

ПРОЦЕССЫ, АППАРАТЫ И ОБОРУДОВАНИЕ ПИЩЕВЫХ ПРОИЗВОДСТВ

УДК 536.7:547.313

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 1-АЛКЕНОВ В ЖИДКОМ СОСТОЯНИИ: 1-НОНЕН

О.Г. Поддубский, Т.С. Хасаниши

Представлены результаты расчета термодинамических свойств жидкого 1-нонена в диапазоне температур 303–373 К и давлений 0,1–100 МПа. Методика расчета опирается на данные о скорости звука в зависимости от температуры и давления и данные о плотности и изобарной теплоемкости при атмосферном давлении. В качестве исходных данных, привлекаемых для расчета, использованы результаты количественных корреляций строение-свойство, основанных на закономерностях изменения указанных свойств в гомологическом ряду 1-алкенов. Составлены подробные таблицы, содержащие значения скорости звука, плотности, изобарной и изохорной теплоемкости, изотермического коэффициента сжимаемости, изобарного коэффициента расширения, энтальпии и энтропии в указанном интервале параметров. Проведено сравнение результатов расчета с экспериментальными данными. Определены параметры обобщающей функции для описания плотности 1-нонена в зависимости от строения, температуры и давления.

Введение

Алкены, имеющие общую формулу C_nH_{2n} , являются в настоящее время основным сырьем для различных отраслей химической и нефтехимической промышленности. Знание термодинамических свойств жидких углеводородов ряда 1-алкенов имеет как теоретическое, так и практическое значение. Надежные свойства вещества могут служить базой как для технологических расчетов, так и для формирования банков данных, построения таблиц стандартных справочных данных и проведения теоретических обобщений.

В качестве объекта исследования в данной работе был выбран 1-нонен (C_9). Проведенный обзор и анализ имеющихся экспериментальных исследований, выполненных в широком диапазоне изменения параметров, показал, что наиболее изученными термодинамическими свойствами являются скорость звука [1], плотность [2, 3], изобарный коэффициент расширения и изотермический коэффициент сжимаемости [4, 5], изобарная теплоемкость [5–8]. Следует отметить, что значения плотности алкена C_9 [3] опубликованы ранее в [2], результаты измерений изобарной теплоемкости [5] приведены также в [8], а данные [6] практически совпадают с результатами [7].

Таким образом, имеющиеся данные по термодинамическим свойствам 1-нонена для большинства свойств фактически являются единственными и не подтверждены результатами других исследований, а расхождение между имеющимися опытными данными для отдельных авторов зачастую превышает суммарную погрешность экспериментов.

Для уточнения имеющихся данных и получения новых сведений о термодинамических свойствах 1-нонена в широком диапазоне изменения параметров состояния в данной работе был применен акустический метод исследования свойств вещества.

Результаты исследований и их обсуждение

В качестве исходной информации для расчета термодинамических свойств 1-нонена в жидком состоянии при температурах 303–373 К и давлениях 0,1–100 МПа использовались значения скорости звука во всем рассчитываемом диапазоне температур и давлений и значения плотности и изобарной теплоемкости при атмосферном давлении.

Зависимость скорости звука от температуры и давления для алкена C₉ находилась по корреляционному уравнению [9, 10], полученному нами ранее при изучении связи между скоростью звука и молекулярным строением 1-алкенов, проведенном на основе собственных измерений, выполненных для алкенов C₆, C₈, C₁₀, C₁₂, C₁₄ и C₁₆ при температурах 303–433 К и давлениях 0,1–100,1 МПа с погрешностью 0,1 %.

Зависимость скорости звука от давления и температуры была представлена в виде, удобном для проведения дальнейших расчетов термодинамических свойств.

$$\frac{10^6}{W^2} = A + \frac{G}{D + p \cdot 100} + \frac{E}{F + p \cdot 100}, \quad (1)$$

где W – скорость звука, м/с;
 p – давление, МПа;
 A и G – константы; D ,
 E и F – температурные функции.

Температурные зависимости D , E и F имеют вид:

$$D = d_0 + d_2(T/100)^n, \quad (2)$$

$$E = e_0 + e_1(T/100), \quad (3)$$

$$F = f_0 + f_1((T_{кр} - T)/100) + f_2((T_{кр} - T)/100)^k, \quad (4)$$

где T , $T_{кр}$ – соответственно температура и критическая температура, К;
 $d_0, d_2, e_0, e_1, f_0, f_1, f_2$ – коэффициенты аппроксимации;
 n и k – показатели степени.

В результате обработки были вычислены константы уравнения (1) $A = 0,0590342$ и $G = 0,467283$, показатели степени $n = -0,53$ и $k = 2,89$ и коэффициенты уравнений (2)–(4), значения которых приведены в таблице 1.

Расчет $T_{кр}$ алкена C₉ при $N = 9$ осуществлялся по уравнению [11].

$$T_{кр} = 1346.2 - 3400.5N^{-1/2} + 4096N^{-1} - 2010.4N^{-3/2}, \quad (5)$$

где N – число атомов углерода в молекуле алкена, а $T_{кр} = 593,4$ К.

Таблица 1 – Коэффициенты уравнений (2)–(4)

i	0	1	2
d	-2,167323	–	6,7946619
e	0,0132586	0,0646185	–
f	-0,0383	0,11258	0,0125756

Уравнение (1) описывает исходные данные по скорости звука при $T = 303–373$ К и $p = 0,1–100$ МПа со среднеквадратичным и максимальным отклонением соответственно 0,007 и

0,015 %.

Температурные зависимости плотности ρ_0 и изобарной теплоемкости c_{p0} при атмосферном давлении в интервале температур 303–373 К находились обработкой имеющихся литературных данных, подробный перечень и анализ которых дан в [12], а также их значений полученных нами на основе корреляций строение-свойство в ряду алкенов C_6-C_{16} [12].

Зависимости плотности ρ_0 , кг/м^3 и изобарной теплоемкости c_{p0} , $\text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$ от температуры были представлены уравнениям вида

$$\rho_0 = \sum_{i=0}^n a_i (T_{\text{кр}} - T)^i, \quad (6)$$

$$c_{p0} = \sum_{i=0}^m c_i (T)^i. \quad (7)$$

Здесь и далее нижним индексом «0» обозначено атмосферное давление.

Значения коэффициентов a_i и c_i в уравнениях (6) и (7), вычисленные методом наименьших квадратов, приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Коэффициенты уравнений (6) и (7)

i	a_i	c_i
0	$4,404 \times 10^2$	$1,45599 \times 10^3$
1	1,14687	1,16934
2	$-6,157 \times 10^{-4}$	$3,81838 \times 10^{-3}$

Согласно проведенным оценкам погрешность исходных данных, привлекаемых для расчета, составляет по скорости звука – 0,1 %, по плотности и изобарной теплоемкости в зависимости от температуры – 0,02–0,3 % и 0,2–2,5 % соответственно.

Метод расчета базировался на известных термодинамических соотношениях

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{W^2} + \frac{T\alpha^2}{c_p}, \quad (8)$$

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p} \right)_T = -\frac{T}{\rho} \left[\alpha^2 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_p \right], \quad (9)$$

где $\alpha = -1/\rho(\partial\rho/\partial T)_p$ – изобарный коэффициент расширения.

Расчет свойств выполнялся по изотермам итерационным пошаговым методом с малым шагом по давлению $\Delta p = p_2 - p_1$. Плотность и изобарная теплоемкость находились из соотношений

$$\rho_2 = \rho_1 + \int_{p_1}^{p_2} \frac{1}{W^2} dp + \frac{T}{2} \left(\frac{\alpha_1^2}{c_{p,1}} + \frac{\alpha_2^2}{c_{p,2}} \right) \Delta p, \quad (10)$$

$$c_{p,2} = c_{p,1} - \frac{T}{2} \left\{ \frac{1}{\rho_1} \left[\alpha_1^2 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_{p,1} \right] + \frac{1}{\rho_2} \left[\alpha_2^2 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_{p,2} \right] \right\} \Delta p. \quad (11)$$

Нижний предел интегрирования – начальное давление p_1 при котором плотность ρ_1 и изобарная теплоемкость $c_{p,1}$ известны, а изобарный коэффициент расширения α_1 и производная

$(\partial\alpha/\partial T)_{p,1}$ могут быть определены дифференцированием температурной зависимости ρ . Первоначально за давление p_1 принималось атмосферное давление p_0 , при котором ρ и c_p определялись выражениями (6) и (7), а значения α и $(\partial\alpha/\partial T)_p$ получались дифференцированием (6). Значения ρ_2 и $c_{p,2}$ рассчитывались из (10) и (11) для давления $p_2 = p_1 + \Delta p$. При этом интеграл $\int_{p_1}^{p_2} W^{-2} dp$ вычислялся аналитически с использованием уравнения (1), а дальнейший расчет выполнялся итерационно, поскольку в правой части (10) и (11) присутствуют неизвестные величины $c_{p,2}$, α_2 и $(\partial\alpha/\partial T)_{p,2}$. Для этого в первом приближении принималось $c_{p,2} = c_{p,1}$, $\alpha_2 = \alpha_1$ и $(\partial\alpha/\partial T)_{p,2} = (\partial\alpha/\partial T)_{p,1}$.

Затем рассчитанные по (10) значения плотности при давлении p_2 аппроксимировались полиномом, подобным тому, который применялся для описания плотности при атмосферном давлении

$$\rho_2 = \sum_{i=0}^3 a_i (T_{кр} - T)^i \tag{12}$$

При помощи полинома (12) находились α_2 и $(\partial\alpha/\partial T)_{p,2}$ при давлении p_2 . Затем производился повторный расчет плотности ρ_2 и изобарной теплоемкости $c_{p,2}$ по уравнениям (10) и (11) с новыми значениями $c_{p,2}$, α_2 и $(\partial\alpha/\partial T)_{p,2}$ в правой части уравнений. Итерационный процесс продолжался до тех пор, пока значения плотности, рассчитанные по уравнению (10) в двух последовательных итерациях не совпадали с точностью 10^{-7} .

Таблица 3 – Скорость звука в жидком 1-нонене W , м/с

p , МПа	T , К							
	303,15	313,15	323,15	333,15	343,15	353,15	363,15	373,15
0,1	1177,63	1138,06	1099,03	1060,51	1022,44	984,82	947,59	910,73
2,5	1193,9	1155,1	1116,9	1079,2	1042,1	1005,5	969,4	933,7
5	1210,2	1172,2	1134,8	1098,0	1061,8	1026,1	991,0	956,4
10	1241,6	1204,9	1168,9	1133,6	1099,0	1065,0	1031,6	998,8
15	1271,3	1235,8	1201,0	1167,0	1133,7	1101,0	1069,1	1037,8
20	1299,6	1265,1	1231,4	1198,5	1166,3	1134,8	1104,0	1074,0
30	1352,5	1319,8	1287,8	1256,7	1226,3	1196,8	1167,9	1139,8
40	1401,3	1370,0	1339,5	1309,8	1281,0	1252,8	1225,5	1198,9
60	1489,5	1460,4	1432,2	1404,7	1378,1	1352,2	1327,0	1302,6
80	1568,1	1540,7	1514,1	1488,4	1463,3	1439,1	1415,5	1392,6
100	1639,2	1613,3	1588,1	1563,6	1539,9	1516,9	1494,5	1472,9

Таблица 4 – Плотность жидкого 1-нонена ρ , кг/м³

p , МПа	T , К							
	303,15	313,15	323,15	333,15	343,15	353,15	363,15	373,15
0,1	721,4	713,5	705,4	697,2	688,8	680,4	671,8	663,1
2,5	723,5	715,7	707,8	699,8	691,6	683,4	675,0	666,6
5	725,6	718,0	710,2	702,3	694,4	686,3	678,2	670,0
10	729,7	722,3	714,8	707,2	699,6	691,9	684,1	676,3
15	733,6	726,4	719,2	711,8	704,5	697,1	689,6	682,1
20	737,3	730,3	723,3	716,2	709,1	701,9	694,7	687,5
30	744,2	737,5	730,9	724,2	717,5	710,7	704,0	697,3
40	750,5	744,2	737,8	731,5	725,1	718,7	712,3	706,0
60	762,0	756,1	750,2	744,4	738,5	732,7	726,8	721,1
80	772,1	766,6	761,1	755,6	750,2	744,7	739,3	734,0
100	781,3	776,1	770,9	765,7	760,5	755,4	750,3	745,3

В результате получались значения ρ_2 , $c_{p,2}$, α_2 и $(\partial\alpha/\partial T)_p$, при давлении p_2 на Δp большем, чем давление p_1 при котором эти свойства были известны. Далее за давление p_1 принималось давление p_2 , при котором свойства уже определены и весь расчет повторялся снова. Таким образом, последовательно переходя от меньшего давления к большему выполнялся расчет ρ , c_p и α для всего диапазона температур и давлений, в котором известны значения скорости звука. При расчете свойств 1-нонена был принят шаг по давлению $\Delta p = 0,1$ МПа. Результаты расчета представлены в таблицах 3–6.

Таблица 5 – Изобарная теплоемкость жидкого 1-нонена c_p , кДж/(кг×К)

p , МПа	T , К							
	303,15	313,15	323,15	333,15	343,15	353,15	363,15	373,15
0,1	2,162	2,196	2,232	2,269	2,307	2,345	2,384	2,424
2,5	2,158	2,192	2,227	2,264	2,301	2,339	2,378	2,417
5	2,154	2,188	2,223	2,259	2,296	2,334	2,372	2,411
10	2,147	2,181	2,215	2,251	2,287	2,324	2,362	2,400
15	2,141	2,175	2,209	2,244	2,279	2,316	2,353	2,390
20	2,136	2,169	2,203	2,237	2,273	2,309	2,345	2,382
30	2,128	2,160	2,193	2,227	2,262	2,297	2,333	2,369
40	2,121	2,153	2,186	2,220	2,254	2,288	2,324	2,359
60	2,112	2,143	2,175	2,208	2,241	2,276	2,310	2,345
80	2,105	2,136	2,167	2,200	2,233	2,267	2,301	2,336
100	2,099	2,130	2,162	2,194	2,227	2,260	2,294	2,329

Таблица 6 – Изобарный коэффициент расширения жидкого 1-нонена $\alpha \times 10^3$, К⁻¹

p , МПа	T , К							
	303,15	313,15	323,15	333,15	343,15	353,15	363,15	373,15
0,1	1,094	1,124	1,154	1,185	1,218	1,251	1,285	1,320
2,5	1,073	1,099	1,127	1,155	1,184	1,214	1,245	1,276
5	1,052	1,076	1,100	1,126	1,152	1,179	1,206	1,235
10	1,013	1,033	1,053	1,074	1,096	1,118	1,140	1,163
15	0,979	0,995	1,012	1,029	1,047	1,066	1,084	1,103
20	0,947	0,961	0,976	0,990	1,005	1,020	1,036	1,052
30	0,893	0,903	0,914	0,924	0,935	0,946	0,957	0,969
40	0,847	0,855	0,862	0,870	0,878	0,886	0,895	0,903
60	0,773	0,778	0,782	0,786	0,791	0,795	0,800	0,805
80	0,716	0,719	0,721	0,723	0,726	0,728	0,731	0,733
100	0,670	0,671	0,672	0,674	0,675	0,676	0,677	0,678

На основе полученных значений W , ρ , c_p , и α были рассчитаны изохорная теплоемкость c_v , изотермический коэффициент сжимаемости β_T , энтальпия h и энтропия s с использованием следующих соотношений:

$$c_v = c_p / \left(1 + \frac{T\alpha^2 W^2}{c_p} \right), \quad (13)$$

$$\beta_T = \frac{1}{\rho} \left(\frac{1}{W^2} + \frac{T\alpha^2}{c_p} \right), \quad (14)$$

$$h = h_{00} + \int_{T_0}^T c_{p0} dT + \int_{p_0}^p \frac{1}{\rho} (1 - T\alpha) dp, \quad (15)$$

$$s = s_{00} + \int_{T_0}^T \frac{c_{p0}}{T} dT - \int_{p_0}^p \frac{\alpha}{\rho} dp. \quad (16)$$

При расчете энтальпии и энтропии, за начало отсчета принималось состояние при минимальных температуре $T_0 = 303,15$ К и давлении $p_0 = 0,1$ МПа, для которых были приняты значения $h_{00} = 0$ и $s_{00} = 0$. Результаты расчета представлены в таблицах 7–10.

 Таблица 7 – Изохорная теплоемкость жидкого 1-нонена c_v , кДж/(кг×К)

p , МПа	T , К							
	303,15	313,15	323,15	333,15	343,15	353,15	363,15	373,15
0,1	1,753	1,781	1,810	1,842	1,874	1,909	1,945	1,983
2,5	1,753	1,782	1,811	1,843	1,875	1,910	1,946	1,983
5	1,754	1,782	1,812	1,844	1,876	1,911	1,946	1,983
10	1,755	1,784	1,814	1,846	1,878	1,912	1,947	1,983
15	1,756	1,786	1,816	1,848	1,880	1,914	1,949	1,984
20	1,758	1,788	1,818	1,850	1,882	1,916	1,950	1,985
30	1,762	1,791	1,822	1,854	1,886	1,919	1,953	1,988
40	1,766	1,795	1,826	1,857	1,890	1,923	1,956	1,991
60	1,774	1,803	1,833	1,865	1,897	1,929	1,963	1,996
80	1,781	1,810	1,840	1,871	1,903	1,936	1,969	2,002
100	1,788	1,817	1,847	1,878	1,909	1,941	1,974	2,008

 Таблица 8 – Изотермический коэффициент сжимаемости жидкого 1-нонена $\beta_T \times 10^3$, МПа⁻¹

p , МПа	T , К							
	303,15	313,15	323,15	333,15	343,15	353,15	363,15	373,15
0,1	1,232	1,335	1,447	1,571	1,709	1,862	2,032	2,223
2,5	1,193	1,289	1,393	1,507	1,634	1,773	1,927	2,098
5	1,155	1,244	1,341	1,447	1,563	1,690	1,830	1,984
10	1,088	1,166	1,250	1,342	1,441	1,549	1,666	1,793
15	1,028	1,098	1,172	1,253	1,339	1,432	1,532	1,640
20	0,976	1,038	1,105	1,176	1,252	1,333	1,420	1,513
30	0,887	0,939	0,993	1,051	1,112	1,176	1,244	1,316
40	0,815	0,859	0,904	0,952	1,002	1,055	1,110	1,168
60	0,704	0,737	0,771	0,806	0,843	0,881	0,920	0,960
80	0,622	0,648	0,675	0,702	0,730	0,759	0,789	0,820
100	0,559	0,580	0,602	0,624	0,647	0,670	0,693	0,717

 Таблица 9 – Энтальпия жидкого 1-нонена h , кДж/кг

p , МПа	T , К							
	303,15	313,15	323,15	333,15	343,15	353,15	363,15	373,15
0,1	0,0	21,8	43,9	66,4	89,3	112,6	136,2	160,3
2,5	2,2	24,0	46,1	68,5	91,4	114,6	138,1	162,1
5	4,6	26,3	48,3	70,7	93,5	116,7	140,2	164,1
10	9,3	30,9	52,9	75,2	97,9	121,0	144,4	168,2
15	14,1	35,6	57,6	79,8	102,4	125,4	148,7	172,5
20	18,9	40,4	62,3	84,5	107,0	129,9	153,2	176,8
30	28,6	50,1	71,8	93,9	116,4	139,2	162,3	185,8
40	38,5	59,8	81,5	103,6	125,9	148,6	171,7	195,1
60	58,4	79,7	101,3	123,2	145,4	168,0	191,0	214,2
80	78,6	99,8	121,3	143,2	165,3	187,8	210,7	233,8
100	99,0	120,1	141,6	163,3	185,4	207,9	230,7	253,8

Таблица 10 – Энтропия жидкого 1-нонена s , кДж/(кг×К)

p , МПа	T , К							
	303,15	313,15	323,15	333,15	343,15	353,15	363,15	373,15
0,1	0,0000	0,0707	0,1403	0,2089	0,2765	0,3433	0,4094	0,4747
2,5	-0,0036	0,0670	0,1364	0,2049	0,2724	0,3390	0,4049	0,4700
5	-0,0073	0,0632	0,1325	0,2008	0,2682	0,3346	0,4003	0,4653
10	-0,0144	0,0559	0,1250	0,1930	0,2601	0,3263	0,3917	0,4564
15	-0,0212	0,0489	0,1178	0,1856	0,2525	0,3185	0,3836	0,4481
20	-0,0277	0,0422	0,1109	0,1785	0,2452	0,3110	0,3760	0,4402
30	-0,0401	0,0295	0,0979	0,1653	0,2316	0,2971	0,3618	0,4256
40	-0,0517	0,0176	0,0858	0,1529	0,2191	0,2843	0,3487	0,4123
60	-0,0731	-0,0041	0,0638	0,1306	0,1963	0,2612	0,3252	0,3885
80	-0,0925	-0,0237	0,0439	0,1105	0,1760	0,2406	0,3044	0,3674
100	-0,1103	-0,0417	0,0258	0,0921	0,1575	0,2219	0,2855	0,3483

Погрешность вычисленных значений c_v , α и β_T в зависимости от температуры при атмосферном давлении составляет соответственно 0,5 % – 4,0 %, 0,2 % – 3,0 % и 0,3 % – 2,0 %. При давлении 100 МПа погрешности рассчитанных свойств могут достигать $\delta\rho = 0,1\% - 0,5\%$, $\delta c_p = 0,3\% - 3,5\%$, $\delta c_v = 0,6\% - 5,5\%$, $\delta\alpha = 5,5\% - 5,0\%$ и $\delta\beta_T = 0,5\% - 2,5\%$. Погрешности рассчитанных значений термодинамических свойств в первую очередь обусловлены погрешностью исходных данных по плотности и изобарной теплоемкости при атмосферном давлении и могут быть уменьшены в дальнейшем с появлением более точных данных указанных свойств.

Рассчитанные значения термодинамических свойств сравнивались с данными других авторов. Сравнение проводилось по формуле

$$\delta Y = \frac{Y_{лит.} - Y_{расч.}}{Y_{расч.}} \times 100, \quad (17)$$

где δY – относительное процентное отклонение термодинамического свойства, приведенного в литературе, от рассчитанного в данной работе,

$Y \in \{\rho, \alpha_p, \beta_T, c_p\}$; $Y_{лит.}$ – термодинамическое свойство, приведенное в литературе;

$Y_{расч.}$ – термодинамическое свойство, рассчитанное в данной работе.

Результаты сравнения представлены на рисунках 1–5.

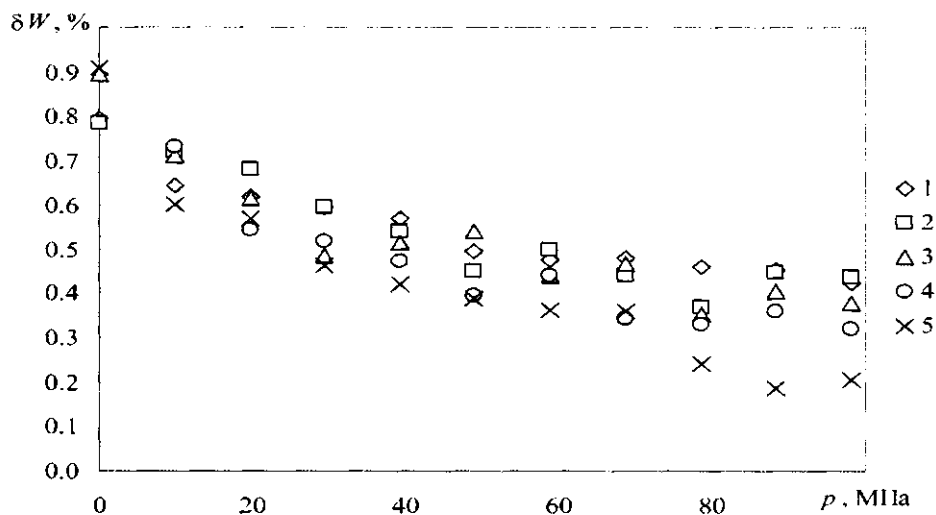


Рисунок 1 – Сравнение рассчитанных значений скорости звука в жидком 1-нонене с данными [1] по изотермам: 1 – $T=303,15$; 2 – $T=313,15$; 3 – $T=333,15$; 4 – $T=353,15$; 5 – $T=373,15$ К

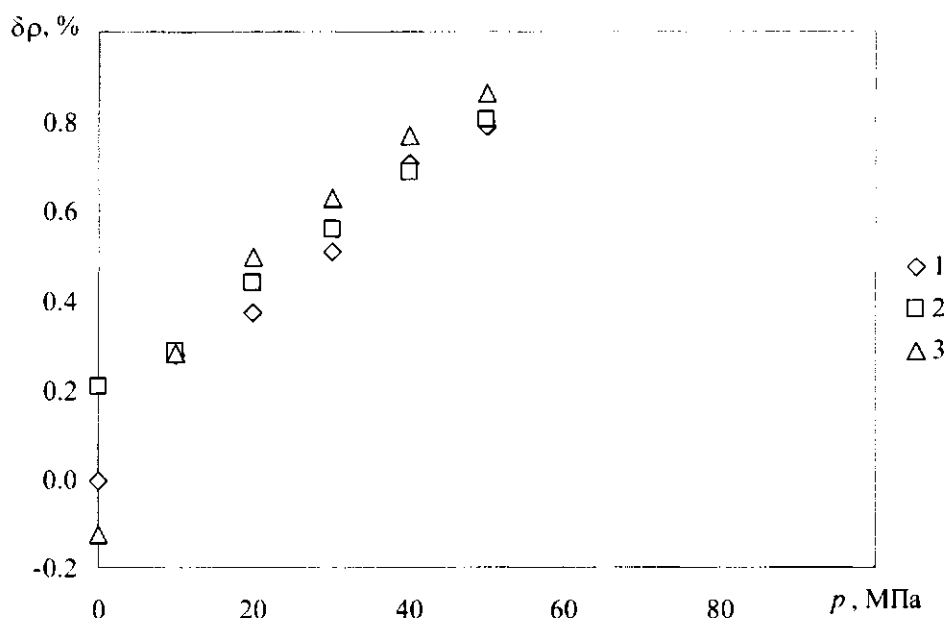


Рисунок 2 – Сравнение рассчитанных значений плотности жидкого 1-нонена с данными [3] по изотермам: 1 – $T=324,0$; 2 – $T=347,6$; 3 – $T=371,4$ К

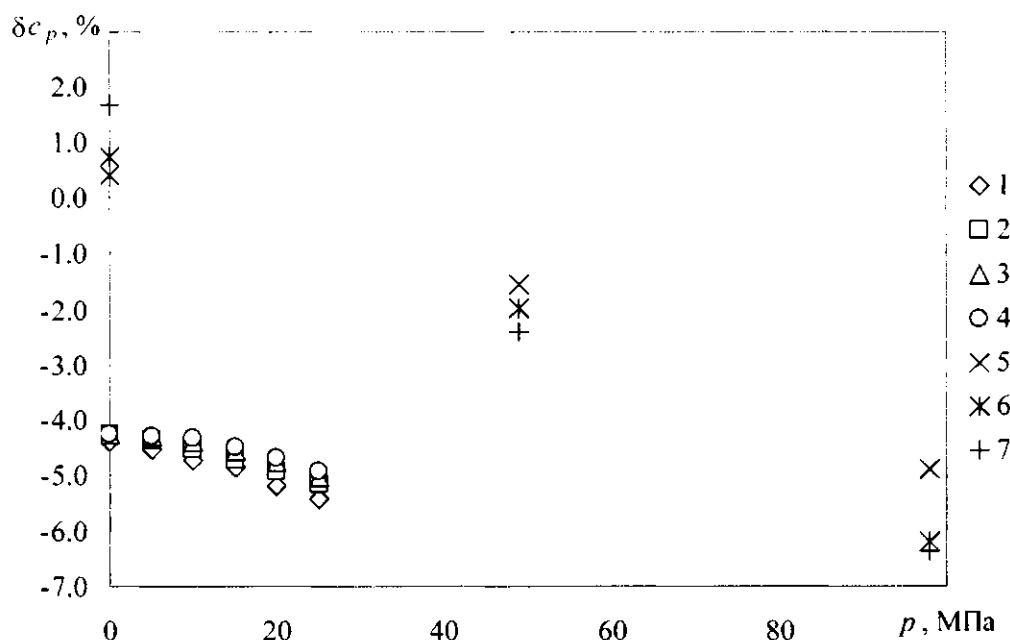


Рисунок 3 – Сравнение рассчитанных значений изобарной теплоемкости жидкого 1-нонена с данными других авторов: 1 – [6] $T=303,15$; 2 – [6] $T=323,15$; 3 – [6] $T=343,15$; 4 – [6] $T=363,15$; 5 – [8] $T=323,15$; 6 – [8] $T=348,15$; 7 – [8] $T=363,15$ К

Как видно из рисунков, в области возможного сравнения рассчитанные значения W , ρ , c_p , α_p , β_T и удовлетворительно согласуются с результатами измерений других авторов. Следует отметить, что имеющиеся в литературе данные по скорости звука в 1-нонене [1], полученные с погрешностью 0,2 %, и плотности 1-нонена [3], погрешность которых по оценкам авторов составляет 0,2 %, являются единственными и не подтверждены результатами других экспериментальных исследований. Важно подчеркнуть, что результаты [6] по изобарной теплоемкости отстоят от взаимно согласующейся группы данных при атмосферном давлении, обзор, анализ и обобщение которых приведен в [12], на 4,5 %. Очевидно, что это данные невысокой

точности. Погрешность определения теплоемкости по оценкам авторов [6, 8] составляет менее 2 %. Что касается изотермического коэффициента сжимаемости и изобарного коэффициента расширения, численные значения которых для C_0 приведены в [4, 5], то погрешность их определения составляет 1 и 2 % соответственно. При этом расхождение между данными [4] и [5] при повышенных давлениях составляет по α – 1 %, по β_T – 4 % – 6 %.

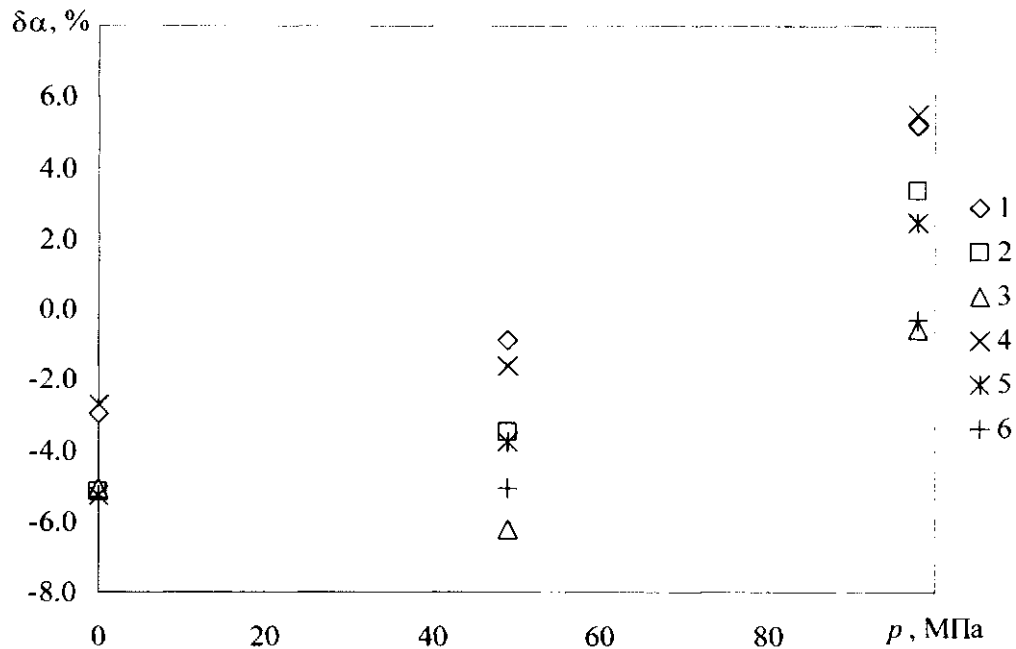


Рисунок 4 – Сравнение рассчитанных значений изобарного коэффициента расширения жидкого 1-нонена с данными других авторов: 1 – [5] $T=323,15$; 2 – [5] $T=348,15$; 3 – [5] $T=363,15$; 4 – [4] $T=323,15$; 5 – [4] $T=348,15$; 6 – [4] $T=363,15$ К

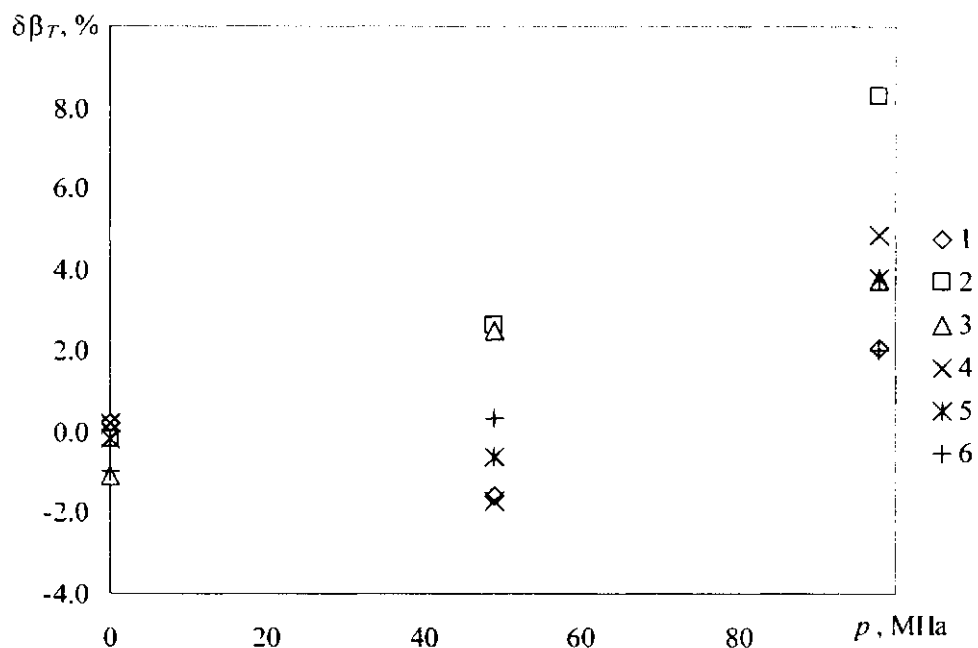


Рисунок 5 – Сравнение рассчитанных значений изотермического коэффициента сжимаемости жидкого 1-нонена с данными других авторов: 1 – [5] $T=323,15$; 2 – [5] $T=348,15$; 3 – [5] $T=363,15$; 4 – [4] $T=323,15$; 5 – [4] $T=348,15$; 6 – [4] $T=363,15$ К

Для компактного представления приведенных в таблице 4 значений плотности 1-нонена в зависимости от температуры и давления было использовано уравнение состояния типа урав-

нения Тейта, которое обладает сравнительной простотой наряду с достаточной для проведения технических расчетов точностью. Данное уравнение можно представить в виде

$$\rho = \rho_0 \left(1 - C \ln \left[\frac{B + p}{B + p_0} \right] \right)^{-1}, \quad (18)$$

где ρ и ρ_0 – соответственно плотность жидкости при повышенном давлении p и атмосферном давлении p_0 ; C и B – параметры уравнения.

При обработке массива данных по плотности было обнаружено, что параметр C практически не зависит от температуры. При этом наилучшее описание плотности достигнуто с использованием квадратичной зависимости параметра B от обратной приведенной температуры

$$B = b_0 + b_1 (T_{кр}/T) + b_2 (T_{кр}/T)^2. \quad (19)$$

Значения коэффициента $C = 0,088$ в уравнении (18) и коэффициентов $b_0 = -95,37$, $b_1 = 83,41$ и $b_2 = 1,06$ в уравнении (19) находились методом наименьших квадратов. Критическая температура $T_{кр} = 593,4$ К рассчитывалась по уравнению (5).

Среднеквадратичное и максимальное отклонение исходных данных от рассчитанных по уравнению (18) не превышает 0,01 % и 0,02 % соответственно, что находится в пределах заявленной погрешности, приведенных в таблице 4, значений плотности. Таким образом, табличные значения плотности 1-нонена были представлены в виде, удобном для проведения дальнейших инженерных расчетов.

Заключение

На основе данных по плотности и изобарной теплоемкости при атмосферном давлении и данных о скорости звука во всем исследуемом диапазоне параметров состояния выполнен расчет термодинамических свойств 1-нонена в жидком состоянии. В основу расчета положены результаты количественных корреляций строение-свойство для скорости звука, молярного объема и молярной изобарной теплоемкости в ряду 1-алкенов. В результате расчета составлены подробные таблицы, содержащие значения скорости звука, плотности, изобарной и изохорной теплоемкости, изобарного коэффициента расширения, изотермического коэффициента сжимаемости, энтальпии и энтропии в интервале температур 303–373 К и давлений 0,1–100 МПа. В области возможного сопоставления результаты расчета удовлетворительно согласуются с данными других авторов. Сведения о изохорной теплоемкости, энтальпии и энтропии в указанном диапазоне параметров состояния для 1-нонена получены впервые, а о плотности при давлениях выше 50 МПа во всем исследованном диапазоне температур, изобарной теплоемкости выше 363 К при давлениях 25–100 МПа, изобарном коэффициенте расширения и изотермическом коэффициенте сжимаемости выше 363 К при давлениях 0,1–100 МПа – в области параметров, ранее не исследованной. Выполнено компактное представление табличных значений плотности в широком диапазоне параметров уравнением состояния типа уравнения Тейта.

Литература

- 1 Бадалян, А.Л. Экспериментальное исследование скорости звука в некоторых жидких углеводородах этиленового ряда в широком интервале давлений и температур / А.Л. Бадалян, Н.Ф. Отпущенников, Ю.С. Шойтов // Изв. вузов. Физика. – 1971. – №. 8. – С. 151–153.
- 2 Гусейнов, С.О. Исследование плотности и динамической вязкости нонена-1 при различных температурах и

- давлениях / С.О. Гусейнов, З.С. Галандаров // Изв. вузов. Нефть и газ. – 1984. – № 4. – С. 50–55.
- 3 Галандаров, З.С. Плотность и динамическая вязкость олефиновых углеводородов при различных температурах и давлениях: Автореф. дис.... канд. техн. наук: 05.14.05 / Азерб. ин-т нефти и химии. – Баку, 1986. – 24 с.
- 4 Гаврилов, А.В. Термические коэффициенты бромзамещенных и непредельных углеводородов этиленового ряда при температурах от 298 до 363 К и давлениях до 147 МПа: Автореф. дис. ... канд. техн. наук: 01.04.14 / Казанский гос. технол. ун-т. – Казань, 2003. – 24 с.
- 5 Булаев, С.А. Термические и теплофизические свойства непредельных углеводородов, полиэтиленгликолей и их смесей при температурах от 253 до 363 К и давлениях от 0.098 до 196 МПа: Автореф. дис. ... канд. техн. наук: 01.04.14 / Казанский гос. техн. ун-т. им. А.Н. Туполева – Казань, 2005. – 23 с.
- 6 Гусейнов, С.О. Экспериментальное исследование изобарной теплоемкости жидких олефиновых углеводородов / А.А. Мирзалиев // Теплофизические свойства веществ и материалов: Сб. ст. / Под ред. В.В. Сычева. – М.: ГСССД, 1988. – Вып. 24. – С. 14–18.
- 7 Мирзалиев, А.А. Изобарная теплоемкость олефинов, нитрилов и толуидинов при различных температурах и давлениях: Автореф. дис. ... канд. техн. наук: 01.04.14 / Азербайджанский политехн. ин-т. – Баку, 1990. – 24 с.
- 8 Зарипов, З.И. Теплофизические свойства n-алкенов / З.И. Заринов, С.А. Булаев, Г.Х. Мухамедзянов // Вестник Казанского технологического университета. – 2003. – № 1. – С. 235–240.
- 9 Хасаншин, Т.С. Исследование скорости звука в жидких 1-алкенах / Т.С. Хасаншин, О.Г. Поддубский, А.П. Щемелев // Докл. НАН Беларуси. – 2004. – Т. 4., № 6. – С 91–95.
- 10 Хасаншин, Т.С. Скорость звука в жидких 1-алкенах / Т.С. Хасаншин, О.Г. Поддубский, А.П. Щемелев // ТВТ. – 2005. – Т. 43, № 4. С. 533–539.
- 11 Nikitin, E.D. Critical temperatures and pressures of linear alk-1-enes with 13 to 20 carbon atoms using the pulse heating technique / Т.С. Хасаншин, E.D. Nikitin, A.P. Popov // Fluid Phase Equilibria. 1999. V.166. P.237–243.
- 12 Хасаншин, Т.С. Уравнения для расчета плотности и изобарной теплоемкости 1-алкенов при атмосферном давлении / О.Г. Поддубский, А.П. Щемелев // Вестник МГУП. – 2007. – № 1. – С. 71–75.

Поступила в редакцию 28.06.2014