

А. В. Гаврилов

УРАВНЕНИЕ ДЛЯ РАСЧЕТА КОЭФФИЦИЕНТОВ ТЕПЛОВОГО РАСШИРЕНИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ЭТИЛЕНОВОГО РЯДА

Ключевые слова: непредельные углеводороды, теплофизические свойства, коэффициент теплового расширения.

В статье приведены результаты обобщения экспериментальных данных по коэффициентам теплового расширения α_p непредельных углеводородов этиленового ряда, позволяющие рассчитывать α_p в широком интервале температур и давлений.

Keywords: unsaturated hydrocarbons, thermal properties, thermal expansion.

The results of generalization of experimental data on the thermal expansion coefficient α_p unsaturated hydrocarbons ethylene series, allowing to calculate α_p in a wide range of temperatures and pressures.

Данная работа является продолжением исследования теплофизических свойств органических соединений [1,2] и посвящена обобщению экспериментальных данных по коэффициенту теплового расширения α_p представителей непредельных углеводородов этиленового ряда C_nH_{2n} .

Достоверные данные о теплофизических свойствах непредельных углеводородов этиленового ряда, являющихся основным продуктом при синтезе различных материалов в химической и нефтехимической промышленности, необходимы для совершенствования расчетных методик при разработке высокоэкономичных, энергосберегающих технологий. Недостаток существующих данных по плотности является ограничивающим фактором: часто существуют большие разногласия между экспериментальными данными, полученными с использованием однотипных экспериментальных методов. Эти расхождения увеличиваются при расчетах коэффициентов теплового расширения.

Кроме того, данные по коэффициенту теплового расширения чаще всего ограничены атмосферным давлением, практически отсутствуют сведения при высоких давлениях и температурах $T > 323\text{K}$. Полную информацию о α_p могут дать уравнения состояния по P - V - T данным. С этой целью были выполнены исследования α_p гексена-1, гептена-1, децена-1, нонена-1 и тетрадецена-1 в интервале изменения температур от 298 до 363 К и давлений от 0,098 до 147 МПа [3].

Исходя из анализа существующих методов расчета термических коэффициентов, для обобщения экспериментальных данных по коэффициенту теплового расширения исследованных непредельных углеводородов наиболее целесообразной является зависимость безразмерного комплекса $\alpha_p \cdot T$ от приведенного удельного объема $\varphi = \frac{v}{v_{кр}}$.

Изучению связи данного комплекса $\alpha_p \cdot T$ с другими параметрическими комплексами посвящена статья Л.П. Филиппова [4]. Автором приводятся зависимости

$$\alpha_p \cdot T = f(z, A), \quad (1)$$

$$\alpha_p \cdot T = f(\tau, A) \quad (2)$$

где $z = \frac{p \cdot V}{R \cdot T}$ - фактор сжимаемости;

$\tau = \frac{T}{T_{кр}}$ - приведенная температура;

A - критерий подобия Филиппова и результаты обобщения коэффициентов теплового расширения на линии насыщения.

Аппроксимационные выражения имеют вид:

$$\alpha_p \cdot T = \frac{\{1 - \lg A \cdot [0,5 - 0,02(4,3 + \lg z)^2]\} \cdot (-\lg z)^{1,5}}{2 \cdot (dz - \lg z_k)^2}, \quad (3)$$

$$\alpha_p \cdot T = 0,307 \cdot \tau + \frac{1}{6} \cdot \frac{\tau}{1 - \tau} + 0,031 \cdot (0,2 - \lg A), \quad (4)$$

где $z_k = (3,92 - 0,85 \lg A)^{-1}$

Отклонения экспериментальных данных от обобщающих зависимостей (3) и (4) для 50 веществ от одноатомных сжиженных инертных газов до многоатомных углеводородов лежат в пределах 3 %.

В другой работе [5] этим же автором предлагается зависимость безразмерного комплекса $\alpha_p \cdot T$ от приведенного удельного объема

$$\alpha_p \cdot T \approx \varphi^4 \quad (5)$$

и приводится аппроксимационная формула

$$\alpha_p \cdot T = 75 \cdot (1 - 0,5 \lg A) \cdot \varphi^5 \cdot f \quad (6)$$

где $f = 1,065 - 1510 \cdot (\varphi - 0,53)^2 (\varphi - 0,33)^2$ - поправочный множитель.

Выражение (5) справедливо для коэффициента теплового расширения жидкостей вблизи линии насыщения. Фигурирующий здесь комплекс $\alpha_p \cdot T / \varphi^5$ рекомендуется автором рассматривать и при изучении зависимости $\alpha_p \cdot T$ для плотной жидкости и сжатого газа.

Ранее в работе [3] были предложены зависимости безразмерной величины $\alpha_p \cdot T$ от приведенного удельного объема для ряда предельных углеводородов этиленового ряда, которые приведены на рис. 1.

Из рисунка следует, что зависимости $\alpha_p = f(\varphi)$ явно расслаиваются по жидкостям.

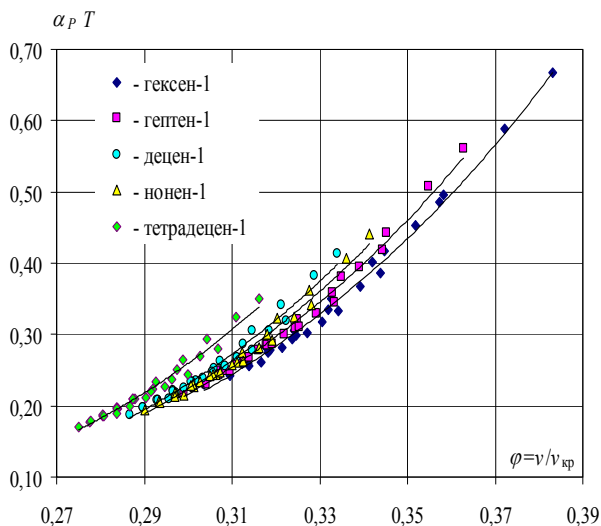


Рис. 1 - Зависимость безразмерного комплекса $\alpha_p \cdot T$ от приведенного удельного объема ϕ непредельных углеводородов этиленового ряда

При обобщении полученных экспериментальных данных $\alpha_p = f(p, T)$ зависимость (5) была приведена к виду

$$\alpha_p \cdot T = A \cdot \phi^X \quad (7)$$

$$\text{где } A = a_0 + a_1 \cdot \omega + a_2 \cdot \omega^2 \quad (8)$$

$$X = x_0 + x_1 \cdot \omega + x_2 \cdot \omega^2 \quad (9)$$

и получена зависимость коэффициентов A и X от фактора ацентричности Питцера ω в пределах гомологического ряда.

В данной работе приводятся результаты обработки более 140 экспериментальных точек α_p гексена-1, гептена-1, децена-1, нонена-1 и тетрадецена-1 в интервале изменения температур от 298 до 363 К и давлений от 0,098 до 147 МПа и предлагается уравнение для расчета коэффициентов теплового расширения непредельных углеводородов этиленового ряда, представляющее собой модифицированное выражение (5), предложенное Л.П. Филипповым для описания свойств плотных газов и жидкостей.

На рис.2 приведена зависимость $(\alpha_p T - c)/B$ от ϕ^4 .

Все опытные точки группируются около единой обобщенной зависимости, которая аппроксимируется в виде

$$\alpha_p T = B \cdot \phi^4 + c, \quad (10)$$

где $B = 18,13 \cdot \omega + 29,56$;

$c = 0,79$.

Отклонение значений коэффициентов теплового расширения α_p , рассчитанных по уравнению (10), с экспериментальными данными для всех веществ в большинстве случаев не превышает $\pm 2\%$.

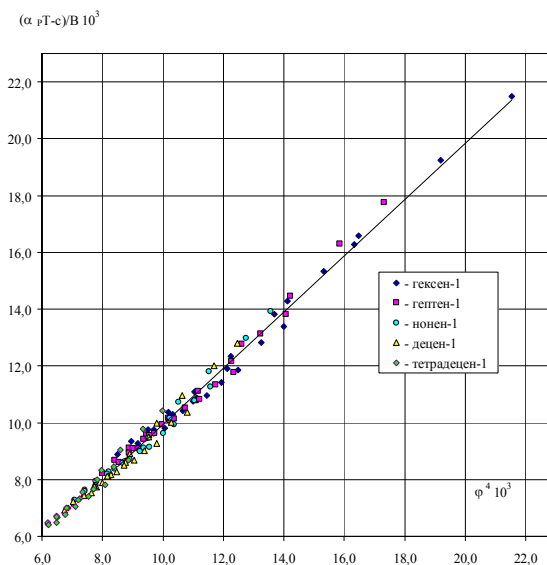


Рис. 2 - Обобщенная зависимость комплекса $(\alpha_p T - c)/B$ от ϕ^4

Литература

1. Гаврилов, А.В. Обобщение экспериментальных данных по термическим коэффициентам бромзамещенных и непредельных углеводородов этиленового ряда / А.В. Гаврилов, З.И. Зарипов, С.А. Бурцев, С.А. Булаев, Г.Х. Мухамедзянов // Вестник Казан. технол. ун-та. -2003. - №1. – С. 240-244.
2. Зарипов, З.И. Термические и калорические свойства н-бутилового спирта / З.И. Зарипов, С.А. Бурцев, А.В. Гаврилов, С.А. Булаев, Г.Х. Мухамедзянов // Вестник Казан. технол. ун-та 2002 - № 1. – С.208-212.
3. Гаврилов, А.В. Термические свойства непредельных углеводородов при давлениях до 147 МПа / А.В. Гаврилов, З.И. Зарипов, С.А. Булаев, Г.Х. Мухамедзянов // Материалы X Росс. конф. по теплофизическим свойствам веществ. – Казань: КГТУ, 2002. - С.32.
4. Филиппов, Л.П. О коэффициенте теплового расширения жидкостей. Ультразвук и термодинамические свойства вещества / Л.П. Филиппов // Сб. науч. тр. - Курск: КГПИ, 1982. - С. 157-162.
5. Филиппов, Л.П. Прогнозирование теплофизических свойств жидкостей и газов / Филиппов Л.П. - М.: Энергоатомиздат, 1988. - 168 с.