

УДК 533.15

А.Ф. Богатырев, М.А. Незовитина

Температурная зависимость коэффициентов взаимной диффузии углеводородных газов

При решении различных тепломассообменных задач необходимо знание численных значений коэффициентов взаимной диффузии при различных температурах и давлениях. В бинарных газовых системах диффузия полностью определяется коэффициентом взаимной диффузии. В разреженных газах коэффициент взаимной диффузии может быть найден с помощью различных теоретических методов [1]. Однако предложенные к настоящему времени формулы не всегда однозначно описывают температурную зависимость коэффициента взаимной диффузии даже в разреженных газах [2]. Коэффициент взаимной диффузии сложным образом зависит от давления. Поэтому для расчета коэффициентов взаимной диффузии в широком диапазоне температур и давлений обычно используют различные полуэмпирические формулы. В частности, для расчета температурной зависимости коэффициентов взаимной диффузии разреженных газов – полуэмпирическую формулу степенной зависимости коэффициентов взаимной диффузии газов [2]

$$D_{12}^T = D_{12}^0 \left(\frac{T}{T^0} \right)^n, \quad (1)$$

где D_{12}^T и D_{12}^0 – коэффициенты взаимной диффузии при температурах T и T^0 соответственно, см²/с; n – показатель степени степенной зависимости.

Формулу (1) можно получить в рамках элементарной кинетической теории с эффективным диаметром молекулы, зависящим от температуры. Уравнение (1) можно записать в следующем виде:

$$\lg D_{12}^T = n \lg T + b, \quad (2)$$

где b – коэффициент, определяемый соотношением $b = \lg D_{12}^0 - n \lg T^0$.

Обработка результатов эксперимента в рассматриваемом температурном интервале методом наименьших квадратов позволяет получить значения n и b и вычислить погрешность такой аппроксимации. Если погрешность аппроксимации не превышает существенно ошибку эксперимента, в данном температурном интервале зависимость коэффициента взаимной диффузии описывается формулой (1).

В работах [3–8] в рамках элементарной кинетической теории авторами была получена полуэмпирическая формула для расчета коэффициента взаимной диффузии при различных давлениях:

$$\bar{D}_{12}^{p,T} = \frac{D_{12}^T P^0}{P} z_1 z_2 A, \quad (3)$$

где $D_{12}^{p,T}$ и D_{12}^T – коэффициенты взаимной диффузии при давлениях P и P^0 соответственно и температуре T , см²/с; P^0 – давление газа при $z_i = 1$; z_i – коэффициент сжимаемости, определяемый соотношением $z_i = PV_i / RT$; R – универсальная газовая постоянная, м²·кг·с⁻²·К⁻¹·Моль⁻¹; P – давление газа, Па; V_i – объем, занимаемый газом, м³; T – температура газа, К; A – безразмерная величина, характеризующая зависимость коэффициента взаимной диффузии от состава газовой смеси.

Ключевые слова:

коэффициент взаимной диффузии, температурная зависимость, зависимость от давления, углеводородные газы.

Keywords:

mutual diffusion coefficient, temperature dependence, pressure dependence, hydrocarbon gases.

С учетом уравнения (1) выражение для коэффициента взаимной диффузии при различных давлениях и температурах можно записать в следующем виде [7]:

$$\bar{D}_{12}^{p,T} = D_{12}^0 \left(\frac{T}{T^0} \right)^n \frac{P^0}{P} z_1 z_2 A. \quad (4)$$

Формула (4) учитывает зависимость коэффициента взаимной диффузии от давления, температуры и состава бинарной газовой смеси. Обычно коэффициент взаимной диффузии измеряют при диффузии одного газа в другой, при этом после диффузии мольная доля одного газа в другом составляет несколько сотых. В этом случае, как показывают расчеты авторов, значение коэффициента A для большинства газовых систем отличается от единицы менее чем на 2 % в достаточно широком температурном диапазоне. Следовательно, для большинства исследованных к настоящему времени систем значение коэффициента A можно принять равным единице.

В соответствии с формулой (4) при $A = 1$ авторами были обработаны экспериментальные данные по коэффициентам диффузии 14 углеводородных систем газов. Результаты обработки приведены в таблице.

Для данных систем газов в исследованном интервале давлений и температур коэффициент n является постоянной величиной. Однако,

как отражено в работах [25, 26], показатель степени температурной зависимости может быть представлен также в виде функции $n = \beta + \gamma \ln T$. Проверка, проведенная в работе [26], показала, что в отдельных случаях такая зависимость показателя степени n от температуры имеет место.

Согласно данным таблицы, расчетные значения, полученные с использованием соотношения (4), хорошо согласуются с экспериментом: среднее отклонение значений, рассчитанных по предложенной формуле, от экспериментальных данных составило 3–5 %. Такие результаты позволяют рекомендовать формулу для расчета коэффициентов взаимной диффузии в указанных интервалах давлений и температур. Кроме того, предложенный метод обобщения экспериментальных данных может быть использован для прогнозирования значений коэффициентов взаимной диффузии при расчете различных процессов тепло-массообмена в существующих и разрабатываемых установках и агрегатах в более широких областях термодинамических параметров, чем указано в таблице.

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания Минобрнауки России № 2014/123 на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности, проект № 2493.

Результаты обработки данных по температурной зависимости коэффициентов взаимной диффузии для углеводородных газовых систем

№	Система	Диапазон температур, К	Диапазон давлений, МПа	Число точек	n	b	Отклонение, %	Источники
1	Метан – водород	115–900	0,1–14	132	1,81	4,63	2,9	[7, 9–14]
2	Метан – этан	260–500	0,1–6	59	1,70	5,02	3,3	[15]
3	Метан – пропан	240–523	0,1–2,4	44	1,89	5,58	2,9	[16]
4	Метан – н-бутан	273–498	0,01–0,5	86	1,57	4,86	2,7	[15, 17–22]
5	Этан – водород	250–900	0,1–14	62	1,71	4,47	2,6	[7, 9, 10]
6	Пропан – водород	250–900	0,1–14	73	1,71	4,58	2,4	[7, 9, 10]
7	Н-бутан – водород	273–498	0,1	13	1,64	4,48	4,2	[9, 15]
8	Бензол – водород	253–500	0,1–3	32	1,84	5,00	3,4	[9, 11, 13, 23, 24]
9	Циклогексан – водород	253–313	0,1	8	1,93	5,24	4,3	[9, 13]
10	Н-гексан – водород	253–498	0,1	17	1,80	4,98	3,6	[9, 15]
11	Толуол – водород	273–333	0,1	9	1,93	5,03	3,6	[9]
12	Н-гептан – водород	263–498	0,1	17	1,64	4,62	3,5	[9, 15]
13	Н-октан – водород	273–333	0,1	8	2,07	5,71	3,5	[9]
14	Изооктан – водород	253–313	0,1	7	2,00	5,49	4,4	[9]

Список литературы

1. Рид Р. Свойства газов к жидкостей (определение и корреляция) / Р. Рид, Т. Шервуд; пер. с англ. под ред. В.Б. Когана. – Л.: Химия, Лен. отд., 1971. – 704 с.
2. Косов Н.Д. Температурная зависимость коэффициентов самодиффузии и взаимной диффузии газов / Н.Д. Косов, Б.П. Солоницын // Теплофизические свойства веществ и материалов. – 1982. – № 17. – С. 4–24.
3. Богатырев А.Ф. Уравнение молекулярного массопереноса для умеренно плотных газов / А.Ф. Богатырев, М.А. Незовитина // Проблемы энергетики. – 2009. – № 7–8. – С. 20–26.
4. Богатырев А.Ф. Коэффициенты взаимной диффузии в реальных газовых системах / А.Ф. Богатырев, М.А. Незовитина // ИФЖ. – 2012. – Т. 85. – № 5. – С. 1110–1116.
5. Богатырев А.Ф. Барическая зависимость коэффициентов взаимной диффузии углеводородных газов при различных температурах / А.Ф. Богатырев, М.А. Незовитина // Актуальные вопросы исследования пластовых систем месторождений углеводородов: сб. науч. ст. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2011. – Ч. 2. – С. 219–227. – (Серия «Вести газовой науки»).
6. Богатырев А.Ф. О температурной зависимости коэффициентов взаимной диффузии в умеренно-плотных газах / А.Ф. Богатырев, М.А. Незовитина // Научное обозрение. – 2013. – № 3. – С. 56–59.
7. Bogatyrev A.F. The experimental study of temperature dependence of binary diffusion coefficients of gases at different pressures / A.F. Bogatyrev, M.A. Nezovitina // International Journal of Thermophysics. – 2013.
8. Bogatyrev A.F. Interdiffusion coefficients in actual gaseous systems / A.F. Bogatyrev, M.A. Nezovitina // J. of Engineering Physics and Thermophysics. – 2012. – V. 85. – № 5. – P. 1208–2014.
9. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей / Н.Б. Варгафтик. – М.: Наука, 1972. – 720 с.
10. Незовитина М.А. Зависимость коэффициентов взаимной диффузии от давления и температуры для некоторых систем газов / М.А. Незовитина // Энергетика, информатика, инновации – 2013: сб. тр. МНТК. – 2013. – Т. 1. – С. 143–147.
11. Незовитина М.А. Коэффициенты взаимной диффузии углеводородных газов / М.А. Незовитина // Сб. тр. IX МНТК «Радиоэлектроника, электротехника и энергетика». – М., 2003. – Т. 3. – С. 17–18.
12. Jost W. Diffusion in solids, liquids, gases / W. Jost. – N.-Y., 1960. – 652 p.
13. Рид Р. Свойства газов и жидкостей / Р. Рид, Д. Праусниц, Т. Шервуд. – Л.: Химия, 1982. – 591 с.
14. Жаврин Ю.И. Измерение коэффициентов диффузии в различных системах отсчета бинарных смесей метана с водородом, гелием, азотом и аргоном / Ю.И. Жаврин, Н.Д. Косов, Д.У. Кульжанов // Молекулярный и молярный тепло-массоперенос. – 1981. – С. 79.
15. Богатырев А.Ф. Взаимная диффузия углеводородных газов / А.Ф. Богатырев, Л.И. Криволапова, М.А. Незовитина // Сб. тр. XI Российской конференции по теплофизическим свойствам веществ. – 2005. – Т. 2. – С. 18.
16. ГСССД Р 427-92. Метан-пропан. Коэффициенты взаимной диффузии в диапазоне температур 230, 350 К и давлений 0,1; 3,0 МПа / А.Г. Карпушин и др. – 29.04.1992.
17. Незовитина М.А. Уравнение переноса для умеренно-плотных газов / М.А. Незовитина // Сб. тр. III МНТК студентов и аспирантов «Информационные технологии, энергетика и экономика». – 2006. – Т. 1. – С. 79–84.
18. Незовитина М.А. Зависимость коэффициентов взаимной диффузии системы метан-н-бутан от давления / М.А. Незовитина // Сб. тр. XIV МНТК «Радиоэлектроника, электротехника и энергетика». – 2008. – Т. 3. – С. 21–22.
19. Незовитина М.А. Коэффициенты взаимной диффузии некоторых пар газов при различных концентрациях и давлениях / М.А. Незовитина // Сб. тр. V МНТК студентов и аспирантов «Информационные технологии, энергетика и экономика». – 2008. – Т. 2. – С. 85–88.
20. Богатырев А.Ф. Коэффициенты взаимной диффузии углеводородных газов / А.Ф. Богатырев, М.А. Незовитина // Тез. докл. XII Российской конференции по теплофизическим свойствам веществ. – 2008. – С. 172.

21. Белалов В.Р. О средней температуре молекулярного массопереноса в неизотермических условиях / В.Р. Белалов, А.Ф. Богатырев, М.А. Незовитина // Математические методы в технике и технологиях: сб. докл. ММТТ–22. – 2009. – Т. 3. – С. 83–86.
22. Осадчий С.Ф. Коэффициенты взаимной диффузии систем метан – н-бутан и водород – пропан при различных температурах и давлениях / С.Ф. Осадчий, Н.О. Джаманкулова, С.Л. Максимов // Исследование процессов переноса: сб. науч. тр. – 1985. – С. 74–77.
23. Богатырев А.Ф. Коэффициенты диффузии паров бензола в некоторые газы при различных температурах / А.Ф. Богатырев, Э.Н. Бондарева // Прикладная и теоретическая физика. – 1972. – № 4. – С. 208.
24. Курлапов Л.И. Коэффициенты диффузии паров некоторых органических жидкостей в газы / Л.И. Курлапов, С.Н. Черняк // Теплофизические свойства веществ и материалов. – 1982. – № 17.
25. Holleran M.E. A relation among the kinetic theory cross-section integrals and new relations involving the transport properties of gases / M.E. Holleran, H.M. Hulburt // J. Phys. Chem. – 1952. – Vol. 56. – P. 1034.
26. Holleran E.M. Diffusion and Thermal Diffusion of Isotopic Gases / E.M. Holleran // J. Chem. Phys. – 1953. – Vol. 21. – P. 2184.