-1}$	$\rho_2 \cdot 10^3 / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-2}$	$\delta\rho / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
Isopropyl myristate	1073.585	-0.7516	-	0.02
Isopropyl palmitate	1067.722	-0.7323	-	0.01
	$k_0 / \text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$k_1 / \text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$	$k_2 / \text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-3}$	$\delta C_p / \text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Isopropyl myristate	3816.478	-14.5886	0.02850	2.4
Isopropyl palmitate	4772.344	-20.6892	0.03848	2.0

Table S2

Coefficients of equation: $p - p_0 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^n a_{ij} (\mu - \mu_0)^j T^i$ and standard deviation $\delta\mu$.

Component		$a_{0j} / \text{K}^{-j} \cdot \text{MPa} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-1}$	$a_{1j} / \text{K}^{-j} \cdot \text{MPa} \cdot \text{s}^2 \cdot \text{m}^{-2}$	$a_{2j} / \text{K}^{-j} \cdot \text{MPa} \cdot \text{s}^3 \cdot \text{m}^{-3}$	$\delta\mu / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
	j				
Isopropyl myristate	0	0.438489	$1.96436 \cdot 10^{-4}$	$-1.03681 \cdot 10^{-7}$	0.35
	1	$-8.12519 \cdot 10^{-4}$	-	-	
	2	-	-	$6.65928 \cdot 10^{-13}$	
Isopropyl palmitate	0	0.429281	$2.15660 \cdot 10^{-4}$	$-5.65053 \cdot 10^{-8}$	0.16
	1	$-7.93613 \cdot 10^{-4}$	-	-	
	2	-	-	-	

Table S3

The molar isobaric heat capacity of isopropyl myristate and isopropyl palmitate at pressures up to 100 MPa and within the temperature limits (293 and 323) K.

p (MPa)	$C_p^b (\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1})$					
	T (K)					
	293.15	298.15	303.15	308.15	313.15	318.15
Isopropyl myristate						
0.1 ^a	537.89	540.95	544.39	548.22	552.43	557.03
10	536.62	539.65	543.05	546.84	551.02	555.58
20	535.61	538.61	541.99	545.75	549.90	554.43
30	534.77	537.75	541.10	544.85	548.97	553.48
40	534.05	537.01	540.35	544.08	548.18	552.67
50	533.42	536.37	539.69	543.40	547.50	551.97
60	532.86	535.79	539.10	542.80	546.88	551.34
70	532.34	535.27	538.57	542.25	546.32	550.78
80			538.08	541.75	545.81	550.25
90			537.62	541.28	545.33	549.77
100			537.19	540.85	544.89	549.31
p (MPa)	T (K)					
	298.15	303.15	308.15	313.15	318.15	323.15
Isopropyl palmitate						
0.1 ^a	604.26	607.92	612.14	616.94	622.32	628.27
10	602.89	606.50	610.69	615.45	620.78	626.69
20	601.73	605.34	609.49	614.22	619.52	625.40
30	600.79	604.35	608.48	613.18	618.46	624.31
40	599.94	603.48	607.59	612.27	617.52	623.35
50		602.69	606.78	611.45	616.68	622.49
60		601.96	606.04	610.68	615.90	621.69
70		601.27	605.33	609.96	615.16	620.93
80						
90						

$${}^a U(C_p) = 0.01 C_p$$

$${}^b U(C_p) = 0.02 C_p$$

Table S4

The isobaric thermal expansion of isopropyl myristate and isopropyl palmitate at pressures up to 100 MPa and within the temperature limits (293 and 323) K.

p (MPa)	$\alpha_p^a \cdot 10^3$ (K ⁻¹)					
	T (K)					
	293.15	298.15	303.15	308.15	313.15	318.15
Isopropyl myristate						
0.1	0.881	0.885	0.889	0.893	0.897	0.901
10	0.838	0.840	0.843	0.846	0.848	0.851
20	0.800	0.801	0.803	0.805	0.807	0.809
30	0.766	0.767	0.769	0.770	0.771	0.773
40	0.736	0.737	0.738	0.739	0.740	0.741
50	0.709	0.710	0.711	0.712	0.712	0.713
60	0.685	0.686	0.686	0.687	0.688	0.688
70	0.663	0.663	0.664	0.665	0.665	0.666
80			0.644	0.644	0.645	0.645
90			0.625	0.625	0.626	0.626
100			0.607	0.608	0.608	0.609
p (MPa)	T (K)					
	298.15	303.15	308.15	313.15	318.15	323.15
	Isopropyl palmitate					
0.1	0.862	0.866	0.870	0.873	0.877	0.881
10	0.820	0.822	0.825	0.828	0.830	0.833
20	0.782	0.784	0.786	0.788	0.790	0.792
30	0.750	0.751	0.753	0.754	0.756	0.758
40	0.721	0.722	0.723	0.725	0.726	0.727
50		0.695	0.697	0.698	0.699	0.700
60		0.672	0.673	0.674	0.675	0.676
70		0.650	0.651	0.652	0.653	0.655
80						
90						
100						

$${}^c U(\alpha_p) = 1 \cdot 10^{-2} \alpha_p$$

Table S5

The isothermal compressibility of isopropyl myristate and isopropyl palmitate at pressures up to 100 MPa and within the temperature limits (293 and 323) K.

p (MPa)	$\kappa_T \cdot 10^9$ (Pa ⁻¹)					
	T (K)					
	293.15	298.15	303.15	308.15	313.15	318.15
Isopropyl myristate						
0.1	0.787	0.812	0.837	0.863	0.889	0.917
10	0.726	0.746	0.767	0.789	0.811	0.834
20	0.674	0.691	0.710	0.728	0.747	0.766
30	0.629	0.645	0.661	0.677	0.693	0.710
40	0.591	0.605	0.619	0.633	0.647	0.662
50	0.557	0.569	0.582	0.595	0.607	0.620
60	0.527	0.538	0.550	0.561	0.572	0.584
70	0.500	0.510	0.521	0.531	0.541	0.551
80			0.494	0.504	0.513	0.522
90			0.471	0.479	0.488	0.496
100			0.449	0.457	0.465	0.472
p (MPa)	T (K)					
	298.15	303.15	308.15	313.15	318.15	323.15
Isopropyl palmitate						
0.1	0.784	0.808	0.833	0.858	0.884	0.910
10	0.722	0.742	0.762	0.783	0.805	0.826
20	0.669	0.687	0.705	0.722	0.741	0.759
30	0.626	0.641	0.656	0.672	0.688	0.704
40	0.588	0.601	0.615	0.629	0.643	0.657
50		0.567	0.579	0.592	0.605	0.617
60		0.537	0.548	0.559	0.571	0.582
70		0.510	0.520	0.531	0.541	0.551
80						
90						
100						

$${}^a U(\kappa_T) = 5 \cdot 10^{-3} \kappa_T$$

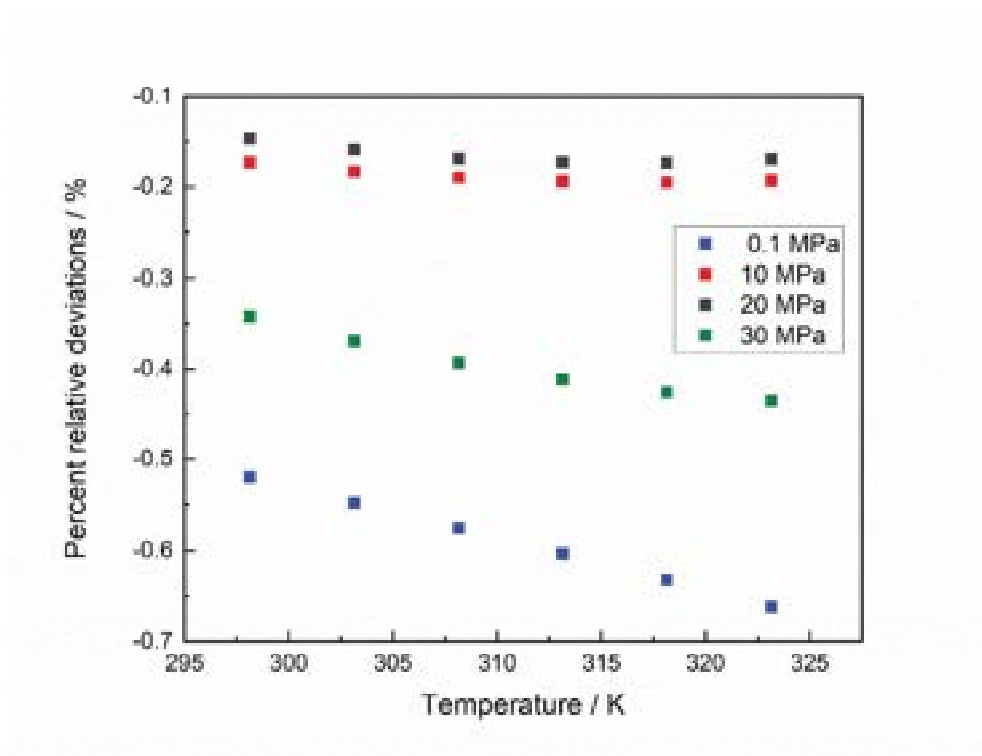


Figure S1. Comparison of ultrasound velocity in isopropyl palmitate as a function of temperature at pressure 0.1, 10, 20 and 30 MPa shown as percent relative deviations (*PDs*) between the literature values [20] and this work's experimental values.

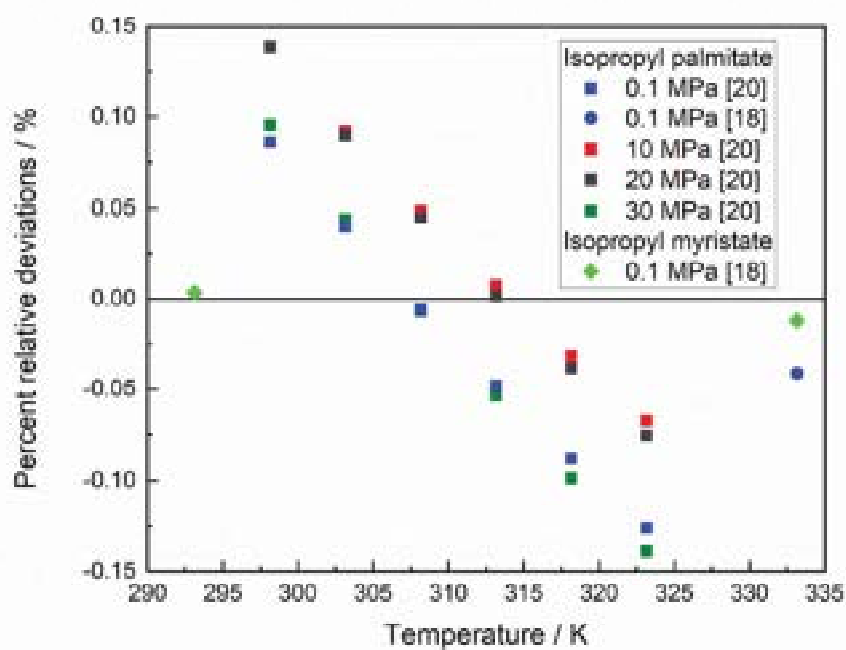


Figure S2. Comparison of density for isopropyl palmitate as a function of temperature at pressure 0.1, 10, 20 and 30 MPa shown as *PDs* between the literature values [18,20] and this work's experimental values.

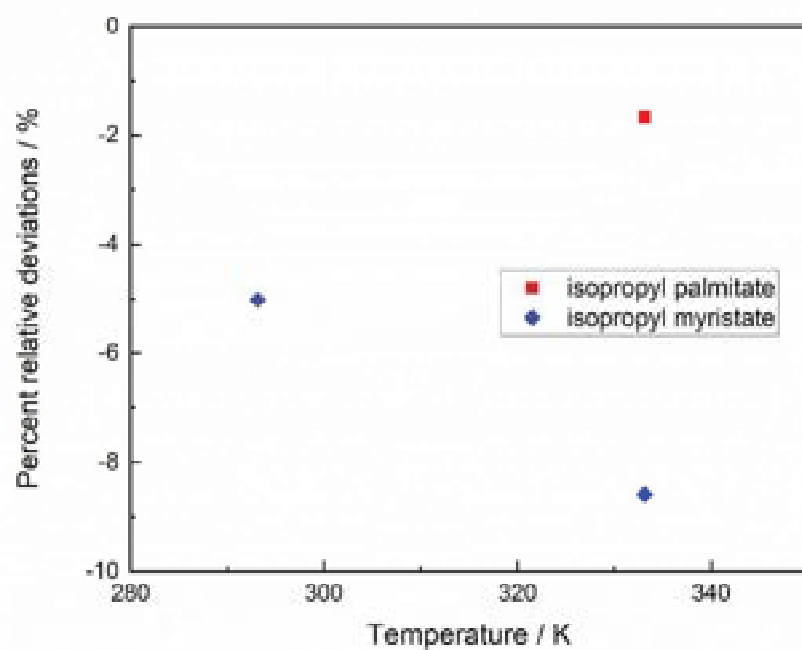


Figure S3. Comparison of viscosity as a function of temperature at atmospheric pressure shown as *PDs* between the literature values [18] and this work's experimental values: ◆, isopropyl myristate at 293.15 and 333.15 K; ■, isopropyl palmitate at 333.15 K.

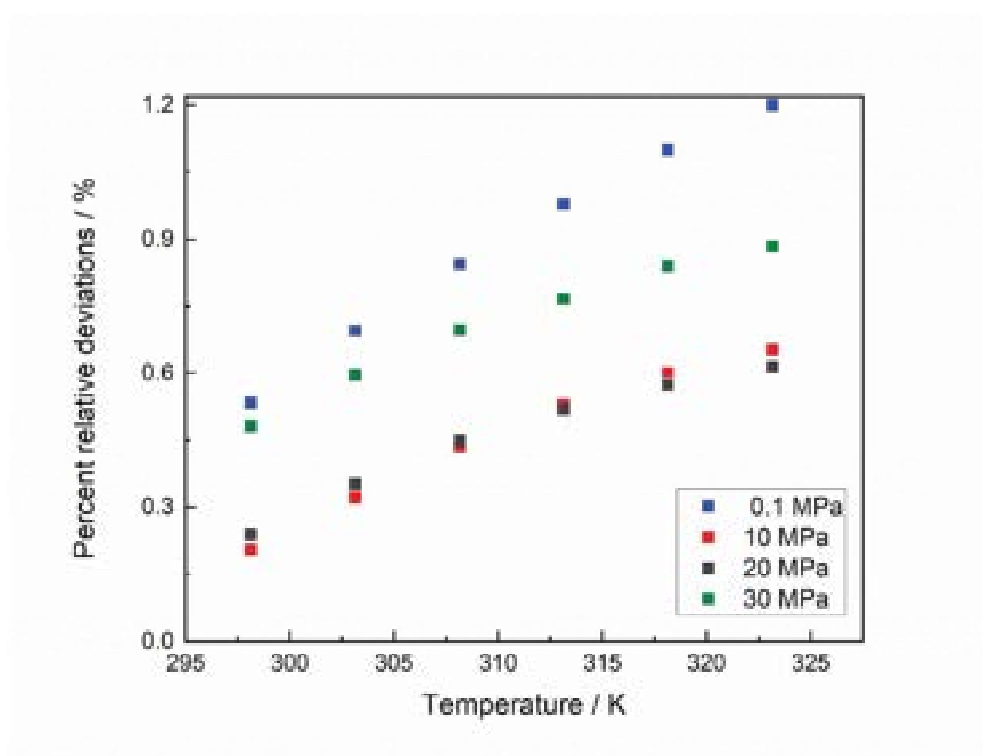


Figure S4. Comparison of isentropic compressibility for isopropyl palmitate as a function of temperature at pressure 0.1, 10, 20 and 30 MPa shown as *PDs* between the literature values [20] and this work's experimental values.

Oświadczenie osoby ubiegającej się o stopień doktora
opisujące merytoryczny wkład w powstanie pracy

Katowice 21.03.2024r.

mgr Monika Żarska

Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski, ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice


OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:

M. Żarska, M. Zorębski, M. Dzida, 2022 "High pressure thermophysical characteristics of butyl caprate and butyl laurate as fully biorenewable components of biodiesel fuel", Fuel, 323, 124274

mój udział w powstaniu tej publikacji polegał na:

- przygotowaniu próbek do pomiarów: osuszenie, oznaczenie zawartości wody w badanych estrach,
- wykonaniu pomiarów prędkości ultradźwięków pod ciśnieniem atmosferycznym i w warunkach wysokich ciśnień, oraz pomiarów gęstości, lepkości i napięcia powierzchniowego pod ciśnieniem atmosferycznym kaprynianu butylu i laurynianu butylu,
- wykonaniu obliczeń prędkości ultradźwięków, współczynnika ściśliwości izoentropowej, współczynnika ściśliwości izotermicznej, współczynnika izobarycznej rozszerzalności termicznej w funkcji ciśnienia i temperatury,
- dyskusji nad pierwszą wersją manuskryptu,
- opracowaniu wykresów umożliwiających interpretację wyników badań,
- przedstawieniu uzyskanych danych w postaci tabelarycznej,
- wykonaniu przeglądu literatury,
- współudziale w dyskusji nad uzyskanymi wynikami i wnioskami wynikającymi z badań,
- współudział przygotowaniu odpowiedzi na recenzje.



Podpis osoby ubiegającej się o stopień
doktora

Oświadczenie autora korespondencyjnego
opisujące merytoryczny wkład mgr. inż. Michała Zorębskiego w powstanie pracy

Katowice 21.03.2024r.

prof. dr hab. Marzena Dzida

Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski, ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:

M. Żarska, M. Zorębski, M. Dzida, 2022 "High pressure thermophysical characteristics of butyl caprate and butyl laurate as fully biorenewable components of biodiesel fuel", Fuel 323, 124274

udział mgr. inż. Michała Zorębskiego w powstaniu tej publikacji polegał na:

- pomiarach izobarycznej pojemności cieplnej obu estrów w funkcji temperatury pod ciśnieniem atmosferycznym,
- opracowaniu uzyskanych wyników izobarycznej pojemności cieplnej obu estrów w funkcji temperatury pod ciśnieniem atmosferycznym.



Podpis autora korespondencyjnego
publikacji

Oświadczenie współautora
opisujące merytoryczny wkład w powstanie pracy

Katowice 21.03.2024r.

prof. dr hab. Marzena Dzida

Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski, ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:

M. Żarska, M. Zorębski, M. Dzida, 2022 "High pressure thermophysical characteristics of butyl caprate and butyl laurate as fully biorenewable components of biodiesel fuel", Fuel 323, 124274

mój udział w powstaniu tej publikacji polegał na:

- autorstwie koncepcji i hipotezy badawczej pracy,
- napisaniu pierwszej wersji manuskryptu,
- współudziale w dyskusji nad analizą wyników i konkluzjami z nich wypływającymi,
- współudział przygotowaniu odpowiedzi na recenzje.


.....

Podpis współautora publikacji



High pressure thermophysical characteristics of butyl caprate and butyl laurate as fully biorenewable components of biodiesel fuel

Author: Monika Zarska, Michal Zorebski, Marzena Dzida

Publication: Fuel

Publisher: Elsevier

Date: 1 September 2022

© 2022 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Journal Author Rights

Please note that, as the author of this Elsevier article, you retain the right to include it in a thesis or dissertation, provided it is not published commercially. Permission is not required, but please ensure that you reference the journal as the original source. For more information on this and on your other retained rights, please visit: <https://www.elsevier.com/about/our-business/policies/copyright#Author-rights>

BACK

CLOSE WINDOW

Publikacja [3]

High pressure physicochemical properties of biodiesel components derived from coconut oil or babassu oil

Autorzy	M. Źarska, K. Bartoszek, M. Dzida
Czasopismo	Fuel
Rok wydania, tom, strony	2014 , 125, 144-151
DOI	https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.01.104
Impact factor IF ₂₀₁₄	3,611
Punkty MNiSW ₂₀₁₄	40



High pressure physicochemical properties of biodiesel components derived from coconut oil or babassu oil



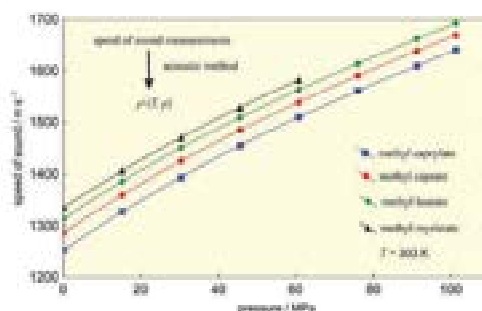
Monika Źarska, Katarzyna Bartoszek, Marzena Dzida^{*}

University of Silesia, Institute of Chemistry, Szkolna 9, 40-006 Katowice, Poland

HIGHLIGHTS

- Methyl esters were investigated.
- Speed of sound was measured.
- Density isobars cross each other.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:
 Received 15 October 2013
 Received in revised form 22 January 2014
 Accepted 30 January 2014
 Available online 19 February 2014

Keywords:
 Biodiesel
 Methyl esters
 Speed of sound
 Density
 Compressibility

ABSTRACT

The four main components of biodiesel coming from coconut oil or babassu oil studied in this work are methyl caprylate, methyl caprate, methyl laurate, and methyl myristate. The speeds of sound in methyl caprylate, methyl caprate, methyl laurate were measured at pressures up to 100 MPa within the temperatures from 293 to 318 K and in methyl myristate at pressures up to 91 MPa and at temperatures from 298 to 318 K. The densities were measured under atmospheric pressure in the temperature range from 273 to 363 K for methyl caprylate, methyl caprate, between 283.15 and 363.15 K for methyl laurate and at temperatures from 293.15 to 363.15 K for methyl myristate. The densities, isobaric thermal expansivities, and isentropic compressibilities as a function of temperature and pressure have been calculated using the experimental results. The results obtained show that for a given temperature, the differences between densities of the methyl caprylate, methyl caprate, methyl laurate, and methyl myristate increase with increasing pressure, while for a given pressure the differences between densities of the methyl esters under test decrease with increasing temperature, which leads to cross of density isobars.

© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Biodiesel comprises monoalkyl esters of fatty acids coming from vegetable oils, animal fats, or mixtures of them. It is produced by the transesterification of triglycerides with a short chain alcohol, usually methanol or ethanol, in the presence of a catalyst,

leading to the formation of mixtures of fatty acid methyl esters or fatty acid ethyl esters, respectively [1]. Rapeseed, sunflower, soybean, palm oils are feedstocks used for the most part. Thus, the main fatty esters contained in biodiesel are those of palmitic acid, stearic acid, oleic acid, linoleic acid, and linolenic acid. The biodiesel produced from these oils possesses poor low-temperature properties and insufficient oxidative stability, higher density and lower compressibility in comparison with mineral oil. Coconut oil or babassu oil contain significant amounts of shorter chain saturated acids

^{*} Corresponding author. Tel.: +48 323591643.
 E-mail address: m.dzida@poczta.um.katowice.pl (M. Dzida).

such as capric acid, lauric acid, caprylic acid, and myristic acid [2,3]. They characterise higher cetane number, CN, and better oxidative stability than their unsaturated counterparts. Physicochemical properties of bio- and petroleum-based diesels, such as speed of sound, density, and compressibility, are different due to dissimilar chemical composition of the fuels. They influence combustion and exhaust emission as well as change the engine's injection timing [4–6]. Density is one of the most important property of fuel, because injection systems, pumps and injectors must deliver the amount of fuel precisely adjusted to provide proper combustion, while minimizing greenhouse gases emissions [1,7,8]. The compressibility determines the spray characteristics upon injection. Since, the compressibility of biodiesels is lower than that of petrodiesels, the injection timing changes can cause different exhaust emissions [9] and performance than the optimized settings chosen by the engine manufacturer. As the fuel injection is approximately an adiabatic process in an engine, the adiabatic compressibility seems to be the most useful in estimation of the fuel injection timing. That is particularly important for modern common rail systems where the pressure can reach 250 MPa [7]. The only experimental method that leads directly to adiabatic compressibility is the acoustic one, based on the measurement of the speed of sound [7]. This method has found wide acceptance as a relatively simple tool for determination of $p\rho T$ data.

In present work the volumetric properties of methyl esters of lauric acid, caprylic acid, and capric acid at pressures up to 101 MPa and temperatures between 293 and 318 K and methyl ester of myristic acid at pressures up to 91 MPa and at temperatures ranging from 298 to 318 K are investigated using acoustic method. This paper is a continuation of our study of thermodynamic properties of monoalkyl esters and includes discussion of the effect of pressure on the temperature dependence of volumetric properties of methyl esters. Due to rising of biofuel use as a new energy solution to replace petroleum based fuels, the interests of biofuels are growing up. During last months a lot of papers concerning high pressure acoustic and thermodynamic properties of methyl and ethyl esters of fatty acids have been published. Our group published papers devoted to ethyl esters of the same acids as in this work [10,11]. Recently, the acoustic and thermodynamic properties of methyl caprate [12], methyl myristate [13], methyl palmitate [13] as well as ethyl caprate [12] and ethyl myristate [13] have been studied by Ndiaye et al. Tat and Van Gerpen [4] have reported speed of sound and density of methyl laurate at pressures up to 34.5 MPa. Moreover, Pratas et al. [8] published $p\rho T$ data for methyl laurate and methyl myristate at pressures up to 45 MPa. To the best of our knowledge, the speed of sound in methyl caprylate have never been investigated under high pressure.

2. Experimental section

2.1. Materials

Purities, CAS registry numbers, and origins of methyl caprylate, methyl caprate, methyl laurate and methyl myristate are listed in Table 1.

Table 1
Specification of chemical samples.

Chemical name	Origin	CAS	Purification method	Mass fraction purity (%)	Analysis method	Mass fraction of water ^a
Methyl caprylate	Sigma-Aldrich	111-11-5	Distillation	99.5	GC ^b	3×10^{-4}
Methyl caprate	Sigma-Aldrich	110-42-9	Distillation	99.6	GC	3×10^{-4}
Methyl laurate	Sigma-Aldrich	111-82-0	Distillation	99.6	GC	1×10^{-4}
Methyl myristate	Sigma-Aldrich	124-10-7	Distillation	99.5	GC	2×10^{-4}

^a Gas chromatography.

^b Karl Fisher method.

2.2. Ultrasonic speed measurements

Measurements of the speed of sound have been undertaken separately at ambient and higher pressures by means of two measuring sets apply the pulse-echo-overlap principle. Both instruments were designed and constructed in our laboratory [14,15]. In the acoustic cell, a single transmitting-receiving ceramic transducer operating at 2 MHz frequency was applied together with and an acoustic mirror. The pressure is provided by a hand-operated hydraulic press connected with the chamber by a system of high-pressure capillary tubes and valves. The pressure is stabilized to within ± 0.03 MPa and measured with an accuracy better than 0.15% by a digital manometer. The manometer consists of a strain gauge Hottinger-Baldwin P3MR, equipped with a Hottinger-Baldwin MC3 signal amplifier, modified in our laboratory, and a digital voltmeter Meratronik V 542.1. During the measurements, the temperature is stabilized within the limits of ± 0.01 K by a Haake DC 30 temperature controller, and measured using an Erco Hart 850 platinum resistance thermometer (traceable to a NIST standard) with an uncertainty of ± 0.05 K and resolution of 0.001 K. The uncertainty was estimated to be better than ± 0.5 m s⁻¹ and ± 1 m s⁻¹ at atmospheric and higher pressures, respectively.

2.3. Density measurements

The vibrating tube densimeter Anton Paar DMA 5000 was used for the measurement of densities as a function of temperature at ambient pressure. The uncertainty is equal to 0.05 kg m⁻³, whereas the repeatability is one order of magnitude better.

3. Measurement results

The ultrasonic speed measurements were performed at temperatures from (293 to 318) K and at pressures from 0.1 MPa to 101 MPa for methyl caprylate, methyl caprate, and methyl laurate, whereas methyl myristate was studied in the temperature range (298–318) K and at pressures up to 91 MPa due to the higher melting temperature. The obtained experimental data are presented in Table 2. The densities were measured at 0.1 MPa in the temperature range of (273.15–363.15) K for methyl caprylate, methyl caprate, between 283.15 and 363.15 K for methyl laurate, and of (293.15–363.15) K for methyl myristate at 5 K intervals. The experimental densities are summarized in Table 3. The measured speeds of sound and densities as a function of temperature were fitted to the empirical polynomials:

$$y = \sum_{j=0}^n b_j T^j, \quad (1)$$

where y denotes the speed of sound, u_0 , or density, ρ , at $p_0 = 0.1$ MPa; b_j are the fit parameters ($b_j = c_j$ for the speed of sound and $b_j = \rho_j$ for the density) calculated by the least squares method. The backward stepwise rejection procedure was used to reduce the number of non-zero coefficients. The coefficients and standard deviations from the regression lines are given in Table 4. The

Table 3
Speeds of sound in methyl caprylate, methyl caprate, methyl laurate, and methyl myristate measured at pressures up to 101 MPa within the temperature range from (293 to 318) K.

T/K	p/MPa	a/m s ⁻¹	T/K	p/MPa	a/m s ⁻¹	T/K	p/MPa	a/m s ⁻¹	T/K	p/MPa	a/m s ⁻¹
Methyl caprylate			Methyl caprate			Methyl laurate			Methyl myristate		
292.85	0.10	1292.32	292.89	0.10	1325.30	292.87	0.10	1332.11	298.13	0.10	1354.23
292.87	15.20	1364.64	292.85	15.20	1396.11	292.88	15.20	1422.33	298.06	15.20	1424.08
292.87	30.39	1429.08	292.86	30.39	1458.32	292.87	30.39	1484.27	298.06	30.39	1486.75
292.86	45.59	1487.31	292.86	45.59	1516.79	292.88	45.59	1540.75	303.10	0.10	1535.81
292.86	60.79	1540.43	292.85	60.79	1570.54	292.87	60.79	1594.29	303.13	15.20	1406.94
292.87	75.99	1591.63	292.85	75.99	1620.51	292.88	75.99	1644.52	303.13	30.39	1470.05
292.87	91.18	1638.24	292.85	91.18	1668.02	292.88	91.18	1691.21	303.13	45.59	1528.07
292.86	101.32	1668.28	292.85	101.32	1693.76	298.15	0.10	1332.25	303.13	60.79	1582.41
298.13	0.10	1271.80	298.15	0.10	1305.14	298.15	15.20	1401.45	308.07	0.10	1317.59
298.10	15.20	1345.90	298.14	15.20	1377.50	298.16	30.39	1486.44	308.09	15.20	1389.82
298.15	30.39	1411.32	298.14	30.39	1441.72	298.16	45.59	1524.25	308.09	30.39	1454.15
298.15	45.59	1476.39	298.13	45.59	1500.03	298.16	60.79	1576.22	308.09	45.59	1512.91
298.15	60.79	1524.77	298.13	60.79	1523.87	298.16	75.99	1628.98	308.09	60.79	1567.44
298.15	75.99	1575.91	298.14	75.99	1604.76	298.17	91.18	1676.41	308.09	75.99	1618.72
298.16	91.18	1621.96	298.13	91.18	1652.74	298.17	101.32	1705.50	311.04	0.10	1269.58
298.15	101.32	1654.29	298.14	101.32	1682.30	303.14	0.10	1313.64	311.07	15.20	1373.11
303.10	0.10	1252.63	303.11	0.10	1286.40	303.14	15.20	1386.18	311.07	30.39	1438.72
303.12	15.20	1328.09	303.13	15.20	1360.00	303.14	30.39	1450.41	311.06	45.59	1498.02
303.13	30.39	1393.47	303.12	30.39	1425.31	303.14	45.59	1508.82	311.06	60.80	1553.13
303.11	45.59	1454.65	303.12	45.59	1484.60	303.14	60.79	1563.21	311.06	75.99	1604.73
303.12	60.79	1509.84	303.12	60.79	1538.96	303.14	75.99	1613.97	311.06	91.18	1653.96
303.11	75.99	1561.35	303.12	75.99	1590.82	303.14	91.18	1662.32	318.29	0.10	1280.75
303.12	91.18	1609.68	303.12	91.18	1638.92	303.14	101.32	1692.45	318.36	15.20	1335.82
303.12	101.32	1640.76	303.12	101.32	1668.39	308.11	0.10	1295.24	318.36	30.39	1422.79
308.07	0.10	1233.60	308.09	0.10	1267.72	308.11	15.20	1369.17	318.35	45.59	1482.85
308.08	15.20	1309.82	308.10	15.20	1342.84	308.11	30.39	1434.69	318.35	60.80	1538.26
308.09	30.39	1378.27	308.10	30.39	1409.36	308.11	45.59	1493.82	318.35	75.99	1590.87
308.09	45.59	1439.14	308.10	45.59	1469.27	308.11	60.79	1548.43	318.34	91.18	1639.87
308.09	60.79	1495.35	308.10	60.79	1524.32	308.12	75.99	1599.71			
308.09	75.99	1546.90	308.11	75.99	1576.06	308.11	91.18	1648.63			
308.09	91.18	1594.09	308.10	91.18	1625.10	308.12	101.32	1679.38			
308.09	101.32	1627.26	308.11	101.32	1656.21	311.09	0.10	1277.02			
313.05	0.10	1214.73	313.06	0.10	1246.25	313.06	15.20	1352.28			
313.08	15.20	1291.23	313.09	15.20	1325.88	313.07	30.39	1418.90			
313.07	30.39	1362.17	313.09	30.39	1393.35	313.07	45.59	1479.07			
313.07	45.59	1424.18	313.08	45.59	1454.28	313.08	60.80	1531.60			
313.07	60.80	1480.72	313.08	60.80	1510.17	313.07	75.99	1586.31			
313.07	75.99	1532.72	313.09	75.99	1562.24	313.08	91.18	1633.19			
313.08	91.18	1582.59	313.09	91.18	1611.28	313.08	101.32	1686.25			
313.07	101.32	1613.84	313.09	101.32	1642.63	318.36	0.10	1257.96			
318.21	0.10	1195.27	318.22	0.10	1229.84	318.35	15.20	1334.84			
318.25	15.20	1275.69	318.26	15.20	1308.35	318.34	30.39	1402.61			
318.25	30.39	1343.58	318.26	30.39	1377.23	318.35	45.59	1463.26			
318.25	45.59	1408.58	318.26	45.59	1439.11	318.35	60.80	1519.06			
318.25	60.80	1465.60	318.26	60.80	1495.58	318.36	75.99	1571.85			
318.25	75.99	1518.51	318.26	75.99	1547.84	318.36	91.18	1621.29			
318.25	91.18	1568.43	318.26	91.18	1597.45	318.36	101.32	1653.77			
318.26	101.32	1599.68	318.26	101.32	1629.22						

standard deviations are much smaller than the measurements uncertainty.

To express the relationship between the speed of sound, temperature and pressure, the function proposed by Sun et al. [18] was used:

$$p - p_0 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^n a_{ij} (p - p_0)^i T^j, \tag{2}$$

where a_0 is the speed of sound at p_0 and T , given by Eq. (1), a is the speed of sound at $p > 0.1$ MPa, and a_0 are constants, obtained by the least squares method, summarized in Table 5. We apply the step-wise rejection procedure that lets reduce the number of non-zero constants. A comparison between high pressure experimental data of speed of sound in methyl caprate [12] and in methyl myristate [13] and the experimental data determined in this work at 303.15 K and at pressures up to 100 MPa result in the absolute average relative deviations (AAD) equal 0.48% and 0.03% for methyl cap-

rate and methyl myristate, respectively. While the average relative deviations (BIAS) are -0.48% and -0.005% for methyl caprate and methyl myristate, respectively. The maximum deviations (MD) are -0.69% and 0.05% for methyl caprate and methyl myristate, respectively. The AAD, BIAS and MD are 0.18%, -0.14%, and -0.41%, respectively for speeds of sound in methyl laurate reported by Tat and Van Gerpen [4] at 293.15 K and 313.15 K, except results for atmospheric pressure, where the highest differences are observed (MD = -0.67%). For verification results at atmospheric pressure, we compared our data with reported by Tat and Van Gerpen [4] and also with reported recently by Freitas et al. [16]: 1359.2 m s⁻¹ [4], 1351.08 m s⁻¹ (this work), 1350.85 m s⁻¹ [16] at 293.15 K, and 1285.3 m s⁻¹ [4], 1277.24 m s⁻¹ [16], 1276.82 m s⁻¹ (this work) at 313.15 K. We have obtained very good agreement with data reported by Freitas et al. [16], MD = -0.03%, thus the differences are lower than uncertainty declared by us. The relative deviations (RD) showed that our speeds of sound are generally lower than literature ones (Fig. 1).

Table 3

Densities of methyl caprylate, methyl caprate, methyl laurate, and methyl myristate measured within temperature range from (283 to 353) K at atmospheric pressure.

T/K	$\rho/\text{kg m}^{-3}$	T/K	$\rho/\text{kg m}^{-3}$	T/K	$\rho/\text{kg m}^{-3}$	T/K	$\rho/\text{kg m}^{-3}$
Methyl caprylate		Methyl caprate		Methyl laurate		Methyl myristate	
273.15	894.13	273.15	888.63				
278.15	889.81	278.15	884.53				
283.15	885.48	283.15	880.44	283.15	877.26		
288.15	881.14	288.15	876.34	288.14	873.32		
293.14	876.80	293.15	872.25	293.15	869.39	293.15	866.99
298.14	872.46	298.14	868.15	298.15	865.46	298.14	863.18
303.15	868.10	303.15	864.05	303.15	861.53	303.15	859.37
308.15	863.74	308.15	859.95	308.14	857.60	308.15	855.56
313.15	859.37	313.14	855.85	313.14	853.68	313.15	851.76
318.15	854.99	318.15	851.74	318.15	849.75	318.15	847.95
323.15	850.60	323.15	847.62	323.15	845.82	323.15	844.17
328.15	846.19	328.15	843.49	328.15	841.89	328.15	840.34
333.15	841.77	333.15	839.36	333.15	837.95	333.15	836.57
338.15	837.34	338.15	835.22	338.15	834.01	338.15	832.78
343.14	832.89	343.15	831.07	343.15	830.06	343.15	828.98
348.15	828.42	348.15	826.91	348.15	826.10	348.15	825.17
353.14	823.94	353.15	822.74	353.15	822.14	353.14	821.38
358.15	819.43	358.15	818.55	358.14	818.17	358.15	817.54
363.15	814.90	363.15	814.35	363.15	814.19	363.15	813.72

Table 4

Coefficients of polynomial (1) for the speed of sound and density under atmospheric pressure within the temperature range from (293 to 318) K and mean deviations from the regression line.

Component	$c_0/\text{m s}^{-1}$	$c_1/\text{m s}^{-1} \text{K}^{-1}$	$c_2 = 10^2/\text{m s}^{-1} \text{K}^{-2}$	$\rho_0/\text{kg m}^{-3}$
Methyl caprylate	2698.033	-5.6967	3.0613	0.009
Methyl caprate	2758.355	-5.9423	3.8089	0.018
Methyl laurate	2769.108	-5.8900	3.5913	0.016
Methyl myristate	2830.905	-6.1784	4.1100	0.012
	$\rho_0/\text{kg m}^{-3}$	$\rho_1/\text{kg m}^{-3} \text{K}^{-1}$	$\rho_2 = 10^2/\text{kg m}^{-3} \text{K}^{-2}$	$\Delta\rho/\text{kg m}^{-3}$
Methyl caprylate	1111.395	-0.7325	-0.2307	0.025
Methyl caprate	1101.739	-0.7472	-0.1214	0.024
Methyl laurate	1094.128	-0.7480	-0.0596	0.018
Methyl myristate	1089.911	-0.7605	-	0.015

Table 5

Coefficients of Eq. (2) and mean deviations from the regression line Δu .

Component	j	$a_{0j}/\text{K}^{-j} \text{MPa s m}^{-1}$	$a_{1j}/\text{K}^{-j} \text{MPa s}^2 \text{m}^{-1}$	$a_{2j}/\text{K}^{-j} \text{MPa s}^3 \text{m}^{-1}$	$\Delta u/\text{m s}^{-1}$
Methyl caprylate	0	4.57929×10^{-1}	2.05009×10^{-4}	-	0.19
	1	-9.02484×10^{-4}	-	-	
	2	-	-	-2.27831×10^{-10}	
Methyl caprate	0	4.64389×10^{-1}	2.03093×10^{-4}	-2.54054×10^{-9}	0.23
	1	-9.04392×10^{-4}	-	-	
	2	-	-	-	
Methyl laurate	0	4.54489×10^{-1}	2.09473×10^{-4}	-4.10460×10^{-9}	0.24
	1	-8.60738×10^{-4}	-	-	
	2	-	-	-	
Methyl myristate	0	3.25084×10^{-1}	2.08925×10^{-4}	-4.81165×10^{-9}	0.18
	1	-	-	-	
	2	-1.38052×10^{-9}	-	-	

4. Density, thermal expansion, and adiabatic compressibility under high pressures

The densities of methyl caprylate, methyl caprate, methyl laurate were determined for temperatures from 293 to 318 K and for pressures up to 100 MPa, and density of methyl myristate for 298–318 K and 0.1 to 90 MPa. The change of liquid density, $\Delta\rho$, caused by the change of pressure from p_1 to p_2 at constant temperature T is given by the following formula:

$$\Delta\rho = \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{1}{\rho^2} + \frac{\alpha_p^2 T}{C_p} \right) dp \approx \int_{p_1}^{p_2} \frac{1}{\rho^2} dp + \frac{\alpha_p^2 T}{C_p} \Delta p, \quad (3)$$

where $\alpha_p = -(1/\rho)(\partial\rho/\partial T)_p$ is the thermal expansion coefficient, C_p is the specific isobaric heat capacity and $\Delta p = p_2 - p_1$. For integration the initial values of α (T), ρ (T), and C_p (T) at reference pressure $p_0 = 0.101325$ MPa were used. The temperature dependence of the isobaric heat capacity was taken from the literature [17]. The approximate relationship (3) is sufficiently accurate, provided Δp is small, because the heat capacity depends rather slightly on pressure. Moreover, the first term of the right hand side of Eq. (3) is significantly larger than the second one, since the latter results from the difference between the adiabatic and isothermal compressibilities that is rather small. The heat capacity at p_2 is given by:

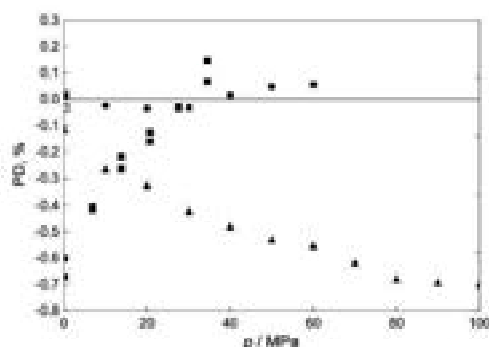


Fig. 1. Comparison of speed of sound as a function of pressure shown as the relative deviation $PD = 100 (v_{exp} - v_{calc})/v_{exp}$ for Δ – methyl caprate [12]; \blacksquare [4], \square [10] – methyl laurate; \bullet – methyl myristate [13].

$$C_p(p_2) = C_p(p_1) - (T/\rho)(\alpha_p^2 + (\partial\alpha_p/\partial T)_p)\Delta p, \quad (4)$$

where $C_p(p_1)$ is the heat capacity at p_1 .

In the calculations, the way proposed by Sun et al. [18] was used. The calculated densities are listed in Table 6. The high pressure densities obtained in this work are in a very good agreement with all literature data. The AAD is 0.04% for experimental densities of methyl caprate and also for methyl myristate measured using a high pressure vibrating tube densimeter by Ndriaye et al. [12,13]. While the BIAS is 0.04% for experimental densities of methyl caprate and -0.03% for methyl myristate and the MD is 0.09% for methyl caprate and 0.04% for methyl myristate. The AAD and BIAS are equal 0.02% for density of methyl caprate calculated from the speed of sound data by Ndriaye et al. [12] alike in this work, while MD = 0.04%. The AAD are 0.03% and 0.01% for results reported by Pratas et al. [8] for methyl laurate and methyl myristate, respectively. The BIAS are 0.03% and 0.002% for results reported by Pratas et al. [8] for methyl laurate and methyl myristate, respectively and the appropriate MD are 0.06% and

Table 6

The calculated densities of methyl caprylate, methyl caprate, methyl laurate, and methyl myristate at pressures up to 100 MPa and within the temperature limits (293 and 318) K.

p/MPa	$\rho/\text{kg m}^{-3}$					
	293.15	298.15	303.15	308.15	313.15	318.15
Methyl caprylate						
0.1	876.80	872.48	868.12	863.76	859.38	854.99
10	883.91	879.76	875.61	871.46	867.30	863.14
20	890.54	886.57	882.59	878.62	874.65	870.67
30	896.73	892.91	889.09	885.27	881.46	877.64
40	902.56	898.87	895.18	891.49	887.83	884.14
50	908.07	904.49	900.92	897.35	893.80	890.25
60	913.30	909.82	906.36	902.90	899.45	896.01
70	918.28	914.90	911.53	908.16	904.81	901.47
80	923.04	919.74	916.46	913.18	909.92	906.67
90	927.60	924.38	921.18	917.98	914.80	911.63
100	931.97	928.83	925.70	922.58	919.47	916.38
Methyl caprate						
0.1	872.27	868.17	864.07	859.96	855.85	851.73
10	878.93	875.01	871.10	867.18	863.27	859.35
20	885.19	881.43	877.67	873.92	870.17	866.42
30	891.05	887.43	883.81	880.20	876.59	872.99
40	896.58	893.08	889.58	886.09	882.61	879.13
50	901.82	898.42	895.03	891.65	888.28	884.91
60	906.80	903.50	900.21	896.92	893.65	890.38
70	911.55	908.33	905.13	901.94	898.76	895.58
80	916.09	912.96	909.84	906.73	903.62	900.53
90	920.45	917.39	914.35	911.31	908.28	905.26
100	924.64	921.65	918.67	915.71	912.75	909.80
Methyl laurate						
0.1	868.39	865.47	862.54	859.62	856.68	853.75
10	875.74	871.98	868.23	864.47	860.72	856.97
20	881.72	878.11	874.50	870.90	867.30	863.71
30	887.35	883.86	880.38	876.90	873.43	869.97
40	892.65	889.28	885.91	882.55	879.20	875.85
50	897.69	894.41	891.14	887.89	884.64	881.40
60	902.48	899.30	896.12	892.95	889.80	886.65
70	907.06	903.96	900.86	897.78	894.71	891.65
80	911.45	908.42	905.40	902.40	899.40	896.41
90	915.66	912.70	909.75	906.82	903.89	900.97
100		916.82	913.93	911.06	908.20	905.35
Methyl myristate						
0.1		863.18	859.37	855.57	851.77	847.97
10		869.45	865.81	862.17	858.54	854.91
20		875.37	871.87	868.37	864.88	861.40
30		880.93	877.55	874.17	870.81	867.45
40			882.91	879.64	876.39	873.14
50			887.98	884.82	881.68	878.51
60			892.81	889.73	886.67	883.61
70				894.42	891.44	888.46
80				898.91	896.00	893.09
90					900.36	897.53
100						

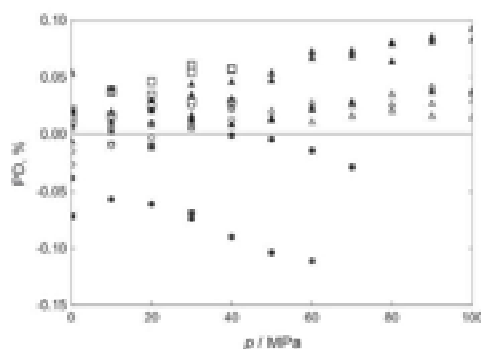


Fig. 2. Comparison of density as a function of pressure shown as the relative deviations $PD = 100 (\rho_{exp} - \rho_{acoustic}) / \rho_{acoustic}$ for Δ (experimental), \circ (calculated by acoustic method) – methyl caprylate [12]; \blacksquare , \square [14], \square [8] – methyl laurate; \bullet [11], \square [8] – methyl myristate.

Table 7
Coefficients of the Tait equation (1) and mean deviations $\Delta\rho$.

Component	C	A_1	A_2	A_3	$\Delta\rho / \text{kg m}^{-3}$
Methyl caprylate	0.088387	488.4206	-190.170	30.2236	0.02
Methyl caprate	0.087901	308.9367	-199.691	21.7056	0.02
Methyl laurate	0.087594	503.1762	-192.540	20.5194	0.02
Methyl myristate	0.087083	487.1190	-179.983	18.4761	0.01

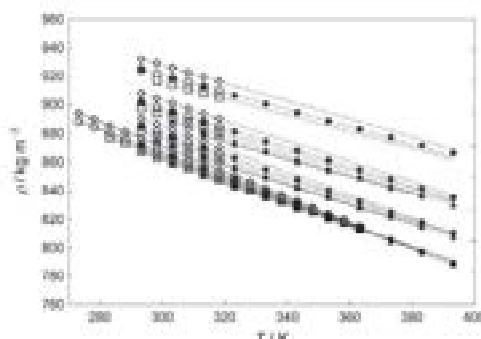


Fig. 3. Density of methyl esters as a function of temperature: \circ – methyl caprylate; \bullet [12], \square – methyl caprate; \square – methyl laurate; \blacktriangle [11], \triangle – methyl myristate; \ast [13] – methyl palmitate at 0.1 (the lowest values), 20, 50, and 100 MPa (the highest values); solid lines – interpolated experimental values using Eq. (1), dashed lines – extrapolated values had calculated using Tait equation.

0.02%. The AAD, BIAS and MD are 0.028%, -0.027%, and -0.07% for densities of methyl laurate reported by Tat and Van Gerpen [4]. The relative deviations (PD) are plotted in Fig. 2. The best agreement was obtained for densities of methyl caprate calculated by the acoustic method.

The $\rho(T, p)$ data were correlated using Tait equation:

$$\rho(T, p) = \rho_0(T, p_0) / [1 - C \ln((p + B(T)) / (p_0 + B(T)))] \quad (5)$$

where ρ_0 is the density at temperature T and at atmospheric pressure $p_0 = 0.101325$ MPa, $B(T)$ is the temperature dependent of the coefficient: $B(T) = A_1 + A_2(T/100) + A_3(T/100)^2$, while C is the

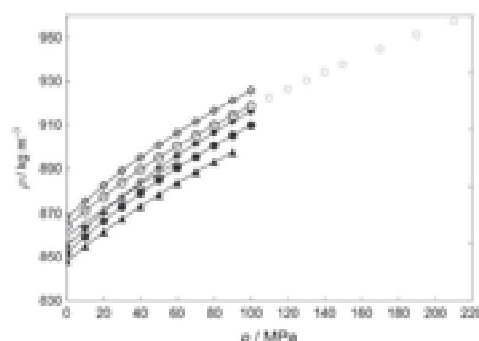


Fig. 4. Density of methyl esters as a function of pressure: \circ , \bullet – methyl caprylate; \square [12], \square , \bullet – methyl caprate; \square , \bullet – methyl laurate; \triangle [8], \triangle , \triangle – methyl myristate at 303.15 K (white and grey points) and 318.15 K (black points).

temperature independent coefficient. The respective coefficients and mean deviations for density are presented in Table 7.

From $\rho(T)$ dependence the isobaric thermal expansion was obtained, using definition: $\alpha_p = -[1/\rho](\partial\rho/\partial T)_p$, and collected in Table S1 in Supplementary Material. From the density and speed of sound, the adiabatic compressibility, κ_s , was calculated by the Laplace formula: $\kappa_s = (\rho c^2)^{-1}$. Results of the calculations are given in Table S2 in Supplementary Material.

5. Discussion

Recently, Freitas et al. [19] extended Wada's group contribution model to the prediction of the speed of sound in biodiesel under pressures up to 35 MPa. They used linear function for description pressure dependence of speed of sound. Where intercept is the speed of sound in biodiesel under atmospheric pressure estimated by Wada's model, while slope a was obtained by fitting to high pressure speeds of sound in methyl caprate reported by Ndiaye et al. [12]. We have validated the extended Wada's group contribution model using our speeds of sound in methyl caprate. We have very good agreement between fitting parameter a reported by Freitas et al. [19] equal $4.19 \text{ m s}^{-1} \text{ MPa}^{-1}$ and obtained by us equal $4.00 \text{ m s}^{-1} \text{ MPa}^{-1}$.

The crossing points of density – temperature curves of methyl, propyl and isopropyl esters of caproic, caprylic, capric, lauric, myristic, palmitic and stearic naturally occurring saturated fatty acid were found first by Bonhorst et al. [20]. These isobars do not intersect each other precisely at one temperature for every group of esters. Nevertheless, they obtained equal value of density for methyl caprylate, methyl caprate, methyl laurate, and methyl myristate at 372.05 K. Their results are in qualitative agreement with reported by Shigley et al. [21], who proved that density temperature curves for various ester series of the saturated acids intersect at characteristic temperature under atmospheric pressure. They noticed that the density isobars of methyl esters cross each other at 378.15 K [21]. For ethyl esters they observed a shift of the crossing point appears in the vicinity of 344.15 [21]; for propyl esters they noticed the crossing point close to 348.15 K. Data reported by Pratas et al. [1,8] and Ndiaye et al. [12,13] qualitatively confirm above observations. Recently, we found that the densities of ethyl caprylate, ethyl caprate, ethyl laurate at atmospheric pressure are approximately equal to each other and independent of molecular weight at 345.96 ± 0.03 K, while density of ethyl myristate is shifted about 0.14 kg m^{-3} at this temperature [11]. In order to

determine the crossing point of densities of methyl esters under atmospheric pressure, we have used extrapolated values from Eq. (1). During this study we observe the crossing point at 371.65 K for density of methyl caprylate, methyl caprate, and methyl myristate, while density for methyl laurate is shifted about 0.15 kg m^{-3} at this temperature. The differences between densities of methyl esters also decrease with increasing temperatures at higher pressures (Table 6) which probably leads to cross density isobars of investigated esters. Therefore we fitted $p\rho T$ data using Tait equation to extend them to temperatures equal to reported by Ndaiye et al. [12,13]. Combination of experimental densities reported by Ndaiye et al. for methyl caprate [12], methyl myristate [13], and methyl palmitate [13] with our extrapolated data improved above supposition (Fig. 3).

As expected from our previous research in case of ethyl esters [10,11], analysis of the pressure dependence of density of methyl esters demonstrates, again, that the differences between densities of the methyl esters under test increase with increasing pressure (Fig. 4). With increasing ester chain length of fatty acid methyl esters and with increasing pressure, the effect of temperature on isobaric thermal expansivity decreases. As a consequence, with increasing molecular weight, the pressure where isobaric thermal expansivity becomes approximately independent on temperature is shifted into lower value (Fig. 5). Moreover the differences between isobaric thermal expansivity values of esters

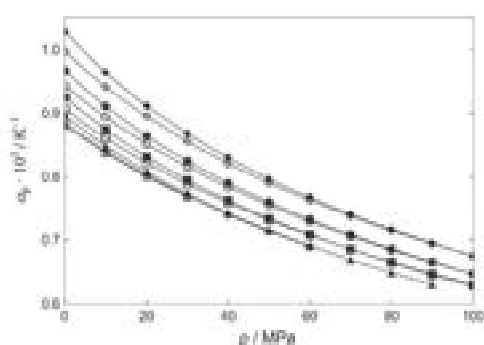


Fig. 5. Isobaric thermal expansivity as a function of pressure: \circ , \bullet – methyl caprylate; \square , \blacksquare – methyl caprate; \square , \blacksquare – methyl laurate; \triangle , \blacktriangle – methyl myristate at 298.15 K (white points) and 318.15 K (black points), and ∇ – methyl myristate at 303.15 K, additionally.

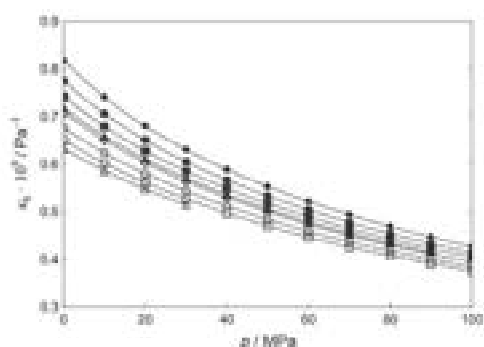


Fig. 6. Isentropic compressibility of methyl esters as a function of pressure: \circ , \bullet – methyl caprylate; \square , \blacksquare – methyl caprate; \square , \blacksquare – methyl laurate; \triangle , \blacktriangle – methyl myristate at 298.15 K (white points) and 318.15 K (black points).

under test decrease with increasing molecular weight. The adiabatic compressibility of methyl caprylate in the temperature interval of 20 K include all values of adiabatic compressibility of methyl caprate, ethyl laurate and ethyl myristate at 318.15 K (Fig. 6). Thus, the differences of adiabatic compressibility of the investigated esters can be partially compensated by temperature.

6. Conclusions

The differences in the density of fuel lead to the change of its mass that can be pumped to the injection system. Injectors must deliver the amount of fuel precisely adjusted to provide proper combustion, which leads to minimize greenhouse gases emissions. Changing the fuel profile, by swap mineral oil for fatty acid esters changes density of the system. Obtained results for densities of methyl esters show that it is possible to define temperature and pressure of the systems in order to obtain approximately the same densities. We observe that the density temperature curves at ambient pressure intersect at 371.65 K for methyl caprylate, methyl caprate, and methyl myristate, while density for methyl laurate is shifted about 0.15 kg m^{-3} at this temperature. Extension of the $p\rho T$ data to higher temperatures using Tait equation, indicates that this effect probably exists under high pressure. Thus, during filling up of a given volume, at temperature and pressure corresponding density isobars intersection described above, the same mass is pumped to the injection system. As a consequence, injectors can deliver the same amount of biofuel. It shows that in improving bio-fuel properties, the effect of temperature and pressure should be taking into consideration.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2014.01.104>.

References

- [1] Freitas MJ, Freitas S, Oliveira MB, Monteiro SC, Lima AS, Coutinho JAP. Densities and viscosities of fatty acid methyl and ethyl esters. *J Chem Eng Data* 2010;55:2981–90.
- [2] Nogueira CA, Freitas FR, Fernandes FAN, Santiago RC, Huelberts BL. Densities and viscosities of binary mixtures of babassu biodiesel + cotton seed or soybean biodiesel at different temperatures. *J Chem Eng Data* 2010;55:5385–93.
- [3] Freitas FR, Rodrigues ML, Veloso CB, Cavalcante CL, Albuquerque MCC, Huelberts BL. Viscosities and densities of binary mixtures of carumon + colza and coconut + soybean biodiesel at various temperatures. *J Chem Eng Data* 2010;55:2809–14.
- [4] Tai ME, Van Gorp JH. Measurement of biodiesel speed of sound and its impact on injection timing. In: Final report, department of mechanical engineering, Iowa state university, Ames, Ia, USA, NREL/58 510–31402, 2003.
- [5] Carmona F. Impact of biodiesel bulk modulus on injection pressure and injection timing. The effect of residual pressure. *Fuel* 2011;90:477–85.
- [6] Buchanan AJ, Morris D, Szybist JP. The impact of the bulk modulus of diesel fuels on fuel injection timing. *Energy Fuels* 2003;17:1877–82.
- [7] Dzida M, Prusałowski P. The effect of temperature and pressure on the physicochemical properties of petroleum diesel oil and biodiesel fuel. *Fuel* 2008;87:1941–5.
- [8] Freitas MJ, Oliveira MB, Fontoura-Gallego MJ, Queimada AJ, Filizola MM, Coutinho JAP. High-Pressure biodiesel density: experimental measurements, correlation and CPA EoS modeling. *Energy Fuels* 2011;25:3806–14.
- [9] Szybist JP, Buchanan AJ, Taylor JD, McCormick RL. Evaluation of formulation strategies to eliminate the biodiesel NOx effect. *Fuel Proc Technol* 2005;86:1399–26.
- [10] Dzida M, Jęzak S, Szumara J, Zaręka M, Góralski P. High pressure physicochemical properties of biodiesel components used for spray characteristics in diesel injection systems. *Fuel* 2013;111:165–71.
- [11] Dzida M, Jęzak S, Szumara J, Zaręka M, Góralski P. High pressure properties of ethyl caprylate and ethyl caprate – components of biodiesel derived from coconut oil or babassu oil. *J Chem Eng Data* 2013;58:1955–61.
- [12] Ndaiye EB, Nouri D, Davidson J. Speed of sound, density, and derivative properties of fatty acid methyl and ethyl esters under high pressure: methyl caprate and ethyl caprate. *J Chem Eng Data* 2012;57:2667–76.
- [13] Ndaiye EB, Habimana M, Coutinho JAP, Freitas ML, Davidson J. Speed of sound, density, and derivative properties of fatty acid ethyl myristate, methyl

- myristate, and methyl palmitate under high pressure. *J Chem Eng Data* 2013;58:1171–7.
- [14] Zali A, Dzida M, Zoryński M, Freni S. A high pressure system for measurements of the speed of sound in liquids. *Rev Sci Instrum* 2000;71:1256–60.
- [15] Dzida M, Chmętkowski M, Zoryński M, Malina B. Modification of a high pressure device for speed of sound measurements in liquids. *J Phys IV* 2008;137:203–7.
- [16] Freitas VDO, Paredes MLL, Davison J-L, Lima AS, Coutinho JAP. Measurement and prediction of the speed of sound of biodiesel fuels. *Fuel* 2013;109:1018–22.
- [17] Bremer M, Osek HN, Millerburg JC. Heat capacity measurements of 13 methyl esters of α -carboxylic acids from methyl acetate to methyl stearate between 5 K and 350 K. *J Chem Eng Data* 2004;49:1036–42.
- [18] Sun TF, Ten Seltzen CA, Kertler PJ, Trappiers N, Wisman SN. Acoustic and thermodynamic properties of ethanol from 273.15 to 373.15 K and up to 180 MPa. *Phys Chem Liq* 1988;18:107–16.
- [19] Freitas VDO, Cunha DL, Reis BA, Lima AS, Davison J-L, Coutinho JAP, et al. Measurement and prediction of the speed of sound of biodiesel fuels. *Energy Fuels* 2013;27:1305–10.
- [20] Bamford CW, Althouse PM, Tricebold HD. Esters of naturally occurring fatty acids. *Ind Eng Chem* 1949;41:2376–84.
- [21] Shipley SW, Bamford CW, Liang FB, Althouse PM, Tricebold HD. Physical characterization of (a) a series of ethyl esters and (b) a series of ethanoate esters. *J Am Oil Chem Soc* 1955;32:213–5.

Supplementary Material

Table S1. The calculated isobaric thermal expansions of methyl caprylate, methyl caprate, methyl laurate, and methyl myristate at pressures up to 100 MPa and within the temperature limits (293 and 318) K

p / MPa	$\alpha_p \cdot 10^3 / \text{K}^{-1}$					
	T / K					
	293.15	298.15	303.15	308.15	313.15	318.15
	Methyl caprylate					
0.1	0.990	0.997	1.005	1.013	1.021	1.028
10	0.937	0.943	0.948	0.954	0.959	0.965
20	0.892	0.896	0.900	0.904	0.908	0.913
30	0.853	0.856	0.859	0.862	0.865	0.868
40	0.819	0.821	0.824	0.826	0.828	0.830
50	0.789	0.790	0.792	0.794	0.795	0.797
60	0.762	0.763	0.764	0.765	0.766	0.767
70	0.737	0.738	0.739	0.739	0.740	0.741
80	0.715	0.715	0.716	0.716	0.716	0.717
90	0.694	0.694	0.694	0.695	0.695	0.695
100	0.675	0.675	0.675	0.675	0.675	0.675
	Methyl caprate					
0.1	0.938	0.944	0.950	0.956	0.962	0.968
10	0.891	0.895	0.899	0.903	0.908	0.912
20	0.849	0.852	0.856	0.859	0.862	0.865
30	0.814	0.816	0.818	0.820	0.823	0.825
40	0.782	0.784	0.785	0.787	0.789	0.790
50	0.754	0.755	0.756	0.757	0.759	0.760
60	0.728	0.729	0.730	0.731	0.732	0.733
70	0.705	0.706	0.707	0.707	0.708	0.708
80	0.684	0.685	0.685	0.685	0.686	0.686
90	0.665	0.665	0.665	0.665	0.666	0.666
100	0.647	0.647	0.647	0.647	0.647	0.647
	Methyl laurate					
0.1	0.902	0.907	0.912	0.916	0.921	0.926
10	0.858	0.861	0.865	0.868	0.872	0.875
20	0.820	0.822	0.825	0.827	0.829	0.832
30	0.787	0.788	0.790	0.792	0.793	0.795
40	0.758	0.759	0.760	0.761	0.761	0.762
50	0.731	0.732	0.732	0.733	0.733	0.734
60	0.707	0.708	0.708	0.708	0.708	0.709
70	0.686	0.686	0.686	0.686	0.686	0.686
80	0.666	0.666	0.665	0.665	0.665	0.665
90	0.648	0.647	0.647	0.647	0.646	0.646
100		0.630	0.630	0.629	0.629	0.628
	Methyl myristate					
0.1		0.881	0.885	0.889	0.893	0.897
10		0.838	0.841	0.843	0.846	0.849
20		0.801	0.803	0.805	0.806	0.808
30		0.768	0.770	0.771	0.772	0.773
40			0.740	0.741	0.742	0.743
50			0.714	0.714	0.715	0.715
60			0.690	0.690	0.691	0.691
70				0.669	0.669	0.669
80				0.649	0.649	0.649
90					0.631	0.631
100						

Table S2. The isentropic compressibilities of methyl caprylate, methyl caprate, methyl laurate, and methyl myristate at pressures up to 100 MPa and within the temperature limits (293 and 318) K

p/MPa	$\kappa_S \cdot 10^3 / \text{Pa}^{-1}$					
	T/K					
	293.15	298.15	303.15	308.15	313.15	318.15
Methyl caprylate						
0.1	0.68419	0.70877	0.73443	0.76123	0.78920	0.81843
10	0.6303	0.6510	0.6725	0.6947	0.7177	0.7416
20	0.5856	0.6034	0.6218	0.6408	0.6603	0.6805
30	0.5480	0.5636	0.5797	0.5962	0.6131	0.6305
40	0.5158	0.5297	0.5439	0.5584	0.5733	0.5885
50	0.4877	0.5002	0.5129	0.5259	0.5392	0.5527
60	0.4630	0.4743	0.4858	0.4975	0.5094	0.5215
70	0.4410	0.4513	0.4617	0.4724	0.4832	0.4941
80	0.4212	0.4307	0.4403	0.4500	0.4598	0.4698
90	0.4034	0.4121	0.4209	0.4298	0.4388	0.4480
100	0.3871	0.3952	0.4033	0.4116	0.4199	0.4283
Methyl caprate						
0.1	0.65371	0.67618	0.69954	0.72385	0.74912	0.77543
10	0.6047	0.6238	0.6435	0.6638	0.6848	0.7066
20	0.5636	0.5802	0.5972	0.6146	0.6325	0.6510
30	0.5288	0.5434	0.5583	0.5735	0.5891	0.6051
40	0.4988	0.5118	0.5250	0.5385	0.5523	0.5663
50	0.4725	0.4842	0.4961	0.5082	0.5205	0.5330
60	0.4492	0.4598	0.4706	0.4815	0.4926	0.5039
70	0.4284	0.4381	0.4479	0.4579	0.4680	0.4782
80	0.4097	0.4186	0.4276	0.4367	0.4459	0.4552
90	0.3927	0.4009	0.4092	0.4176	0.4261	0.4346
100	0.3772	0.3848	0.3925	0.4003	0.4081	0.4160
Methyl laurate						
0.1	0.63012	0.65100	0.67267	0.69516	0.71853	0.74278
10	0.5844	0.6023	0.6207	0.6397	0.6593	0.6795
20	0.5460	0.5616	0.5775	0.5939	0.6108	0.6281
30	0.5133	0.5270	0.5411	0.5555	0.5703	0.5853
40	0.4849	0.4972	0.5098	0.5226	0.5357	0.5490
50	0.4600	0.4711	0.4825	0.4940	0.5057	0.5176
60	0.4379	0.4480	0.4583	0.4687	0.4793	0.4901
70	0.4180	0.4273	0.4367	0.4462	0.4559	0.4656
80	0.4001	0.4086	0.4172	0.4260	0.4348	0.4438
90	0.3838	0.3916	0.3996	0.4077	0.4158	0.4240
100		0.3761	0.3836	0.3910	0.3985	0.4061
Methyl myristate						
0.1		0.63176	0.652	0.67356	0.69557	0.71836
10		0.5861	0.604	0.6217	0.6403	0.6594
20		0.5476	0.563	0.5786	0.5947	0.6111
30		0.5148	0.528	0.5422	0.5563	0.5706
40			0.498	0.5108	0.5233	0.5360
50			0.472	0.4834	0.4946	0.5060
60			0.449	0.4591	0.4693	0.4796
70				0.4375	0.4467	0.4561
80				0.4179	0.4264	0.4350
90					0.4080	0.4159
100						

Oświadczenie osoby ubiegającej się o stopień doktora
opisujące merytoryczny wkład w powstanie pracy

Katowice 21.03.2024r.

mgr Monika Żarska

Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski, ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:

M. Żarska, K. Bartoszek, M. Dzida, 2014 „High pressure physicochemical properties of biodiesel components derived from coconut oil or babassu oil”, Fuel 125, 144-151

mój udział w powstaniu tej publikacji polegał na:

- przygotowanie próbek do pomiarów: destylacja kaprynianu metylu, laurynianu metylu i mirystynianu metylu, oznaczenie zawartości wody we wszystkich badanych estrach,
- wykonaniu pomiarów prędkości ultradźwięków pod ciśnieniem atmosferycznym i w warunkach wysokich ciśnień oraz pomiarów gęstości pod ciśnieniem atmosferycznym kaprylanu metylu, kaprynianu metylu, laurynianu metylu i mirystynianu metylu,
- wykonaniu obliczeń prędkości ultradźwięków, współczynnika ściśliwości izoentropowej, współczynnika ściśliwości izotermicznej, współczynnika izobarycznej rozszerzalności termicznej w funkcji ciśnienia i temperatury,
- opracowaniu wykresów umożliwiającą interpretację wyników badań,
- przedstawieniu uzyskanych danych w postaci tabelarycznej,
- wykonaniu przeglądu literatury,
- przygotowaniu treści manuskryptu dotyczącej opisu eksperymentu,
- współudziale w dyskusji nad uzyskanymi wynikami i wnioskami wynikającymi z badań,
- współudział przygotowaniu odpowiedzi na recenzje.



Podpis osoby ubiegającej się o stopień
doktora

Oświadczenie współautora
opisujące merytoryczny wkład w powstanie pracy

Katowice 11.11.2023

mgr Katarzyna Bartoszek

Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski, ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:

M. Żarska, K. Bartoszek, M. Dzida, 2014 „High pressure physicochemical properties of biodiesel components derived from coconut oil or babassu oil”, Fuel 125 144-151

mój udział w powstaniu tej publikacji polegał na destylacji kaprylanu metylu oraz asystowaniu przy pomiarach prędkości propagacji fali ultradźwiękowej pod zwiększonym ciśnieniem dla mirystynianu metylu.



Katarzyna Bartoszek

Podpis współautora publikacji

Oświadczenie współautora
opisujące merytoryczny wkład w powstanie pracy

Katowice 21.03.2024r.

prof. dr hab. Marzena Dzida

Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski, ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:

M. Żarska, K. Bartoszek, M. Dzida, 2014 „High pressure physicochemical properties of biodiesel components derived from coconut oil or babassu oil”, Fuel 125, 144-151

mój udział w powstaniu tej publikacji polegał na:

- autorstwie koncepcji i hipotezy badawczej pracy,
- napisaniu pierwszej wersji manuskryptu z wyjątkiem opisu eksperymentu,
- współudziale w dyskusji nad analizą wyników i konkluzjami z nich wypływającymi,
- współudział przygotowaniu odpowiedzi na recenzje.



Podpis współautora publikacji



High pressure physicochemical properties of biodiesel components derived from coconut oil or babassu oil

Author: Monika Zarska, Katarzyna Bartoszek, Marzena Dzida

Publication: Fuel

Publisher: Elsevier

Date: 1 June 2014

Copyright © 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Journal Author Rights

Please note that, as the author of this Elsevier article, you retain the right to include it in a thesis or dissertation, provided it is not published commercially. Permission is not required, but please ensure that you reference the journal as the original source. For more information on this and on your other retained rights, please visit: <https://www.elsevier.com/about/our-business/policies/copyright#Author-rights>

BACK

CLOSE WINDOW

Publikacja [4]

High pressure physicochemical properties of biodiesel components used for spray characteristics in diesel injection systems

Autorzy	M. Dzida, S. Jęzak, J. Sumara, M. Żarska , P. Góralski
Czasopismo	Fuel
Rok wydania, tom, strony	2013 , 111, 165-171
DOI	https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.04.031
Impact factor IF ₂₀₁₃	3,611
Punkty MNiSW ₂₀₁₃	40



High pressure physicochemical properties of biodiesel components used for spray characteristics in diesel injection systems



Marzena Dzida^{a,*}, Sylwia Jęzak^a, Justyna Sumara^a, Monika Żarska^a, Paweł Góralski^b

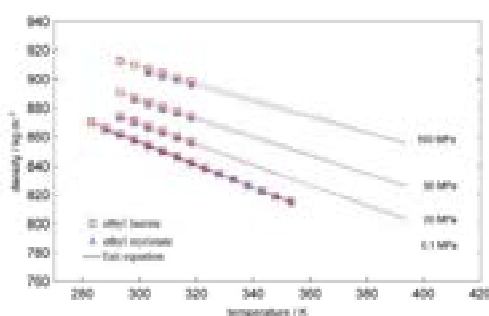
^a University of Silesia, Institute of Chemistry, Szkolna 9, 40-006 Katowice, Poland

^b Department of Physical Chemistry, University of Łódź, Pomorska 103, 90-238 Łódź, Poland

HIGHLIGHTS

- Density isotherms cross each other.
- Differences between densities increase with increasing pressure.
- Thermal expansivity is independent of temperature at high pressure.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:

Received 8 January 2013

Received in revised form 19 March 2013

Accepted 16 April 2013

Available online 9 May 2013

Keywords:

Biodiesel

Ethyl esters

Speed of sound

Density

Compressibility

ABSTRACT

The two components of biodiesel derived from coconut oil or babassu oil such as ethyl laurate and ethyl myristate are studied. The speeds of sound were measured within the temperatures from 293 to 318 K and at pressures from 0.1 MPa to 101 MPa. The densities and heat capacities were measured under atmospheric pressure in the temperature range from 283 to 333 K and 288 to 348 K, respectively. The densities, isobaric heat capacities, isentropic and isothermal compressibilities, and isobaric thermal expansions as functions of temperature and pressure have been calculated using the experimental results. The results obtained show that the densities of ethyl myristate are lower than that of ethyl laurate below intersection temperature while at higher temperatures the densities ethyl myristate are higher than that of ethyl laurate. Moreover, analysis of the temperature dependence of density of esters under test using the Tait equation shows that the intersection temperature probably moves toward higher temperatures with increasing pressure. Additionally, for a given temperature, the differences between densities of the ethyl esters under test increases with increasing pressure. The isobaric thermal expansivity is approximately independent on temperature at pressures higher than 80 MPa and 60 MPa for ethyl laurate and ethyl myristate, respectively.

© 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The most common fatty esters contained in biodiesel are those of palmitic acid, stearic acid, oleic acid, linoleic acid, and linolenic

acid. This holds for biodiesel feedstock, such as soybean, sunflower, and rapeseed. However some tropical oils, such as coconut oil or babassu oil contain significant amounts of shorter chain saturated acids, such as lauric acid, myristic acid, caprylic acid, and capric acid [1,2]. Saturated fatty esters possess higher CN and better oxidative stability than their unsaturated counterparts. Using thermal efficiency data, it was originally suggested that ethyl esters of

* Corresponding author. Tel.: +48 323591043.
E-mail address: mhd@ich.us.edu.pl (M. Dzida).

monounsaturated or short-chain saturated fatty acids should make good alternative fuels and that they should be evaluated in long-term engine tests [3]. If saturated fatty acids are preferred due to their greater oxidative stability, esters of decanoic acid appear advantageous because they offer a compromise between cold flow and cetane number. Moreover, by having accurate knowledge of the influence of the molecular structure on the properties determined, the modification of the fatty ester composition can be applied for improving biodiesel fuel properties. Important fuel properties of biodiesel that are influenced by the fatty acid profile and, in turn, by the structural features of the various fatty esters include ignition quality, heat of combustion, cold flow, oxidative stability, exhaust emissions, lubricity, viscosity and density. Fuel density affects the mass of fuel injected into the combustion chamber and thus, the air–fuel ratio. This is because fuel injection pumps fuel by volume not by mass and a denser fuel contains a greater mass in the same volume. Thus, the changes in the fuel density will influence engine output power due to a different mass of fuel injected [4]. Isobaric thermal expansion and compressibility, characterize how temperature and pressure affect density. As the propagation of sound is an adiabatic process, the acoustic method gives the most reliable values of the adiabatic compressibility [5]. The interest in this material constant has been increased in the last years due to the development of the common rail system in the diesel engines. In the common rail engines, the fuel is injected into the combustion chamber under pressure up to 250 MPa. The injection is very rapid, thus approximately adiabatic. Therefore, the adiabatic compressibility is particularly useful in the estimation of the fuel injection timing [6–8].

In the present paper, we report experimental speeds of sound in ethyl laurate and ethyl myristate measured within the temperatures from 293 to 318 K and at pressures from 0.1 MPa to 101 MPa, as well densities and heat capacities measured under atmospheric pressure in the temperature range from 283 to 353 K and 286 to 341 K, respectively. The densities and isobaric heat capacities at pressures up to 100 MPa were calculated from experimental data according to the suggestion of Davis and Gordon [9]. To this end, a slightly modified procedure of Sun et al. [10] was applied. We aimed this work mainly at comparison of effects of pressure and temperature on density, adiabatic compressibility, and isobaric thermal expansion of ethyl laurate and ethyl myristate. Furthermore, we tried to find out whether the differences in the material constants of the studied fuels are significant from the practical point of view. Data similar to those reported in this work have been used in calculations of other thermodynamic parameters, in simulations, and as a reference material for tests of performance characteristics of diesel engines [6–8,11–14].

2. Experimental section

2.1. Materials

Ethyl laurate from Aldrich, minimum 0.98 (GC) mass fraction purity, and ethyl myristate from Aldrich, 0.99 (GC) mass fraction purity have been used in this work. The content of the main component was checked by gas chromatograph and was found to be 0.995 mass fraction.

2.2. Ultrasonic speed measurements

The speed of sound in liquids under test has been measured at atmospheric and higher pressures using two measuring sets designed and constructed in our laboratory [15,16]. Two measuring vessels of the same acoustic path and construction have been used, one of them designed for measurements under atmospheric pres-

sure, the other one for measurements under elevated pressures. The measuring set applies the pulse-echo-overlap principle. In the acoustic cell, a single transmitting–receiving ceramic transducer operating at 2 MHz frequency was applied together with an acoustic mirror. The pressure was applied by a hand-operated hydraulic press connected with the chamber by a system of high-pressure capillary tubes and valves. The pressure was stabilized to within ± 0.03 MPa and was measured with a strain gauge measuring system (Hottinger Baldwin System P2M0) with accuracy better than 0.15%. During the measurements, the temperature is stabilized within the limits of ± 0.01 K by a Haake DC 30 temperature controller, and measured using an Erco Hart 850 platinum resistance thermometer (traceable to a NIST standard) with an uncertainty of ± 0.05 K and resolution of 0.001 K.

The uncertainty of the speed of sound measurements was estimated to be 0.03% at atmospheric pressure, 0.04% under pressures up to 60 MPa and 0.05% under pressures from 60 MPa to 101 MPa. Other details of the high-pressure device and the method of the speed of sound measurements can be found in a previous papers [15,16].

2.3. Density measurements

The densities at atmospheric pressure were measured using a vibrating tube densimeter Anton Paar DMA 5000. The uncertainty of the density measurements was 0.05 kg m^{-3} , whereas the repeatability was estimated to be better than 0.005 kg m^{-3} .

2.4. Specific heat capacity measurements

The specific isobaric heat capacity was measured by a high sensitivity differential scanning calorimeter Micro DSC III, manufactured by Setaram and based on the Tian-Calvet principle. The uncertainty of the isobaric heat capacity measurements was $\pm 0.15\%$. More details of the measurement procedure can be found in [17].

3. Measurement results

The ultrasonic speeds in compressed liquids were measured at temperatures from 293 to 318 K in about 5 K steps and under pressures up to 101 MPa. The experimental values are listed in Table 1. The densities were measured under atmospheric pressure in the temperature range from 283 to 353 K in 5 K steps. The experimental values are collected in Table 2. The specific isobaric heat capacities were measured at atmospheric pressure and at temperatures from 286 to 341 K in about 0.02 K steps. In this way, ca. 3400 experimental points have been collected for each liquid. Therefore the values of isobaric specific heat capacity every 5 K are collected in Table 3.

The dependencies of the speed of sound, density, and isobaric specific heat capacity on temperature at atmospheric pressure were approximated by the following polynomials of the type:

$$y = \sum_{j=0}^n b_j T^j, \quad (1)$$

where y , is the speed of sound; u_0 , density; ρ_0 , or isobaric specific heat capacity; C_p , at atmospheric pressure p_0 ; b_j are the polynomial coefficients ($b_0 = c_0$ for the speed of sound, $b_0 = \rho_0$ for the density, and $b_0 = h_0$ for the isobaric specific heat capacity) calculated by the least squares method. The backward stepwise rejection procedure was used to reduce the number of non-zero coefficients. The coefficients and standard deviations from the regression lines are given in Table 4. The standard deviations are much smaller than the measurements accuracy.

Table 1

Speeds of sound in ethyl laurate and ethyl myristate measured at pressures up to 101 MPa within the temperature range from 293 to 318 K.

Ethyl laurate			Ethyl myristate		
T (K)	p (MPa)	u (m s ⁻¹)	T (K)	p (MPa)	u (m s ⁻¹)
292.93	0.10	1340.27	292.90	0.10	1362.13
292.90	15.20	1401.90	292.90	10.13	1412.44
292.90	30.39	1477.73	292.90	15.20	1435.70
292.90	45.59	1535.22	292.90	30.39	1497.67
292.90	60.79	1588.90	292.90	45.59	1554.84
292.89	75.99	1639.05	298.17	0.10	1362.62
292.89	91.18	1686.30	298.19	15.20	1416.83
292.89	101.32	1715.32	298.18	30.39	1480.68
298.23	0.10	1320.41	298.18	45.59	1538.20
298.18	15.20	1394.85	298.18	60.79	1592.35
298.17	30.39	1459.47	303.15	0.10	1328.24
298.17	45.59	1517.53	303.15	15.20	1400.51
298.17	60.79	1571.38	303.15	30.39	1465.14
298.17	75.99	1622.77	303.15	45.59	1523.31
298.17	91.18	1670.34	303.15	60.79	1577.55
298.17	101.32	1699.79	303.15	75.99	1628.81
303.17	0.10	1302.08	303.15	91.18	1676.49
303.18	15.20	1372.28	303.15	101.32	1707.00
303.17	30.39	1442.85	308.13	0.10	1306.28
303.16	45.59	1501.97	308.13	15.20	1384.10
303.16	60.79	1558.94	308.13	30.39	1449.60
303.16	75.99	1608.11	308.13	45.59	1508.83
303.16	91.18	1656.29	308.13	60.79	1563.96
303.16	101.32	1686.82	308.13	75.99	1614.88
308.15	0.10	1283.86	308.13	91.18	1663.41
308.13	15.20	1360.02	308.13	101.32	1693.96
308.12	30.39	1428.71	313.10	0.10	1288.43
308.11	45.59	1488.96	313.10	15.20	1367.86
308.12	60.79	1549.94	313.10	30.39	1434.75
308.11	75.99	1593.83	313.11	45.59	1494.13
308.12	91.18	1641.77	313.10	60.79	1549.89
308.11	101.32	1673.24	313.10	75.99	1601.86
313.13	0.10	1265.84	313.10	91.18	1650.31
313.13	15.20	1343.43	313.10	101.32	1681.01
313.12	30.39	1410.15	318.26	0.10	1270.12
313.12	45.59	1472.02	318.19	15.20	1351.47
313.11	60.80	1527.69	318.19	30.39	1418.94
313.10	75.99	1579.90	318.19	45.59	1479.44
313.11	91.18	1629.51	318.18	60.79	1535.28
313.10	101.32	1669.48	318.18	75.99	1587.54
318.20	0.10	1247.32	318.18	91.18	1636.28
318.14	15.20	1326.10	318.19	101.32	1668.48
318.20	30.39	1394.15			
318.20	45.59	1456.94			
318.20	60.80	1513.64			
318.28	75.99	1568.08			
318.28	91.18	1615.75			
318.28	101.32	1646.89			

Table 2

Densities of ethyl laurate and ethyl myristate measured within temperature range from 283 to 353 K at atmospheric pressure.

Ethyl laurate		Ethyl myristate	
T (K)	ρ (kg m ⁻³)	T (K)	ρ (kg m ⁻³)
283.15	869.05	288.16	864.74
288.15	866.05	293.15	860.96
293.14	862.14	298.15	857.17
298.15	858.24	303.15	853.39
303.15	854.35	308.15	849.61
308.14	850.45	313.15	845.83
313.15	846.56	318.15	842.05
318.15	842.65	323.15	838.28
323.15	838.75	328.15	834.51
328.15	834.85	333.15	830.74
333.15	830.94	338.15	826.96
338.15	827.03	343.15	823.18
343.15	823.12	348.15	819.40
348.15	819.19	353.14	815.61
353.15	815.26		

Table 3

Heat capacities of ethyl laurate and ethyl myristate measured within temperature range (289–341) K at atmospheric pressure.

Ethyl laurate		Ethyl myristate	
T (K)	C_p (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	T (K)	C_p (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
286.16	458.16	286.16	520.63
288.14	458.91	288.14	521.50
293.15	461.33	293.15	523.68
298.15	464.00	298.15	526.32
303.14	466.40	303.16	528.84
308.16	469.21	308.16	531.99
313.14	472.31	313.14	535.17
318.15	475.44	318.15	538.58
323.15	478.69	323.15	541.91
328.16	482.20	328.16	545.68
333.16	485.24	333.16	549.17
338.15	488.63	338.15	552.86
341.57	491.40	341.28	555.32

Since the sensitivity of the pressure gauge is lower than that of both the ultrasonic measuring set and the thermometer, the equation suggested by Sun et al. [10] was chosen in this work for smoothing out the speed of sound, pressure and temperature:

$$p - p_0 = \sum_{i=1}^n \sum_{j=0}^m \alpha_{ij} (u - u_0)^i T^j, \quad (2)$$

where α_{ij} are the polynomial coefficients calculated by the least squares method, u is the speed of sound at $p > 0.1$ MPa, u_0 is the speed of sound calculated from Eq. (1). The coefficients α_{ij} and the mean deviations from the regression lines are given in Table 5. The stepwise rejection procedure was used to reduce the number of the non-zero coefficients.

4. Density, isobaric heat capacity and derived thermodynamic properties under elevated pressures

The densities and isobaric heat capacities of ethyl laurate and ethyl myristate were determined for temperatures from 293 to 318 K and for pressures up to 100 MPa. In the calculations, a slightly modified numerical procedure proposed by Sun et al. [10] was applied. The algorithm is based on well known thermodynamic relationships. The change of liquid density, $\Delta\rho$, caused by the change of pressure from p_1 to p_2 at constant temperature T is given by the following formula:

$$\Delta\rho = \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{1}{u^2} + \frac{\alpha_p^2 T}{C_p} \right) dp = \int_{p_1}^{p_2} \frac{1}{u^2} dp + \frac{\alpha_p^2 T}{C_p} \Delta p, \quad (3)$$

where $\alpha_p = -(1/\rho)(\partial\rho/\partial T)_p$ is the thermal expansion coefficient, C_p the specific isobaric heat capacity and $\Delta p = p_2 - p_1$. Thus, to calculate the density at p_2 , the values of ρ , α_p and C_p at p_1 are necessary aside from the function of the speed of ultrasound on pressure. The approximate relationship (3) is sufficiently accurate, provided Δp is small, because the heat capacity depends rather slightly on pressure. Moreover, the first term of the right hand side of Eq. (3) is significantly larger than the second one, since the latter results from the difference between the adiabatic and isothermal compressibilities that is rather small. The heat capacity at p_2 is given by:

$$C_p(p_2) = C_p(p_1) - (T/\rho) \left\{ \alpha_p^2 + (\partial\alpha_p/\partial T)_p \right\} \Delta p, \quad (4)$$

where $C_p(p_1)$ is the heat capacity at p_1 . In the calculations, the experimental speeds of sound under elevated pressures have been used, together with the densities and heat capacities at atmospheric pressure as a reference one. There is no direct method for an estimation of the uncertainty of ρ and C_p calculated in this way. Taking

Table 4

Coefficients of polynomial (1) for the speed of sound and density under atmospheric pressure within the temperature range from (293 to 318) K and mean deviations from the regression line.

Component	c_0 (m s ⁻¹)	c_1 (m s ⁻¹ K ⁻¹)	$c_2 \times 10^2$ (m s ⁻¹ K ⁻²)	c_3 (m s ⁻¹ K ⁻³)	δ_{c_0} (m s ⁻¹)
Ethyl laurate	2809.117	-6.2575	4.2409	-	0.012
Ethyl myristate	2793.859	-6.0411	3.9480	-	0.005
	ρ_0 (kg m ⁻³)	ρ_1 (kg m ⁻³ K ⁻¹)	$\rho_2 \times 10^2$ (kg m ⁻³ K ⁻²)	ρ_3 (kg m ⁻³ K ⁻³)	δ_{ρ} (kg m ⁻³)
Ethyl laurate	1087.234	-0.7566	-0.0381	-	0.011
Ethyl myristate	1083.507	-0.7622	0.0103	-	0.010
	h_0 (J kg ⁻¹ K ⁻¹)	h_1 (J kg ⁻¹ K ⁻²)	h_2 (J kg ⁻¹ K ⁻³)	$h_3 \times 10^2$ (J kg ⁻¹ K ⁻⁴)	δC_p (J kg ⁻¹ K ⁻¹)
Ethyl laurate	1949.19	-0.73649	-	0.11388	0.63
Ethyl myristate	2102.41	-1.30624	-	0.12819	0.77

Table 5

Coefficients of Eq. (2) and mean deviations from the regression line δ_{ρ} .

Component	j	α_j (K ⁻¹ MPa s m ⁻¹)	α_j (K ⁻¹ MPa s ² m ⁻²)	α_j (K ⁻¹ MPa s ³ m ⁻³)	δ_{ρ} (m s ⁻¹)
Ethyl laurate	0	2.76139×10^{-1}	3.07227×10^{-4}	-3.23880×10^{-8}	0.39
	1	-	-	-	
	2	-9.65787×10^{-7}	-	-1.00889×10^{-9}	
Ethyl myristate	0	4.42595×10^{-1}	2.60740×10^{-4}	-1.87085×10^{-7}	0.42
	1	-8.65296×10^{-7}	-	-	
	2	-	-	-	

Table 6

The calculated densities of ethyl laurate and ethyl myristate at pressures up to 100 MPa and within the temperature limits (293 and 318) K.

p (MPa)	ρ (kg m ⁻³)					
	T (K)	293.15	298.15	303.15	308.15	313.15
Ethyl laurate						
0.1	862.15	858.25	854.35	850.45	846.55	842.65
10	868.58	864.68	860.78	856.88	852.98	849.07
20	874.03	870.13	866.23	862.33	858.43	854.53
30	880.30	876.40	872.50	868.60	864.70	860.80
40	885.64	881.74	877.84	873.94	870.04	866.14
50	890.71	886.81	882.91	879.01	875.11	871.21
60	895.52	891.62	887.72	883.82	879.92	876.02
70	900.12	896.22	892.32	888.42	884.52	880.62
80	904.52	900.62	896.72	892.82	888.92	885.02
90	908.74	904.84	900.94	897.04	893.14	889.24
100	912.81	908.91	905.01	901.11	897.21	893.31
Ethyl myristate						
0.1	860.95	857.05	853.15	849.25	845.35	841.45
10	867.15	863.25	859.35	855.45	851.55	847.65
20	872.98	869.08	865.18	861.28	857.38	853.48
30	878.47	874.57	870.67	866.77	862.87	858.97
40	883.05	879.15	875.25	871.35	867.45	863.55
50	887.39	883.49	879.59	875.69	871.79	867.89
60	891.16	887.26	883.36	879.46	875.56	871.66
70		891.72	887.82	883.92	880.02	876.12
80		896.16	892.26	888.36	884.46	880.56
90		900.41	896.51	892.61	888.71	884.81
100		904.50	900.60	896.70	892.80	888.90

into account uncertainty of measured speed of sound and applied analyze proposed by Son et al. [10], i.e. using perturbation method, the respective uncertainties have been estimated to be better than $\pm 0.02\%$ and $\pm 0.3\%$ for density and isobaric heat capacity, respectively. A comparison of the calculated densities and heat capacities with those obtained in other laboratories by different experimental methods gives an idea about the accuracy. Thus, overall uncertainty of density and isobaric heat capacity under elevated pressures was found to be $\pm 0.05\%$ and $\pm 1\%$, respectively. The calculated density and isobaric molar heat capacity are listed in Tables 6 and 7, respectively.

Table 7

The calculated isobaric molar heat capacities of ethyl laurate and ethyl myristate at pressures up to 100 MPa and within the temperature limits (293 and 318) K.

p (MPa)	C_p (J mol ⁻¹ K ⁻¹)					
	T (K)	293.15	298.15	303.15	308.15	313.15
Ethyl laurate						
0.1	461.35	463.92	466.60	469.40	472.33	475.37
10	460.2	462.7	465.3	468.1	471.0	474.0
20	459.2	461.7	464.3	467.1	469.9	472.9
30	458.4	460.9	463.5	466.2	469.1	472.0
40	457.8	460.3	462.9	465.6	468.4	471.3
50	457.3	459.7	462.3	465.0	467.8	470.7
60	456.8	459.2	461.8	464.5	467.3	470.2
70	456.4	458.8	461.4	464.1	466.8	469.8
80	456.0	458.5	461.0	463.7	466.5	469.4
90	455.7	458.1	460.6	463.3	466.1	469.0
100	455.4	457.8	460.3	463.0	465.7	468.6
Ethyl myristate						
0.1	523.74	526.37	529.15	532.09	535.17	538.41
10	522.6	525.2	527.9	530.8	533.9	537.1
20	521.6	524.2	526.9	529.8	532.8	536.0
30	520.8	523.4	526.1	529.0	532.0	535.1
40	520.2	522.8	525.4	528.3	531.3	534.4
50		522.2	524.9	527.7	530.7	533.8
60		521.7	524.4	527.2	530.2	533.3
70		521.0	523.6	526.4	529.7	532.8
80		521.6	526.4	529.4	532.5	535.5
90		523.3	528.1	531.0	534.0	537.1
100		523.0	525.8	528.7	531.8	534.9

Table 8

Coefficients of the Tait equation (5) and mean deviations δ_{ρ} .

Component	C	A_1	A_2	A_3	δ_{ρ} (kg m ⁻³)
Ethyl laurate	0.087115	528.151	-211.677	23.7884	0.02
Ethyl myristate	0.087299	487.157	-169.647	17.0608	0.02

The $p\rho T$ data of ethyl laurate and ethyl myristate were fitted by Tait equation:

$$\rho(T, p) = \rho_0(T, p_0) / [1 - C \ln((p + B(T)) / (p_0 + B(T)))] \quad (5)$$

Table 9

The isentropic compressibilities of ethyl laurate and ethyl myristate at pressures up to 100 MPa and within the temperature limits (293 and 318) K.

p (MPa)	$\kappa_S = 10^3$ (Pa ⁻¹)					
	T (K)					
	293.15	298.15	303.15	308.15	313.15	318.15
Ethyl laurate						
0.1	0.64650	0.66800	0.69029	0.71308	0.73731	0.76212
10	0.58772	0.6157	0.6347	0.6543	0.6745	0.6953
20	0.5365	0.5726	0.5892	0.6061	0.6233	0.6414
30	0.5232	0.5365	0.5511	0.5660	0.5812	0.5968
40	0.4928	0.5055	0.5188	0.5318	0.5453	0.5590
50	0.4671	0.4786	0.4903	0.5022	0.5143	0.5265
60	0.4443	0.4548	0.4655	0.4762	0.4871	0.4981
70	0.4241	0.4337	0.4434	0.4532	0.4630	0.4729
80	0.4058	0.4147	0.4235	0.4325	0.4415	0.4504
90	0.3893	0.3974	0.4056	0.4138	0.4220	0.4302
100	0.3742	0.3818	0.3893	0.3969	0.4044	0.4119
Ethyl myristate						
0.1	0.62688	0.64713	0.66812	0.68986	0.71238	0.73570
10	0.5798	0.5999	0.6146	0.6328	0.6515	0.6707
20	0.5412	0.5561	0.5714	0.5870	0.6031	0.6194
30	0.5088	0.5220	0.5354	0.5492	0.5633	0.5775
40	0.4809	0.4927	0.5047	0.5170	0.5295	0.5421
50	0.4672	0.4780	0.4890	0.4993	0.5093	0.5196
60	0.4445	0.4548	0.4644	0.4745	0.4848	0.4951
70	0.4233	0.4333	0.4434	0.4537	0.4641	0.4745
80	0.4143	0.4227	0.4311	0.4396	0.4481	0.4566
90	0.3970	0.4047	0.4125	0.4203	0.4282	0.4361
100	0.3811	0.3883	0.3954	0.4027	0.4099	0.4172

Table 10

The calculated isobaric thermal expansions of ethyl laurate and ethyl myristate at pressures up to 100 MPa and within the temperature limits (293 and 318) K.

p (MPa)	$\alpha_p = 10^3$ (K ⁻¹)					
	T (K)					
	293.15	298.15	303.15	308.15	313.15	318.15
Ethyl laurate						
0.1	0.903	0.908	0.913	0.917	0.922	0.927
10	0.858	0.862	0.865	0.868	0.871	0.874
20	0.819	0.821	0.824	0.826	0.828	0.830
30	0.785	0.786	0.788	0.789	0.791	0.792
40	0.754	0.755	0.756	0.757	0.758	0.759
50	0.727	0.728	0.728	0.729	0.730	0.730
60	0.702	0.703	0.703	0.703	0.704	0.704
70	0.680	0.680	0.680	0.680	0.681	0.681
80	0.659	0.659	0.659	0.660	0.660	0.660
90	0.640	0.640	0.640	0.640	0.641	0.641
100	0.622	0.622	0.623	0.623	0.623	0.623
Ethyl myristate						
0.1	0.878	0.882	0.886	0.890	0.893	0.897
10	0.836	0.839	0.841	0.844	0.847	0.849
20	0.800	0.802	0.803	0.805	0.807	0.809
30	0.768	0.769	0.770	0.772	0.773	0.774
40	0.740	0.741	0.741	0.742	0.743	0.743
50	0.715	0.715	0.716	0.716	0.716	0.717
60	0.692	0.692	0.692	0.692	0.692	0.692
70	0.671	0.671	0.671	0.671	0.671	0.671
80	0.651	0.651	0.651	0.651	0.651	0.651
90	0.633	0.633	0.633	0.633	0.633	0.633
100	0.617	0.616	0.616	0.616	0.616	0.616

where ρ_0 is the density at temperature T and at the reference pressure $p_0 = 0.101325$ MPa, the temperature dependence of the coefficient $B(T)$ is described in the form: $B(T) = A_1 + A_2(T/100) + A_3(T/100)^2$, C is the temperature independent coefficient. The correlation of Tait equation represents our data with an weighted standard deviation of ± 0.02 kg m⁻³, which correspond excellently with the estimated uncertainty in compressed liquids. The respective coefficients and mean deviations for density are presented in Table 8.

From the density and speed of sound, the adiabatic compressibility, κ_S , was calculated by the Laplace formula: $\kappa_S = (\rho c^2)^{-1}$.

Table 11

The isothermal compressibilities of ethyl laurate and ethyl myristate at pressures up to 100 MPa and within the temperature limits (293 and 318) K.

p (MPa)	$\kappa_T = 10^3$ (Pa ⁻¹)					
	T (K)					
	293.15	298.15	303.15	308.15	313.15	318.15
Ethyl laurate						
0.1	0.784	0.809	0.835	0.862	0.889	0.918
10	0.721	0.742	0.764	0.786	0.810	0.833
20	0.668	0.687	0.708	0.725	0.745	0.763
30	0.624	0.641	0.657	0.674	0.690	0.709
40	0.587	0.601	0.616	0.631	0.646	0.661
50	0.554	0.567	0.580	0.594	0.607	0.621
60	0.525	0.537	0.549	0.561	0.573	0.585
70	0.499	0.510	0.521	0.532	0.543	0.554
80	0.476	0.486	0.496	0.506	0.516	0.526
90	0.455	0.465	0.474	0.483	0.492	0.501
100	0.437	0.445	0.454	0.462	0.470	0.479
Ethyl myristate						
0.1	0.755	0.779	0.803	0.828	0.854	0.881
10	0.696	0.716	0.736	0.757	0.778	0.800
20	0.647	0.664	0.681	0.699	0.717	0.736
30	0.606	0.621	0.636	0.652	0.667	0.683
40	0.570	0.584	0.597	0.611	0.625	0.639
50	0.532	0.544	0.556	0.576	0.589	0.601
60	0.523	0.534	0.546	0.557	0.568	0.579
70	0.508	0.518	0.528	0.538	0.548	0.559
80	0.485	0.494	0.503	0.511	0.519	0.527
90	0.463	0.472	0.480	0.488	0.496	0.504
100	0.444	0.452	0.460	0.468	0.476	0.484

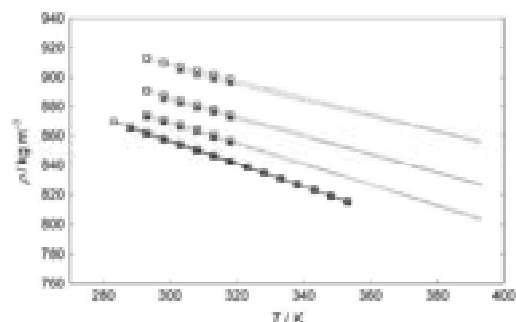


Fig. 1. Density of ethyl esters as a function of temperature: \square – ethyl laurate; \triangle – ethyl myristate at 0.1 (the lowest values), 20, 50, and 100 MPa (the highest values); solid lines – interpolated experimental values under atmospheric pressure, dashed lines – extrapolated values had calculated using Tait equation.

Results of the calculations are given in Table 9. The isothermal compressibility can be also calculated from the above data ($\kappa_T = \kappa_S + \alpha_p^2 T / \rho c_p^2$), where α_p is the isobaric thermal expansion calculated from definition: $\alpha_p = - (1/\rho) (\partial \rho / \partial T)_p$. The values of the isobaric thermal expansion and the isothermal compressibility are listed in Tables 10 and 11, respectively. We pointed out that the overall uncertainties of κ_S and κ_T and α_p are estimated to be $\pm 0.15\%$, $\pm 0.5\%$ and $\pm 1\%$, respectively.

5. Discussion

Temperature dependence of densities of the esters under test is described by the second order polynomials (Table 4) while pressure dependence is described by the third order polynomial. However, respective slopes of the curves are not the same. Shigley et al. [18] found that the density temperature curves for a series of ethyl esters of the saturated acids intersect at 344.15 K under

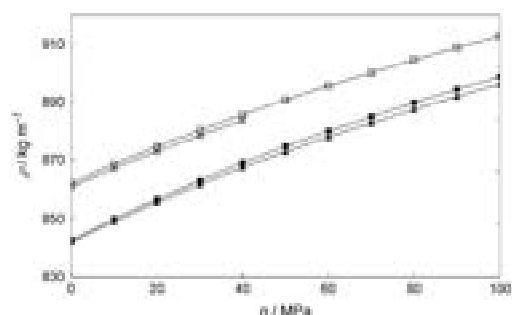


Fig. 2. Density of ethyl esters as a function of pressure: □, ■ – ethyl laurate; △, ▲ – ethyl myristate at 293.15 K (white points) and 318.15 K (black points).

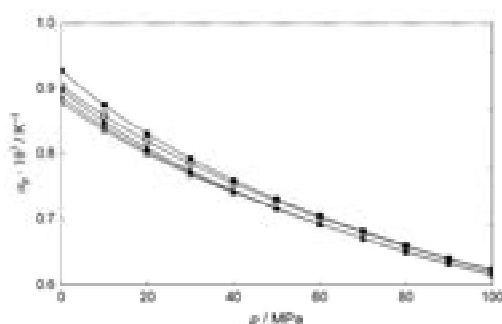


Fig. 3. Isobaric thermal expansion as a function of pressure: □, ■ – ethyl laurate; △, ▲ – ethyl myristate at 293.15 K (white points) and 318.15 K (black points), and + – ethyl myristate at 303.15 K, additionally.

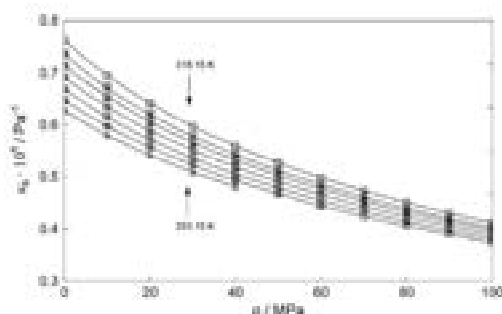


Fig. 4. Isentropic compressibility of ethyl esters as a function of pressure: □ – ethyl laurate; △ – ethyl myristate.

atmospheric pressure. The crossing point of density isotherms of ethyl laurate and ethyl myristate is also observed in this work (Fig. 1). The densities of ethyl myristate are lower than that of ethyl laurate below intersection temperature while at higher temperatures the densities ethyl myristate are higher than that of ethyl laurate. Recently Pratas et al. [19] reported temperature dependence of ethyl ester's density. Their results qualitatively confirm above observations. Moreover, analysis of the temperature dependence of density of esters under test using the Tait equation shows that the intersection temperature probably moves toward higher

temperatures with increasing pressure (Fig. 1). Additionally, for a given temperature, the differences between densities of the ethyl esters under test increases with increasing pressure (Fig. 2) in contrast to simple organic liquids such as alkanes [20], dibromoalkanes [21], alcohols [22], and diols [23,24]. The effect of temperature on isobaric thermal expansivity decreases with pressure from ethyl laurate to ethyl myristate. It is approximately independent of temperature at pressures higher than 80 MPa and 60 MPa for ethyl laurate and ethyl myristate, respectively (Fig. 3). The adiabatic compressibility of ethyl myristate is lower than that of ethyl laurate, but it can be compensated by increase of temperature by ca. 5 K (Fig. 4).

6. Conclusions

It is observed in this work that the density isotherms of ethyl laurate and ethyl myristate cross each other under atmospheric pressure. The temperature dependence of density of esters under test shows that the intersection temperature probably moves toward higher temperatures with increasing pressure. The isobaric thermal expansivity is approximately independent of temperature for ethyl laurate and ethyl myristate at pressures higher than 80 MPa and 60 MPa, respectively. The differences of adiabatic compressibility of the investigated esters can be compensated by temperature. For confirmation the above effects, measurements in the wide temperature range is needed. Moreover, the obtained results shown that in improving biofuel properties, besides composition, the effect of temperature and pressure plays important role.

References

- [1] Nogueira CA, Freitas FS, Fernandes FAN, Santiago BS, Huelberto BS. Densities and viscosities of binary mixtures of Jatropha biodiesel + cotton seed or soybean biodiesel at different temperatures. *J Chem Eng Data* 2010;55:3305–10.
- [2] Freitas FS, Rodrigues ML, Veloso CB, Cavalcante CL, Albuquerque MCC, Huelberto BS. Viscosities and densities of binary mixtures of coconut + colza and coconut + soybean biodiesel at various temperatures. *J Chem Eng Data* 2010;55:2909–14.
- [3] Knothe C. Improving biodiesel fuel properties by modifying fatty ester composition. *Energy Environ Sci* 2009;2:759–66.
- [4] Algerin S, Canale M. Determination of the density and the viscosities of biodiesel-diesel fuel blends. *Renewable Energy* 2008;33:2623–30.
- [5] Došlić M, Pruszkiewicz P. The effect of temperature and pressure on the physicochemical properties of petroleum diesel oil and biodiesel fuel. *Fuel* 2008;87:1941–6.
- [6] Tai ML, Van Gerpen JH. Measurement of biodiesel speed of sound and its impact on injection timing. Final report, department of mechanical engineering, Iowa State University, Ames, IA, USA. NREL/58-510-31462; 2003.
- [7] Carmona F. Impact of biodiesel bulk modulus on injection pressure and injection timing. The effect of residual pressure. *Fuel* 2011;90:477–85.
- [8] Bocharov AI, Moeris D, Kryhiv JI. The impact of the bulk modulus of diesel fuels on fuel injection timing. *Energy Fuels* 2003;18:1837–62.
- [9] Davis LA, Gordon RB. Compression of mercury at high pressure. *J Chem Phys* 1962;46:2050–60.
- [10] Sun FF, Ten Söhlman CA, Koolbeek PJ, Trappenberg MJ, Bissau SN. Acoustic and thermodynamic properties of ethanol from 273.15 to 333.15 K and up to 280 MPa. *Phys Chem Liq* 1998;18:107–16.
- [11] Kojl B. Numerical analysis of injection characteristics using biodiesel fuel. *Fuel* 2006;85:3377–87.
- [12] Tate RL, Watts EC, Allen CWW, Wilkie KJ. The densities of three biodiesel fuels at temperatures up to 300 °C. *Fuel* 2006;85:1004–8.
- [13] Yamate K, Ueta A, Shimamoto Y. Influence of physical and chemical properties of biodiesel fuel on injection, combustion and exhaust emission characteristics in a DI-CI engine. The 8th international symposium on diagnostics and modeling of combustion in internal combustion engines (COMODIA 2001). Nagoya, July 1–4; 2001. p. 403–09.
- [14] Chocimowski M, Dergal F, Sawaya T, Mokbel I, Grollier J-PE, Jour J. Thermophysical properties of n-undecane (50–413) over wide pressure and temperature ranges. *Fuel* 2013;109:440–50.
- [15] Žik A, Došlić M, Zoržički M, Erceš S. A high pressure system for measurements of the speed of sound in liquids. *Rev Sci Instrum* 2000;71:1736–40.
- [16] Došlić M, Chocimowski M, Zoržički M, Marika B. Modification of a high pressure device for speed of sound measurements in liquids. *J Phys IV* 2006;137:203–7.

- [17] Góralski P, Tłaczek M, Chęciński M. Heat capacities of *n*,*n*-dichloroalkanes at temperatures from 284.15 K to 353.15 K and a group additivity analysis. *J Chem Eng Data* 2003;48:402–6.
- [18] Shigley JW, Bonhorni CW, Liang PM, Allhouse PM, Tinsford BK. Physical characterization of (a) a series of ethyl esters and (b) a series of ethanoate esters. *J Am Oil Chem Soc* 1955;32:213–5.
- [19] Pustas MJ, Freitas S, Oliveira MB, Monteiro SC, Lima AS, Coimbra AP. Densities and viscosities of fatty acid methyl and ethyl esters. *J Chem Eng Data* 2010;55:3883–90.
- [20] Dziada M, Gępczyński M. Thermodynamic and acoustic properties of (heptane + dodecane) mixtures under elevated pressures. *J Chem Thermodyn* 2008;40:1531–41.
- [21] Chęciński M, Skrzypek M. Thermodynamic and acoustic properties of 1,3-dichloropropane and 1,5-dichloropentane within the temperature range from 293 K to 313 K at pressures up to 100 MPa. *Int J Thermophys* 2010;31:26–45.
- [22] Dziada M. Speeds of sound, densities, isobaric thermal expansion, compressibilities and internal pressures of heptan-1-ol, octan-1-ol, nonan-1-ol and decan-1-ol at temperatures from 293 to 318 K and pressures up to 100 MPa. *J Chem Eng Data* 2007;52:521–31.
- [23] Ziębicki E, Dziada M. A study of the acoustic and thermodynamic properties of 1,2- and 1,3-butanediol by means of high-pressure speed of sound measurements at temperatures from 293.15 to 318.15 K and pressures up to 101 MPa. *J Chem Eng Data* 2007;52:110–7.
- [24] Ziębicki E, Dziada M, Piotrowska M. Study of the acoustic and thermodynamic properties of 1,2-, and 1,3-propanediol by means of high-pressure speed of sound measurements at temperatures from 293 to 318 K and pressures up to 101 MPa. *J Chem Eng Data* 2008;53:136–44.

Oświadczenie współautora
opisujące merytoryczny wkład w powstanie pracy

Katowice 21.03.2024r.

prof. dr hab. Marzena Dzida

Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski, ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:

M. Dzida, S. Jężak, J. Sumara, M. Żarska, P. Góralski, 2013 „High pressure physicochemical properties of biodiesel components used for spray characteristics in diesel injection systems”, Fuel 111, 165-171

mój udział w powstaniu tej publikacji polegał na:

- autorstwie koncepcji i hipotezy badawczej pracy,
- pomiarze prędkości ultradźwięków w funkcji temperatury i ciśnienia w laurynianie etylu i mirystynianie etylu oraz prędkości ultradźwięków i gęstości mirystynianu etylu pod ciśnieniem atmosferycznym,
- napisaniu pierwszej wersji manuskryptu,
- współudziale w dyskusji nad analizą wyników i konkluzjami z nich wypływającymi,
- współudział przygotowaniu odpowiedzi na recenzje.


.....

Podpis współautora publikacji

Oświadczenie współautora
opisujące merytoryczny wkład w powstanie pracy

Katowice 09.10.2023

mgr Sylwia Machalska (Jętek)

Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski, ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:

M. Dziśka, S. Jętek, J. Sumara, M. Żarska, P. Góralski, 2013 „High pressure physicochemical properties of biodiesel components used for spray characteristics in diesel injection systems”, Fuel 111 165-171

mój udział w powstaniu tej publikacji polegał na przygotowaniu wykresów i tabel wraz z opisami.


Podpis współautora publikacji

Oświadczenie współautora
opisujące merytoryczny wkład w powstanie pracy

Katowice 09.10.2023

mgr Justyna Markowicz (Sumara)


Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski, ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:

M. Dzida, S. Jęzak, J. Sumara, M. Żarska, P. Góralski, 2013 „High pressure physicochemical properties of biodiesel components used for spray characteristics in diesel injection systems”, Fuel 111 165-171

mój udział w powstaniu tej publikacji polegał na wykonaniu pomiarów gęstości oraz prędkości propagacji fali ultradźwiękowej pod ciśnieniem atmosferycznym dla laurynianu etylu.



Podpis współautora publikacji

Oświadczenie osoby ubiegającej się o stopień doktora
opisujące merytoryczny wkład w powstanie pracy

Katowice 21.03.2024r.

mgr Monika Żarska

Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski, ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:

M. Dzida, S. Jęzak, J. Sumara, M. Żarska, P. Góralski, 2013 „High pressure physicochemical properties of biodiesel components used for spray characteristics in diesel injection systems”, Fuel 111, 165-171

mój udział w powstaniu tej publikacji polegał na:

- wykonaniu obliczeń prędkości ultradźwięków, współczynnika ściśliwości izoentropowej, współczynnika ściśliwości izotermicznej, współczynnika izobarycznej rozszerzalności termicznej w funkcji ciśnienia i temperatury,
- dyskusji nad pierwszą wersją manuskryptu,
- współudziale w dyskusji nad uzyskanymi wynikami i wnioskami wynikającymi z badań,
- współudziale w przygotowaniu odpowiedzi na recenzje.



.....
Podpis osoby ubiegającej się o stopień
doktora

Oświadczenie współautora
opisujące merytoryczny wkład w powstanie pracy

Łódź, 17.07.2023

dr Paweł Góralski

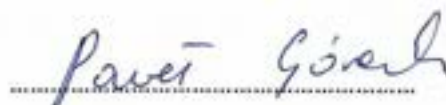
Wydział Chemii, Uniwersytet Łódzki, ul. Pomorska 165, 90-236 Łódź

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:

M. Dzida, S. Jęzak, J. Sumara, M. Żarska, P. Góralski, 2013 „High pressure physicochemical properties of biodiesel components used for spray characteristics in diesel injection systems”, Fuel 111 165-171

mój udział w powstaniu tej publikacji polegał na wykonaniu pomiarów izobarycznej pojemności cieplnej.



Podpis współautora publikacji



High pressure physicochemical properties of biodiesel components used for spray characteristics in diesel injection systems

Author: Marzena Dzida, Sylwia Jęzak, Justyna Sumara, Monika Żarska, Paweł Góralski

Publication: Fuel

Publisher: Elsevier

Date: September 2013

Copyright © 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Journal Author Rights

Please note that, as the author of this Elsevier article, you retain the right to include it in a thesis or dissertation, provided it is not published commercially. Permission is not required, but please ensure that you reference the journal as the original source. For more information on this and on your other retained rights, please visit: <https://www.elsevier.com/about/our-business/policies/copyright#Author-rights>

BACK

CLOSE WINDOW

Publikacja [5]

High-pressure physicochemical properties of ethyl caprylate and ethyl caprate

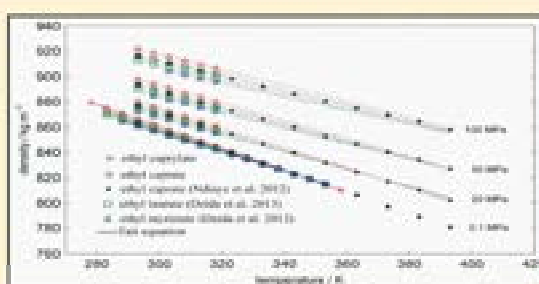
Autorzy	M. Dzida, S. Jęzak, J. Sumara, M. Żarska , P. Góralski
Czasopismo	Journal of Chemical & Engineering Data
Rok wydania, tom, zeszyt, strony	2013 , 58 (7), 1955-1962
DOI	https://doi.org/10.1021/je400157s
Impact factor IF ₂₀₁₃	1,835
Punkty MNiSW ₂₀₁₃	30

High-Pressure Physicochemical Properties of Ethyl Caprylate and Ethyl Caprate

Marzena Dzida,^{*,†} Sylwia Jężak,[†] Justyna Sumara,[†] Monika Żarska,[†] and Paweł Góralski[‡][†]Institute of Chemistry, University of Silesia, Szkolna 9, 40-006 Katowice, Poland[‡]Department of Physical Chemistry, University of Łódź, Pomorska 165, 90-236 Łódź, Poland

Supporting Information

ABSTRACT: The components of biodiesel derived from coconut oil or babassu oil such as ethyl caprylate and ethyl caprate are studied. The experimental speeds of sound in ethyl caprylate were reported at $p = (0.1 \text{ to } 101.32) \text{ MPa}$ and at $T = (292.90 \text{ to } 318.32) \text{ K}$ and in ethyl caprate at $p = (0.1 \text{ to } 101.32) \text{ MPa}$ and at $T = (292.90 \text{ to } 318.28) \text{ K}$ together with the experimental densities at 0.1 MPa for ethyl caprylate at $T = (278.15 \text{ to } 358.15) \text{ K}$ and for ethyl caprate at $T = (283.15 \text{ to } 353.14) \text{ K}$ as well as heat capacities were reported at 0.1 MPa for ethyl caprylate at $T = (285.01 \text{ to } 343.78) \text{ K}$ and for ethyl caprate at $T = (286.16 \text{ to } 341.11) \text{ K}$. The density, adiabatic and isothermal compressibilities, heat capacity, isobaric thermal expansion, and internal pressure at elevated pressures and temperatures were calculated from the experimental results in the way described by Davis and Gordon (*J. Chem. Phys.* 1967, 46, 2650–2660) with the aim of studying the effect of changing of the carbon chain length from ethyl caprylate to ethyl caprate on pressure and temperature dependence of above-mentioned properties. Moreover, densities of ethyl caprylate and ethyl caprate were compared with densities of ethyl laurate and ethyl myristate to improve intersection of their isotherms.



1. INTRODUCTION

Fatty acid esters are composed of two building blocks, the fatty acid chain and the alcohol. Therefore, both these moieties in fatty esters influence fuel properties, and varying one or both of them can lead to a change in fuel properties. On the other hand, the fatty ester composition of biodiesel reflects the fatty acid profile of the feedstock used for its production. Significant amounts of shorter chain saturated acids, such as capric acid and caprylic acid contain coconut oil or babassu oil.^{2–3} If saturated fatty acids are preferred due to their greater oxidative stability, esters of capric acid appear advantageous because they offer a compromise between cold flow and cetane number.⁴ The knowledge of the relationships between structure and physicochemical properties of fatty acid esters allows us to choose appropriate feedstock that will give the desired biodiesel quality. Density is a fundamental fuel property, which directly influences the engine output power.⁵ The differences in the density of fuel cause the change of the mass of fuel that can be pumped to the injection system.⁶ The injection process is also affected by the temperature and pressure dependence of density, that is, by isobaric thermal expansion and particularly compressibility which is closely connected with content of nitrogen oxides in exhaust.^{7–11} The injection is very rapid, thus approximately adiabatic. Therefore, the adiabatic compressibility is mainly useful in the estimation of the fuel injection timing. The interest in pressure dependence of this material constant has been increased in the last few years due to the

development of the common rail system in diesel engines. In the common rail engines, the fuel is injected into the combustion chamber under pressure up to 250 MPa.¹² As the propagation of sound is an adiabatic process, the acoustic method gives the most reliable values of the adiabatic compressibility. Moreover, the speed of sound is a key quantity in equation of state formulation because it is used to estimate thermodynamic quantities. Apart from the density and adiabatic compressibility, the isothermal compressibility, isobaric thermal expansion, heat capacities, and internal pressure of compressed liquids can be calculated by that method.

We measured speeds of sound in ethyl caprylate over a pressure range from (0.1 to 101.32) MPa and for temperatures between (292.90 to 318.32) K and in ethyl caprate over a pressure range from (0.1 to 101.32) MPa and for temperatures between (292.90 to 318.28) K, as well as densities under ambient pressure for ethyl caprylate as a function of temperature from (278.15 to 358.15) K and for ethyl caprate as a function of temperature from (283.15 to 353.14) K as well as heat capacities under ambient pressure for ethyl caprylate at temperatures from (285.01 to 343.78) K and for ethyl caprate at temperatures from (286.16 to 341.11) K. The densities and isobaric heat capacities at pressures up to 100 MPa were

Received: January 3, 2013

Accepted: May 23, 2013

Published: June 5, 2013

calculated from experimental data in the way described by Davis and Gordon¹ using the procedure proposed by Sun et al.¹³ The aim of this work is to investigate the effect of changing of the carbon chain length from ethyl caprylate to ethyl caprate on pressure and temperature dependence of volumetric properties, heat capacity, and internal pressure. We present high-pressure properties of ethyl caprylate, which have not been reported in literature. Additionally, we compared density isotherms of ethyl caprylate, ethyl caprate, ethyl laurate, and ethyl myristate in order to show their intersection.

2. EXPERIMENTAL SECTION

2.1. Chemicals. Information about purity of samples is included in Table 1. The refractive index n_D at 298.15 K

Table 1. Specification of Chemical Samples

chemical name	source	purification method	mass fraction purity	analysis method	mass fraction of water ^b
ethyl caprate	Fluka	none	0.995	GC ^a	$4 \cdot 10^{-4}$
ethyl caprylate	Aldrich	none	0.995	GC	$3 \cdot 10^{-4}$

^aGas chromatography. ^bKarl Fisher method.

measured with an Abbe refractometer RL3 (uncertainty ± 0.0004) was 1.4153 and 1.4225 for ethyl caprylate and ethyl caprate, respectively, and are in a good agreement with the literature values: 1.4150,¹⁴ 1.41560¹⁵ for ethyl caprylate, and 1.4225¹⁴ for ethyl caprate. Ethyl caprate and ethyl caprylate were degassed in an ultrasonic cleaner before all of the measurements.

2.2. Speed of Sound Measurements. Measurements of the speed of sound have been undertaken separately at ambient and higher pressures by means of two measuring sets applying the pulse-echo-overlap principle. Both instruments were manufactured in our laboratory.^{16,17} In the acoustic cell, a single transmitting–receiving ceramic transducer operating at 2 MHz frequency was applied together with an acoustic mirror. The pressure is provided by a hand-operated hydraulic press connected with the chamber by a system of high-pressure capillary tubes and valves. The pressure is stabilized to within ± 0.03 MPa and measured by a digital manometer. The manometer consists of a strain gauge Hottinger-Baldwin P3MB, equipped with a Hottinger-Baldwin MC3 signal amplifier, modified in our laboratory, and a digital voltmeter Meratronik V 542.1. During the measurements, the temperature is stabilized within the limits of ± 0.01 K by a Haake DC 30 temperature controller and measured using an Ertco Hart 850 platinum resistance thermometer (traceable to a NIST standard) with a resolution of 0.001 K.

2.3. Density Measurements. The vibrating tube densimeter Anton Paar DMA 5000 was used for the measurement of densities as a function of temperature at ambient pressure.

2.4. Heat Capacity Measurements. The measurements of isobaric heat capacity were done using a Setaram differential scanning calorimeter Micro DSC III. The apparatus, calibration, and measurement procedure were described elsewhere.¹⁸

3. RESULTS AND DISCUSSION

The ultrasonic speed measurements in compressed liquids were performed at temperatures from (292.90 to 318.32) K for ethyl caprylate and from (292.90 to 318.28) K for ethyl caprate in

Table 2. Experimental Speed of Sound, u , in Ethyl Caprylate and Ethyl Caprate at Various Temperatures (T) and Pressures (p)^a

T/K	p/MPa	$u/\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	T/K	p/MPa	$u/\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
Ethyl Caprylate			Ethyl Caprate		
292.94	0.10	1281.78	292.92	0.10	1313.79
292.92	15.20	1358.96	292.91	15.20	1389.41
292.92	30.39	1426.66	292.90	30.39	1453.47
292.91	45.59	1484.68	292.90	45.59	1511.65
292.91	60.79	1539.15	292.90	60.79	1565.94
292.91	75.99	1589.66	292.90	75.99	1616.66
292.91	91.18	1638.26	292.91	91.18	1664.29
292.90	101.32	1686.80	292.90	101.32	1693.93
298.22	0.10	1261.66	298.18	0.10	1293.91
298.22	15.20	1340.79	298.18	15.20	1370.56
298.21	30.39	1407.67	298.17	30.39	1436.06
298.20	45.59	1468.70	298.17	45.59	1494.88
298.20	60.79	1523.70	298.17	60.79	1549.43
298.20	75.99	1574.95	298.17	75.99	1601.26
298.20	91.18	1623.92	298.17	91.18	1648.56
298.21	101.32	1654.14	298.17	101.32	1678.78
303.20	0.10	1242.48	303.16	0.10	1275.23
303.14	15.20	1324.21	303.17	15.20	1353.08
303.14	30.39	1391.85	303.16	30.39	1419.13
303.13	45.59	1453.63	303.16	45.59	1479.56
303.13	60.79	1509.14	303.16	60.79	1534.66
303.13	75.99	1561.43	303.16	75.99	1586.89
303.13	91.18	1610.08	303.16	91.18	1634.96
303.13	101.32	1659.90	303.16	101.32	1665.86
308.17	0.10	1223.64	308.14	0.10	1256.76
308.11	15.20	1307.50	308.14	15.20	1335.40
308.11	30.39	1376.26	308.14	30.39	1403.03
308.11	45.59	1438.66	308.13	45.59	1464.56
308.11	60.79	1494.89	308.14	60.79	1520.06
308.11	75.99	1547.22	308.13	75.99	1571.07
308.11	91.18	1596.51	308.14	91.18	1621.75
308.11	101.32	1627.66	308.13	101.32	1652.91
313.15	0.10	1204.97	313.11	0.10	1238.50
313.11	15.20	1286.20	313.11	15.20	1318.70
313.11	30.39	1360.20	313.10	30.39	1387.45
313.11	45.59	1423.12	313.09	45.59	1449.78
313.09	60.80	1480.65	313.10	60.79	1508.18
313.10	75.99	1533.04	313.09	75.99	1559.16
313.09	91.18	1582.85	313.09	91.18	1608.60
313.10	101.32	1634.81	313.09	101.32	1658.96
318.32	0.10	1185.71	318.28	0.10	1219.66
318.26	15.20	1273.00	318.27	15.20	1301.59
318.24	30.39	1343.93	318.27	30.39	1371.72
318.26	45.59	1407.41	318.27	45.59	1434.89
318.26	60.80	1466.05	318.27	60.79	1491.63
318.26	75.99	1519.58	318.26	75.99	1544.90
318.26	91.18	1569.61	318.26	91.18	1594.65
318.27	101.32	1601.60	318.26	101.32	1626.53

^aStandard uncertainties u are $u(T) = 0.05$ K and $u(p) = 0.0015 \cdot p$ MPa, and the combined expanded uncertainties U_c are $U_c(u_c) = 0.5$ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ at 0.1 MPa and $U_c(u_c) = 1$ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ under high pressure (level of confidence = 0.95).

about 5 K steps and at eight pressures from (0.1 to 101) MPa. The obtained experimental data are presented in Table 2. The densities were measured at 0.1 MPa in the temperature range of (278.15 to 358.15) K for ethyl caprylate and of (283.15 to

Table 3. Experimental Densities, ρ , at Atmospheric Pressure and Temperatures (T)^a

T/K	$\rho/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	T/K	$\rho/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
Ethyl Caprylate		Ethyl Caprate	
278.15	879.50	283.15	872.11
283.15	873.22	288.15	868.06
288.15	870.94	293.15	864.00
293.15	866.65	298.15	859.94
298.15	862.36	303.15	855.88
303.15	858.07	308.14	851.82
308.15	853.76	313.14	847.75
313.15	849.46	318.15	843.68
318.15	845.14	323.15	839.60
323.15	840.81	328.15	835.52
328.15	836.47	333.15	831.43
333.15	832.12	338.14	827.33
338.15	827.76	343.15	823.23
343.15	823.39	348.15	819.11
348.15	819.00	353.14	814.99
353.15	814.59		
358.15	810.17		

^aStandard uncertainty u is $u(T) = 0.05$ K, and the combined expanded uncertainty U_c is $U_c(\rho) = 0.05$ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ (level of confidence = 0.95).

Table 4. Experimental Specific Heat Capacities, C_p , at Atmospheric Pressure and Temperatures (T)^a

T/K	$C_p/\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	T/K	$C_p/\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Ethyl Caprylate		Ethyl Caprate	
283.01	1962.1	286.16	1983.5
288.16	1970.1	288.15	1989.5
293.15	1980.0	293.15	2001.2
298.15	1991.8	298.15	2013.5
303.16	2004.5	303.16	2025.1
308.15	2017.1	308.16	2037.6
313.15	2029.8	313.16	2051.4
318.16	2043.1	318.15	2064.9
323.15	2057.0	323.15	2079.3
328.14	2071.8	328.16	2094.4
333.15	2083.7	333.14	2108.2
338.15	2098.8	338.15	2123.9
343.16	2111.3	341.11	2133.4
343.78	2114.7		

^aStandard uncertainty u is $u(T) = 0.05$ K, and the combined expanded uncertainty U_c is $U_c(C_p) = 0.01\cdot C_p$ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (level of confidence = 0.95).

353.14) K for ethyl caprate at 5 K intervals. The experimental densities are summarized in Table 3. The specific isobaric heat

capacities were carried out in a range of temperature (285.01 to 343.78) K for ethyl caprylate and (286.16 to 341.11) K for ethyl caprate with a step of 0.02 K. Therefore the values of isobaric specific heat capacity every 5 K are collected in Table 4.

The measured speeds of sound, densities, and isobaric specific heat capacities as a function of temperature were fitted to the empirical polynomials:

$$y = \sum_{j=0}^n b_j T^j \quad (1)$$

where y denotes the speed of sound, u_0 , density, ρ , or isobaric specific heat capacity, C_p , at $p_0 = 0.1$ MPa; b_j are the fit parameters ($b_0 = c_0$ for the speed of sound, $b_0 = \rho_0$ for the density, and $b_0 = h_0$ for the isobaric specific heat capacity) calculated by the least-squares method. The backward stepwise rejection procedure was used to reduce the number of nonzero coefficients. The coefficients and standard deviations from the regression lines are given in Table 5. The standard deviations are much smaller than the measurement uncertainty.

To express the relationship between the speed of sound, temperature, and pressure, the following function proposed by Sun et al.¹⁵ was used:

$$p - p_0 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^n a_{ij} (u - u_0)^j T^i \quad (2)$$

where u_0 is the speed of sound at p_0 and T , given by eq 1, u is the speed of sound at $p > 0.1$ MPa, and a_{ij} are constants, obtained by the least-squares method, summarized in Table 6. We apply the stepwise rejection procedure that allows reducing the number of nonzero constants.

The percent (PD) and average relative deviations (ARD) between the literature values and our experimental values are obtained as:

$$\text{PD} = 100(y_{\text{lit}} - y_{\text{exp}})/y_{\text{exp}} \quad (3)$$

and

$$\text{AAD} = (100/n) \sum_{i=1}^n |(y_{\text{lit},i} - y_{\text{exp},i})/y_{\text{exp},i}| \quad (4)$$

Recently, Ndiaye et al.¹⁹ published experimental speeds of sound in ethyl caprate at temperatures from (283.15 to 403.15) K and pressures up to 210 MPa. A comparison between their experimental measurements of speed of sound and the experimental data determined in this work at 303.15 K and at pressures up to 100 MPa shows good agreement with a deviation less than the declared uncertainty 0.2 %. AAD = 0.15

Table 5. Coefficients of Polynomial (1) for the Speed of Sound, Density, and Specific Heat Capacity under Atmospheric Pressure and Mean Deviations from the Regression Line

component	$c_0/\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$c_1/\text{m}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$c_2/10^2/\text{m}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$	$c_3/\text{m}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{K}^{-3}$	$\Delta c_0/\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
ethyl caprylate	2669.025	-5.6099	2.9846		0.002
ethyl caprate	2719.382	-5.8643	3.5219		0.018
	$\rho_0/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$\rho_1/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-1}$	$\rho_2/10^2/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-2}$	$\rho_3/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-3}$	$\Delta\rho/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
ethyl caprylate	1101.585	-0.7461	-0.1883		0.016
ethyl caprate	1092.842	-0.7506	-0.1023		0.010
	$h_0/\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$h_1/\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$h_2/\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$h_3/10^2/\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\Delta C_p/\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
ethyl caprylate	5680.02	-38.5331	0.125946	-1.28102	0.48
ethyl caprate	2085.50	-2.70440	0.008594		0.63

Table 6. Coefficients of eq 2 and Standard Deviations δu

component	j	$a_j/\text{K}^{-1}\text{MPa}\cdot\text{m}^{-1}$	$a_j/\text{K}^{-1}\text{MPa}\cdot\text{s}^{-1}\text{m}^{-1}$	$a_j/\text{K}^{-1}\text{MPa}\cdot\text{s}^{-1}\text{m}^{-1}$	$\delta u/\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
ethyl caprylate	0	0.43066088404	$2.45832915\cdot 10^{-4}$		0.43
	1	$-8.98765804\cdot 10^{-4}$		$-2.25424399\cdot 10^{-10}$	
	2				
ethyl caprate	0	0.3021024207	$2.27609333\cdot 10^{-4}$		0.42
	1				
	2	$-1.34974460\cdot 10^{-4}$		$-5.53260053\cdot 10^{-12}$	

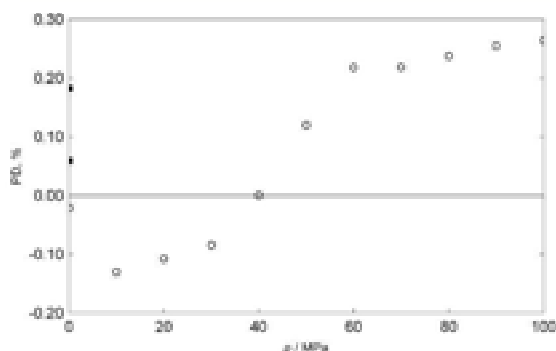


Figure 1. Comparison of speed of sound for ethyl caprate as a function of pressure at 303.15 K and under atmospheric pressure at (293.15, 303.15, and 313.15) K shown as the percent relative deviations (PD) between the literature values and this work's experimental values: \circ , Ndiaye et al.¹⁹ \blacksquare , Daridon et al.²⁰

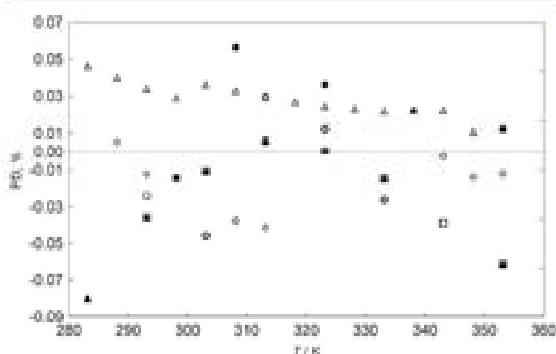


Figure 2. Comparison of density for ethyl caprate as a function of temperature at atmospheric pressure shown as PD between the literature values and this work's experimental values: \blacksquare , Ortega et al.¹⁴ \circ , Ndiaye et al.¹⁹ (densimeter measured); \square , Ndiaye et al.¹⁹ (used in the acoustic method); \blacktriangle , Daridon et al.²⁰ \triangle , Pratas et al.²¹ \bullet , Shigley et al.²² \diamond , Liew and Seng,¹³ \blacklozenge , Francesconi and Comelli²³

% for elevated pressure, while the AAD = 0.02 % for the speed of sound at atmospheric pressure. PD values range from (-0.13 to 0.26) % and are shown in Figure 1. Recently, the same group (Daridon et al.²⁰) measured speeds of sound in the temperature range from (283.15 to 373.15) K in 10 K steps under atmospheric pressure with uncertainty less than 0.1 %. The AAD value is 0.14 %, and PD values range from (0.06 to 0.18) % (Figure 1). To the best of our knowledge, the speed of sound in ethyl caprylate have never been investigated under atmospheric and high pressure. The densities of ethyl caprate obtained in this work under atmospheric pressure are in a very good agreement with all literature data. The AAD is equal 0.03

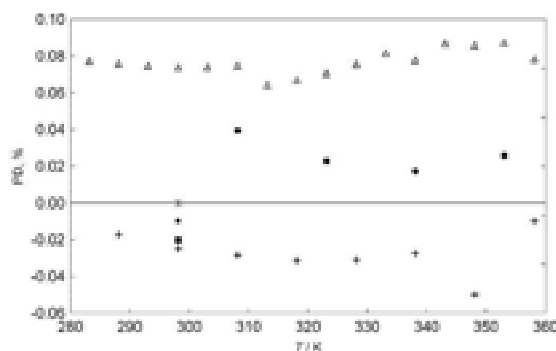


Figure 3. Comparison of density for ethyl caprylate as a function of temperature at atmospheric pressure shown as PD between the literature values and this work's experimental values: \blacksquare , Ortega et al.¹⁴ \circ , Shen and Tao¹³ \triangle , Pratas et al.²¹ \bullet , Shigley et al.²² \diamond , Beilstein cited by Francesconi and Comelli²³ \blacklozenge , Francesconi and Comelli²³

Table 7. Calculated Densities of Ethyl Caprylate and Ethyl Caprate at Pressures up to 100 MPa and within the Temperature Limits (293 and 318) K

p/MPa	$\rho/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$					
	T/K					
	293.15	298.15	303.15	308.15	313.15	318.15
Ethyl Caprylate						
0.1	866.67	862.38	858.08	853.78	849.46	845.14
10	873.82	869.73	865.64	861.55	857.45	853.35
20	880.49	876.57	872.65	868.74	864.82	860.91
30	886.70	882.93	879.17	875.40	871.64	867.88
40	892.55	888.90	885.26	881.63	878.00	874.38
50	898.06	894.53	891.01	887.49	883.98	880.48
60	903.30	899.87	896.45	893.04	889.63	886.24
70	908.28	904.95	901.62	898.30	894.99	891.69
80	913.04	909.79	906.55	903.32	900.10	896.88
90	917.60	914.43	911.27	908.12	904.97	901.84
100	921.98	918.89	915.80	912.72	909.64	906.58
Ethyl Caprate						
0.1	864.00	859.95	855.89	851.82	847.75	843.67
10	870.74	866.87	863.00	859.12	855.25	851.37
20	877.08	873.34	869.63	865.92	862.21	858.50
30	882.97	879.39	875.81	872.24	868.67	865.11
40	888.53	885.07	881.61	878.16	874.72	871.28
50	893.79	890.43	887.09	883.75	880.41	877.08
60	898.79	895.53	892.28	889.04	885.80	882.57
70	903.56	900.39	897.22	894.07	890.92	887.78
80	908.11	905.02	901.94	898.87	895.81	892.75
90	912.48	909.47	906.46	903.47	900.48	897.49
100	916.68	913.74	910.80	907.87	904.95	902.04

Table 8. Calculated Isobaric Specific Heat Capacities of Ethyl Caprylate and Ethyl Caprate at Pressures up to 100 MPa and within the Temperature Limits (293 and 318) K

p/MPa	$C_p/(\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1})$					
	T/K					
	293.15	298.15	303.15	308.15	313.15	318.15
Ethyl Caprylate						
0.1	1980.3	1992.0	2004.3	2017.1	2030.2	2043.7
10	1973	1985	1997	2009	2022	2035
20	1967	1979	1991	2003	2016	2029
30	1963	1974	1986	1998	2010	2023
40	1959	1970	1982	1993	2006	2019
50	1955	1966	1978	1990	2002	2015
60	1953	1964	1975	1987	1999	2012
70	1950	1961	1972	1984	1996	2009
80	1948	1959	1970	1982	1994	2006
90	1946	1957	1968	1980	1992	2004
100	1944	1955	1966	1978	1990	2002
Ethyl Caprate						
0.1	2001.3	2013.2	2025.5	2038.2	2051.4	2065.0
10	1995	2007	2019	2032	2045	2058
20	1990	2002	2014	2026	2039	2052
30	1986	1998	2010	2022	2035	2048
40	1983	1994	2006	2018	2031	2044
50	1980	1992	2003	2015	2028	2041
60	1978	1989	2001	2013	2025	2038
70	1976	1987	1998	2010	2022	2036
80	1974	1985	1996	2008	2021	2033
90	1972	1983	1994	2006	2019	2031
100	1970	1981	1992	2004	2017	2029

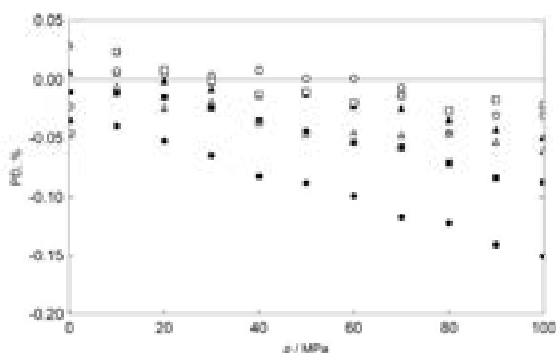


Figure 4. Comparison of density for ethyl caprate as a function of pressure shown as PD between the literature values measured by means of the vibrating tube densimeter at \square , 293.15 K; \square , 303.15 K; Δ , 313.15 K, as well as calculated by the acoustic method at \bullet , 293.15 K; \blacksquare , 303.15 K; \blacktriangle , 313.15 K and values from this work.

% for results reported by Ndiaye et al.,¹⁹ Daridon et al.,²⁰ Pratas et al.,²¹ and Shigley et al.,²² AAD = 0.02 % for results reported by Liew and Seng,²³ as well as Ndiaye et al.¹⁹ (they reported two sets of density data); and APD = 0.01 % for results reported by Ortega et al.¹⁴ The PD values range from (−0.08 to 0.06) % for all density data of ethyl caprate at 0.1 MPa reported in the literature (Figure 2). Densities of ethyl caprylate are in a very good agreement with all literature data, that is, reported by Beilstein cited by Francesconi and Comelli²⁴ (AAD = 0.00 %), Francesconi and Comelli²⁴ (AAD = 0.01 %), Ortega et al.¹⁴

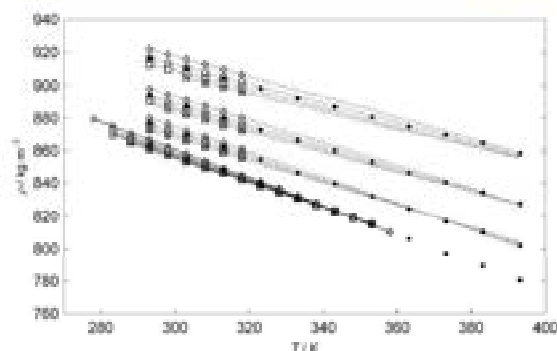


Figure 5. Density of ethyl esters as a function of temperature: \circ , ethyl caprylate; \square , ethyl caprate; \bullet , ethyl caprate (data reported by Ndiaye et al.¹⁹); \blacksquare , ethyl caprate (measured by high pressure vibrating tube densimeter); \triangle , ethyl laurate;²⁷ \blacktriangle , ethyl myristate²⁷ at 0.1 (the lowest values) MPa and (20, 50, and 100) MPa (the highest values); solid lines, interpolated experimental values under atmospheric pressure using eq 1; dashed lines, extrapolated values had calculated using the Tait equation.

Table 9. Coefficients of the Tait eq 7 and Mean Deviations δp

component	C	A_0	A_1	A_2	$\delta p/(\text{kg m}^{-3})$
ethyl caprylate	0.088093	485.558	−192.032	20.9097	0.03
ethyl caprate	0.087581	491.174	−191.415	20.6661	0.03

(AAD = 0.02 %), Sheu and Tu¹⁵ (AAD = 0.03 %), Shigley et al.²² (AAD = 0.03 %), and Pratas et al.²¹ (AAD = 0.08 %). The PD values range from (−0.05 to 0.09) % for all density data of ethyl caprylate under ambient pressure available in the literature (Figure 3). All PD values for densities at atmospheric pressure are of order of established uncertainties.

The heat capacities of ethyl caprate measured in this work are compared with those reported by Zaitsev et al.²⁵ The AAD values were found to be 0.09 %, PD values range from (−0.4 to 0.1) %, while an error of the C_p measurements declared by Zaitsev et al.²⁵ is ± 0.4 %.

The changes of density and heat capacity caused by the change of pressure at constant temperature were calculated using the following thermodynamic relationships:

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{\alpha^2} + \frac{T\alpha_T^2}{C_p} \quad (5)$$

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -\frac{T}{\rho} \left[\alpha_T^2 + \left(\frac{\partial \alpha_T}{\partial T}\right)_p \right] \quad (6)$$

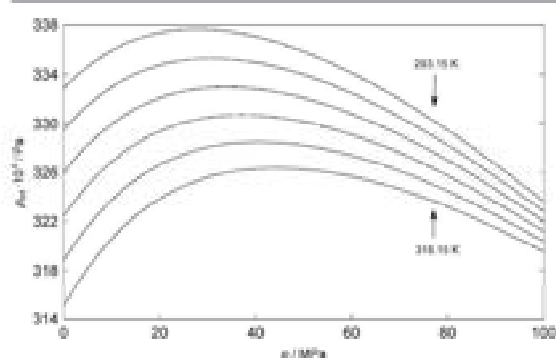
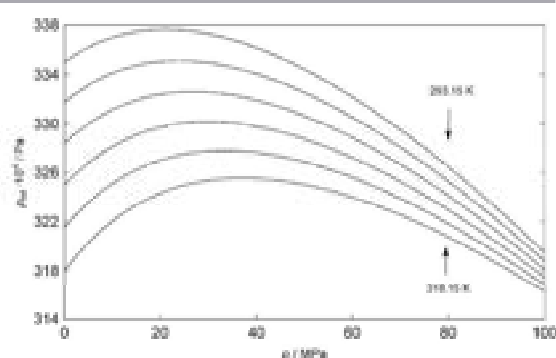
where: $\alpha_T = -(1/\rho)(\partial \rho / \partial T)_p$ is the isobaric thermal expansion.

The first order differential eqs 5 and 6 were integrated in the pressure range covered by the $u(T, p)$ function putting the initial conditions in the form of $\rho(T, p_0)$ and $C_p(T, p_0)$ functions at reference isobar $p_0 = 0.101325$ MPa. In the calculations the method proposed by Sun et al.¹¹ was applied. The algorithm based on several thermodynamic and empirical relationships was described in a previous work.²⁶

The densities and isobaric heat capacities calculated for temperatures from (293.15 to 318.15) K and for pressures up to 100 MPa are summarized in Tables 7 and 8, respectively.

Table 10. Calculated Isentropic Compressibilities of Ethyl Caprylate and Ethyl Caprate at Pressures up to 100 MPa and within the Temperature Limits (293.15 and 318.15) K

p/MPa	$\kappa_s \cdot 10^6 / \text{Pa}^{-1}$					
	T/K					
	293.15	298.15	303.15	308.15	313.15	318.15
Ethyl Caprylate						
0.1	0.70319	0.72839	0.75469	0.78214	0.81080	0.84074
10	0.6437	0.6646	0.6862	0.7086	0.7317	0.7557
20	0.5960	0.6138	0.6322	0.6511	0.6706	0.6906
30	0.5566	0.5722	0.5882	0.6046	0.6214	0.6386
40	0.5232	0.5371	0.5512	0.5656	0.5804	0.5954
50	0.4944	0.5068	0.5194	0.5323	0.5454	0.5588
60	0.4691	0.4803	0.4917	0.5033	0.5150	0.5270
70	0.4466	0.4568	0.4672	0.4777	0.4883	0.4991
80	0.4264	0.4358	0.4453	0.4548	0.4645	0.4743
90	0.4082	0.4168	0.4255	0.4343	0.4432	0.4521
100	0.3916	0.3996	0.4076	0.4157	0.4238	0.4320
Ethyl Caprate						
0.1	0.67145	0.69448	0.71842	0.74333	0.76924	0.79619
10	0.6181	0.6376	0.6576	0.6783	0.6997	0.7217
20	0.5745	0.5913	0.6085	0.6262	0.6444	0.6630
30	0.5380	0.5527	0.5679	0.5833	0.5991	0.6152
40	0.5068	0.5199	0.5334	0.5471	0.5610	0.5751
50	0.4796	0.4915	0.5036	0.5158	0.5282	0.5408
60	0.4557	0.4663	0.4774	0.4883	0.4997	0.5109
70	0.4344	0.4442	0.4542	0.4643	0.4744	0.4846
80	0.4152	0.4243	0.4334	0.4426	0.4519	0.4611
90	0.3979	0.4062	0.4146	0.4231	0.4315	0.4400
100	0.3821	0.3898	0.3976	0.4054	0.4131	0.4209

**Figure 6.** Internal pressure of ethyl caprylate as a function of pressure at several temperatures.**Figure 7.** Internal pressure of ethyl caprate as a function of pressure at several temperatures.

Besides speeds of sound, Ndiaye et al.¹⁹ published experimental densities of ethyl caprate measured using a high-pressure vibrating tube densimeter at temperatures from (283.15 to 403.15) K and pressures up to 210 MPa. Moreover, they determined density in the same pressure range (0.1 to 210) MPa from the speed of sound data using a modified Davis and Gordon's method.¹ The AAD = 0.02 % and PD values range from (−0.06 to 0.03) % for experimental densities, while AAD = 0.05 % and PD values range from (−0.15 to 0.01) % for densities calculated by the acoustic method (Figure 4). The maximum absolute value of PD for experimental densities is equal to the uncertainty of its measurement declared by Ndiaye et al.¹⁹ It is interesting that the high-pressure densities calculated in this work are in better agreement with

experimental results reported by Ndiaye et al.¹⁹ than with the calculated ones.

Shigley et al.²² were found that the $\rho(T)$ curves for a series of ethyl esters of the saturated acids intersect at 344.15 K under atmospheric pressure. For improving this effect we compared experimental data obtained in this work with reported previous by us for ethyl laurate and ethyl myristate.²⁷ We found that the density of the three investigated esters are approximately equal to each other and independent of molecular weight at 345.96 ± 0.03 K, while the density of ethyl myristate is shifted about $0.14 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ at this temperature (Figure 5). The differences between densities of ethyl caprylate and ethyl caprate decrease with increasing temperatures at higher pressures (Table 7), which probably leads to cross density isotherms of investigated esters.

Therefore we fitted $p\rho/T$ data of ethyl caprylate and ethyl caprate using the Tait equation to extend them to higher temperatures than the experimental ones:

$$\rho(T, p) = \rho_0(T, p_0) / [1 - C \ln((p + B(T))/(p_0 + B(T)))] \quad (7)$$

where ρ_0 is the density at temperature T and at atmospheric pressure $p_0 = 0.101325$ MPa, $B(T)$ is temperature-dependent on the coefficient: $B(T) = A_1 + A_2(T/100) + A_3(T/100)^2$, while C is the temperature-independent coefficient. The respective coefficients and mean deviations for density are represented in Table 9. The values of extrapolated density of ethyl caprylate, ethyl caprate, ethyl laurate,²⁷ and ethyl myristate²⁷ indicate that the intersection temperature probably exists under high pressure (Figure 5). Moreover experimental densities reported by Ndiaye et al.¹⁹ for ethyl caprate are in a very good agreement with our extrapolated ones using the Tait equation and partly improved our supposition (Figure 5). However, measurements in the wide temperature range for all esters are needed to confirm the above effect.

From the density and speed of sound, the adiabatic compressibility, κ_s , was calculated by the Laplace formula: $\kappa_s = (\rho a^2)^{-1}$ and the values are presented in Table 10. It allows to calculate the isothermal compressibility by the well-known relationship:²⁸

$$\kappa_T = \kappa_s + \frac{\alpha_p^2 VT}{C_p} \quad (8)$$

The isobaric thermal expansion was calculated from $\rho(T)$ dependence. The values of the isobaric thermal expansion and the isothermal compressibility are listed in Tables S1 and S2 of the Supporting Information (SI), respectively. The expanded uncertainties of κ_s and κ_T , and α_p , estimated by the perturbation method, are $\pm 0.15\%$, $\pm 0.5\%$, and $\pm 1\%$, respectively. The comparison between the isothermal compressibilities of ethyl caprate calculated in this work and calculated by Ndiaye et al.¹⁹ using eq 8 as in this paper gives AAD = 1.4% and PD values ranging from (-2.1 to -0.7)%. The uncertainty for the isothermal compressibility declared by Ndiaye et al.¹⁹ is 2%. To the best of our knowledge, these properties of ethyl caprylate have never been investigated under elevated pressure.

This work is also a part of systematic study of internal pressure of liquid systems. The internal pressure, defined as $p_{int} = (\partial U/\partial V)_T$ (U is the internal energy), manifests the nature of intermolecular interactions and the structure of liquids, which allows understanding their properties and then their applications. Energy, delivered to a system in isobaric heating, changes its temperature and volume according to the following formula resulting from the first law of thermodynamics:²⁹ $\delta q = (p_{int} + p)dV + C_v dT$, where δq is the elementary heat and C_v is the isochoric heat capacity. Thus the product $p_{int} dV$ is related to a work of intermolecular forces that accompany the change of volume.²⁹ The internal pressure is correlated with the solubility parameter which is used in the petroleum industry.³⁰

The internal pressure is related to the isothermal compressibility and isobaric thermal expansion in the following way:³¹

$$p_{int} = \frac{T\alpha_p}{\kappa_T} - p \quad (9)$$

Results of the calculations are reported in Table S3 of the Supporting Information (SI) and are presented in Figures 6 and 7. The expanded uncertainty of p_{int} is $\pm 1\%$.

Each isotherm of the internal pressure of ethyl caprylate and ethyl caprate as a function of pressure shows a maximum in the temperature and pressure range under investigation. With increasing temperature the maximum moves toward higher pressures. It is typical dependence for several substances such as alkanes,³² esters,³³ alcohols,^{31,34} as well for some alkanediols.^{35,36} Moreover, the internal pressure of ethyl caprylate and ethyl caprate decreases with increasing temperature like for alkanes³² and dibromoalkanes³⁷ in contrast to alcohols^{31,34} and alkanediols.^{35,36} Generally, the temperature and pressure dependence of internal pressure of the investigated ethyl esters is the most similar to that of alkanes. However, probably the crossing point of internal pressure isotherms appears at lower pressures than that for alkanes.

4. CONCLUSIONS

The differences in the density of fuel affect the change of its mass that can be pumped to the injection system. Injectors must deliver the amount of fuel precisely adjusted to provide proper combustion, which leads to minimize greenhouse gases emissions. Changing the fuel profile by swapping mineral oil for fatty acid esters changes the physicochemical properties. Obtained results for densities of ethyl esters show that it is possible to define the temperature and pressure of the system in order to obtain the same densities. We found that the density temperature curves at ambient pressure for ethyl caprylate, ethyl caprate, and ethyl laurate intersect at 345.96 ± 0.03 K, while the density of ethyl myristate is shifted about 0.14 kg m^{-3} . Our analysis, based on the Tait equation calculations, indicated that this effect probably exists under high pressure; however different intersection temperatures are characteristic for different pressures. It means that, during filling up of a given volume, at temperature and pressure corresponding to density isotherms intersection described above, the same mass is loaded. Thus, injectors can pump the same amount of biofuel. It shows that, in improving biofuel properties, the effect of temperature and pressure should be taking into account.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

Tables S1, S2, and S3 showing the values of the isobaric thermal expansions, α_p , the isothermal compressibilities, κ_T , and internal pressures, p_{int} , of ethyl caprylate and ethyl caprate in the temperature range from (293.15 to 318.15) K and at pressures up to 100 MPa. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: mhdg@ich.us.edu.pl. Phone: +48 32 359 1643. Fax: +48 32 2 599 978.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

The authors are profoundly indebted Dr. Józef Rzepa for the GC measurements.

REFERENCES

- (1) Davis, L. A.; Gordon, R. B. Compression of mercury at high pressure. *J. Chem. Phys.* **1907**, *46*, 2650–2660.
- (2) Nogueira, C. A.; Feitosa, F. X.; Fernandes, F. A. N.; Santiago, R. S.; de Sant'Ana, H. B. Densities and viscosities of binary mixtures of babassu biodiesel+cotton seed or soybean biodiesel at different temperatures. *J. Chem. Eng. Data* **2010**, *55*, 5305–5310.
- (3) Feitosa, F. X.; Rodrigues, M. L.; Veloso, C. R.; Cavalcante, C. L.; Albuquerque, M. C. G.; de Sant'Ana, H. B. Viscosities and densities of binary mixtures of coconut+cola and coconut+ soybean biodiesel at various temperatures. *J. Chem. Eng. Data* **2010**, *55*, 3909–3914.
- (4) Knothe, G. Improving biodiesel fuel properties by modifying fatty ester composition. *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 759–766.
- (5) Tat, M. E.; Van Gerpen, J. H. The specific gravity of biodiesel and its blends with diesel fuel. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2000**, *77*, 115–119.
- (6) Alptekin, E.; Canakci, M. Characterization of the key fuel properties of methyl ester-diesel fuel blends. *Fuel* **2008**, *88*, 75–80.
- (7) Tat, M. E.; Van Gerpen, J. H.; Seyba, S.; Canakci, M.; Monyem, A.; Wormley, S. The speed of sound and isentropic bulk modulus of biodiesel at 21 °C from atmospheric to 35 MPa. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2000**, *77*, 285–289.
- (8) Tat, M. E.; Van Gerpen, J. H. Effect of temperature and pressure on the speed of sound and isentropic bulk modulus of mixtures of biodiesel and diesel fuel. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2003**, *80*, 1127–1130.
- (9) Seybat, J. P.; Boshman, A. L.; Taylor, J. D.; McCormick, R. L. Evaluation of formulation strategies to eliminate the biodiesel NO_x effect. *Fuel Proc. Technol.* **2005**, *86*, 1109–1126.
- (10) Boshman, A. L.; Morris, D.; Seybat, J. P. The impact of the bulk modulus of diesel fuels on fuel injection timing. *Energy Fuels* **2003**, *18*, 1877–1882.
- (11) Keçli, B. Numerical analysis of injection characteristics using biodiesel fuel. *Fuel* **2006**, *85*, 2377–2387.
- (12) 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.
- (13) Sun, T. F.; Ten Seldam, C. A.; Kortbeek, P. J.; Trappeniers, N. J.; Bause, S. M. Acoustic and thermodynamic properties of ethanol from 273.15 to 333.15 K and up to 280 MPa. *Phys. Chem. Liq.* **1988**, *18*, 107–116.
- (14) Ortega, J.; Placido, J.; Vidal, M. Thermodynamic properties of (an ethyl ester + an n-alkane). XI. H_m^E and V_m^E values for $\{x\text{CH}_2(\text{CH}_2)_\alpha\text{COOCH}_2\text{CH}_3 + (1-x)\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{\alpha-1}\text{CH}_3\}$ with $\alpha = 6, 7, 8, 10, 12$, and 14, and $\nu = (1 \text{ to } 7)$. *J. Chem. Thermodyn.* **1999**, *31*, 151–176.
- (15) Shen, Y.-W.; Tu, Ch.-H. Densities, viscosities, refraction indices, and surface tensions for 12 flavor esters from $T = 288.15 \text{ K}$ to $T = 358.15 \text{ K}$. *J. Chem. Eng. Data* **2005**, *50*, 1706–1710.
- (16) Żak, A.; Dzida, M.; Zorębski, M.; Ernst, S. A high pressure system for measurements of the speed of sound in liquids. *Rev. Sci. Instrum.* **2000**, *71*, 1756–1765.
- (17) Dzida, M.; Chorzęwski, M.; Zorębski, M.; Mufka, R. Modification of a high pressure device for speed of sound measurements in liquids. *J. Phys. IV* **2006**, *137*, 203–207.
- (18) Góralski, P.; Tkaczyk, M.; Chorzęwski, M. Heat capacities of μ,ω -dichloroalkanes at temperatures from 284.15 to 353.15 K and a group additivity analysis. *J. Chem. Eng. Data* **2003**, *48*, 492–496.
- (19) Ndiaye, E. H. L.; Nazri, D.; Daridon, J. L. Speed of sound, density, and derivative properties of fatty acid methyl and ethyl esters under high pressure: methyl caprate and ethyl caprate. *J. Chem. Eng. Data* **2013**, *57*, 2667–2676.
- (20) Daridon, J.-L.; Coutinho, J. A. P.; Ndiaye, E. H. L.; Paredes, M. L. L. Novel data and a group-contribution method for the prediction of the speed of sound and isentropic compressibility of pure fatty acids methyl and ethyl esters. *Fuel* **2013**, *108*, 466–470.
- (21) Pratas, M. J.; Freitas, S.; Oliveira, M. B.; Monteiro, S. C.; Lima, A. S.; Coutinho, J. A. P. Densities and viscosities of fatty acid methyl and ethyl esters. *J. Chem. Eng. Data* **2010**, *55*, 3983–3990.
- (22) Shigley, J. W.; Bonhorst, C. W.; Liang, P. M.; Althouse, P. M.; Tricobald, H. O. Physical characterization of a) a series of ethyl esters and b) a series of ethanoate esters. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1955**, *32*, 213–215.
- (23) Liew, K. Y.; Seong, C. E. Molar volumes of some n-fatty acids and their methyl and ethyl esters. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1992**, *69*, 734–740.
- (24) Francesconi, R.; Cornelli, F. Excess molar enthalpies of binary mixtures containing acetic or propionic acid + eight ethyl alkanoates at 298.15 K. *Thermochim. Acta* **1998**, *322*, 63–68.
- (25) Zaitsev, D. H.; Paulechka, Y. U.; Blokhin, A. V.; Yermalayev, A. V.; Kabo, A. G.; Ivanets, M. R. Thermodynamics of ethyl decanoate. *J. Chem. Eng. Data* **2009**, *54*, 3026–3033.
- (26) Dzida, M. The effect of pressure on the thermodynamic properties of propan-1-ol + n-heptane mixtures. *J. Solution Chem.* **2004**, *33*, 529–548.
- (27) Dzida, M.; Jęzak, S.; Sumara, J.; Żaruda, M.; Góralski, P. High pressure physicochemical properties of biodiesel components used for spray characteristics in diesel injection systems. *Fuel* **2013**, *111*, 165–171.
- (28) Reis, J. C. R.; Blandamer, M. J.; Davis, M. L.; Douchéret, G. The concept of non-Gibbsian and non-Lewisian properties in chemical thermodynamics. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 1465–1470.
- (29) Gumiński, K. *Termodynamika*; PWN: Warszawa, 1960.
- (30) Vanders, S.; Anderson, S. I. Internal pressure and solubility parameter as a function of pressure. *Fluid Phase Equilib.* **2005**, *231*, 125–137.
- (31) Dzida, M. Speeds of sound, densities, isobaric thermal expansion, compressibilities and internal pressures of heptan-1-ol, octan-1-ol, nonan-1-ol and decan-1-ol at temperatures from (293 to 318) K and pressures up to 100 MPa. *J. Chem. Eng. Data* **2007**, *52*, 521–531.
- (32) Dzida, M.; Cempa, M. Thermodynamic and acoustic properties of (heptane + dodecane) mixtures under elevated pressures. *J. Chem. Thermodyn.* **2008**, *40*, 1531–1541.
- (33) Zorębski, E. Internal pressure as a function of pressure. *Molec. Quant. Acoustics* **2006**, *27*, 327–336.
- (34) Dzida, M. Study of the effects of temperature and pressure on the thermodynamic and acoustic properties of 2-methyl-1-butanol at temperatures from (293 to 318) K and pressures up to 100 MPa. *Int. J. Thermophys.* **2010**, *31*, 55–69.
- (35) Zorębski, E.; Dzida, M. Study of the acoustic and thermodynamic properties of 1,2- and 1,3-butanediol by means of high-pressure speed of sound measurements at temperatures from (293.15 to 318.15) K and pressures up to 101 MPa. *J. Chem. Eng. Data* **2007**, *52*, 1010–1017.
- (36) Zorębski, E.; Dzida, M.; Piotrowska, M. Study of the acoustic and thermodynamic properties of 1,2-, and 1,3-propanediol by means of high-pressure speed of sound measurements at temperatures from (293 to 318) K and pressures up to 101 MPa. *J. Chem. Eng. Data* **2008**, *53*, 136–144.
- (37) Chorzęwski, M.; Skrzypek, M. Thermodynamic and acoustic properties of 1,3-dibromopropane and 1,5-dibromopentane within the temperature range from 293 to 313 K at pressures up to 100 MPa. *Int. J. Thermophys.* **2010**, *31*, 26–41.

Supporting Information

High Pressure Physicochemical properties of Ethyl Caprylate and Ethyl Caprate

Marzena Dzida^{1*}, Sylwia Jęzak¹, Justyna Sumara¹, Monika Źarska¹, Paweł Góralski²

¹University of Silesia, Institute of Chemistry, Szkolna 9, 40-006 Katowice, Poland

²Department of Physical Chemistry, University of Łódź, Pomorska 165, 90-236 Łódź, Poland

* corresponding author:

University of Silesia, Institute of Chemistry, Szkolna 9, 40-006 Katowice, Poland,

Fax (+48 32) 2 599 978, e-mail: mhd@ich.us.edu.pl

Table S1. The Calculated Isobaric Thermal Expansions of Ethyl Caprylate and Ethyl Caprate at Pressures up to 100 MPa and within the Temperature Limits (293 and 318) K

<i>p</i> / MPa	$\alpha_p \cdot 10^3 / K^{-1}$					
	<i>T</i> / K					
	293.15	298.15	303.15	308.15	313.15	318.15
Ethyl caprylate						
0.1	0.988	0.995	1.003	1.010	1.017	1.025
10	0.935	0.940	0.945	0.951	0.956	0.961
20	0.890	0.894	0.898	0.901	0.905	0.909
30	0.851	0.854	0.857	0.860	0.863	0.865
40	0.817	0.819	0.821	0.823	0.826	0.828
50	0.787	0.788	0.790	0.792	0.793	0.795
60	0.760	0.761	0.762	0.763	0.765	0.766
70	0.735	0.736	0.737	0.738	0.739	0.740
80	0.713	0.713	0.714	0.715	0.715	0.716
90	0.692	0.693	0.693	0.694	0.694	0.695
100	0.673	0.673	0.674	0.674	0.675	0.675
Ethyl caprate						
0.1	0.938	0.944	0.949	0.955	0.961	0.967
10	0.890	0.894	0.898	0.902	0.906	0.910
20	0.848	0.851	0.854	0.857	0.860	0.863
30	0.812	0.814	0.816	0.819	0.821	0.823
40	0.780	0.782	0.783	0.785	0.787	0.788
50	0.752	0.753	0.754	0.755	0.757	0.758
60	0.726	0.727	0.728	0.729	0.730	0.731
70	0.702	0.703	0.704	0.705	0.706	0.706
80	0.681	0.682	0.682	0.683	0.684	0.684
90	0.661	0.662	0.662	0.663	0.663	0.664
100	0.643	0.643	0.644	0.644	0.645	0.646

Table S2. The Calculated Isothermal Compressibilities of Ethyl Caprylate and Ethyl Caprate at Pressures up to 100 MPa and within the Temperature Limits (293 and 318) K

p / MPa	$\kappa_T \cdot 10^3 / \text{Pa}^{-1}$					
	T / K					
	293.15	298.15	303.15	308.15	313.15	318.15
Ethyl caprylate						
0.1	0.87004	0.90036	0.93188	0.96462	0.99869	1.03414
10	0.7923	0.8172	0.8429	0.8694	0.8968	0.9249
20	0.7300	0.7511	0.7728	0.7950	0.8178	0.8412
30	0.6786	0.6969	0.7156	0.7348	0.7543	0.7743
40	0.6352	0.6513	0.6678	0.6845	0.7016	0.7190
50	0.5977	0.6121	0.6268	0.6416	0.6567	0.6721
60	0.5650	0.5780	0.5911	0.6045	0.6180	0.6316
70	0.5360	0.5478	0.5597	0.5718	0.5840	0.5963
80	0.5101	0.5209	0.5318	0.5428	0.5538	0.5650
90	0.4868	0.4967	0.5067	0.5167	0.5269	0.5370
100	0.4657	0.4748	0.4840	0.4933	0.5026	0.5119
Ethyl caprate						
0.1	0.82069	0.84789	0.87607	0.90528	0.93554	0.96691
10	0.7517	0.7745	0.7979	0.8219	0.8467	0.8721
20	0.6953	0.7148	0.7348	0.7552	0.7761	0.7975
30	0.6482	0.6653	0.6827	0.7004	0.7185	0.7368
40	0.6080	0.6232	0.6386	0.6542	0.6701	0.6861
50	0.5732	0.5868	0.6006	0.6145	0.6286	0.6429
60	0.5426	0.5549	0.5674	0.5799	0.5926	0.6054
70	0.5154	0.5267	0.5380	0.5494	0.5609	0.5724
80	0.4911	0.5014	0.5118	0.5222	0.5327	0.5432
90	0.4691	0.4786	0.4882	0.4978	0.5074	0.5170
100	0.4491	0.4580	0.4668	0.4757	0.4845	0.4934

Table S3. The Calculated Internal Pressures of Ethyl Caprylate and Ethyl Caprate at Pressures up to 100 MPa and within the Temperature Limits (293 and 318) K

p / MPa	$p_{\text{int}} \cdot 10^4 / \text{Pa}$					
	T / K					
	293.15	298.15	303.15	308.15	313.15	318.15
	Ethyl caprylate					
0.1	332.9	329.5	326.1	322.5	318.9	315.1
10	335.9	333.0	330.0	326.9	323.8	320.6
20	337.4	334.8	332.1	329.4	326.6	323.9
30	337.6	335.3	332.9	330.5	328.1	325.6
40	337.1	335.0	332.9	330.7	328.5	326.3
50	335.9	334.0	332.1	330.2	328.3	326.3
60	334.1	332.5	330.8	329.1	327.4	325.7
70	332.0	330.5	329.1	327.6	326.1	324.6
80	329.5	328.3	327.0	325.8	324.5	323.2
90	326.7	325.7	324.6	323.6	322.6	321.5
100	323.7	322.9	322.0	321.2	320.4	319.6
	Ethyl caprate					
0.1	335.0	331.8	328.5	325.1	321.6	318.0
10	337.0	334.1	331.2	328.2	325.1	322.0
20	337.7	335.0	332.4	329.7	327.0	324.3
30	337.3	334.9	332.6	330.2	327.8	325.4
40	336.2	334.1	331.9	329.8	327.7	325.5
50	334.4	332.5	330.7	328.8	326.9	325.0
60	332.2	330.5	328.9	327.2	325.6	324.0
70	329.5	328.1	326.7	325.3	323.9	322.5
80	326.5	325.3	324.1	323.0	321.8	320.7
90	323.1	322.2	321.3	320.3	319.5	318.6
100	319.5	318.8	318.1	317.5	316.9	316.3

Oświadczenie współautora
opisujące merytoryczny wkład w powstanie pracy

Katowice 21.03.2024r.

prof. dr hab. Marzena Dzida

Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski, ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:

M. Dzida, S. Jężak, J. Sumara, M. Żarska, P. Góralski, 2013 „High-pressure physicochemical properties of ethyl caprylate and ethyl caprate”, J. Chem. Eng. Data 58 (7) 1955–1962

mój udział w powstaniu tej publikacji polegał na moim udziale polegającym na:

- autorstwie koncepcji i hipotezy badawczej pracy,
- pomiarze prędkości ultradźwięków w funkcji temperatury i ciśnienia w kaprylanie etylu i kaprynianie etylu oraz prędkości ultradźwięków i gęstości kaprynianu etylu pod ciśnieniem atmosferycznym,
- napisaniu pierwszej wersji manuskryptu,
- współudziale w dyskusji nad analizą wyników i konkluzjami z nich wypływającymi,
- współudziale w przygotowaniu odpowiedzi na recenzje.

.....
Marzena Dzida

Podpis współautora publikacji

Oświadczenie współautora
opisujące merytoryczny wkład w powstanie pracy

Katowice 09.10.2023

mgr Sylwia Machalska (Jęzak)

Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski, ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:

M. Dzida, S. Jęzak, J. Sumara, M. Żarska, P. Góralski, 2013 „High-pressure physicochemical properties of ethyl caprylate and ethyl caprate”, J. Chem. Eng. Data 58 (7) 1955–1962

mój udział w powstaniu tej publikacji polegał na wykonaniu pomiarów gęstości oraz prędkości propagacji fali ultradźwiękowej pod ciśnieniem atmosferycznym dla kaprylanu etylu.



Podpis współautora publikacji

Oświadczenie współautora
opisujące merytoryczny wkład w powstanie pracy

Katowice 09.10.2023

mgr Justyna Markowicz (Sumara)

Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski, ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:

M. Dzida, S. Jęzak, J. Sumara, M. Żarska, P. Góralski, 2013 „High-pressure physicochemical properties of ethyl caprylate and ethyl caprate”, J. Chem. Eng. Data 58 (7) 1955–1962

mój udział w powstaniu tej publikacji polegał na przygotowaniu wykresów i tabel wraz z opisami

.....*Justyna Markowicz*.....

Podpis współautora publikacji

Oświadczenie osoby ubiegającej się o stopień doktora
opisujące merytoryczny wkład w powstanie pracy

Katowice 21.03.2024r.

mgr Monika Żarska

Institut Chemii, Uniwersytet Śląski, ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:

M. Dzida, S. Jęzak, J. Sumara, M. Żarska, P. Góralski, 2013 „High-pressure physicochemical properties of ethyl caprylate and ethyl caprate”, *Journal of Chemical Engineering Data* 58 (7) 1955–1962

mój udział w powstaniu tej publikacji polegał na:

- wykonaniu obliczeń prędkości ultradźwięków, współczynnika ściśliwości izoentropowej, współczynnika ściśliwości izotermicznej, współczynnika izobarycznej rozszerzalności termicznej, ciśnienia wewnętrznego w funkcji ciśnienia i temperatury,
- dyskusji nad pierwszą wersją manuskryptu,
- współudziale w dyskusji nad uzyskanymi wynikami i wnioskami wynikającymi z badań,
- współudziale w przygotowaniu odpowiedzi na recenzje.


.....

Podpis osoby ubiegającej się o stopień
doktora

Oświadczenie współautora
opisujące merytoryczny wkład w powstanie pracy

Łódź, 12.07.2023

dr Paweł Góralski

Wydział Chemii, Uniwersytet Łódzki, ul. Pomorska 165, 90-236 Łódź

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:

M. Dzida, S. Jęzak, J. Sumara, M. Żarska, P. Góralski, 2013, „High-Pressure Physicochemical Properties of EthylCaprylate and EthylCaprate”, J. Chem. Eng. Data 58 (7) 1955–1962

mój udział w powstaniu tej publikacji polegał na wykonaniu pomiarów izobarycznej pojemności cieplnej.



Podpis współautora publikacji

High-Pressure Physicochemical Properties of Ethyl Caprylate and Ethyl Caprate



Author: Marzena Dzida, Sylwia Jęzak, Justyna Sumara, et al

Publication: Journal of Chemical and Engineering Data

Publisher: American Chemical Society

Date: Jul 1, 2013

Copyright © 2013, American Chemical Society

PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms and Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION), Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your RightsLink request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any uses, please submit a new request.

If credit is given to another source for the material you requested from RightsLink, permission must be obtained from that source.

[BACK](#)

[CLOSE WINDOW](#)

Dodatek A

W dodatku A zamieszczono pozwolenie (ang. permissions) na wykorzystanie w niniejszej pracy doktorskiej rysunku Fig. 3 z publikacji E. Zorębski, M. Musiał, M. Dzida, Relation between temperature–pressure dependence of internal pressure and intermolecular interactions in ionic liquids – Comparison with molecular liquids, 131 (2019) 347-359.

<https://doi.org/10.1016/j.jct.2018.11.007>

ELSEVIER LICENSE TERMS AND CONDITIONS

Oct 22, 2024

This Agreement between Monika Źarska ("You") and Elsevier ("Elsevier") consists of your license details and the terms and conditions provided by Elsevier and Copyright Clearance Center.

License Number	5894171166058
License date	Oct 22, 2024
Licensed Content Publisher	Elsevier
Licensed Content Publication	The Journal of Chemical Thermodynamics
Licensed Content Title	Relation between temperature–pressure dependence of internal pressure and intermolecular interactions in ionic liquids – Comparison with molecular liquids
Licensed Content Author	Edward Zorębski, Małgorzata Musiał, Marzena Dzida
Licensed Content Date	Apr 1, 2019
Licensed Content Volume	131
Licensed Content Issue	n/a
Licensed Content Pages	13
Start Page	347
End Page	359
Type of Use	reuse in a thesis/dissertation
Portion	figures/tables/illustrations
Number of figures/tables/illustrations	1
Format	electronic
Are you the author of this Elsevier article?	No
Will you be translating?	No
Title of new work	Wpływ budowy wybranych estrów kwasów tłuszczowych na ciśnieniową i temperaturową zależność właściwości termodynamicznych
Institution name	University of Silesia in Katowice
Expected presentation date	Oct 2024
Order reference number	1
Portions	Figure 3
The Requesting Person / Organization to Appear on the License	Monika Źarska
Requestor Location	Monika Źarska Bujakowska 18b Ormontowice, 43-178 Poland Attn: Monika Źarska
Publisher Tax ID	GB 494 6272 12
Total	0.00 EUR
Terms and Conditions	

INTRODUCTION

1. The publisher for this copyrighted material is Elsevier. By clicking "accept" in connection with completing this licensing transaction, you agree that the following terms and conditions apply to this transaction (along with the Billing and Payment

terms and conditions established by Copyright Clearance Center, Inc. ("CCC"), at the time that you opened your RightsLink account and that are available at any time at <https://myaccount.copyright.com>.

GENERAL TERMS

2. Elsevier hereby grants you permission to reproduce the aforementioned material subject to the terms and conditions indicated.
3. Acknowledgement: If any part of the material to be used (for example, figures) has appeared in our publication with credit or acknowledgement to another source, permission must also be sought from that source. If such permission is not obtained then that material may not be included in your publication/copies. Suitable acknowledgement to the source must be made, either as a footnote or in a reference list at the end of your publication, as follows:
"Reprinted from Publication title, Vol /edition number, Author(s), Title of article / title of chapter, Pages No., Copyright (Year), with permission from Elsevier [OR APPLICABLE SOCIETY COPYRIGHT OWNER]." Also Lancet special credit - "Reprinted from The Lancet, Vol. number, Author(s), Title of article, Pages No., Copyright (Year), with permission from Elsevier."
4. Reproduction of this material is confined to the purpose and/or media for which permission is hereby given. The material may not be reproduced or used in any other way, including use in combination with an artificial intelligence tool (including to train an algorithm, test, process, analyse, generate output and/or develop any form of artificial intelligence tool), or to create any derivative work and/or service (including resulting from the use of artificial intelligence tools).
5. Altering/Modifying Material: Not Permitted. However figures and illustrations may be altered/adapted minimally to serve your work. Any other abbreviations, additions, deletions and/or any other alterations shall be made only with prior written authorization of Elsevier Ltd. (Please contact Elsevier's permissions helpdesk [here](#)). No modifications can be made to any Lancet figures/tables and they must be reproduced in full.
6. If the permission fee for the requested use of our material is waived in this instance, please be advised that your future requests for Elsevier materials may attract a fee.
7. Reservation of Rights: Publisher reserves all rights not specifically granted in the combination of (i) the license details provided by you and accepted in the course of this licensing transaction, (ii) these terms and conditions and (iii) CCC's Billing and Payment terms and conditions.
8. License Contingent Upon Payment: While you may exercise the rights licensed immediately upon issuance of the license at the end of the licensing process for the transaction, provided that you have disclosed complete and accurate details of your proposed use, no license is finally effective unless and until full payment is received from you (either by publisher or by CCC) as provided in CCC's Billing and Payment terms and conditions. If full payment is not received on a timely basis, then any license preliminarily granted shall be deemed automatically revoked and shall be void as if never granted. Further, in the event that you breach any of these terms and conditions or any of CCC's Billing and Payment terms and conditions, the license is automatically revoked and shall be void as if never granted. Use of materials as described in a revoked license, as well as any use of the materials beyond the scope of an unrevoked license, may constitute copyright infringement and publisher reserves the right to take any and all action to protect its copyright in the materials.
9. Warranties: Publisher makes no representations or warranties with respect to the licensed material.
10. Indemnity: You hereby indemnify and agree to hold harmless publisher and CCC, and their respective officers, directors, employees and agents, from and against any and all claims arising out of your use of the licensed material other than as specifically authorized pursuant to this license.
11. No Transfer of License: This license is personal to you and may not be sublicensed, assigned, or transferred by you to any other person without publisher's written permission.
12. No Amendment Except in Writing: This license may not be amended except in a writing signed by both parties (or, in the case of publisher, by CCC on publisher's behalf).
13. Objection to Contrary Terms: Publisher hereby objects to any terms contained in any purchase order, acknowledgment, check endorsement or other writing prepared by you, which terms are inconsistent with these terms and conditions or CCC's Billing and Payment terms and conditions. These terms and conditions, together with CCC's Billing and Payment terms and conditions (which are incorporated herein), comprise the entire agreement between you and publisher (and CCC) concerning this licensing transaction. In the event of any conflict between your obligations established by these terms and conditions and those established by CCC's Billing and Payment terms and conditions, these terms and conditions shall control.
14. Revocation: Elsevier or Copyright Clearance Center may deny the permissions described in this License at their sole discretion, for any reason or no reason, with a full refund payable to you. Notice of such denial will be made using the contact information provided by you. Failure to receive such notice will not alter or invalidate the denial. In no event will Elsevier or Copyright Clearance Center be responsible or liable for any costs, expenses or damage incurred by you as a result of a denial of your permission request, other than a refund of the amount(s) paid by you to Elsevier and/or Copyright Clearance Center for denied permissions.

LIMITED LICENSE

The following terms and conditions apply only to specific license types:

15. **Translation:** This permission is granted for non-exclusive world **English** rights only unless your license was granted for translation rights. If you licensed translation rights you may only translate this content into the languages you requested. A professional translator must perform all translations and reproduce the content word for word preserving the integrity of the article.
16. **Posting licensed content on any Website:** The following terms and conditions apply as follows: Licensing material from an Elsevier journal: All content posted to the web site must maintain the copyright information line on the bottom of each image; A hyper-text must be included to the Homepage of the journal from which you are licensing at <http://www.sciencedirect.com/science/journal/xxxxx> or the Elsevier homepage for books at <http://www.elsevier.com>; Central

Storage: This license does not include permission for a scanned version of the material to be stored in a central repository such as that provided by Heron/XanEdu.

Licensing material from an Elsevier book: A hyper-text link must be included to the Elsevier homepage at <http://www.elsevier.com>. All content posted to the web site must maintain the copyright information line on the bottom of each image.

Posting licensed content on Electronic reserve: In addition to the above the following clauses are applicable: The web site must be password-protected and made available only to bona fide students registered on a relevant course. This permission is granted for 1 year only. You may obtain a new license for future website posting.

17. For journal authors: the following clauses are applicable in addition to the above:

Preprints:

A preprint is an author's own write-up of research results and analysis, it has not been peer-reviewed, nor has it had any other value added to it by a publisher (such as formatting, copyright, technical enhancement etc.).

Authors can share their preprints anywhere at any time. Preprints should not be added to or enhanced in any way in order to appear more like, or to substitute for, the final versions of articles however authors can update their preprints on arXiv or RePEc with their Accepted Author Manuscript (see below).

If accepted for publication, we encourage authors to link from the preprint to their formal publication via its DOI. Millions of researchers have access to the formal publications on ScienceDirect, and so links will help users to find, access, cite and use the best available version. Please note that Cell Press, The Lancet and some society-owned have different preprint policies. Information on these policies is available on the journal homepage.

Accepted Author Manuscripts: An accepted author manuscript is the manuscript of an article that has been accepted for publication and which typically includes author-incorporated changes suggested during submission, peer review and editor-author communications.

Authors can share their accepted author manuscript:

- immediately
 - via their non-commercial person homepage or blog
 - by updating a preprint in arXiv or RePEc with the accepted manuscript
 - via their research institute or institutional repository for internal institutional uses or as part of an invitation-only research collaboration work-group
 - directly by providing copies to their students or to research collaborators for their personal use
 - for private scholarly sharing as part of an invitation-only work group on commercial sites with which Elsevier has an agreement
- After the embargo period
 - via non-commercial hosting platforms such as their institutional repository
 - via commercial sites with which Elsevier has an agreement

In all cases accepted manuscripts should:

- link to the formal publication via its DOI
- bear a CC-BY-NC-ND license - this is easy to do
- if aggregated with other manuscripts, for example in a repository or other site, be shared in alignment with our hosting policy not be added to or enhanced in any way to appear more like, or to substitute for, the published journal article.

Published journal article (JPA): A published journal article (PJA) is the definitive final record of published research that appears or will appear in the journal and embodies all value-adding publishing activities including peer review co-ordination, copy-editing, formatting, (if relevant) pagination and online enrichment.

Policies for sharing publishing journal articles differ for subscription and gold open access articles:

Subscription Articles: If you are an author, please share a link to your article rather than the full-text. Millions of researchers have access to the formal publications on ScienceDirect, and so links will help your users to find, access, cite, and use the best available version.

Theses and dissertations which contain embedded PJAs as part of the formal submission can be posted publicly by the awarding institution with DOI links back to the formal publications on ScienceDirect.

If you are affiliated with a library that subscribes to ScienceDirect you have additional private sharing rights for others' research accessed under that agreement. This includes use for classroom teaching and internal training at the institution (including use in course packs and courseware programs), and inclusion of the article for grant funding purposes.

Gold Open Access Articles: May be shared according to the author-selected end-user license and should contain a [CrossMark logo](#), the end user license, and a DOI link to the formal publication on ScienceDirect.

Please refer to Elsevier's [posting policy](#) for further information.

18. For book authors the following clauses are applicable in addition to the above: Authors are permitted to place a brief summary of their work online only. You are not allowed to download and post the published electronic version of your chapter, nor may you scan the printed edition to create an electronic version. **Posting to a repository:** Authors are permitted to post a summary of their chapter only in their institution's repository.

19. Thesis/Dissertation: If your license is for use in a thesis/dissertation your thesis may be submitted to your institution in either print or electronic form. Should your thesis be published commercially, please reapply for permission. These requirements include permission for the Library and Archives of Canada to supply single copies, on demand, of the complete

thesis and include permission for Proquest/UMI to supply single copies, on demand, of the complete thesis. Should your thesis be published commercially, please reapply for permission. Theses and dissertations which contain embedded PJAs as part of the formal submission can be posted publicly by the awarding institution with DOI links back to the formal publications on ScienceDirect.

Elsevier Open Access Terms and Conditions

You can publish open access with Elsevier in hundreds of open access journals or in nearly 2000 established subscription journals that support open access publishing. Permitted third party re-use of these open access articles is defined by the author's choice of Creative Commons user license. See our [open access license policy](#) for more information.

Terms & Conditions applicable to all Open Access articles published with Elsevier:

Any reuse of the article must not represent the author as endorsing the adaptation of the article nor should the article be modified in such a way as to damage the author's honour or reputation. If any changes have been made, such changes must be clearly indicated.

The author(s) must be appropriately credited and we ask that you include the end user license and a DOI link to the formal publication on ScienceDirect.

If any part of the material to be used (for example, figures) has appeared in our publication with credit or acknowledgement to another source it is the responsibility of the user to ensure their reuse complies with the terms and conditions determined by the rights holder.

Additional Terms & Conditions applicable to each Creative Commons user license:

CC BY: The CC-BY license allows users to copy, to create extracts, abstracts and new works from the Article, to alter and revise the Article and to make commercial use of the Article (including reuse and/or resale of the Article by commercial entities), provided the user gives appropriate credit (with a link to the formal publication through the relevant DOI), provides a link to the license, indicates if changes were made and the licensor is not represented as endorsing the use made of the work. The full details of the license are available at <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>.

CC BY NC SA: The CC BY-NC-SA license allows users to copy, to create extracts, abstracts and new works from the Article, to alter and revise the Article, provided this is not done for commercial purposes, and that the user gives appropriate credit (with a link to the formal publication through the relevant DOI), provides a link to the license, indicates if changes were made and the licensor is not represented as endorsing the use made of the work. Further, any new works must be made available on the same conditions. The full details of the license are available at <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0>.

CC BY NC ND: The CC BY-NC-ND license allows users to copy and distribute the Article, provided this is not done for commercial purposes and further does not permit distribution of the Article if it is changed or edited in any way, and provided the user gives appropriate credit (with a link to the formal publication through the relevant DOI), provides a link to the license, and that the licensor is not represented as endorsing the use made of the work. The full details of the license are available at <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0>. Any commercial reuse of Open Access articles published with a CC BY NC SA or CC BY NC ND license requires permission from Elsevier and will be subject to a fee.

Commercial reuse includes:

- Associating advertising with the full text of the Article
- Charging fees for document delivery or access
- Article aggregation
- Systematic distribution via e-mail lists or share buttons

Posting or linking by commercial companies for use by customers of those companies.

20. Other Conditions:

v1.10

Questions? E-mail us at customercare@copyright.com.