

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОТЫ ПАРООБРАЗОВАНИЯ ЧИСТЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ И ИХ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ

Б.А. Арутюнов, профессор, Юсуф Ахмед Эльсадиг Мохаммед, аспирант,

Е.В. Аушева, студент

кафедра Процессы и аппараты химической технологии им. Н.И. Гельперина

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: arutiunov33@mail.ru

В статье приводятся результаты в приведенной форме представления экспериментальных данных теплоты парообразования в зависимости от приведенной температуры (плотности) для индивидуальных органических веществ и их смесей.

In this article the results of experimental data for heats of steam formation depending on temperature (density) for individual organic substances and mixtures are presented

Ключевые слова: теплота парообразования, бинарные смеси, углеводороды, температурная зависимость.

Key words: heats of steam formation, binary mixtures, hydrocarbons, temperature dependence.

Для построения обобщенной зависимости приведенной теплоты парообразования от приведенной плотности использован метод, разработанный в работе [1], основой которого является термодинамический анализ процесса фазового перехода жидкость-пар, позволивший найти в этой области фундаментальную точку, выбранную в качестве масштабного состояния, отвечающего абсолютному минимуму свободной энергии. Обработка экспериментальных данных о теплоте парообразования в приведенной форме проводилась в виде:

$$\frac{\Delta H}{\Delta H_m} = f\left(\frac{\rho'}{\rho'_m}\right) \quad (1)$$

Результаты обработки в виде (1) приводятся на рис. 1 для индивидуальных углеводородов. Как видно из рис. 1, наблюдается хорошее согласование экспериментальных данных разных авторов для различных индивидуальных веществ [2–4].

Результаты обработки в виде (1) для бинарных смесей органических веществ также показали хорошее совпадение с данными, полученными расчетным путем с помощью программы ПРО-2.

Полученные результаты были аппроксимированы в виде полиномов, которые имеют следующий вид:

- для индивидуальных веществ

$$\frac{\Delta H}{\Delta H_m} = -0.924\left(\frac{\rho}{\rho_m}\right)^2 + 3.263\left(\frac{\rho}{\rho'_m}\right) - 1.33, \quad (2)$$

- для бинарных смесей

$$\frac{\Delta H}{\Delta H_m} = -0.224\left(\frac{\rho'}{\rho'_{mcc}}\right)^2 + 1.964\left(\frac{\rho'}{\rho'_{mcc}}\right) - 0.74 \quad (3)$$

Погрешность ΔH_m и ΔH_{mcc} по формулам (3) и (4) не превышает 3%. Для определения масштабов приведения для искомой величины и аргументов требуются температурные зави-

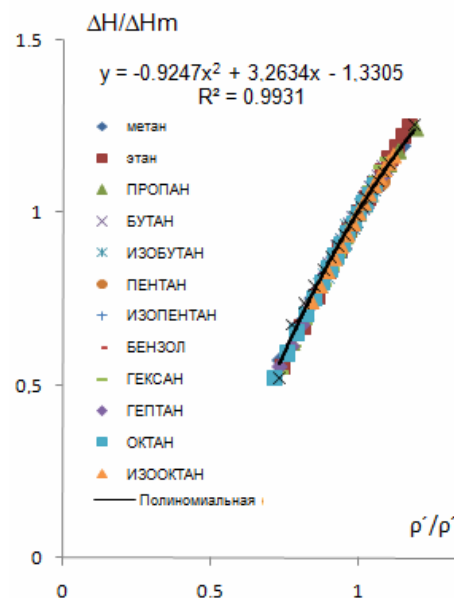


Рис. 1. Зависимость $\Delta H / \Delta H_m$ от приведенной плотности ρ' / ρ'_m для чистых веществ.

симости $\rho'(T)$, $\rho''(T)$, $\bar{\rho}'_{cm}(T)$, $\bar{\rho}''_{cm}(T)$. В работе [1] показано, что существует связь между T_m (температурой в точке минимума свободной энергии) и критической температурой T_k в виде:

$$T_m \cong 0.76T_k \quad (4)$$

Расхождения T_m для различных индивидуальных веществ и их бинарных смесей, определенные по уравнению (4) и по экспериментальным данным, не превышает 3%, что меньше погрешности определения T_k .

T_{kcc} были рассчитаны по формуле:

$$T_{kcc} = \sum \Phi_i T_{ki} \quad (5)$$

где

$$\Phi_i = \frac{y_i v_{ki}}{\sum_{i=1}^n y_i v_{ki}} \quad (6)$$

Таким образом, наличие связи между T_m и T_k существенно сокращает объем необходимой информации. Что касается масштаба для искомой величины ΔH_m , то здесь необходимо располагать одним значением ΔH при заданном значении $T(\rho)$, чтобы определить ΔH_m по уравнениям (2) и (3). Для этого можно воспользоваться любым из методов [1], разработанных для определения ΔH индивидуальных веществ при давлении 0.1 МПа. Для определения ΔH_{mcc} при давлении 0.1 МПа, можно также воспользоваться методом, разработанным авторами этой статьи [4].

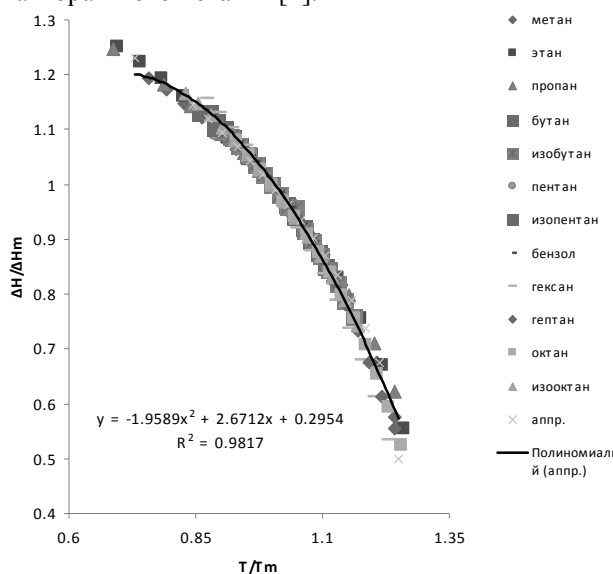


Рис. 2. Зависимость $\Delta H / \Delta H_m$ от приведенной температуры T / T_m для чистых веществ.

Учитывая то обстоятельство, что измерения свойств веществ проводятся в зависимости от T

или P , для упрощения расчетных операций, была предпринята попытка замены приведенной переменной $\frac{\rho'}{\rho'_m}$ на $\frac{T}{T_m}$. Результаты обработки экспериментальных данных о теплоте парообразования для индивидуальных веществ:

$$\frac{\Delta H}{\Delta H_m} = f\left(\frac{T}{T_m}\right) \quad (7)$$

приводятся на рис. 2. Аналогичные результаты были получены и для бинарных смесей.

Результаты обработки были аппроксимированы и имеют вид:

- для индивидуальных веществ:

$$\frac{\Delta H}{\Delta H_m} = -1.958\left(\frac{T}{T_m}\right)^2 + 2.671\left(\frac{T}{T_m}\right) + 0.295 \quad (8)$$

- для бинарных смесей:

$$\frac{\Delta H}{\Delta H_m} = -1.516\left(\frac{T}{T_{mcc}}\right)^2 + 1.758\left(\frac{T}{T_{mcc}}\right) + 0.76 \quad (9)$$

Иллюстрация применимости разработанного метода представлена в виде табл. 1 и 2 для теплот парообразования индивидуальных веществ и бинарных смесей.

Обозначения: ΔH , ΔH_m – теплота парообразования вещества; $\Delta H_{см}$, ΔH_{mcc} – теплота парообразования смеси; ρ' , ρ'_m – плотность вещества; $\rho'_{см}$, ρ'_{mcc} – плотность смеси; $T_{ксм}$ – температура кипения смеси; T – текущая температура кипения; T_m – температура в точке минимума свободной энергии; v_{ki} – критический объем i -го компонента; y_i – мольная доля i -го компонента в смеси.

Таблица 1. Расчетные значения теплоты парообразования и T_m для метана.

T , К	P , Па	v' , м ³ /кг	v'' , м ³ /кг	ΔH , кДж/кг	L , кДж/кг	ρ'/ρ'_m	$\Delta H/\Delta H_m$	T/T_m	T/T_k
110	87.89	0.002345	0.6287	514.5	55.05034	1.150107	1.194013	0.758621	0.577276
115	132.4	0.002385	0.4316	505.3	56.82807	1.130818	1.172662	0.793103	0.603516
120	192	0.002427	0.3065	494.8	58.38202	1.111248	1.148294	0.827586	0.629756
125	269.1	0.002472	0.2243	483.6	59.69391	1.091019	1.122302	0.862069	0.655996
130	367.1	0.002521	0.1681	471.6	60.78405	1.069814	1.094453	0.896552	0.682236
135	489.5	0.002575	0.1282	458.8	61.49344	1.047379	1.064748	0.931034	0.708475
140	637.5	0.002633	0.09971	445.3	61.88659	1.024307	1.033418	0.965517	0.734715
145	813.6	0.002697	0.07878	430.9	61.90113	1	1	1	0.760955
150	1033	0.00277	0.06223	414.9	61.42218	0.973646	0.962868	1.034483	0.787195
155	1288	0.002851	0.04977	396.9	60.43167	0.945984	0.921095	1.068966	0.813435
160	1588	0.002947	0.03996	376.2	58.77664	0.915168	0.873056	1.103448	0.839675
165	1938	0.003061	0.03214	352.3	56.3551	0.881085	0.817591	1.137931	0.865914
170	2338	0.003202	0.02593	324.9	53.13806	0.842286	0.754003	1.172414	0.892154
175	2788	0.003394	0.02093	291.3	48.89037	0.794638	0.676027	1.206897	0.918394
180	3288	0.003678	0.01691	247.8	43.50682	0.733279	0.575075	1.241379	0.944634

Таблица 2. Расчетные значения теплоты парообразования и T_m для смеси н-пентан(0.5)-н-гексан(0.5).

T, К	P, Па	ρ' , м ³ /кг	ρ'' , м ³ /кг	H' , кДж/кг	h, кДж/кг	L, кДж/кг	ρ'/ρ_m	$\Delta H/\Delta H_m$	T/ T_m	T/ T_k
300	251.839	7.993	638.182	60.329	425.451	31.113	1.120	1.179	0.822	0.611
310	374.679	11.508	628.512	83.560	441.027	31.962	1.103	1.154	0.849	0.632
320	541.156	16.101	618.591	107.240	456.784	32.735	1.085	1.129	0.877	0.652
330	761.209	21.962	608.393	131.395	472.716	33.409	1.067	1.102	0.904	0.672
340	1045.690	29.283	597.888	156.000	488.800	33.961	1.049	1.075	0.932	0.693
350	1406.233	38.254	587.041	181.200	505.100	34.365	1.030	1.046	0.959	0.713
355	1618.840	43.418	581.475	194.000	513.300	34.501	1.020	1.031	0.973	0.723
356	1664.150	44.508	580.350	196.600	514.900	34.522	1.018	1.028	0.975	0.725
357	1710.418	45.617	579.220	199.200	516.500	34.542	1.016	1.025	0.978	0.728
358	1757.658	46.746	578.086	201.800	518.200	34.560	1.014	1.022	0.981	0.730
359	1805.883	47.895	576.949	204.300	519.800	34.575	1.012	1.019	0.984	0.732
360	1855.105	49.063	575.806	206.900	521.500	34.589	1.010	1.016	0.986	0.734
361	1905.338	50.252	574.660	209.500	523.100	34.600	1.008	1.013	0.989	0.736
362	1956.595	51.462	573.508	212.200	524.800	34.609	1.006	1.009	0.992	0.738
363	2008.888	52.692	572.353	214.800	526.400	34.615	1.004	1.006	0.995	0.740
364	2062.000	53.942	571.193	217.400	528.000	34.616	1.002	1.003	0.997	0.742
365	2116.635	55.213	570.028	220.000	529.700	34.623	1.000	1.000	1.000	0.744
366	2172.116	56.506	568.858	222.400	531.300	34.622	0.998	0.997	1.003	0.746
367	2228.686	57.819	567.684	225.300	533.000	34.620	0.996	0.994	1.005	0.748
368	2286.357	59.154	566.505	227.900	534.600	34.615	0.994	0.990	1.008	0.750
369	2345.143	60.511	565.321	230.600	536.300	34.607	0.992	0.987	1.011	0.752
370	2405.058	61.889	564.131	233.200	538.000	34.598	0.990	0.984	1.014	0.754
371	2466.114	63.289	562.937	235.892	539.606	34.585	0.988	0.981	1.016	0.756
372	2528.324	64.711	561.738	238.600	541.300	34.570	0.985	0.977	1.019	0.758
374	2656.262	67.622	559.324	243.900	544.600	34.532	0.981	0.971	1.025	0.762
375	2722.016	69.112	558.108	246.600	546.200	34.508	0.979	0.967	1.027	0.764
380	3069.163	76.900	551.948	260.100	554.500	34.350	0.968	0.951	1.041	0.774
390	3860.659	94.252	539.171	287.600	571.000	33.801	0.946	0.915	1.068	0.795
395	4308.326	103.849	532.524	301.500	579.200	33.396	0.934	0.897	1.082	0.805
400	4792.805	114.083	525.683	315.600	587.300	32.894	0.922	0.877	1.096	0.815
410	5878.734	136.518	511.328	343.886	603.004	31.565	0.897	0.837	1.123	0.836
420	7131.329	161.664	495.877	372.539	617.937	29.731	0.870	0.792	1.151	0.856
430	8563.105	189.607	478.980	401.546	631.774	27.285	0.840	0.743	1.178	0.876
440	10186.112	220.418	460.032	430.920	643.977	24.071	0.807	0.688	1.205	0.897
450	12011.845	254.149	437.820	460.671	653.505	19.827	0.768	0.623	1.233	0.917
460	14051.169	290.835	408.948	490.810	657.652	13.954	0.717	0.539	1.260	0.937

ЛИТЕРАТУРА:

1. Арутюнов, Б. А. Исследования термодинамических свойств веществ при фазовых переходах жидкость-пар / Б. А. Арутюнов, А. Б. Арутюнов // Вестник МИТХТ. – 2010. – Т. 5, № 2 – С. 37–41.
2. Рид, Р. Свойства газов и жидкостей / Р. Рид, Дж. Праусниц, Т. Шервуд. – Л.: Химия, 1982. – 592 с.
3. Варгафтик, Н. Б. Справочник термодинамическим свойствам газов и жидкостей / Н. Б. Варгафтик. – М.: Изд-во Наука, 1972. – 720 с.
4. Татевский, В. М. Химическое строение углеводородов и закономерности в их физико-химических свойствах / В. М. Татевский. – М.: Изд. МГУ, 1953. – 320 с.
5. Yonglove, B. A. Thermophysical Properties of Methane, Ethane, Propane, Butane, isobutene / B. A. Yonglove, J. F. Ely // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 1987. – Vol. № 4. – P. 577–797.