

TÍNH CÁC ĐẠI LƯỢNG NHIỆT ĐỘNG CỦA CÁC ĐƠN CHẤT VÀ HỖN HỢP

Mai Thanh Phong, Nguyễn Minh Hiền, Nguyễn Đăng Quang

Khoa CN Hoá học-Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

Tính nhiệt dung riêng đẳng áp và enthalpy của các hydrocarbon (ankan, anken, ankin), các chất hữu cơ chứa oxy và một số các chất vô cơ trong khoảng nhiệt độ từ 298K đến 1500K.

Calculation of the heat capacity and enthalpy of hydrocarbon (ankan, anken, ankin), oxygenates, and same inorganic compounds in the temperature range from 298K to 1500K

MỞ ĐẦU

Khi tính toán cân bằng năng lượng của các quá trình công nghệ rất cần biết các giá trị nhiệt động học của các cấu tử và của hỗn hợp trong điều kiện công nghệ thực tế. Đặc biệt khi tính toán bằng phương pháp mô phỏng thực hiện trên máy vi tính, việc tính toán theo các số liệu thực nghiệm cho trong các sổ tay tra cứu gặp nhiều khó khăn. Trong công trình này sẽ tiến hành xây dựng các phương trình hồi quy thực nghiệm để tính toán nhiệt dung riêng đẳng áp, enthalpy của các đơn chất trong khoảng nhiệt độ từ 298K đến 1500K.

PHƯƠNG PHÁP TÍNH TOÁN

1. Tính nhiệt dung riêng đẳng áp các chất tại các nhiệt độ khác nhau.

Các giá trị nhiệt dung riêng C_p của các chất hữu cơ ở các nhiệt độ khác nhau được cho trong bảng để tra cứu [1,2]. Các giản đồ cho phép nhanh chóng tìm thấy giá trị gần đúng C_p của các parafin [3]. C_p của các hydrocarbon nhẹ có thể tính theo phương trình trạng thái [3-5].

Để tính toán nhiệt dung riêng đẳng áp tại các nhiệt độ khác nhau có thể sử dụng phương trình thực nghiệm sau [3,4]:

$$C_p = a + b.T + c.T^2 + d.T^3 \quad (1)$$

Trong đó: a, b, c, d : là các hệ số (khác nhau đối với các khí khác nhau) được cho ở dạng bảng trong các tài liệu [3,4].

T : nhiệt độ, K.

C_p : nhiệt dung riêng, kcal/mol.K.

Theo Ried R. C, Prausnitz J. M và Sherwood T. K [4]: có thể nhận được giá trị C_p ở nhiệt độ cao, với độ chính xác có thể chấp nhận được sai số $\leq 0,5\%$ khi tính toán bằng phương pháp giải tích sử dụng phương trình (1).

Chương trình con tính nhiệt dung riêng C_p của các hydrocarbon từ C_1 đến C_{10} , các hợp chất chứa oxy và một số hợp chất vô cơ trong khoảng nhiệt độ từ 298 K đến 1500 K đã được xây dựng trên cơ sở sử dụng phương trình (1). Kết quả tính toán phù hợp với các số liệu thực nghiệm đưa ra trong các sổ tay tra cứu [1,2]. Chương trình được xây dựng có dao diện thuận tiện cho người sử dụng (hình 1).

Chương trình tính nhiệt dung riêng của các alkan

Hỗ trợ: Tính năng, Công cụ, Chuẩn bị, Chế biến, Chuyển đổi, Kết quả, Window, Trợ giúp.

Toolbar, Status Bar

Tính Cp, Tính nhiệt độ khác nhau, Refresh, Options, Web Browser

Các chất hữu cơ, Các chất vô cơ, Alkan, Alkan, Hợp chất chứa oxy

	Nhiệt độ	Cp, Kcal	Nhiệt độ	Cp, Kcal/m3.K
C1H4	25	0.37913		
C2H6	125	0.70241		
C3H8	225	1.20434		
i-C4H10	325	1.80077		
n-C4H10	425	2.28466		
i-C5H12	525	2.70433		
n-C5H12	625	2.23682		
i-C6H14	725	3.39716		
n-C6H14	825	3.53635		
C7H16	925	4.39957		
C8H18	1025	5.13729		
C9H20	325	3.68643		
C10H22	725	5.72378		

Kết thúc, In, Lưu, Tính

Status: 9/16/01 10:17 AM

Hình 1: Tính nhiệt dung riêng của các alkan

2. Tính Enthalpy tại các nhiệt độ khác nhau.

Để tính enthalpy có thể sử dụng các phương trình trạng thái khí thực của Benedict – Webb – Rubin (BWR), Soave – Redlich – Kwong (SRK), Peng – Robinson (PR) [3,4]. Tuy nhiên việc tính enthalpy theo các phương trình trạng thái khí thực của các tác giả ở các công trình đã công bố [5,6] chỉ mới giải quyết vấn đề tính toán ở nhiệt độ thấp $T \leq 550K$, cho các n-paraffin có số carbon thấp (từ C_1 đến nC_7). Các kết quả nhận được ở các tài liệu trên chưa đáp ứng để giải quyết bài toán tính cân bằng năng lượng cho các quá trình thiết kế công nghệ thường được thực hiện ở nhiệt độ cao tới $1500K$. Đặc biệt trong giai đoạn hiện nay nhu cầu thiết kế tính toán tự động bằng phương pháp mô phỏng đang ngày càng phát triển, một trong các vấn đề cần phải giải quyết là tự động tính toán các đại lượng nhiệt động.

Trong công trình này thực hiện tính toán enthalpy của các hydrocarbon (ankan, anken, ankin), các chất hữu cơ chứa oxy và một số hợp chất vô cơ trong khoảng nhiệt độ từ $298K$ đến $1500K$ theo phương trình sau [4]:

$$\Delta H = \int_0^T Cp(T) dT \quad (2)$$

$$\Delta H = \int_0^T (a + b.T + c.T^2 + d.T^3) dT \quad (3)$$

$$\Delta H = (a.T + \frac{b}{2}.T^2 + \frac{c}{3}.T^3 + \frac{d}{4}.T^4) \Big|_0^T \quad (4)$$

Trong đó a, b, c, d là các hệ số khác nhau đối với từng chất.

Nếu tính theo phương trình (4) thì kết quả nhận được có sai số rất lớn khi tính ở nhiệt độ cao, nhiệt độ càng cao sai số càng lớn. Để có thể

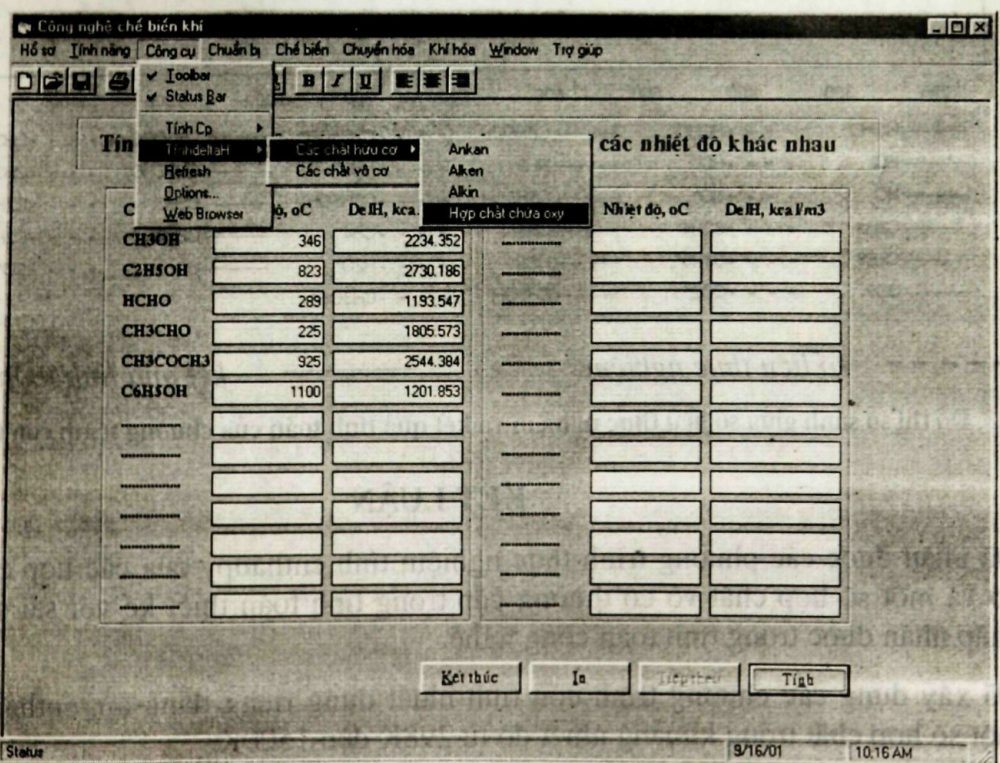
nhận được các giá trị enthanpy tại các nhiệt độ khác nhau, với sai số có thể chấp nhận được, đối với từng chất cần phải đưa vào các hệ số hiệu chỉnh ε_i cho phương trình (4). Các hệ số này nhận được bằng phương pháp hồi quy thực nghiệm. Khi đó phương trình tính enthanpy được biểu diễn như sau:

$$\Delta H = (a.T + \frac{b}{2}.T^2 + \frac{c}{3}.T^3 + \frac{d}{4}.T^4) |_{T_0}^{T_1} + \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 + ... \tag{5}$$

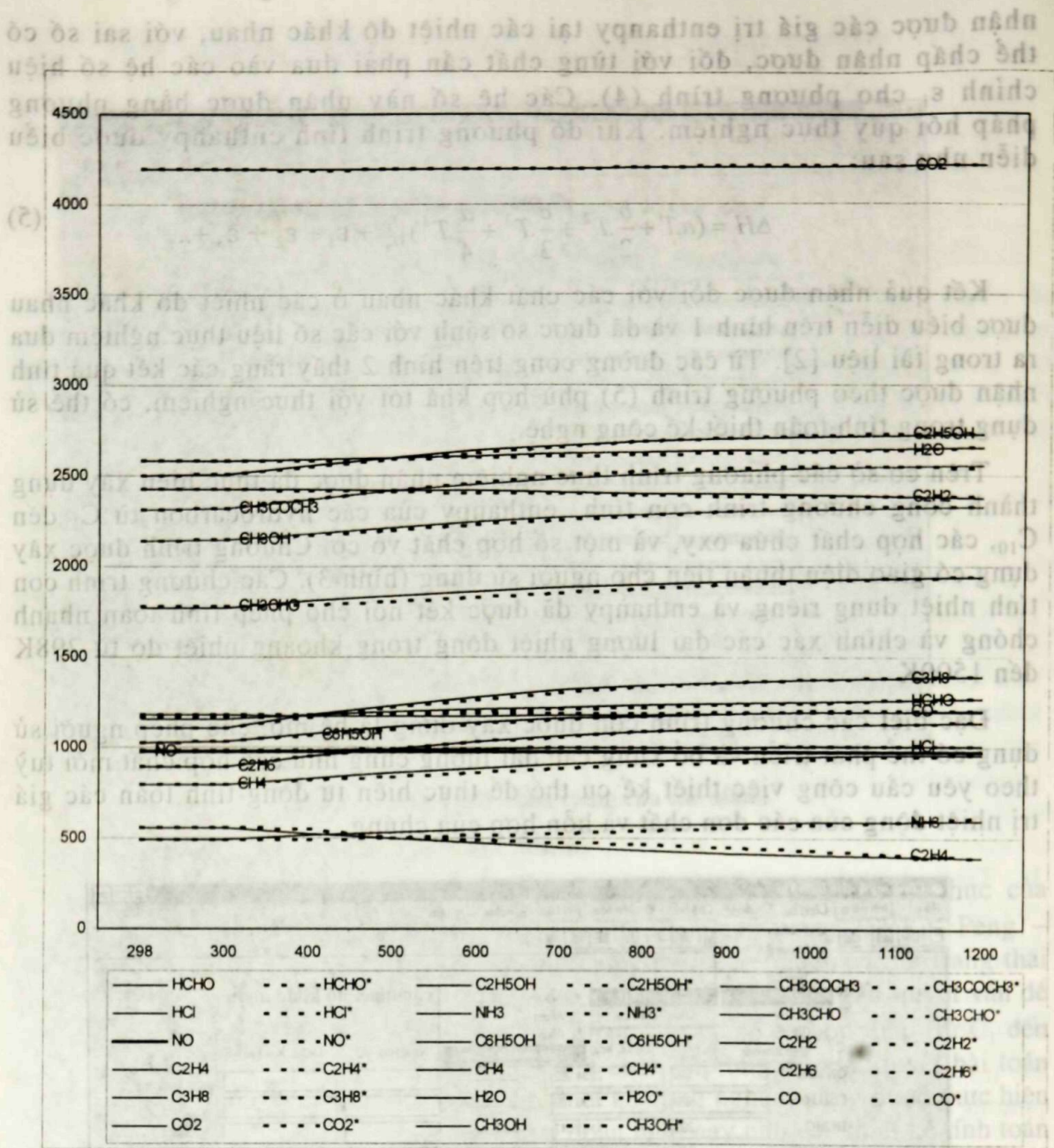
Kết quả nhận được đối với các chất khác nhau ở các nhiệt độ khác nhau được biểu diễn trên hình 1 và đã được so sánh với các số liệu thực nghiệm đưa ra trong tài liệu [2]. Từ các đường cong trên hình 2 thấy rằng các kết quả tính nhận được theo phương trình (5) phù hợp khá tốt với thực nghiệm, có thể sử dụng trong tính toán thiết kế công nghệ.

Trên cơ sở các phương trình thực nghiệm nhận được đã thực hiện xây dựng thành công chương trình con tính enthanpy của các hydrocarbon từ C_1 đến C_{10} , các hợp chất chứa oxy, và một số hợp chất vô cơ. Chương trình được xây dựng có giao diện thuận tiện cho người sử dụng (hình 3). Các chương trình con tính nhiệt dung riêng và enthanpy đã được kết nối cho phép tính toán nhanh chóng và chính xác các đại lượng nhiệt động trong khoảng nhiệt độ từ 298K đến 1500K.

Đặc biệt các chương trình con được xây dựng là hệ mở, cho phép người sử dụng có thể phát triển và bổ xung các đại lượng cũng như các hợp chất mới tùy theo yêu cầu công việc thiết kế cụ thể để thực hiện tự động tính toán các giá trị nhiệt động của các đơn chất và hỗn hợp của chúng.



Hình 2: Tính enthanpy của các hợp chất chứa oxy



--- số liệu thực nghiệm — kết quả tính toán

Hình 3. Đồ thị so sánh giữa số liệu thực nghiệm và kết quả tính toán của chương trình con tính ΔH .

KẾT LUẬN

- Đã nhận được các phương trình thực nghiệm tính enthanpy của các hợp chất hữu cơ và một số hợp chất vô cơ thường gặp trong tính toán thiết kế với sai số <2%, chấp nhận được trong tính toán công nghệ.
- Đã xây dựng các chương trình con tính nhiệt dung riêng đẳng áp, enthanpy của một số hợp chất trong khoảng nhiệt độ từ 298K đến 1500K.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Engineering Data Book GPSA Tulsa, Oklahoma, 1994
- [2]. Editor in chief David R. Lide. CRC Handbook of Chemistry and Physics Boca Raton – Ann Arbor – London – Tokyo, 1994 – 1995.
- [3]. Berlin M. A, Gorencov B Γ, Volkov N. P , Pererabomka nheptianue u prirognue gazov. Moscva Chimia 1981 (tiếng Nga).
- [4]. Reid R. C, Prausnitz J. M, Sherwood T.K. The Properties of gases and Liquids. Singapore – Sydney – Tokyo – Toronto, 1977.
- [5]. John M. Campbell. Gas Conditioning and Processing, Vol 1. The Basic Principles. Norman, Oklahoma, 1994.
- [6]. R.B.Maddox, L.L.Lilly. Gas Conditioning and Processing, Vol 3. Computer application for production/processing facilities. Norman, Oklahoma, 1990.
- [7]. Starling K.E., Han M.S. Hydrocarbon Processing, May 1972, pp 129-132 .
- [8]. Kalasnhicov O.V., Marencov A.N., Treglikov A.G. Chem. Technology N^o5, 1972, pp 27-29 (tiếng Nga)

G ^o (H)	Điện phân nước	$\epsilon = 10$	$\epsilon = 33$
ANTIV	- 503.775748	- 503.775752	- 503.775749
SYNV	- 503.775981	- 503.775108	- 503.775236