

УДК 637.002.69

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА ЭНТАЛЬПИИ Н. АЛКАНОВ В ШИРОКОЙ ОБЛАСТИ ЖИДКОГО И ГАЗОВОГО СОСТОЯНИЙ ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ ОБ ИЗОБАРНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ

© М.А. Кузнецов, В.И. Быченко

Ключевые слова: энтальпия; проточный калориметр; изобарная теплоемкость.

Представлены оцененные по точности таблицы энтальпии н. гептана, н. октана, н. нонана и н. ундекана в интервале температур 300–620 К и давлений 0,5–60 МПа в жидкой и газовой фазах. Таблицы рассчитаны по экспериментальным данным для C_p , полученными методом проточного адиабатического калориметра с калориметрическим измерением расхода. Кратко описана методика расчета.

Наличие надежных и подробных экспериментальных данных об изобарной теплоемкости C_p [1, 2] нормальных алканов $C_7 - C_{11}$ в интервале температур 300–620 К и давлений 0,5–60 МПа в жидкой и газовой фазах позволило вместе с наиболее надежными литературными данными о калорических и термических свойствах нормальных алканов разработать экспериментально обоснованные таблицы энтальпии $H(P, T)$ во всем экспериментально исследованном интервале давлений P и температур T . Для получения экспериментальных данных о C_p авторы использовали модернизированную установку [3], реализующую принцип адиабатического проточного калориметра с замкнутой схемой циркуляции и калориметрическим измерением расхода. Расчет [3] показал, что, с учетом всех принятых мер, доверительная граница общей погрешности измерения C_p , с учетом не исключенного остатка систематической и случайной составляющих погрешности, а также ошибок отнесения, не превышает 0,4 % в широкой области параметров состояния при доверительной вероятности $\alpha = 0,95$. Вблизи линии насыщения (за 1–1,5 К до температуры насыщения T_s), с учетом роста ошибок отнесения, погрешность отдельного измерения C_p достигала 3 %.

В интервале температур 300–620 К и давлении 0,5–60 МПа энтальпия рассчитывалась по уравнению:

$$H(P, T) = H'(T = 298,15\text{K}) + \int_{P_s}^P \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP + \int_{T=298,15}^T C_p(T) dT \quad (1)$$

Значения энтальпии нормальных алканов на пограничной кривой жидкости H' при $T = 298,15$ К взяты из работы [4]. Первый интеграл в уравнении (1) представляет собой влияние давления на энтальпию жидкости:

$$\Delta H = H(P) - H(P_s). \quad (2)$$

Таблица 1

Влияние давления на энтальпию нормальных алканов при $T = 298,15$ К

P , МПа	Алкан			
	н. C_7	н. C_8	н. C_9	н. C_{11}
	ΔH , кДж/кг			
0,5	0,46	0,48	0,50	0,51
2,5	2,33	2,39	2,40	2,42
5,0	4,72	4,77	4,80	4,85
10	9,52	9,56	9,57	9,58
30	29,29	29,33	29,36	29,37
60	59,13	59,80	59,89	59,92

При $T = 298,15$ К ΔH рассчитывалось по термическому уравнению состояния в форме Ахундова – Иманова – Мамедова [5]:

$$Pv^2 = K + \frac{L}{v^6}. \quad (3)$$

Тогда, используя известные термодинамические соотношения между термическими и калорическими свойствами, можно рассчитать значения ΔH , представленные в таблице 1.

$$\Delta H = (2K - TK') \left(\frac{1}{v} - \frac{1}{v_s} \right) + \frac{8L - TL'}{7} \left(\frac{1}{v^7} - \frac{1}{v_s^7} \right), \quad (4)$$

где K, L – температурные функции уравнения состояния, K', K'' – их первые производные, v – удельный объем, $\text{м}^3/\text{кг}$.

Вычисление вторых интегралов в выражении (1) невозможно чисто термодинамическими методами, и поэтому оно осуществлялось численным методом парабол Симпсона с использованием графических зависимостей изобарной теплоемкости от температуры. При интегрировании экспериментальных, графически

сглаженных изобар теплоемкости шаг выбирался таким образом, чтобы ошибка интегрирования была пренебрежимо мала. В областях резкого изменения изобарной теплоемкости (вблизи критической точки) при интегрировании вносилась поправка на кривизну изобары C_p .

Погрешность определения энтальпии при этом не превышает погрешности измерения изобарной теплоемкости.

Интегрированием докритических изобар жидкости от $T = 298,15$ К до температур насыщения получены значения энтальпии H' на пограничной кривой со стороны жидкости. Сверхкритические изобары интегрировались до $T = 620$ К.

По значению энтальпии на самой «низкой» сверхкритической изобаре при $T = 620$ К получены значения H для всех докритических изобар в паровой фазе при $T = 620$ К. Изотермические изменения энтальпии пара при этом рассчитывались по уравнению состояния и методике Ли и Кеслера [6]. Интегрированием докритических экспериментальных изобар теплоемкости пара от температуры 620 К до температуры насыщения получены значения энтальпии H'' на пограничной кривой со стороны пара.

Результаты описанного выше расчета $H(P, T)$ представлены в таблицах 2–5, где T_c и P_c , соответственно, критические температуры и давления [7, 8] (черта разделяет жидкую и газовую фазы).

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузнецов М.А., Герасимов А.А., Григорьев Б.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2004. Т. 47. Вып. 7. С. 135-138.
2. Кузнецов М.А., Герасимов А.А., Григорьев Б.А. // Изв. вузов. Нефть и газ. 1988. № 11. С. 153-157.
3. Кузнецов М.А., Лазарев С.И. // Измерительная техника. 2005. № 8. С. 43-48.
4. Messerly J.F., Guthrie G.B., Todd S.S., Finke H.L. // J. Chem. And Eng. Data. 1967. V. 12. № 3. P. 338-346.
5. Мамедов А.М. // Теплофизические свойства веществ и материалов. М.: Изд-во стандартов, 1978. Вып. 12. С. 106-115.
6. Lee B.I., Kessler M.G. // AIChE Journal. 1975. V. 21. № 3. P. 510-527.
7. Справочник по теплообменникам: в 2 т. / пер. с англ.; под ред. О.Г. Мартыненко. М.: Энергоатомиздат, 1987. Т. 2. 352 с.
8. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982. 592 с.

Поступила в редакцию 13 февраля 2009 г.

Kuznetsov M.A., Vychenok V.I. Results of calculation enthalpy n . alkanes in wide area of liquid and gas conditions on experimental data about isobaric heat capacity. The tables estimated on accuracy enthalpy n . heptane, n . octane, n . nonane and n . undecane in an interval of temperatures 300–620 K and pressure 0,5–60 MPa in liquid and gas phases are presented. Tables are calculated on experimental data about C_p , received by a method of flowing adiabatic calorimeter with calorimetric measurement of the charge. The design procedure is briefly described.

Key words: enthalpy; flowing adiabatic calorimeter; isobaric heat capacity.