

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

УДК 532.612.4

МЕТОД РАСЧЕТА ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ
УГЛЕВОДОРОДОВ

Е.В. Рытова, магистр, Б.А. Арутюнов, профессор

кафедра Процессов и аппаратов химической технологии им. Н.И. Гельперина

МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

e-mail: eryltova@gmail.com

Получены обобщенные зависимости поверхностного натяжения углеводородов, построенные на базе принципа минимума свободной энергии фазового перехода жидкость–пар.

Ключевые слова: поверхностное натяжение, плотность, безразмерная величина, углеводороды.

Одним из первых методов расчета поверхностного натяжения (σ) является метод, предложенный Сагденом, в котором поверхностное натяжение связано с разностью плотностей жидкости и ее пара. В качестве коэффициента пропорциональности был введен независимый от температуры параметр P_{cn} . Этот параметр связан со структурой молекулы. Для расчета параметра был предложен метод аддитивности вкладов структурных элементов молекулы.

$$\sigma^{1/4} = P_{cn}(\rho' - \rho'') \quad (1)$$

Поскольку P_{cn} является постоянной, то температурная зависимость σ будет определяться функцией $\Delta\rho(T)$. Тогда уравнение (1) можно представить в виде:

$$\sigma = c\Delta\rho^4, \quad (2)$$

где c – постоянная, но различная для разных веществ.

Аналогичный результат получен Бачинским [11]. Если уравнение (2) представить в безразмерной форме, то можно исключить коэффициент пропорциональности « c ». Тогда уравнение (2) примет вид:

$$\frac{\sigma}{\sigma^*} = f\left(\frac{\Delta\rho}{\Delta\rho^*}\right). \quad (3)$$

В работе [10] приводится безразмерная форма уравнения (3)

$$\frac{\sigma}{\sigma^*} = 0.0741(\omega' - \omega'')^4 \quad (4)$$

где $\sigma^* = K^{1/3} P_k^{2/3} T_k^{1/3}$; K – постоянная Больцмана.

При низких давлениях, когда $\rho'' \gg \rho'$, формула (4) принимает вид:

$$\frac{\sigma}{\sigma^*} = \frac{0.0741}{\varphi_*^4}, \quad (5)$$

где φ_* – приведенный объем жидкости.

Если же переменную $\Delta\rho$ в уравнении (4) заменить на приведенную температуру, воспользовавшись полученной связью между ними, [11], то выражение (1) преобразуется к виду:

$$\sigma = P_{cn} \rho_0^4 \left(\frac{1-\tau}{1-\tau_0} \right)^{4n} \quad (6)$$

где ρ_0 – плотность насыщенной жидкости при нормальной температуре кипения; τ_0 – приведенная нормальная температура кипения; n – показатель степени, зависящий от класса веществ, который изменяется в диапазоне от 0.25 до 0.31.

Корреляция [10], основанная на принципе соответственных состояний для неполярных жидкостей, приводит к следующей температурной зависимости:

$$\frac{\sigma}{P_k^{2/3} T_k^{1/3}} = Q(1-\tau)^{1/9} \quad (7)$$

$$Q = 0.1207 \left(1 + \frac{\tau_0 \ln P_k}{1-\tau_0} \right) - 0.281 \quad (8)$$

Формула (7) применима к полярным жидкостям и для соединений, содержащих водородные связи (спирты, кислоты), и квантовых жидкостей (H_2 , He, Ne). С целью расширения области применения формулы (8) на полярные жидкости ввели фактор полярности Стила. Уравнение (7) после введения фактора полярности принимает вид:

$$\sigma = P_k^{2/3} T_k^{1/3} Q_p \left(\frac{1-\tau}{0.4} \right)^m, \quad (9)$$

где σ – поверхностное натяжение полярной жидкости; P_k – критическое давление, атм;

$$Q_p = 0.1574 + 0.369\omega - 1.769x - 13.69x^2 - 0.51\omega^2 + 1.298\omega \cdot x;$$

$$m = 0.21 + 0.585\omega - 14.61x - 32.07x^2 - 1.656\omega^2 + 22.03\omega \cdot x;$$

x – фактор полярности Стила.

Для криогенных жидкостей в работе [8] приводят простую формулу расчета σ :

$$\sigma = \sigma_0 (1-\tau)^p, \quad (10)$$

где p и σ_0 устанавливаются с помощью метода наименьших квадратов, значение p близко к $11/9$.

Авторы работы [4] приводят обобщенную температурную зависимость в безразмерных переменных вида:

$$\frac{\sigma}{\sigma_{0,6}} = 1.1239\theta + 9.116\theta^2 - 29.0038\theta^3 + 51.1109\theta^4 - 35.105\theta^5, \quad (11) \quad \frac{\sigma}{\sigma_m} = f\left(\frac{\Delta\rho}{\Delta\rho_m}\right). \quad (13)$$

где $\sigma_{0,6} = \sigma^* K^{1/3} P_{\kappa}^{2/3} T_{\kappa}^{1/3}$

$$10^8 \sigma^* = 7.56938 - 2.57629A + 0.711868A^2 - 0.07567A^3, \quad (12)$$

где A – критерий Филиппова.

Обобщенное уравнение для поверхностного натяжения можно записать в виде:

или

$$\frac{\sigma}{\sigma_m} = f\left(\frac{1-\tau}{1-\tau_m}\right). \quad (14)$$

Обработка экспериментальных данных [1–9] в виде (13) представлена на рис. 1, а в виде (14) – на рис. 2.

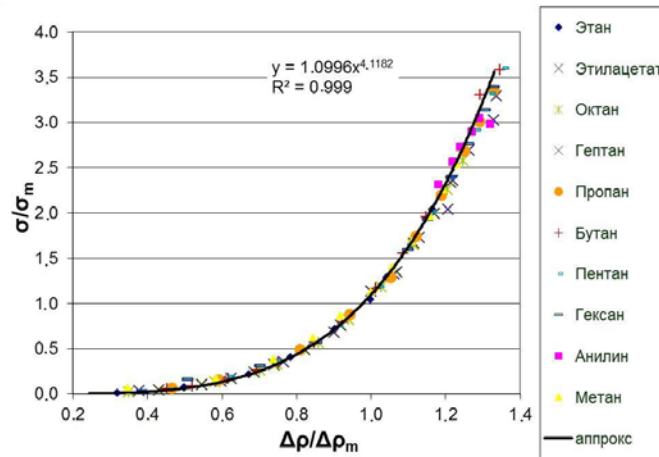


Рис. 1. Зависимость приведенного поверхностного натяжения от приведенной плотности чистых углеводородов на линии насыщения жидкости и пара.

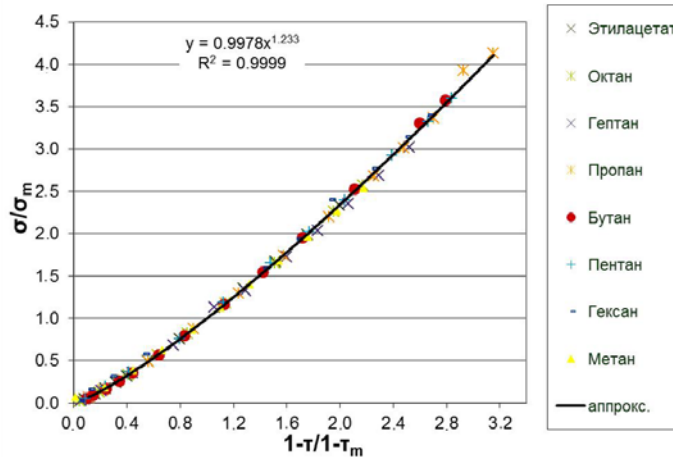


Рис. 2. Зависимость приведенного поверхностного натяжения от приведенной температуры чистых углеводородов на линии насыщения жидкости и пара.

Как видно из рисунков, наблюдается хорошее совпадение экспериментальных данных. Анализ показал, что зависимости (13) и (14) можно представить в виде простых степенных функций:

$$\frac{\sigma}{\sigma_m} = K_1 \left(\frac{\Delta\rho}{\Delta\rho_m}\right)^{n1} \quad (15)$$

и

$$\frac{\sigma}{\sigma_m} = K_2 \left(\frac{1-\tau}{1-\tau_m}\right)^{n2} \quad (16)$$

При этом оказалось, что коэффициенты пропорциональности K_1 и K_2 отличны от единицы с погрешностью 0.1%.

Тогда для разного класса веществ можно записать:

– для чистых алканов и их изомеров, и для фреонов:

$$\frac{\sigma}{\sigma_m} = \left(\frac{1-\tau}{1-\tau_m}\right)^{1.24-0.06\left|\frac{T-T_m}{T_K}\right|}. \quad (17)$$

– для бензольной группы, этилацетата, диэтилового эфира:

$$\frac{\sigma}{\sigma_m} = \left(\frac{1-\tau}{1-\tau_m}\right)^{1.24-K\left|\frac{T-T_m}{T_K}\right|}, \quad (18)$$

где $K = 0.06$ при $T < T_m$; $K = 0.09$ при $T > T_m$.

Представление погрешности расчета для углеводородов

Вещество	T, К	$(1 - \tau)/(1 - \tau_m)$	σ/σ_s	σ/σ_n	$\Delta, \%$
Метан	90	2.20	2.63	2.65	0.49
	120	1.52	1.69	1.69	0.30
	140	1.10	1.13	1.10	2.68
	170	0.45	0.38	0.37	2.87
	180	0.23	0.17	0.16	5.78
н-Этан	90	2.95	3.74	3.78	1.07
	120	2.53	3.13	3.15	3.59
	160	1.98	2.30	2.33	1.48
	200	1.44	1.56	1.57	0.58
	250	0.76	0.71	0.71	0.28
	280	0.35	0.35	0.32	1.89
	290	0.21	0.14	0.15	6.18
н-Пропан	90	3.15	4.16	4.12	1.05
	120	2.82	3.57	3.59	0.50
	160	2.36	2.87	2.89	0.98
	200	1.91	2.22	2.23	0.72
	250	1.35	1.46	1.45	0.21
	290	0.90	0.88	0.88	0.57
	330	0.45	0.37	0.37	0.61
	350	0.22	0.16	0.16	0.57
	360	0.11	0.07	0.07	1.78
н-Бутан	140	2.80	3.66	3.56	2.73
	160	2.60	3.32	3.25	1.96
	180	2.41	2.98	2.96	0.77
	210	2.11	2.54	2.52	0.86
	230	1.92	2.24	2.23	0.22
	250	1.72	1.97	1.96	0.61
	300	1.23	1.29	1.29	0.26
	350	0.74	0.68	0.69	0.88
	390	0.35	0.26	0.27	3.04
	415	0.10	0.57	0.61	2.38
н-Пентан	150	2.84	3.60	3.62	0.47
	200	2.39	2.92	2.94	0.51
	250	1.95	2.27	2.28	0.44
	300	1.50	1.65	1.66	0.24
	350	1.06	1.08	1.07	0.19
	370	0.88	0.86	0.86	0.47
	390	0.70	0.65	0.65	0.77
	430	0.35	0.28	0.27	2.16
н-Гексан	273	1.93	2.24	2.25	0.58
	303	1.68	1.92	1.90	1.13
	343	1.35	1.46	1.45	0.39
	413	0.78	0.72	0.72	0.28
	433	0.61	0.53	0.55	0.37
	453	0.45	0.35	0.37	0.54
	473	0.29	0.19	0.21	3.82
	483	0.20	0.12	0.14	2.78
н-Гептан	493	0.12	0.06	0.07	2.78
	180	2.69	3.43	3.39	1.14
	230	2.28	2.67	2.77	3.55
	483	0.44	0.37	0.36	1.09
	493	0.36	0.29	0.29	1.04
н-Октан	503	0.29	0.21	0.21	0.00
	513	0.21	0.13	0.14	1.83
	313	1.75	1.99	2.00	0.40
	453	0.85	0.82	1.24	4.65
	483	0.63	0.57	1.24	4.69
	493	0.56	0.49	1.24	3.20
	503	0.49	0.42	1.24	3.18
	513	0.41	0.34	1.24	3.16

В таблице приводится сопоставление данных, рассчитанных по формуле (17) и (18), и экспериментальных. Результаты сопоставления

показали, что формулы (17) и (18) позволяют рассчитать $\sigma(T)$ в диапазоне измерения τ от 0.2 до 2.0 с погрешностью не более 3%.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Buecker D., Wagner W. A reference equation of state for the thermodynamic properties of ethane for temperatures from the melting line to 675 K and pressures up to 900 MPa // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2006. V. 35(1). P. 205–266.
2. Span R., Wagner W. Equations of state for technical applications. II. Results for nonpolar fluids // Int. J. Thermophys. 2003. V. 24(1). P. 41–109.
3. Buecker D., Wagner W. Reference equations of state for the thermodynamic properties of fluid phase *n*-butane and isobutane // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2006. V. 35(2). P. 929–1019.
4. Marx V., Pruss A., Wagner W. Neue Zustandsgleichungen fuer R 12, R 22, R 11 und R 113. Beschreibung des thermodynamischen Zustandsverhaltens bei Temperaturen bis 525 K und Druecken bis 200 MPa . – Duesseldorf: VDI Verlag. Series 19 (Waermetechneik/Kaelteuechneik). 1992. № 57.
5. Lemmon E.W., Jacobsen R.T. An international standard formulation for the thermodynamic properties of 1,1,1-trifluoroethane (HFC-143a) for temperatures from 161 to 450 K and pressures to 50 MPa // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2000. V. 29(4). P. 521–552.
6. Penoncello S.G., Lemmon E.W., Jacobsen R.T., Shan Z. A Fundamental equation for trifluoromethane (R-23) // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2003. V. 32(4). P. 1473–1499.
7. Lemmon E.W., McLinden M.O., Wagner W. Thermodynamic properties of propane. IV. A reference equation of state for the thermodynamic properties of propane for temperatures from the melting line to 650 K and pressures up to 1000 MPa // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2007.
8. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплопроводности жидкостей и газов. – М.: Энергоиздат, 1990. 352 с.
9. Youglove B.A., Ely J.F. Properties of fluids. 2. Methane, Ethane, propane, isobutene, and normal butane // J. Phys. chem. Ref. Data. 1987. V. 16. № 4. P. 577–797.
10. Рид Р. Свойства газов и жидкостей. – Л.: Химия, 1982. 592 с.
11. Вукалович М.П. Уравнение состояния реальных газов. – Л.: ГЭИ, 1948. 420 с.

METHOD FOR CALCULATING THE SURFACE TENSION OF HYDROCARBONS

E.V. Rytova[@], B.A. Arutyunov

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia

[@] *Corresponding author e-mail: eleven-thirteen@mail.ru*

A method of surface tension calculation used by Sugden is based on the difference in the densities of a liquid and its vapor. A similar result was obtained by Bachynskyi. To expand the field of application of the formula for polar liquids Steele polarity factor was introduced. The experimental data have an error of up to 3%. The generalized processing of the experimental data by the surface tension of hydrocarbons enables to obtain a calculation formula for determining the temperature dependence of the modified surface tension of hydrocarbons. Parameters (temperature and surface tension) corresponding to minimum of free energy for the liquid – vapor phase transition were used as modification scales when constructing the generalized dependencies. The developed method was used to summarize the experimental data by the surface tension of gas condensates of different areas.

Key words: *surface tension, density, dimensionless number, hydrocarbons.*