

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ *n*-ПЕНТАНА В ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР ОТ ТРОЙНОЙ ТОЧКИ ДО 700 К ПРИ ДАВЛЕНИИ ДО 100 МПа¹

© 2024 г. Б. А. Григорьев¹, И. С. Александров^{2, *}, А. А. Герасимов²

¹ Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина, Москва, Россия

² Калининградский государственный технический университет, Калининград, Россия

*E-mail: alexandrov_kgrd@mail.ru

Поступило в редакцию 10.09.2022 г.

После доработки 22.10.2024 г.

Принято к публикации 03.12.2024 г.

Собраны и критически проанализированы литературные данные о коэффициенте теплопроводности технически важного углеводорода — нормального пентана. Отобраны наиболее надежные, согласующиеся между собой данные, на основе которых разработано новое корреляционное уравнение теплопроводности *n*-пентана. Уравнение разрабатывалось в переменных температура—плотность и применимо в диапазоне температур от тройной точки до 700 К и при давлениях до 100 МПа. Разработанное уравнение корректно воспроизводит поверхность состояния и позволяет рассчитывать коэффициент теплопроводности с погрешностью, близкой к погрешности экспериментального исследования. В частности, средняя относительная погрешность описания теплопроводности *n*-пентана новым уравнением не превышает 2.5–3.0%.

DOI: 10.31857/S0040364424060172

ВВЕДЕНИЕ

Нормальный пентан — представитель нормальных алканов, относится к технически важным веществам, для которых необходимы надежные данные о свойствах переноса в широком диапазоне температур и давлений. Эти данные используются при расчетах для теплообменного оборудования, транспортных систем, энергетических установок и т.д. Наряду с этим сведения о теплофизических свойствах чистых веществ и их растворов имеют и большой научный интерес. Методы расчета по упрощенным моделям межмолекулярного взаимодействия недостаточно точны. Надежным источником достоверной информации, в частности, о теплопроводности веществ в широкой области параметров состояния является эксперимент. Однако восполнить информационный вакуум о теплофизических свойствах углеводородов на основе только экспериментальных данных невозможно по причине ограниченности практических исследований из-за растущих трудовых и

материальных затрат. Поэтому разработка экспериментально и теоретически обоснованных корреляционных зависимостей для расчета коэффициентов переноса в широком диапазоне параметров состояния актуальна, так как позволяет восполнить дефицит в надежных данных о теплофизических свойствах, необходимых для использования в науке и промышленности.

В литературе имеется интерполяционное уравнение для теплопроводности *n*-пентана, разработанное зарубежными авторами [1]. В работе [1] предлагается корреляция полиномиального вида, описывающая теплопроводность *n*-пентана в диапазоне температур от тройной точки до 600 К и при давлениях до 100 МПа. Поскольку с момента публикации данного уравнения появились новые экспериментальные исследования коэффициента теплопроводности *n*-пентана [2, 3], стали возможны разработки корреляции с учетом новых данных и с более широким диапазоном применимости по параметрам состояния.

Предлагаемое уравнение имеет более компактную форму по сравнению с корреляцией [1]. Это обусловлено введением экспоненциальных членов в уравнение и позволяет сократить количество членов ряда. Однако такое решение вы-

¹ По материалам Восьмой Российской национальной конференции по теплообмену (РНКТ-8). Москва. 17–22 октября 2022 г.

звало проблему оптимизации формы уравнения в нелинейном варианте. Для этого нами был применен математический алгоритм на базе метода случайного поиска [4]. Метод хорошо апробирован и активно применяется для разработки в том числе и фундаментальных уравнений состояния, что и было сделано в [5] применительно к уравнению состояния *n*-пентана. В [1], по-видимому, применялся один из градиентных методов оптимизации, на что указывают целочисленные степени при приведенной температуре. При этом для всех трех веществ, рассмотренных в [1], применялась единая форма корреляционного уравнения. Форма предлагаемого уравнения оптимизировалась индивидуально для *n*-пентана. Алгоритм позволил оптимизировать значения показателей степеней при приведенных параметрах и добиться наилучшего приближения расчетной термодинамической поверхности к реальной. Следует отметить, что набор данных, надежных для включения в обработку, существенно отличается от принятых в [1]. Ниже описывается форма уравнения, особенности его разработки и включения данных в оптимизационную процедуру.

УРАВНЕНИЕ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ *n*-ПЕНТАНА

Интерполяционное уравнение теплопроводности разработано на основе отобранных наиболее надежных экспериментальных данных, опубликованных в литературе. Для описания коэффициента теплопроводности *n*-пентана принято уравнение в форме, предложенной в [4]:

$$\lambda(\rho, T) = \lambda^0(T) + \lambda^r(\delta, \tau), \quad (1)$$

где $\lambda^0(T)$ — теплопроводность разреженного газа при нулевой плотности; $\lambda^r(\delta, \tau)$ — избыточная теплопроводность; $\delta = \rho/\rho_c$; $\tau = T_c/T$; ρ_c , T_c — параметры приведения, в качестве которых приняты критические значения для *n*-пентана: $\rho_c = 3.2155$ кг/кмоль, $T_c = 469.60$ К.

Теплопроводность разреженного газа в свою очередь определяется как

$$\lambda^0(T) = N_1 \left[\frac{\eta^0(T)}{1 \text{ мк Па с}} \right] + N_2 \tau^{t_2} + N_3 \tau^{t_3}, \quad (2)$$

где $\eta^0(T)$ — вязкость разреженного газа при нулевой плотности, мкПа с.

Избыточная теплопроводность аппроксимирована уравнением

$$\lambda^r(\delta, \tau) = \sum_{i=4}^5 N_i \tau^{t_i} \delta^{d_i} + \sum_{i=6}^9 N_i \tau^{t_i} \delta^{d_i} \exp(-\delta^{l_i}). \quad (3)$$

Вязкость разреженного газа $\eta^0(T)$ определяется по уравнениям

$$\eta^0(T) = \frac{0.0266958(MT)^{1/2}}{\sigma^2 S_\eta^*(T^*)}, \quad (4)$$

$$\ln S_\eta^* = \sum_{i=0}^2 a_i (\ln T^*)^i, \quad (5)$$

где $M = 72.1488$ — масса 1 кмоль, кг/кмоль; T — температура, К; σ — линейный масштабный параметр потенциала Леннарда-Джонса, нм; ϵ/k_B — энергетический масштабный параметр, К; $S_\eta^*(T^*)$ — приведенный эффективный интеграл столкновений, аппроксимированный уравнением (5); T^* — приведенная температура $T^* = k_B T/\epsilon$; k_B — константа Больцмана.

Поиск коэффициентов и показателей степени при температуре и плотности в уравнениях (1)–(4), а также коэффициентов приведенного эффективного интеграла столкновений (5) осуществлялся методом случайного поиска [3]. Для расчета плотности при известной температуре и давлении использовалось фундаментальное уравнение состояния *n*-пентана [5]. Уравнение (5) получено обработкой данных о вязкости в газовой фазе [6]. При поиске коэффициентов вводились ограничения на форму поверхности состояния, обеспечивающие «правильные» знаки производных и тем самым улучшающие экстраполяционные возможности уравнения. Коэффициенты и показатели степени для уравнений (2), (3) и (5) представлены в табл. 1 и 2.

ОБЗОР ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При формировании массива экспериментальных данных предпочтение отдавалось широкодиапазонным значениям, для которых имелась полная информация о методе получения и погрешности измерения. Данные, представленные в узком диапазоне параметров, как, например, в [7], использовались только для сравнения с результатами по разработанному уравнению. Такая же логика применялась и к данным, полученным более полувека назад и имеющим высокую погрешность измерения. К ним относится работа [8], представляющая в основном исторический интерес.

Из наиболее представительных и широкодиапазонных исследований, которым отдавалось предпочтение, следует отметить работы [9–11]. В [12] рассматривался узкий диапазон температур на линии насыщения, и эти результаты в обработку не включались. Справочные данные [13], полученные с помощью графоаналитической обработки экспериментальных данных, опубликованных до 1976 г., также вошли в обрабатываемый массив. Важными для разработки широкодиапазонного интерполяционного урав-

Таблица 1. Значения коэффициентов уравнений (4) и (5)

a_0	a_1	a_2	σ , нм	ε/k_B , К
0.45689507	−0.39452193	−0.03815711	0.5772	346.0

Таблица 2. Коэффициенты и показатели степени в уравнениях (2) и (3)

i	N_i	t_i	d_i	l_i
1	−431.27605	—	—	—
2	101.14800	−1.2940	—	—
3	365.03354	−1.5542	—	—
4	−9.5063064	2.1209	1	—
5	1.2777625	1.5911	3	—
6	10.915897	0.3402	5	1
7	−29.948748	4.3937	7	2
8	64.617694	4.7899	6	2
9	9.1361490	0.3008	1	3

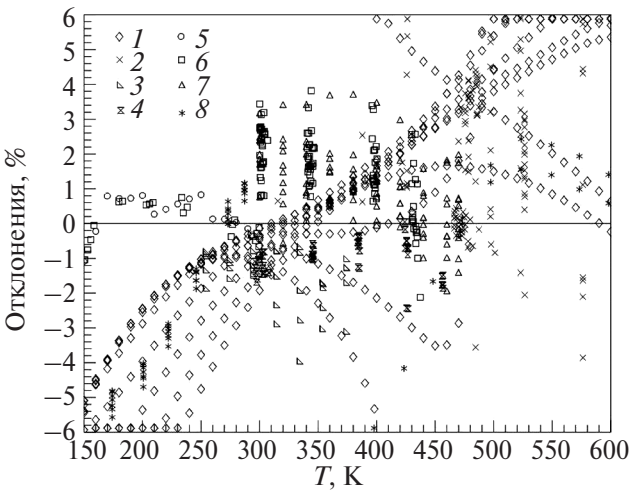


Рис. 1. Отклонения экспериментальных данных о теплопроводности *n*-пентана, включенных в обработку: 1 – [1], 2 – [2], 3 – [3], 4 – [9], 5 – [10], 6 – [11], 7 – [13], 8 – [14, 15].

нения являются также данные, полученные в жидкой фазе в низкотемпературной области [14] и в газовой фазе при высоких температурах [15].

В [9] использовался стационарный метод нагретой проволоки. Вероятная неопределенность отдельного измерения по оценке [9] не превышает $\pm 1.5\%$. В [11] также использовался метод нагретой проволоки. Вероятная неопределенность результата измерения теплопроводности по оценке [11] не превышает $\pm 2.0\%$. В [14, 15] измерения производились в трикалориметре в режиме монотонного охлаждения. Неопределенность результата измерения теплопроводности оценивается авторами [14, 15] в $\pm 2.0\%$. Ха-

рактер отклонений показан на рис. 1, где также представлено сравнение с расчетными данными по уравнению [1].

Данные [14] являются единственными, полученными в низкотемпературной области при повышенных давлениях до 50 МПа. Поэтому включение их в обработку было весьма важным. Однако анализ показал, что температурный ход теплопроводности при низких температурах отличается от установленного в работах [10, 11] и плохо согласуется с результатами, полученными при более высоких температурах. Поэтому была произведена обработка данных разных авторов о теплопроводности *n*-пентана при атмосферном давлении в диапазоне температур от тройной точки 143.47 К до нормальной температуры кипения 309.22 К, исключая данные [14].

Полученное интерполяционное уравнение (теплопроводность λ в мВт/(м К), температура T в К)

$$\lambda = 106.6139 + 129.5784 \left(\frac{T}{100} \right) - 73.45773 \left(\frac{T}{100} \right)^2 + 10.26334 \left(\frac{T}{100} \right)^3$$

описывает отобранные экспериментальные данные о теплопроводности *n*-пентана при атмосферном давлении (54 экспериментальные точки) со среднеквадратичным отклонением 0.62%. По этому уравнению производилась коррекция температурного хода данных [14] с сохранением барической зависимости. Такой подход позволил получить согласованные данные и, как результат, физически правильную поверхность состояния (рис. 2). На рис. 2 показана критическая аномалия теплопроводности, рассчитанная по обобщенным зависимостям, представленным в [16]. Однако надежные данные о теплопроводности *n*-пентана в критической области отсутствуют, поэтому расчет критической аномалии носит оценочный характер. При этом в табл. 3 приведены отклонения для оригинальных данных [14] без коррекции.

При определении коэффициентов уравнений (2) и (3) в обработку включались данные [9, 10, 12–14], а также значения для газовой фазы [2, 3]. Данные остальных авторов использовались для сравнения. Надежность выполненных согласований подтверждают новые данные [2], полученные в широком диапазоне температур и давлений. Отклонения от расчетных значений нахо-

Таблица 3. Результаты сравнения экспериментальных данных о теплопроводности *n*-пентана с рассчитанными по (1) значениями

Источник	Количество точек	Диапазоны параметров		COO, % (1)
		<i>T</i> , К	<i>p</i> , МПа	
[2]	333	309–621	0.075–53	2.38
[3]	35	254–374	0.1–30	1.58
[7]	5	323–423	0.1	1.44
[8]	30	278–441	1.4–34.5	6.47
[9]	51	296–457	0.1–49	1.05
[10]	16	150–300	0.1	0.50
[11]	122	150–433	0.1–220	1.46
[12]	6	299–379	Насыщение	1.41
[13]	99	300–470	0.1–220	1.29
[14]	42	174–287	0.1–50	2.55
[15]	18	373–624	0.1–2.0	2.57
[17]	1	298	0.1	0.69
[18]	132	306–359	1.8–505	1.46
[19]	1	306	0.1	0.25
[20]	36	296–428	3.4–34.4	3.53
[21]	12	297–306	0.1	1.72
[22]	12	343–407	0.1–0.5	1.59

Примечание. COO – среднее относительное отклонение.

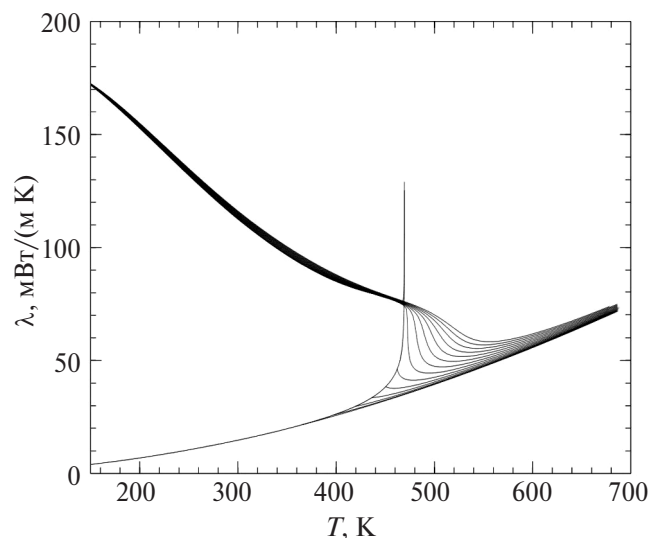


Рис. 2. Диаграмма состояния теплопроводность–температура для *n*-пентана.

дятся в пределах оцененной в [2] неопределенности. Анализ отклонений и результатов, представленных в табл. 3, позволяет заключить, что среднее вероятное значение неопределенности расчетных значений теплопроводности составит ~3%. Отклонения, превышающие 3.0% на рис. 1, относятся к значениям теплопроводности, полученным при давлениях свыше 150 МПа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на основе надежных экспериментальных данных разработано новое корреляционное уравнение теплопроводности нормального пентана. Разработанное уравнение является новым, экспериментально обоснованным и позволяет с высокой точностью рассчитывать теплопроводность нормального пентана в диапазоне температуры от тройной точки до 700 К при давлениях до 100 МПа. Погрешность расчета составляет 2.5–3.0%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vassiliou C.-M., Assael M.J., Huber M.L., Perkins R.A. Reference Correlations of the Thermal Conductivity of Cyclopentane, iso-Pentane, and *n*-Pentane // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2015. V. 44. № 3. 033102.
2. Le Neindre B., Desmarest P., Lombardi G., Kayser M., Chavignac G., Gumerov F., Garrabos Y. Thermal Conductivity of Gaseous and Liquid *n*-Pentane // Fluid Phase Equilibria. 2018. V. 460. P. 146.
3. Wang X., Qiu S., Wu J., Abdulagatov I.M. Measurements of the Thermal Conductivity of *n*-Pentane, Isopentane, 1-Pentene, and 1-Pentanol in the Temperature Range from 253 to 373 K at Pressures up to 30 MPa // J. Chem. Eng. Data. 2020. V. 65. P. 1993.
4. Lemmon E.W., Jacobsen R.T. Viscosity and Thermal Conductivity Equations for Nitrogen, Oxygen, Argon and Air // Int. J. Thermophys. 2004. V. 25. № 1. P. 21.
5. Александров И.С., Герасимов А.А., Григорьев Б.А. Новое фундаментальное уравнение состояния нормального пентана // Вести газовой науки. Науч.-техн. сб. 2016. № 4. С. 87.
6. Люстерник В.Е., Жданов А.Г. Вязкость углеводородов метанового, этиленового и ацетиленового ряда в газовой фазе // Теплофизические свойства веществ и материалов. М.: Изд-во стандартов, 1973. № 3. С. 95.
7. Smith W.J.S., Durbin L.D., Kobayashi R. Thermal Conductivity of Light Hydrocarbons and Methane-propane Mixtures at Low Pressures // J. Chem. Eng. Data. 1960. V. 5. № 3. P. 316.
8. Carmichael L.T., Jacobs J., Sage B.H. Thermal Conductivity of Fluids. *N*-Pentane // J. Chem. Eng. Data. 1969. V. 14. № 1. P. 31.
9. Богатов Г.Ф. Теплопроводность жидкостей. *N*-пентан // Изв. вузов. Нефть и газ. 1969. № 10. С. 68.
10. Brykov V.P., Mukhamedzyanov G.Kh., Usmanov A.G. Experimental Investigation of the Thermal Conductivity of Organic Fluids at Low Temperatures // J. Eng. Phys. 1970. V. 18. № 1. P. 62.
11. Мухамедзянов И.Х., Мухамедзянов Г.Х., Усманов А.Г. Теплопроводность жидких предельных углеводородов при давлениях до 2250 бар // Тр. КХТИ им. С.М. Кирова. № 47. Казань: КХТИ, 1971. С. 22.

12. *Mallan G.V., Michaelian M.S., Lockhart F.J.* Liquid Thermal Conductivities of Organic Compounds and Petroleum Fractions // *J. Chem. Eng. Data*. 1972. V. 17. № 4. P. 412.
13. *Варгафтик Н.Б., Филиппов Л.П., Тарзиманов А.А., Тоцкий Е.Е.* Теплопроводность жидкостей и газов. М.: Изд-во стандартов, 1978. 472 с.
14. *Назиев Я.М., Гумбатов Я.М., Ахмедов А.К.* Исследование теплопроводности некоторых жидких углеводородов при различных температурах и давлениях // *Изв. вузов. Нефть и газ*. 1981. № 12. С. 42.
15. *Назиев Я.М., Гумбатов Я.М., Ахмедов А.К.* Исследование теплопроводности *n*-пентана, *n*-гептана и их смесей с *n*-гексаном в газообразном состоянии при высоких температурах // *Изв. вузов. Нефть и газ*. 1984. № 6. С. 50.
16. *Olchowy G.A., Sengers J.V.* A Simplified Representation for the Thermal Conductivity of Fluids in the Critical Region // *Int. J. Thermophys.* 1989. V. 10. P. 417.
17. *Rowley R.L., White G.L.* Thermal Conductivities of Ternary Liquid Mixtures // *J. Chem. Eng. Data*. 1987. V. 32. № 1. P. 63.
18. *Palavra A.M.F., Wakeham W.A., Zalaf M.* Thermal Conductivity of Normal Pentane in the Temperature Range 306–360 K at Pressures up to 0.5 GPa // *Int. J. Thermophys.* 1987. V. 8. № 3. P. 305.
19. *Papadaki M., Schmitt M., Seitz A., Stephan K., Taxis B., Wakeham W.A.* Thermal Conductivity of R134a and R141b within the Temperature Range 240–307 K at the Saturation Vapor Pressure // *Int. J. Thermophys.* 1993. V. 14. № 2. P. 173.
20. *Sun L., Venart J.E.S., Prasad R.C.* The Thermal Conductivity, Thermal Diffusivity, and Specific Heat of Liquid *n*-Pentane // *Int. J. Thermophys.* 2002. V. 23. № 2. P. 391.
21. *Watanabe H., Seong D.J.* The Thermal Conductivity and Thermal Diffusivity of Liquid *n*-Alkanes: C_nH_{2n+2} ($n = 5$ to 10) and Toluene // *Int. J. Thermophys.* 2002. V. 23. № 2. P. 337.
22. *Dohrn R., Fonseca J.M., Albers R., Kusan-Bindels J., Marrucho I.M.* Thermal Conductivity of Polyurethane Foam Cell Gases: Improved Transient Hot Wire Cell-data of Isopentane + *n*-Pentane Mixtures – Extended Wassiljewa-model // *Fluid Phase Equilibria*. 2007. V. 261. P. 41.