

УДК 536.7

Второй вириальный коэффициент метана

Д-р техн. наук А. В. КЛЕЦКИЙ, канд. техн. наук В. В. МИТРОПОВ

Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет ИТМО

Институт холода и биотехнологий

191002, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9

The equation for second virial coefficient of methane is presented as function of temperatures. The deviations between the values of second virial coefficient derived from choosed experimental data and calculated using this equation from 160 K to 623 K are as rule less than 0,01 cm³/g.

Keywords: second virial coefficient, methane.

Ключевые слова: второй вириальный коэффициент, метан.

Метан является технически важным веществом, это основной компонент природного газа. Знание теплофизических свойств метана необходимо для разработки различных видов химического оборудования, использующего метан в качестве сырья для производства водорода, спиртов и многих других веществ, а также для расчетов процессов ожижения, хранения, транспортировки природного газа и т. д.

Метан — известный представитель органической химии, первый в ряду предельных углеводородов. По отношению к диоксиду углерода потенциал глобального потепления метана выше в 28 раз, однако он в десятки и сотни раз меньше, чем у большинства холодильных агентов. Потенциал разрушения озонового слоя метана равен нулю. Другие важные характеристики метана приведены в табл. 1.

Таблицы термодинамических свойств технически важных газов и жидкостей, к которым относится метан, рассчитываются по сложным уравнениям состояния. В настоящей статье основное внимание уделяется второму вириальному коэффициенту, который входит в состав уравнения состояния и определяет темп изменения многих термодинамических свойств рабочего вещества на начальной стадии перехода от идеального газа к реальному. Важность корректного воспроизведения зависимости второго вириального коэффициента от температуры подчеркнута в работе [1].

Исследования термодинамических свойств метана стартовали в начале прошлого века. К настоящему времени общее количество публикаций, в которых приводятся экспериментально обобщенные значения второго вириального коэффициента метана, т. е. значения, полученные обработкой опытных данных, превышало двадцать. Поэтому остановимся на наиболее точных, на наш взгляд, работах.

В работе [2] Д. Доуслин с соавторами обработкой собственных p - v - T -измерений выделил 16 значений второго вириального коэффициента метана, которые равномерно перекрывают диапазон температур от 0 до 350 °С. Внутри этого диапазона находится температура Бойля, при которой второй вириальный коэффициент меняет знак.

Также при положительных температурах (но в узком интервале температур от 0 до 50 °С) 6 значений второго вириального коэффициента метана опубликовали Р. Клейнрам с соавторами [3].

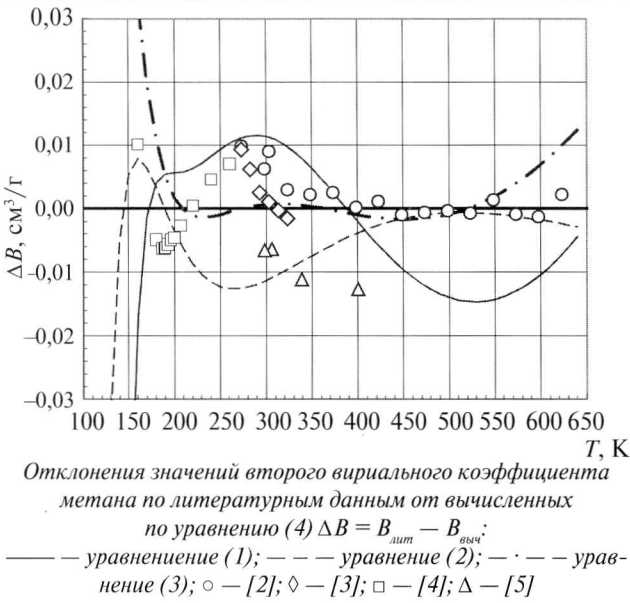
В 1992 году Г. Хендель с соавторами [4] опубликовали 12 значений второго вириального коэффициента метана. Эти данные перекрывают область низких температур от 160 до 273 К.

Несмотря на то, что термодинамические свойства метана экспериментально изучены весьма подробно, исследования свойств этого технически важного вещества продолжаются. В 2010 г. Д. Кристанхо с соавторами представили результаты прецизионных измерений плотности метана при температурах 300–450 К и давлениях до 180 МПа [5]. Из полученных опытных данных авторы выделили пять значений второго вириального коэффициента при температурах от 298 до 450 К. Для определения коэффициента им пришлось экстраполировать полученную информацию на четырех изотермах до нулевого давления от 5–7 МПа, что возможно привело к некоторому росту погрешности в определении второго вириального коэффициента. Расхождения между перечисленными экспериментальными данными и аналитическими уравнениями, описывающими зависимость второго вириального коэффициента от температуры, приведены на рисунке.

Таблица 1

Основные параметры метана

Параметры	Значения
Нормальная температура кипения, К	111,668
Температура замерзания, К	90,69
Молекулярная масса, кг/кмоль	16,0428
Удельная газовая постоянная, Дж/(кг · К)	518,268
Дипольный момент, Кл · м	0
Критическая температура, К	190,564
Критическое давление, МПа	4,5922
Критический удельный объем, м ³ /кг	6,1478 · 10 ⁻³



Таким образом, второй вириальный коэффициент был определен в весьма широком диапазоне температур от 160 до 623 К, что соответствует интервалу приведенных температур $\tau = T/T_{кр}$ от 0,84 до 3,27. Заметим, что для большинства холодильных агентов экспериментально изучен более узкий температурный диапазон ($\tau = 0,59 \div 1,15$) и отсутствуют измерения вблизи температуры Бойля.

В связи со значительной протяженностью температурной зависимости второго вириального коэффициента метана необходимо отметить следующее.

Оценивать погрешность аппроксимации в виде относительной величины при температурах, близких к температуре Бойля, когда второй вириальный коэффициент мал, представляется неинформативным. Относительная погрешность может достигать больших значений. Например, ошибка в значении второго вириального коэффициента метана в $0,01 \text{ см}^3/\text{г}$ соответствует относительной погрешности 0,1% при 160 К; 0,15% при 200 К; 0,38% при 300 К; 1,0% при 400 К; 17% при 500 К и 2% при 600 К. При температурах, близких к температуре Бойля, погрешность аппроксимации лучше указывать в абсолютных величинах. При понижении температуры второй вириальный коэффициент становится отрицательным и резко увеличивается по модулю. Теперь относительная погрешность объективно характеризует качество аппроксимации. Отметим также, что при понижении температуры реальный газ все больше приближается к идеальному газу и погрешность аппроксимации второго вириального коэффициента все меньше сказывается на точности расчета термодинамических свойств.

Таблицы в широком диапазоне термодинамических свойств метана были опубликованы Международным союзом по чистой и прикладной химии (IUPAC) в 1978 г. [6]. Практически одновременно Государственной службой стандартных справоч-

ных данных СССР были разработаны и опубликованы таблицы термодинамических свойств метана, охватывающие еще более широкий перечень свойств и температурный диапазон [7]. Эти таблицы в сокращенном и переработанном виде приводятся в недавно опубликованном справочнике [8].

Температурная зависимость второго вириального коэффициента метана в работе [7] описана полиномом седьмой степени

$$\frac{B}{v_{кр}} = \sum_{i=0}^7 \frac{b_i}{\tau^i}, \tag{1}$$

где $v_{кр} = 6,1162 \text{ см}^3/\text{г}$; $\tau = T/T_{кр}$; $T_{кр} = 190,77 \text{ К}$; $b_0 = 0,536567$; $b_1 = -1,671289$; $b_2 = 1,704335$; $b_3 = -4,003982$; $b_4 = 3,491415$; $b_5 = -1,332024$; $b_6 = 0,05440249$; $b_7 = 0,05211075$.

Значения второго вириального коэффициента, рассчитанные по этой формуле, приводятся в табл. 2, сопоставление с другими данными показано на рисунке.

В 1987 г. в работе [9] были опубликованы подробные таблицы термодинамических свойств метана и уравнение состояния, по которому они рассчи-

Таблица 2

Второй вириальный коэффициент метана

T, К	B, см³/г			
	по формуле (1)	по формуле (2)	по формуле (3)	по формуле (4)
100	-25,98	-24,94	-24,46	-24,51
120	-17,80	-17,30	-17,08	-17,21
140	-12,99	-12,86	-12,78	-12,86
160	-10,02	-9,999	-9,973	-10,007
180	-7,998	-7,998	-7,991	-8,002
200	-6,513	-6,523	-6,517	-6,519
220	-5,373	-5,388	-5,381	-5,380
240	-4,469	-4,489	-4,478	-4,477
260	-3,735	-3,758	-3,746	-3,745
280	-3,129	-3,152	-3,140	-3,140
300	-2,620	-2,643	-2,631	-2,632
320	-2,189	-2,209	-2,198	-2,199
340	-1,819	-1,834	-1,826	-1,826
360	-1,498	-1,509	-1,502	-1,502
380	-1,217	-1,223	-1,219	-1,218
400	-0,9695	-0,971	-0,9684	-0,9674
420	-0,7499	-0,747	-0,7460	-0,7446
440	-0,5537	-0,547	-0,5471	-0,5454
460	-0,3773	-0,368	-0,3682	-0,3666
480	-0,2179	-0,206	-0,2066	-0,2052
500	-0,0730	-0,060	-0,0599	-0,0591
520	0,0592	0,073	0,0738	0,0738
540	0,1804	0,194	0,1961	0,1949
560	0,2919	0,305	0,3085	0,3057
580	0,3950	0,406	0,4121	0,4074
600	0,4905	0,499	0,5078	0,5008
620	0,5793	0,585	0,5965	0,5869
640	0,6621	0,664	0,6789	0,6665

таны. Из этого уравнения состояния следует формула для расчета второго вириального коэффициента

$$B = C_1 + \frac{C_2}{\sqrt{T}} + \frac{C_3}{T} + \frac{C_4}{T^2} + \frac{C_5}{T^3}, \quad (2)$$

где $C_1 = 0,07421$; $C_2 = 164,904$; $C_3 = -3990,47$; $C_4 = 1,51563 \cdot 10^5$; $C_5 = -1,67512 \cdot 10^7$.

Спустя четыре года У. Зитцманом и В. Вагнером [10] было разработано и опубликовано уравнение состояния метана в форме зависимости свободной энергии от температуры и плотности. Указанная зависимость используется в версиях программы REFPROP для расчета термодинамических свойств метана.

Уравнение состояния [10] включает в себя следующую формулу для второго вириального коэффициента

$$B_{p_{кр}} = 0,04367901\tau^{-0,5} + 0,1830488 + 0,670923\tau^{0,5} - 1,6143895\tau - 0,4289364\tau^2 - 0,01932041\tau^5 \quad (3)$$

где $\rho_{кр} = 162,66 \text{ кг/м}^3$; $\tau = T_{кр}/T$, здесь τ — обратная величина приведенной температуре; $T_{кр} = 190,564 \text{ К}$.

Значения второго вириального коэффициента, рассчитанные по формулам (2) и (3) также представлены в табл. 2, а расхождения с другими данными показаны на рисунке. На нем приводятся абсолютные расхождения между перечисленными выше данными и значениями второго вириального коэффициента, которые были вычислены по уравнению, полученному в настоящей работе

$$B = 4,9792 - 0,70652\sqrt{\tau} - \frac{10,0088}{\tau} - \frac{1,4310}{\tau^3}, \quad (4)$$

где $\tau = T/T_{кр}$; $T_{кр} = 190,564 \text{ К}$.

Температура Бойля по уравнению составила $508,66 \text{ К}$.

Анализ результатов, представленных в табл. 2 и показанных графически на рисунке, позволяет прийти к следующим выводам. Уравнение (4) лучше других воспроизводит экспериментальные данные и содержит меньшее число коэффициентов. В диапазоне температур от 220 до 540 К расчет по уравнениям (3) и (4) приводит к практически совпадающим результатам. За границами этого диапазона расхождения становятся заметными.

При температурах от 160 до 400 К уравнения (1) и (2) сильнее отклоняются от опытных данных, однако в основном расхождения не превышают $0,02 \text{ см}^3/\text{г}$. При температурах выше 400 К уравнение (2) лучше отвечает результатам экспериментов, чем уравнение (1).

Уравнение (4) не только хорошо воспроизводит опытные данные, но также усредняет результаты расчетов второго вириального коэффициента метана по формулам (1), (2) и (3) за границами изученного диапазона температур 160–623 К.

Список литературы

1. Клецкий А. В. Второй вириальный коэффициент хладагентов // Вестник МАХ. 2003. № 2.
2. Douslin D. R., Harrison R. H., Moore R. T. P-v-T relations for methane // J. Chem. Eng. Data. 1964. Vol. 9.
3. Kleinrahm R., Duschek W., Wagner W., Janschke M. // J. Chem. Thermodyn. 1988. Vol. 20.
4. Händel G., Kleinrahm R., Wagner W. // J. Chem. Thermodyn. 1992. Vol. 24.
5. Cristancho D. E., Mantilla I. D., Ejaz S., Hall K. R. Accurate P, ρ , T data for methane from (300 to 450) K up to 180 MPa // J. Chem. Eng. Data. 2010. Vol. 55.
6. Angus S., Armstrong B., de Reuck K. M. International tables of the fluid state-methane IUPAC, Oxford, 1978. Vol. 5.
7. Сычев В. В., Вассерман А. А., Загорученко В. А., Козлов А. Д., Спиридонов Г. А. Термодинамические свойства метана — М.: Изд-во стандартов, 1979.
8. Акулов Л. А., Борзенко Е. И., Зайцев А. В. Теплофизические свойства и фазовое равновесие криоподпродуктов. Справочник. — СПб.: СПбГУНиПТ, 2009.
9. Younglove B. A., Ely J. F. Thermophysical properties of fluids. Methane, ethane, isobutene, and normal butane // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1987. Vol. 16.
10. Setzmann U., Wagner W. A new equation of state and tables of thermodynamic properties for methane covering the range from melting line to 625 K at pressures up to 1000 MPa // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1991. Vol. 20. № 6.