

Юрій СТЕФАНИК, Леся КУЛЬЧИЦЬКА-ЖИГАЙЛО, Юрій ГЕРЛЬОВСЬКИЙ

Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України, Львів,
e-mail: igggk@mail.lviv.ua

ВИЗНАЧЕННЯ КОЕФІЦІЄНТІВ АКТИВНОСТІ ГОРЮЧИХ КОМПОНЕНТІВ ПРИРОДНОГО ГАЗУ ЗА МОДЕРНІЗОВАНИМ РІВНЯННЯМ СТАНУ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА

Коефіцієнти активності горючих компонентів та їхніх ізомерів, що входять до складу природного газу, розраховано на основі аналітично виведеного модернізованого рівняння стану Ван-дер-Ваальса, яке досить точно описує взаємозв'язок $P-V-T$ в областях критичних та надкритичних температур і тисків. Модернізоване рівняння можна використовувати для різних хімічних сполук, оскільки воно враховує індивідуальні властивості речовини у вигляді критичного коефіцієнта стискування Z_c . Найкращі результати це рівняння дає в межах зведених тисків від 1,0 до 1,9 та зведених температур від 1,2 до 23,5.

Ключові слова: фугітивність, модернізоване рівняння, критичні тиск та температура.

Традиційне рівняння стану Ван-дер-Ваальса для одного моля речовини у вигляді

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT, \quad (1)$$

де P – тиск, МПа; V – об'єм, м³/моль; T – абсолютна температура, К; $R = 8,314\ 41$ Дж/(К·моль) – універсальна газова стала; незадовільно описує стан газової фази речовини в критичних і надкритичних областях температур та тисків. Незважаючи на це, воно і сьогодні має методичне значення, оскільки його константи a та b мають наочне фізичне значення (Стефанік, 1978; Чекалюк, 1982). Константа b прирівнюється до власного об'єму молекул системи, а константа a залежить від інтенсивності взаємного притягання молекул газу. Значення цих констант вираховують з умов для точки перегину критичної ізотерми, а саме:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_c} = 0; \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0. \quad (2)$$

Умови рівняння (2) дають систему двох незалежних алгебраїчних рівнянь із невідомими a і b . З рівняння (2) випливає, що $b = \frac{V_c}{3}$, $a = 3P_c V_c^2$, де P_c , V_c , T_c – критичні тиск, об'єм та температура. Підставляючи значення a і b у рівняння (1), для критичної точки речовини отримаємо:

$$Z_c = \frac{P_c V_c}{RT_c} = 0,375. \quad (3)$$

Однак експериментальні дані вказують на те, що для реальних речовин відношення (3) є набагато меншим, тобто, речовин зі значенням $Z_c = 0,375$ у природі не існує (до прикладу, для нафтових вуглеводнів $Z_c = 0,27 \pm 0,05$) (Рид, Шервуд, 1971). Неузгодженість рівняння (1) з експериментальними даними зумовлена припущенням, що залежність сили взаємного притягання молекул усіх речовин є обернено пропорційною до квадрата молярного об'єму. В околі критичної точки, а також вище від неї, таке припущення не підтверджується.

Щоб зберегти формулу залежності (1), запишемо рівняння Ван-дер-Ваальса для газової фази речовини в такому вигляді:

$$\left(P + \frac{a}{V^n}\right)(V - b) = RT, \quad (4)$$

де показник степеня n залежить від індивідуальних властивостей речовини.

Якщо тиск з формули (4) виразити як функцію температури та об'єму, то умови перегину критичної ізотерми будуть такими:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_c} = \frac{-RT_c}{(V_c - b)^2} + \frac{na}{V_c^{n+1}} = 0; \quad (5)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_c} = \frac{2RT_c}{(V_c - b)^3} - \frac{(n+1)na}{V_c^{n+2}} = 0. \quad (6)$$

Провівши нескладні перетворення над системою рівнянь (5) і (6), отримаємо:

$$\frac{V_c - b}{2} = \frac{V_c}{n+1}. \quad (7)$$

Далі знаходимо a і b :

$$a = \frac{n+1}{n-1} P_c V_c^n; b = \frac{n-1}{n+1} V_c. \quad (8)$$

За $n = 2$ значення a та b відповідають класичному рівнянню Ван-дер-Ваальса.

Підставляючи a і b у рівняння (4), для критичної точки речовини знаходимо залежність критичного коефіцієнта стискування Z_c від показника степеня n :

$$Z_c = \frac{n^2 - 1}{4n}, \quad (9)$$

звідки отримуємо залежність показника степеня n від критичного коефіцієнта стискування Z_c :

$$n = 2Z_c + \sqrt{1 + 4Z_c^2}. \quad (10)$$

Отже, модернізоване рівняння Ван-дер-Ваальса набуде вигляду:

$$\left(P + \frac{a}{V^{(2Z_c + \sqrt{1 + 4Z_c^2})}}\right)(V - b) = RT. \quad (11)$$

Рівняння (11) має низку переваг над класичним рівнянням (1), а саме:

1. Його можна використовувати для різних хімічних сполук, оскільки враховуються індивідуальні властивості речовини у вигляді критичного коефіцієнта стискування Z_c .

2. Надає змогу вираховувати невідомий критичний параметр за двох заданих інших (до прикладу, знаючи P_c і V_c , можемо знайти T_c).

3. У критичній точці виконуються умови:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_c} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0 \quad \text{і} \quad Z_c = \frac{P_c V_c}{RT_c}. \quad (12)$$

4. Рівняння досить точно описує взаємозв'язок P – V – T у критичній та надкритичній областях температур і тисків.

Вразливим місцем обох рівнянь є вираз $(V - b)$, який за дуже малих об'ємів змінює знак на від'ємний, що є неприпустимим (Карапетянц, 1975; Физическая химия, 1982). У табл. 1 наведені критичні параметри та параметри a , b , n модернізованого рівняння Ван-дер-Ваальса.

Для характеристики ступеня відхилення реального газу від ідеального стану вводять величину γ :

$$\gamma = \frac{f}{P}, \quad (13)$$

яку називають коефіцієнтом фугітивності, або коефіцієнтом активності (Чекалюк, 1982).

Фугітивність f можна визначити як тиск, який повинна здійснювати дана уявна система, щоб виконувати таку саму дію, як реальна. Тобто, її можна назвати виправленим тиском. Фугітивність характеризує відхилення від ідеального стану і, подібно до тиску для ідеального газу, може розглядатися як міра розсіювання речовини, тобто, її намагання зайняти більший об'єм.

Т а б л и ц я 1. Значення критичних параметрів P_c , V_c , T_c , Z_c та коефіцієнтів a , b , n у модернізованому рівнянні Ван-дер-Ваальса

Сполука	Хімічна формула	P_c , МПа	T_c , К	$V_c \cdot 10^{-6}$, м ³ /моль	Z_c	$a \cdot 10^{-5}$, МПа · (м ³ /моль) ¹⁻ⁿ	$b \cdot 10^{-5}$, м ³ /моль	n
Метан	CH ₄	4,58	190,7	99,5	0,29	0,19	2,68	1,74
Етан	C ₂ H ₆	4,82	305,4	148,0	0,28	0,51	3,89	1,71
Етилен	C ₂ H ₄	5,05	283,1	124,0	0,27	0,63	3,09	1,67
Пропан	C ₃ H ₈	4,20	369,9	200,0	0,27	0,96	5,11	1,69
Пропілен	C ₃ H ₆	4,54	365,1	181,0	0,27	0,93	4,59	1,68
н-бутан	C ₄ H ₁₀	3,75	425,2	255,0	0,27	1,38	6,46	1,68
2-метил-пропан (ізобутан)	C ₄ H ₁₀	3,60	408,1	263,0	0,28	1,11	6,84	1,71
Бутен-1	C ₄ H ₈	3,97	419,6	240,0	0,27	1,23	6,13	1,69
н-пентан	C ₅ H ₁₂	3,33	469,5	311,0	0,27	1,97	7,74	1,67
2-метил-бутан (ізопентан)	C ₅ H ₁₂	3,29	460,4	308,0	0,27	1,95	7,65	1,67
2,2-диметил-пропан (ізопентан)	C ₅ H ₁₂	3,16	433,8	303,0	0,27	1,79	7,54	1,67

Із наближенням газу до ідеального стану f за величиною наближається до P , тому для ідеального газу за всіх тисків ці величини стають рівними, тобто

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f}{P} \rightarrow 1. \quad (14)$$

Зазначимо, що заміна P на f у рівняннях ідеального газу при переході до реального газу справедлива лише для ізотермічного процесу, оскільки фугітивність є специфічною ізотермічною функцією.

Найбільш поширений метод розрахунку фугітивності ґрунтується на інтегруванні рівняння

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial P} \right)_T = \frac{V}{RT}, \quad (15)$$

що виражає залежність фугітивності від температури і тиску, а саме:

$$RT \ln f = RT \ln P - \int_0^P V dP. \quad (16)$$

Аналітичний метод фугітивності базується на обчисленні інтеграла $\int_0^P V dP$, на основі того чи іншого рівняння стану. У випадку, коли залежність V від P зручніше замінити залежністю P від V , треба використовувати співвідношення

$$\ln f = \ln P + \frac{1}{RT} \left(PV - RT - \int_{V_\infty}^V P dV \right), \quad (17)$$

де V_∞ – об'єм за нескінченно низького тиску P .

Із модернізованого рівняння Ван-дер-Ваальса виразимо тиск через T і V та проінтегруємо по V за постійного T :

$$\begin{aligned} \int_{V_\infty}^V P dV &= \int_{V_\infty}^V \frac{RT}{V-b} dV - \int_{V_\infty}^V \frac{a}{V^n} dV = \\ &= RT \ln \frac{V-b}{V_\infty-b} - \left(\frac{a}{(1-n)V_\infty^{n-1}} - \frac{a}{(1-n)V^{n-1}} \right). \end{aligned} \quad (18)$$

У формулі (18) приймаємо, що $\frac{a}{(1-n)V_\infty^{n-1}} = 0$.

Підставляючи значення інтеграла з формули (18) у співвідношення (17) та враховуючи, що з рівняння (4)

$$PV - RT = \frac{TRb}{V-b} - \frac{a}{V^{n-1}}, \quad (19)$$

знаходимо фугітивність газу:

$$\ln f = \ln \frac{RT}{V-b} + \frac{b}{V-b} - \frac{n}{n-1} \cdot \frac{a}{RTV^{n-1}}. \quad (20)$$

У багатьох випадках за відсутності реальних даних про термодинамічні властивості реальних газів та рідин слід використовувати узагальнений метод розрахунку, який базується на принципі відповідних станів, згідно з яким для усіх речовин існує та сама загальна функція

$$F(P_R, T_R, V_R) = 0, \quad (21)$$

де $P_R = \frac{P}{P_c}$; $T_R = \frac{T}{T_c}$; $V_R = \frac{V}{V_c}$.

Тобто, якщо виразити властивості газів або рідин не через P, V, T , а через безрозмірні одиниці – зведені параметри P_R, V_R, T_R , то можна отримати зведене рівняння стану, у яке не входить жодна з величин, що характеризує цю речовину. Похибки розрахунку різних властивостей в основному не перевищують 3–5 %, а для подібних речовин, наприклад, для гомологів або речовин з однаковими температурами кипіння, вони значно менші.

Застосування принципу відповідних станів дозволяє з допомогою значень P_R, V_R і T_R вираховувати різні властивості газів у широких інтервалах температур і тисків (Чекалюк, 1971). Досить часто доцільно проводити розрахунок з допомогою графіків, побудованих на основі рівнянь стану, що зв'язують властивості газу зі зведеними параметрами.

Класичне рівняння Ван-дер-Ваальса, модернізоване рівняння Ван-дер-Ваальса та фугітивність у зведених координатах мають такий вигляд:

– класичне рівняння Ван-дер-Ваальса:

$$\left(P_R + \frac{3}{V_R^2}\right)(3V_R - 1) = 8T_R; \quad (22)$$

– модернізоване рівняння Ван-дер-Ваальса:

$$\left(P_R + \frac{n+1}{(n-1)V_R^n}\right)\left(V_R - \frac{n-1}{n+1}\right) = \frac{4n}{n^2-1}T_R; \quad (23)$$

Таблиця 2. Значення коефіцієнта активності газів, розраховані за модернізованим рівнянням Ван-дер-Ваальса

$T_R \backslash P_R$	1,0	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6	1,7	1,8	1,9
1,2	0,42	0,49	0,53	0,58	0,62	0,65	0,68	0,69	0,71	0,74
1,4	0,36	0,45	0,49	0,54	0,58	0,62	0,65	0,66	0,69	0,71
1,6	0,31	0,41	0,46	0,51	0,55	0,59	0,62	0,64	0,67	0,69
1,9	0,28	0,37	0,43	0,48	0,53	0,57	0,60	0,62	0,64	0,67
2,1	0,25	0,34	0,40	0,46	0,50	0,54	0,58	0,60	0,62	0,65
2,4	0,23	0,32	0,37	0,43	0,48	0,52	0,56	0,58	0,61	0,63
3,5	0,16	0,23	0,28	0,34	0,40	0,44	0,48	0,50	0,54	0,57
4,7	0,13	0,18	0,23	0,28	0,34	0,38	0,43	0,45	0,48	0,51
5,9	0,11	0,16	0,19	0,25	0,30	0,34	0,38	0,40	0,44	0,47
7,1	0,09	0,14	0,17	0,22	0,27	0,31	0,35	0,37	0,41	0,44
9,4	0,08	0,11	0,14	0,18	0,23	0,27	0,31	0,33	0,36	0,40
11,8	0,07	0,10	0,12	0,16	0,20	0,24	0,28	0,30	0,33	0,36
14,1	0,06	0,09	0,11	0,15	0,18	0,22	0,26	0,27	0,31	0,34
16,5	0,05	0,08	0,10	0,14	0,17	0,21	0,24	0,26	0,29	0,33
17,7	0,05	0,08	0,10	0,13	0,17	0,20	0,24	0,25	0,29	0,32
18,8	0,05	0,08	0,10	0,13	0,16	0,20	0,23	0,25	0,28	0,31
20,0	0,05	0,07	0,09	0,12	0,16	0,18	0,23	0,24	0,28	0,31
21,2	0,05	0,07	0,09	0,12	0,15	0,19	0,22	0,24	0,27	0,30
22,4	0,05	0,07	0,09	0,12	0,15	0,18	0,22	0,23	0,27	0,30
23,5	0,05	0,07	0,09	0,12	0,15	0,18	0,21	0,23	0,26	0,29

– фугітивність чистого газу:

$$\ln f = \ln \frac{4nP_c}{(n^2 - 1) \left(V_R - \frac{n-1}{n+1} \right)} + \frac{n-1}{(n+1)V_R - (n-1)} - \frac{(n+1)^2}{4nT_R V_R^{n-1}}. \quad (24)$$

У табл. 2 наведені значення коефіцієнта активності γ , розраховані за модернізованим рівнянням стану Ван-дер-Ваальса в межах зведених температур 1,2–23,5 та зведених тисків 1,0–1,9, за термодинамічними даними роботи (Варгафтик, 1963).

Порівняння коефіцієнтів активності, розрахованих за модернізованим рівнянням стану Ван-дер-Ваальса, з експериментальними даними вказує на те, що це рівняння має певні термодинамічні обмеження, але його успішно можна застосовувати для розрахунку хімічної рівноваги в області підвищених температур та низьких тисків.

Варгафтик Н. Б. Справочник по технофизическим свойствам газов и жидкостей. – М. : Физматгиз, 1963. – 708 с.

Карпетянц М. Х. Химическая термодинамика. – М. : Химия, 1975. – 584 с.

Рид Р., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей : пер. с англ. / под ред. проф. В. Б. Когана. – Л. : Химия, 1971. – С. 704 (рис. 109).

Стефанюк Ю. В. Классические двухкомпонентные уравнения состояния для критической области веществ // Матер. I Конф. мол. ученых Ин-та геологии и геохимии горюч. ископаемых АН УССР. – Львов, 1978. – С. 74–76. – Деп. в ВИНТИ 25.03.80, № 1169-80.

Физическая химия : учеб. пособие для хим.-техн. спец. вузов / И. Н. Годнев, К. С. Краснов, Н. К. Воробев и др. ; под ред. К. С. Краснова. – М. : Высш. шк., 1982. – 687 с.

Чекалюк Э. Б. Термодинамические основы минерального происхождения нефти. – Киев : Наук. думка, 1971. – 256 с.

Чекалюк Э. Б. Критическая точка на линии фазовых превращений “жидкость–кристалл” // Геология и геохимия горючих ископаемых. – 1982. – Вып. 58. – С. 72–76.

Стаття надійшла
05.03.13

Yuriy STEFANYK, Lesya KULCHYTSKA-ZHYHAILO, Yuriy HERLYOVSKY

DETERMINATION OF ACTIVITY COEFFICIENTS OF COMBUSTIBLE COMPONENTS OF THE UPGRADED GAS BY MODERNIZED VAN DER WAALS EQUATION OF STATE

The mineral and aggregate state of the Earth’s material is a product of interaction between chemical compounds under thermodynamic conditions. Even with a constant element compositions of the molecular system its component composition becomes changed with temperature and pressure. In zones of high temperatures caused by a rapid course of chemical reactions the components composition is close to balanced ones and can be determined by laws of thermodynamics.

Modified equation of Van der Waals has several advantages over the classical equation, namely:

1. Can be used for any chemicals, because it takes into account the individual properties of matter as critical compression ratio Z_c .
2. Allows us to calculate an unknown critical parameter for given the other two (eg, knowing P_c and V_c can find T_c).
3. Equation accurately describes the relationship $P-V-T$ in the critical and supercritical regions of temperature and pressure.

Analytically is derived upgraded Van der Waals equation of state, which accurately describes the interrelation of $P-V-T$ in critical and overcritical field of temperature and pressure. On the basis of this equation are calculated activity coefficients of combustible components and their isomers, which are the part of the natural gas.

Upgraded Van der Waals equation can be used for any chemicals, because it takes into account the individual properties of the material in the form of critical compression ratio Z_c . The best result this equation gives with a summary of pressures within 1.0 to 1.9 and summary of temperatures from 1.2 to 23.5.

Comparison of activity coefficients calculated by the modernized equation of state of Van der Waals based on the experimental data indicates that this equation has certain thermodynamic limit, but it can be used successfully for the calculation of chemical equilibrium in the field of high temperature and low pressure.