

# ПРОЦЕССЫ, АППАРАТЫ И ОБОРУДОВАНИЕ ПИЩЕВЫХ ПРОИЗВОДСТВ

УДК 536.7:547.313

## РАСЧЕТ И ОБОБЩЕНИЕ ПЛОТНОСТИ ЖИДКИХ 1-АЛКЕНОВ

*Т.С. Хасаншин, О.Г. Поддубский*

На основе данных о скорости звука выполнен расчет плотности жидких 1-алкенов при температурах 303–433 К и давлениях 0,1–100 МПа. Определены параметры обобщающей функции для описания плотности 1-алкенов в зависимости от строения, температуры и давления. Проведено сравнение результатов расчета с экспериментальными величинами. Расхождение для наиболее надежных данных составляет в среднем 0,3 %.

### Введение

Акустический метод исследования свойств вещества находит в последние годы в теплофизической практике все более широкое распространение. Применение данного метода позволяет использовать измерения скорости звука для определения таких важных термодинамических свойств, как плотность, теплоемкость и сжимаемость. При этом точность их вычисления сопоставима с точностью прямых измерений указанных величин.

Ранее [1, 2] данный подход был использован для определения термодинамических свойств отдельных гомологов ряда *n*-алканов и 1-алкенов.

В настоящей работе с использованием данных о скорости звука выполнен расчет плотности шести жидких 1-алкенов, имеющих общую формулу  $C_nH_{2n}$ , от гексена до гексадецена включительно с четным числом атомов углерода в молекуле алкена при температурах 303–433 К и давлениях до 100 МПа. Проведено обобщение полученных значений плотности для отдельных гомологов и для всего ряда алкенов от гексена до гексадецена уравнениями состояния типа уравнения Тейта.

### Результаты исследований и их обсуждение

Сведения об экспериментальных работах по измерению плотности алкенов, их анализ и обобщение даны в [3, 4]. В обзоре [3] такая работа проведена для алкенов от  $C_5$  до  $C_{16}$  при атмосферном давлении и на кривой насыщения: для алкенов  $C_5$ – $C_{10}$  в общем интервале температур 293–511 К,  $C_{11}$  при  $T = 293$ – $303$  К и  $C_{12}$ – $C_{16}$  при температурах 293–372 К. Обобщение плотности в форме уравнения Тейта в широком диапазоне температур и давлений для алкенов от  $C_5$  до  $C_9$  выполнено в [4] для:  $C_5$  при  $T = 353$ – $448$  К и  $p = 0,57$ – $31,60$  МПа,  $C_6$  при  $T = 146$ – $473$  К и  $p = 0,81$ – $68,75$  МПа,  $C_7$  при  $T = 293$ – $353$  К и  $p = 5$ – $50$  МПа,  $C_8$  при  $T = 290$ – $539$  К и  $p = 5$ – $312,7$  МПа и  $C_9$  при  $T = 198$ – $398$  К и  $p = 10$ – $50$  МПа.

В таблице 1 дан перечень основных экспериментальных работ по исследованию плотности жидких алкенов при высоких давлениях.

В работе [14] выполнено обобщение опытных данных для  $C_6$ ,  $C_7$ ,  $C_8$  и  $C_{10}$  при температурах 300–475 К и давлениях 0,098–245,16 МПа. Результаты обобщения представлены в

виде таблиц рекомендуемых справочных данных (РСД) и их погрешность оценивается в 1 %. Экспериментальный материал, приведенный в [5–9, 11–13], имеет погрешность по оценкам авторов 0,10 % – 0,25 % и в области возможного сравнения согласуется между собой в пределах 0,5 % – 1,5 %.

Таким образом, из анализа имеющейся информации по плотности алкенов вытекает следующее. Во-первых, в области высоких давлений достаточно полно изучены низшие гомологи  $C_5$ – $C_{10}$ , высшие, начиная с  $C_{11}$ , практически не исследованы; во-вторых, в существующих данных для алкенов  $C_6$ – $C_{10}$  имеют место значительные расхождения, превышающие суммарные погрешности экспериментов; в-третьих, имеющийся экспериментальный материал в полном объеме систематизации и обработке не подвергался.

На основании проведенного анализа предлагается для уточнения и согласования имеющихся данных по плотности и получения новых сведений для высших алкенов в широком интервале температур и давлений применить акустический метод. Он предполагает наличие в качестве исходной информации данные о скорости звука при повышенном давлении и температурные зависимости скорости звука, плотности и изобарной теплоемкости при атмосферном давлении.

Таблица 1 – Экспериментальные исследования плотности жидких алкенов

Алкен	Год	Литературный источник	Диапазоны параметров		Погрешность, %
			$T$ , К	$p$ , МПа	
$C_5H_{10}$	1951	[5]	353,15	$p_s$ –31,6	0,1–0,2
$C_6H_{12}$	1971	[6]	283–533	0,1–68,7	0,1
	1986	[7]	146–293	0,1–50	0,2
	1986	[8]	298–472	0,1–245,2	0,17
	2000	[9]	172–271	0,1–49	0,24
	1973	[10]	303–505	$p_s$	0,5
$C_7H_{14}$	1981	[11]	293–523	0,1–50	–
	1986	[7]	186–293	0,1–50	0,2
	1986	[8]	298–473	0,1–245,2	0,17
	1971	[6]	283–533	0,1–68,7	0,1
$C_8H_{16}$	1973	[10]	303–511	$p_s$	0,5
	1986	[7]	179–293	0,1–50	0,2
	1986	[8]	298–475	0,1–245,2	0,17
	1988	[12]	298–373	0,1–312,7	0,12
	1992	[13]	290–538	0,1–58,9	0,1
	2000	[9]	151–273	0,1–196	0,24
	1973	[10]	303–473	$p_s$	0,5
$C_9H_{18}$	1986	[7]	198–523	0,1–50	0,2
	1973	[10]	303–473	$p_s$	0,5
$C_{10}H_{20}$	1986	[7]	223–524	0,1–50	0,2
	1986	[8]	298–475	0,1–245,2	0,17

В качестве исходных данных о скорости звука использовались только собственные измерения [15, 16], выполненные для алкенов  $C_6$ ,  $C_8$ ,  $C_{10}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{14}$  и  $C_{16}$  при температурах 303–433 К и давлениях 0,1–100,1 МПа с погрешностью 0,1 %. Существующие литературные данные для алкенов  $C_5$ – $C_{10}$  (обзор и анализ которых подробно дан в [15, 16]) имеют отклонения от наших результатов, выходящие за границы суммарной погрешности изме-

рений. Следует заметить, что и в целом результаты разных авторов для отдельных гомологов имеют между собой большие расхождения, достигающие 0,5 % – 0,8 %.

Полученные значения скорости звука были аппроксимированы уравнением

$$\frac{10^6}{W^2} = A + \frac{B}{C + p/100} + \frac{D}{E + p/100}, \quad (1)$$

где  $W$  – скорость звука, м/с;

$p$  – давление, МПа;

$T$  – температура, К;

$A, B, C, D$  и  $E$  – температурные функции.

Результаты статистической обработки приведены в [15].

Температурные зависимости плотности и теплоемкости при атмосферном давлении находились обработкой имеющихся литературных данных, а также их значений, полученных нами на основе корреляций строение-свойство в ряду алкенов [17].

Математическая обработка осуществлялась уравнениями вида

$$\rho_0 = \sum_{i=0}^n a_i (T_{кр} - T)^i, \quad (2)$$

$$c_{p0} = \sum_{i=0}^m c_i (T)^i, \quad (3)$$

где  $\rho_0$  – плотность при атмосферном давлении, кг/м<sup>3</sup>;

$T_{кр}$  – критическая температура, К.

$c_{p0}$  – изобарная теплоемкость при атмосферном давлении, кДж/(кг×К).

Здесь и далее нижний индекс 0 относится к атмосферному давлению.

Коэффициенты аппроксимации  $a_i$  и  $c_i$  находились методом наименьших квадратов (МНК) и их значения представлены для  $\rho_0$  в таблице 2 и для  $c_{p0}$  в [17].

Таблица 2 – Коэффициенты  $a_i$  уравнения (2)

Алкен	$T_{кр}$ , К	Диапазон температур, К	$a_0 \times 10^{-2}$	$a_1 \times 10$	$a_2 \times 10^4$	СКО, %
$C_6H_{12}$	503,83	303–333	4,45384	12,26253	–6,8837	0,05
$C_7H_{14}$	537,52	303–363	4,43689	11,96692	–6,5336	0,15
$C_8H_{16}$	567,09	303–373	4,48195	11,12570	–5,0484	0,20
$C_9H_{18}$	593,35	303–413	4,46558	10,95966	–5,1383	0,20
$C_{10}H_{20}$	616,89	303–433	4,47229	10,50604	–4,4610	0,20
$C_{11}H_{22}$	638,17	303–433	4,51167	9,942060	–3,6871	0,10
$C_{12}H_{24}$	657,53	303–433	4,59536	9,208850	–2,7691	0,20
$C_{13}H_{26}$	675,26	303–433	4,55499	9,212930	–2,8976	0,10
$C_{14}H_{28}$	691,57	303–433	4,53077	9,135300	–2,8920	0,15
$C_{15}H_{30}$	706,66	303–433	4,58460	8,57776	–2,15470	0,20
$C_{16}H_{32}$	720,66	303–433	4,61890	8,17981	–1,67470	0,10

В таблице 2 для одиннадцати алкенов от  $C_6$  до  $C_{16}$  приведены рабочие интервалы температур, среднеквадратичные отклонения (СКО) вычисленных значений плотности по уравнению (2) и значения критических температур. Расчет  $T_{кр}$  осуществлялся по уравнению [18]:

$$T_{кр} = 1346,2 - 3400,5N^{-1/2} + 4096N^{-1} - 2010,4N^{-3/2}, \quad (4)$$

где  $N$  – число атомов углерода в молекуле алкена.

По нашим оценкам, погрешность исходных данных по  $\rho_0$  и  $c_{p0}$ , привлекаемых для расчета плотности и изобарной теплоемкости в зависимости от температуры, составляет для алкенов  $C_6$ – $C_{10}$   $\delta\rho_0 = 0,02$ – $0,3$  % и  $\delta c_{p0} = 0,2$  % –  $2,5$  %, а для  $C_{11}$ – $C_{16}$   $\delta\rho_0 = 0,1$  –  $0,5$  % и  $\delta c_{p0} = 0,3$  –  $3,0$  %.

Для определения плотности  $\rho$  и изобарной теплоемкости  $c_p$  по измерениям скорости звука был использован сеточный алгоритм [1, 2].

Методика расчета опирается на известные термодинамические соотношения:

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

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

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

Уравнения (5) и (6), образующие замкнутую систему, были приведены к безразмерному виду и решались численно с шагом по температуре  $\Delta T = 0,26$  К и по давлению  $\Delta p = 0,40$  МПа в области  $0,1 \leq p \leq 100$  МПа и  $303 \leq T \leq 433$  К с граничными условиями  $\rho_0(p_0, T)$ ;  $c_{p0}(p_0, T)$  при атмосферном давлении и полем скоростей  $W(p, T)$  во всей области. Граничные условия  $\rho_0(p_0, T)$ ;  $c_{p0}(p_0, T)$  задавались соответственно уравнениями (2) и (3), а поле скоростей – уравнением (1). В результате решения уравнений (5) и (6) получались массивы значений  $\rho(p, T)$ ,  $\alpha(p, T)$  и  $c_p(p, T)$ . Подробно методика расчета описана в [1].

Погрешность рассчитанных значений плотности при давлении 100 МПа может достигать для алкенов  $C_6$ ,  $C_8$  и  $C_{10}$  –  $\delta\rho = 0,05$  % –  $0,5$  %, а для  $C_{12}$ ,  $C_{14}$  и  $C_{16}$  –  $\delta\rho = 0,2$  % –  $0,7$  %. Погрешность определения плотности обусловлена в основном низкой точностью привлекаемой исходной информации по  $\rho_0$  и  $c_{p0}$ . Она может быть снижена при использовании в последующих расчетах новых, более точных, измерений указанных величин в этой области. Проведенный анализ погрешности и результатов сравнения с надежными данными [6, 7, 12] по плотности при высоких давлениях показал, что они согласуются с рассчитанными значениями в пределах  $0,2$  % –  $0,5$  % (то есть в пределах их оцененной погрешности). Что касается величин [8], [13] и РСД [14], то в области возможного сравнения они завышены относительно результатов нашего расчета и измерений [6, 7, 12] на  $1$  % –  $2$  %.

Таким образом, проведенные расчеты и оценки свидетельствуют о корректности предложенного метода расчета плотности и надежности полученных результатов.

Вычисленные значения плотности для алкенов  $C_6$ ,  $C_8$ ,  $C_{10}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{14}$  и  $C_{16}$  были описаны в зависимости от давления и температуры уравнением Тейта:

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

где  $C$  – постоянная;

$B$  – функция, зависящая от температуры.

При обработке массивов данных по плотности алкенов было обнаружено, что постоянная  $C$  практически не зависит от температуры для каждого гомолога, и слабо изменяется (в пределах  $0,08633$ – $0,09072$ ) при переходе от одного алкена к другому. При этом наилучшее описание плотности достигается с использованием квадратичной зависимости параметра  $B$  от обратной приведенной температуры:

$$B = \sum_{i=0}^2 b_i (T_{кр}/T)^i. \quad (8)$$

В результате обработки с помощью МНК были вычислены коэффициенты уравнений (7) и (8), значения которых представлены в таблице 3. Максимальное отклонение значений плотности, определенных акустическим методом, от сглаженных значений не превышало 0,03 %.

Таблица 3 – Постоянная  $C$  и коэффициенты  $b_i$  уравнения (8)

Алкен	Диапазон температур, К	$C$	$b_0$	$b_1$	$b_2$
$C_6H_{12}$	303–333	0,09072	-89,566	81,788	1,512
$C_8H_{16}$	303–373	0,08930	-86,787	76,175	2,866
$C_{10}H_{20}$	303–433	0,08806	-84,327	73,448	2,814
$C_{12}H_{24}$	303–433	0,08710	-88,126	77,611	1,153
$C_{14}H_{28}$	303–433	0,08665	-91,736	79,735	0,556
$C_{16}H_{32}$	303–433	0,08630	-92,396	80,697	-0,245

Анализ численных значений параметра  $B$  показал, что он при заданной температуре коррелирует с числом  $N$ . Отмеченное наблюдение позволило для обобщения зависимости  $B = f(T, N)$  использовать корреляционное уравнение, ранее предложенное в [19, 20] для описания  $B$  в ряду  $n$ -алканов и таким образом осуществить компактное представление результатов расчета в виде единого уравнения для описания плотности 1-алкенов для всего гомологического ряда. Аналитическая зависимость  $B = f(T, N)$  имеет вид

$$B = -88,913 + 86,0139(T_{кр}/T) - 0,911(T_{кр}/T)^2 - 0,6N. \quad (9)$$

Уравнение (7) с постоянной  $C = 0,088$ , значениями плотности  $\rho_0$ , температурой  $T_{кр}$  и параметром  $B$ , вычисляемыми соответственно по уравнениям (2), (4) и (9), можно рекомендовать для практических расчетов плотности жидких алкенов в диапазоне температур 303–433 К, давлений 0,1–100 МПа и изменения числа  $N$  от 6 до 16. В таблице 4 приведены значения плотности для 1-тридецена, вычисленные по предложенной методике.

Таблица 4 – Расчетные значения плотности,  $кг/м^3$ , 1-тридецена

$T, K$	$p, MPa$						
	0,1	10	20	40	60	80	100
303,15	758,2	765,2	771,7	783,3	793,6	802,8	811,2
313,15	751,1	758,5	765,3	777,5	788,1	797,7	806,3
333,15	736,8	745,0	752,5	765,8	777,2	787,4	796,5
353,15	722,2	731,3	739,6	754,0	766,4	777,2	786,8
373,15	707,4	717,6	726,7	742,4	755,6	767,0	777,2
393,15	692,3	703,8	713,9	730,9	745,0	757,1	767,8
413,15	677,1	690,0	701,1	719,5	734,6	747,4	758,6
433,15	661,6	676,2	688,6	708,6	724,7	738,2	750,0

Аналогично могут быть рассчитаны значения плотности и для других гомологов, для которых сведения о плотности малочисленны или вовсе отсутствуют. Разработанная корреляция описывает имеющиеся надежные экспериментальные данные по плотности алкенов  $C_6$ – $C_{10}$  со средним отклонением 0,3 % и обеспечивает достаточно удовлетворительное предсказание плотности 1-алкенов при том уровне точности привлекаемой исходной информации при атмосферном давлении.

### Заключение

На основе данных по скорости звука предложена методика расчета плотности жидких алкенов при высоких давлениях. Используя сеточный алгоритм и соотношения, связы-

вающие термодинамические и акустические величины, выполнен расчет плотности для шести жидких алкенов с четным числом атомов углерода в молекуле алкена от  $C_6$  до  $C_{16}$  в интервале температур 303–433 К и давлений 0,1–100 МПа. Проведено сравнение результатов расчета с данными прямых измерений. Расхождение для наиболее надежных данных составляет в среднем 0,3 %. Проведено обобщение плотности как для отдельных гомологов, так и для всего ряда алкенов от  $C_6$  до  $C_{16}$  уравнением Тейта. Показано, что уравнение Тейта с экспериментальными данными при атмосферном давлении и параметром В при заданных температурах регулируемым по числу атомов углерода в цепи алкена дает удовлетворительную корреляцию плотности 1-алкенов в исследованном интервале параметров.

### Литература

- 1 Термодинамические свойства н-пентадекана в жидком состоянии, определенные по измерениям скорости звука / Д.В. Довнар [и др.] // ТВТ. – 2001. – Т. 39, № 6. – С. 809–813.
- 2 Thermodynamic properties of 1-alkenes in the liquid state: 1-tetradecene / T.S. Khasanshin [et al.] // Int. J. Thermophys. – 2006. – V. 27, №6. – P. 1746–1759.
- 3 Steele, W.V. Thermodynamic properties of alkenes (mono-olefins larger than  $C_4$ ) / W.V. Steele, R.D. Chirico // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 1993. – V. 22, № 2, – P. 377–430.
- 4 Cibulka, I. P- $\rho$ -T data of liquids: summarization and evaluation. 6. Nonaromatic hydrocarbons ( $C_n$ ,  $n \geq 5$ ) except n-alkanes  $C_5$  to  $C_{16}$  / I. Cibulka, T. Takagi // J. Chem. Eng. Data. – 1999. – V. 44. – P. 1105–1128.
- 5 Day, H.O. The compressibility of Pentene-1 / H.O. Day, W.A. Felsing // J. Am. Chem. Soc. – 1951. – V. 73. – P. 4839–4840.
- 6 Апаев, Т.А. Экспериментальное исследование  $p$ - $v$ - $T$  зависимости некоторых олефинов и нафтеннов при широких параметрах состояния: Автореф. дис. ... канд. физ.-матем. наук: 054 / Азерб. гос. ун-т. – Баку, 1971. – 26 с.
- 7 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.
8. Фомина, М.Г. Вязкость и плотность углеводородов этиленового ряда, бинарных и многокомпонентных смесей при давлениях до 245 МПа и температурах до 473 К: Автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.14.05 / Казанский хим.-технол. ин-т. – Казань, 1986. – 16 с.
9. Хубатхузин, А.А. Теоретические основы метода падающего груза и экспериментальное исследование плотности и вязкости углеводородов при температурах от 363 К до 172 К и давлениях до 196 МПа: Автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.14.05 / Казанский гос. технол. ун-т. – Казань, 2000. – 18 с.
10. Киреев, Б.Н. Определение плотности олефинов на линии насыщения // Ультразвук и физико-химические свойства вещества: Тр. Курск. гос. пед. ин-та. / Под ред. Н.Ф. Отпущенникова. – Курск: КГПИ, 1973. – Вып. 7. С. 40–45.
11. Гусейнов, С.О. Термодинамические свойства гептена-1 при высоких давлениях / С.О. Гусейнов, Я.М. Назиев, А.Н. Шахвердиев // Изв. вузов. Нефть и газ. – 1981. – № 7. – С. 62–64.
12. ( $p$ ,  $\rho$ ,  $T$ ) of n-heptane, toluene, and oct-1-ene in the range 298 to 373 K and 0.1 to 400 MPa and representation by the Tait equation / J.H. Dymond [et al.] // J. Chem. Thermodyn. – 1988. – V. 20. – P. 603–614.
13. Исследование  $P$ - $V$ - $T$  зависимости изооктана и октена-1 при различных температурах и давлениях / Я.М. Назиев [и др.] // Изв. вузов. Нефть и газ. – 1992. – № 5. – С. 54–56.
14. Фомина, М.Г. Динамическая вязкость и плотность гексена-1, гептена-1, октена-1 и децена-1 при температурах от 298 до 475 К и давлениях до 245 МПа. / М.Г. Фомина, Д.И. Сагдеев, Г.Х. Мухамедзянов / Таблицы РСД, ГСССД, РСД 288-88. М.: 1989. 17 с.– Деп. в ВНИИКИ 20.02.89, № 528-кк-89.
15. Хасаншин, Т.С. Исследование скорости звука в жидких 1-алкенах / Т.С. Хасаншин, О.Г. Поддубский, А.П. Щемелев // Докл. НАН Беларуси. – 2004. – Т. 48, № 6. – С 91–95.
16. 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.
17. Хасаншин, Т.С. Уравнения для расчета плотности и изобарной теплоемкости 1-алкенов при атмосферном давлении / Т.С. Хасаншин, О.Г. Поддубский, А.П. Щемелев // Вестник МГУП. – 2007. – №1. – С. 71–75.
18. Nikitin, E.D. Critical temperatures and pressures of linear alk-1-enes with 13 to 20 carbon atoms using the pulse heating technique / E.D. Nikitin, A.P. Popov // Fluid Phase Equilibria. 1999. V.166. P.237–243.
19. Dymond, J.H. Densities of n-alkanes and their mixtures at elevated pressures / J.H. Dymond, R. Malhotra // Int. J. Thermophys. – 1987. – Vol. 8, № 5. – P. 541–555.
20. Assael, M.J. An improved representation for n-alkane liquid densities / M.J. Assael, J.H. Dymond, D. Exadaktilou // Int. J. Thermophys. – 1994. – Vol. 15, № 1. – P. 155–164.