

## NEPŘÍMÉ EXPERIMENTÁLNÍ STANOVENÍ VÝPARNÉHO TEPLA APLIKACÍ ANTOINEOVY ROVNICE

RADEK ŠULC a MILAN DUFEK

Ústav procesní a zpracovatelské techniky, Fakulta strojní,  
České vysoké učení technické, Technická 4, 166 07 Praha,  
e-mail: sulcr@fsid.cvut.cz

Došlo dne 2.V.2001

Klíčová slova: Antoineova rovnice, výparné teplo, teorém korespondujících stavů, rozdíl kompresibilitních faktorů

### Úvod

Termodynamickou fázovou rovnováhu jednosložkové soustavy kapalina – pára je možno popsat modifikovanou Clausiovou-Clapeyronovou rovnicí:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta h^{vyp}}{(z^g - z^l)RT^2} = \frac{\Delta h^{vyp}}{\Delta z RT^2} \quad (1)$$

kde  $\Delta h^{vyp}$  – výparné teplo,  $\Delta v = v^g - v^l$  – rozdíl molárních objemů syté páry a syté kapaliny,  $\Delta z = z^g - z^l$  – rozdíl kompresibilitních faktorů syté páry a syté kapaliny,  $p$  – tlak nasycených par při teplotě  $T$ ,  $R$  – univerzální plynová konstanta.

Rovnice (1) umožňuje:

- výpočet výparného tepla, je-li známa závislost tlaku nasycených par na teplotě  $p = f(T)$  při fázové přeměně,
- výpočet závislosti  $p = f(T)$  při fázové přeměně, je-li známa závislost výparného tepla na teplotě  $\Delta h^{vyp} = f(T)$ .

Aplikace rovnice (1) vyžaduje znalost rozdílů kompresibilitních faktorů syté parní a kapalné fáze  $\Delta z$ . Pro stanovení kompresibilitních faktorů je možné použít metod založených na teorému korespondujících stavů, např.:

Haggenmacherův vztah<sup>1</sup>

$$\Delta z = \left(1 - \frac{p_r}{T_r^3}\right)^{1/2} \quad (2)$$

Othmerův vztah<sup>1</sup>

$$\Delta z = 1,003 - 0,66 p_r^{0,74} \quad (3)$$

kde  $T_r$  – redukováná teplota,  $T_r = T/T_k$ ,  $p_r$  – redukovaný tlak,  $p_r = p/p_k$ , nebo se velmi často v oblasti nízkých tlaků předpokládá

$$\Delta z = 1 \quad (4)$$

a rovnice (1) přechází v klasickou Clausiovu-Clapeyronovu rovnici předpokládající ideální chování parní fáze a zanedbávající objem kapalné fáze.

Vztahy založené na teorému korespondujících stavů vyžadují znalost kritických veličin – kritické teploty a kritického tlaku. Kritické veličiny však nejsou změřeny pro všechny látky. Jsou-li kritické veličiny známy, je možné využít pro výpočet tlaku nasycených par nebo výparného tepla široké škály metod založených na teorému korespondujících stavů – např. Pitzerova, Riedelova, Gamsonova rovnice pro tlak nasycených par, Watsonova, Riedelova, Vetereho, Kleinova rovnice pro výparné teplo.

### Nepřímé stanovení výparného tepla

Přímé experimentální stanovení výparného tepla je náročné. Proto se často stanovuje nepřímo, měřením závislosti tlaku nasycených par na teplotě  $p = f(T)$  a následným výpočtem dle vztahu:

$$\Delta h^{vyp} = \Delta z RT^2 \frac{d \ln p}{dT} \quad (5)$$

kde  $d \ln p / dT$  se vypočte z naměřené závislosti tlaku nasycených par na teplotě  $p = f(T)$ .

Přesnost vypočtených hodnot výparného tepla závisí kromě jiného na přesnosti stanovení rozdílů kompresibilitních faktorů  $\Delta z$ . Při aplikaci předpokladu (4), tj.  $\Delta z = 1$ , s rostoucí teplotou roste nepřesnost výpočtu a při normální teplotě varu  $T_{nv}$  činí průměrně cca 5 %.

Cílem tohoto příspěvku je:

- navrhnout korelaci pro  $\Delta z$  v oblasti nízkých tlaků do normální teploty varu, která by nevyžadovala znalost kritických veličin,
- navrhnout metodiku pro stanovení parametrů této korelace,
- provést ověření navržené korelace a metodiky na publikovaných literárních datech.

### Antoineova rovnice

Nejznámější rovnicí vyjadřující závislost tlaku nasycených par na teplotě je rovnice Antoineova:

$$\log p = A - \frac{B}{t + C} \quad (6)$$

kde  $t$  – teplota nasycených par,  $p$  – tlak nasycených par při teplotě  $t$ ,  $A$ ,  $B$ ,  $C$  – konstanty Antoineovy rovnice.

Spojením (5) a (6) a úpravou získáme:

$$\Delta h^{vyp} = 2,3026 \Delta z \frac{BRT^2}{(t + C)^2} \quad (7)$$

Výhodou Antoineovy rovnice je její jednoduchost, dobrá přesnost a možnost přímého výpočtu teploty ze známého tlaku sytých par. Dle<sup>2</sup> se nejčastěji používá v rozsahu 5–150 kPa, ale lze ji použít až do  $T_r = 0,8$ . V blízkosti kritického bodu se musí použít složitější rovnice nebo rozdělit uvažovaný interval do více podintervalů a v každém stanovit konstanty.

Tabulka I

Srovnání literárních a vypočtených dat tenze nasycených par a výparného tepla

Parametr	Voda		Hexan		Cyklohexan	
	cit. <sup>4</sup>	tato studie	cit. <sup>4</sup>	tato studie	cit. <sup>4</sup>	tato studie
<i>Tenze par</i>						
A	7,19621	7,18335	5,97188	5,99823	5,97636	5,96145
B	1730,63	1724,5	1154,34	1169,38	1206,47	1199,14
C	233,426	233,074	222,34	224,146	223,136	222,391
rozsah $t$ [°C]	1–100	1–100	–54–69	–20–69	7–81	10–81
$s_p$ [kPa]	0,1235	0,0458	0,1096	0,0082	0,0737	0,0073
$s_p$ [% $p_{nv}$ ]	0,122	0,045	0,108	0,008	0,073	0,007
$I_{yx}$	1	1	1	1	1	1
$\Delta z_{nv, IND}$	0,020	0,0186	0,0530	0,0535	0,0430	0,0419
$t_{0,1}$ [°C]	–22,3	–22,3	–56,8	–57	–50,2	–50,2
<i>Výparné teplo</i>						
$\Delta z_{nv, IND}$		0,0186		0,0535		0,0419
$t_{0,1}$ [°C]		–22,3		–57		–50,2
rozsah $t$ [°C]		1–100		–20–69		10–81
$s_h$ [kJ.kmol <sup>–1</sup> ]						
– bez korekce	909	816	2135	2031	1610	1570
– s korekcí IND	272	230	1068	881	383	394
– s korekcí Watson	1284	1361	1087	901	463	494
$s_h$ (% $\Delta h_{nv}^{vyp}$ )						
– bez korekce	2,236	2,008	7,395	7,035	5,369	5,238
– s korekcí IND	0,670	0,565	3,700	3,053	1,277	1,314
– s korekcí Watson	3,158	3,348	3,763	3,121	1,544	1,649
$I_{yx}$						
– bez korekce	0,9596	0,9675	0,7633	0,7888	0,7623	0,7754
– s korekcí IND	0,9964	0,9975	0,9463	0,9638	0,9858	0,9849
– s korekcí Watson	0,9176	0,9068	0,9444	0,9621	0,9791	0,9761

Navržená korelace  $\Delta z$ 

Pro oblast nízkých tlaků do normální teploty varu  $T_{nv}$  navrhuje bezrozměrnou závislost rozdílu kompresibilitních faktorů  $\Delta z$  ve tvaru mocninné závislosti:

$$\Delta z^*(t^*) = 1 - t^{*m} \quad (8)$$

kde bezrozměrný rozdíl kompresibilitních faktorů  $\Delta z^*$  je definován vztahem:

$$\Delta z^*(t^*) = \frac{\Delta z(t^*) - \Delta z_{nv}}{1 - \Delta z_{nv}} \quad (9)$$

kde  $\Delta z(t^*)$  – rozdíl kompresibilitních faktorů při teplotě  $t^*$ ,  $\Delta z_{nv}$  – rozdíl kompresibilitních faktorů při normální teplotě varu.

Bezrozměrná teplota  $t^*$  je definována vztahem:

$$t^* = \frac{t - t_{0,1}}{t_{nv} - t_{0,1}} = \frac{t - \frac{B}{A+1} - C}{t_{nv} - \frac{B}{A+1} - C} \quad (10)$$

kde  $t$  – teplota,  $t_{0,1}$  – teplota varu při tlaku 0,1 kPa, vypočtená z Antoineovy rovnice,  $t_{nv}$  – teplota normálního varu.

Navržený vztah je založen na předpokladu, že pro  $p \rightarrow 0$  se  $\Delta z \rightarrow 1$ .

Exponent  $m$  byl navržen empiricky:

$$m = 7/2 \quad (11)$$

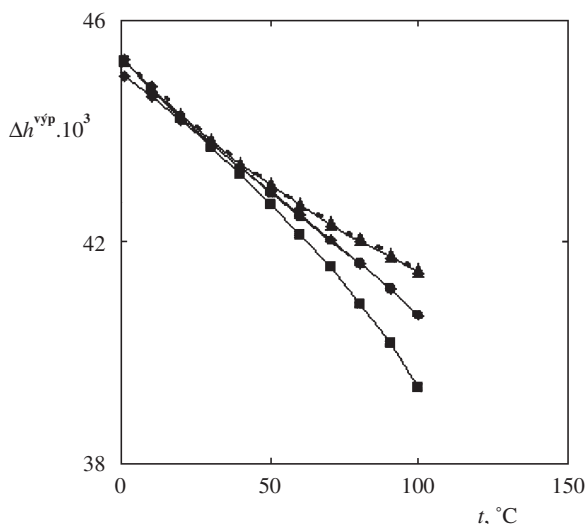
Spojením (8), (9), (11) a úpravou, rozdíl  $\Delta z$  se vypočte dle vztahu:

$$\Delta z = 1 - (1 - \Delta z_{nv}) t^{*7/2} \quad (12)$$

Rozdíl kompresibilitních faktorů při normální teplotě varu  $\Delta z_{nv}$  se stanoví individuálně pro každou látku, je-li známo její výparné teplo při normální teplotě varu  $\Delta h_{nv}^{vyp}$ , dle vztahu:

$$\Delta z_{nv} = \frac{\Delta h_{nv}^{vyp}}{2,3026 B R T_{nv}^2 (t_{nv} + C)^2} \quad (13)$$

kde  $\Delta h_{nv}^{vyp}$  – známé výparné teplo při normální teplotě varu  $t_{nv}$ .  
Není-li známo normální výparné teplo  $\Delta h_{nv}^{vyp}$ , použije se



Obr. 1. Voda – srovnání vypočteného a publikovaného výparného tepla [kJ.kmol<sup>-1</sup>], Antoineova rovnice  $\Delta h^{\text{vyp}} = f(t)$ ,  $\blacklozenge$  literární data,  $-\blacktriangle$  cit.<sup>4</sup> – bez korekce,  $-\blacktriangle$  studie – bez korekce,  $\bullet$  studie – s korekcí IND,  $\blacksquare$  studie – s korekcí Watson

Watsonem navržená průměrná hodnota:

$$\Delta z_{\text{nv}} = 0,95 \quad (14)$$

#### Postup ověření navržené korelace

Navržený vztah (12) pro výpočet rozdílu kompresibilitních faktorů  $\Delta z$  byl ověřen pomocí publikovaných dat tlaku nasycených par a výparného tepla.

Bylo provedeno srovnání publikovaných dat a námi vypočtených dat dle následující metodiky:

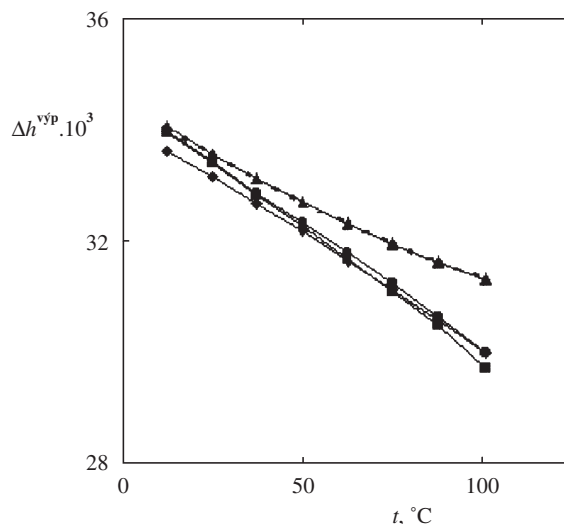
1. Vyhodnocení Antoineových konstant z publikovaných dat tlaku nasycených par. Vzhledem k tomu, že literární data jsou již vyrovnaná data, nebyly konstanty vyhodnoceny dle metodiky NIST (cit.<sup>3</sup>), ale zjednodušeně iteračně metodou nejmenších čtverců minimalizací tak, aby součet čtverců tlaků byl minimální.

2. Srovnání publikovaných dat tlaku nasycených par s vypočtenými hodnotami tlaku nasycených par pro námi vypočtené Antoineovy konstanty a publikované konstanty<sup>4</sup>.

3. Srovnání publikovaných dat výparného tepla s hodnotami výparného tepla vypočtenými dle vztahu (7) pro námi vypočtené Antoineovy konstanty a publikované konstanty<sup>4</sup>:

- bez korekce  $\Delta z$ , tj. pro  $\Delta z = 1$ ; (ve výsledcích označeno „bez korekce“),
- s korekcí  $\Delta z$  pro individuálně stanovenou diferenci  $\Delta z_{\text{nv}}$  pro každou látku dle vztahu (12) a (13); (ve výsledcích označeno „s korekcí IND“),
- s korekcí  $\Delta z$  pro Watsonovu průměrnou hodnotu  $\Delta z_{\text{nv}}$  dle vztahu (12) a (14); (ve výsledcích označeno „s korekcí Watson“).

Srovnání bylo provedeno pro vybrané tři látky: voda, hexan (extrakční činidlo při výrobě rostlinných olejů) a cyklohexan (odvodňování ethanolu). Srovnávací publikovaná data tenze par a výparného tepla byla převzata pro vodu z 1968 IFC – Formulation for scientific and general use v ci-



Obr. 2. Cyklohexan – srovnání vypočteného a publikovaného výparného tepla [kJ.kmol<sup>-1</sup>], Antoineova rovnice  $\Delta h^{\text{vyp}} = f(t)$ ,  $\blacklozenge$  literární data,  $-\blacktriangle$  cit.<sup>4</sup> – bez korekce,  $-\blacktriangle$  studie – bez korekce,  $\bullet$  studie – s korekcí IND,  $\blacksquare$  studie – s korekcí Watson

taci<sup>5</sup>, pro hexan a cyklohexan byla použita data Vargaftik<sup>6</sup>. Další potřebné fyzikální vlastnosti byly převzaty z monografie<sup>5</sup>.

#### Výsledky

Použité hodnoty a statistické vyhodnocení pro jednotlivé látky jsou uvedeny v tabulce I. Grafické srovnání publikovaných a vypočtených hodnot výparných tepel je uvedeno pro vodu a cyklohexan na obr. 1 a 2. Jak je vidět z grafů, výparná tepla vypočtená bez korekce neodpovídají a nesledují trend literárních dat výparného tepla. Výparné teplo vypočtené pomocí navržené korekce pro individuálně stanovený parametr  $\Delta z_{\text{nv}}$  v podstatě splývá s literárními daty. Maximální odchylka mezi vypočtenými a literárními daty je v oblasti tlaků 1÷10 kPa, na hranici doporučené použitelnosti Antoineovy rovnice. Výparné teplo vypočtené pomocí Watsonovy průměrné hodnoty  $\Delta z_{\text{nv}}$  je v případě vody nižší než literární hodnoty vzhledem k tomu, že individuálně stanovená hodnota  $\Delta z_{\text{nv}}$  je menší než Watsonova průměrná hodnota  $\Delta z_{\text{nv}}$ , v případě cyklohexanu takřka splývá s literárními daty vzhledem k tomu, že individuálně stanovená hodnota  $\Delta z_{\text{nv}}$  je takřka totožná s Watsonovou průměrnou hodnotou  $\Delta z_{\text{nv}}$ .

#### Závěr

- Byla studována použitelnost Antoineovy rovnice pro nepřímé stanovení výparného tepla. U většiny látek výparné teplo s rostoucí teplotou klesá a průběh teplotní závislosti vykazuje konkávní tvar,
- Clausiova-Clapeyronova rovnice předpokládá ideální chování parní fáze a zanedbává objem kapalných fází. Chyba vypočtených hodnot roste s rostoucí teplotou vlivem zvyšující se odlišnosti skutečného chování od předpokladů. Reálné chování kapalných a plynných fází lze respektovat rozdílem kom-

presibilitních faktorů obou fází  $\Delta z$ . Většina výpočtových vztahů pro  $\Delta z$  vyžaduje znalost kritických veličin,

– Byla navržena korelace pro rozdíl kompresibilitních faktorů  $\Delta z$  v oblasti nízkého tlaku do 101,325 kPa, která nevyžaduje znalost kritických veličin,

– Navržená korelace  $\Delta z$  byla úspěšně ověřena na publikovaných datech pro vodu, hexan a cyklohexan. Standardní odchylka vypočtených a publikovaných dat výparného tepla se při použití navržené korelace snížila o 50–75 % ve srovnání s výpočtem bez korekce. Odchylka byla nejvyšší na doporučené hranici použitelnosti Antoineovy rovnice v oblasti 1–10 kPa,

– Navržená korelace zároveň zajistila konkávní průběh vypočtené teplotní závislosti výparného tepla, což vedlo ke kvalitativně lepšímu popisu dat, což se projevilo zvýšením indexu korelace,

– Navržená metodika umožňuje jednoduché, relativně velmi přesné nepřímé stanovení výparného tepla pomocí Antoineovy rovnice.

*Tato práce byla uskutečněna za podpory výzkumného projektu MŠMT ČR J04/98:212200008.*

#### S e z n a m s y m b o l ů

$A$	konstanta Antoineovy rovnice [–]
$B$	konstanta Antoineovy rovnice [–]
$C$	konstanta Antoineovy rovnice [–]
$\Delta h^{\text{výp}}$	výparné teplo [kJ.kmol <sup>-1</sup> ]
$I_{yx}$	index korelace [1]
$m$	exponent [1]
$p$	tlak nasycených par [kPa]
$R$	univerzální plynová konstanta [kJ.kmol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]
$s_p$	směrodatná odchylka tlaku [kPa]
$s_h$	směrodatná odchylka výparného tepla [kJ.kmol <sup>-1</sup> ]
$t$	teplota [°C]
$t^*$	bezrozměrná teplota [1]
$T$	teplota absolutní [K]
$z$	kompresibilitní faktor [1]

#### Ř e c k á p í s m e n a

$\Delta$    diference (rozdíl)

#### I n d e x y

0,1	hodnota pro $p = 0,1$ kPa
g	plynná fáze
k	kritický
l	kapalná fáze
nv	normální var
r	redukovaný
výp	výparný

#### L I T E R A T U R A

1. Polák J.: Chem. Listy 60, 117 (1966).
2. Dykyj J., Repáš M.: *Tlak nasýtené pary organických zlúčenín*. Vydavateľstvo Slovenskej akadémie vied, Bratislava 1979.
3. Willingham C. B., Taylor W. J., Pignocco J. M., Rossini F. D.: J. Res. Natl. Bur. Stand. 35, 219 (1945).
4. Wichterle I., Linek J.: *Antoine Vapor Pressure Constants of Pure Compounds*. Academia, Praha 1971.
5. Šesták J., Bukovský J., Houška M.: *Tepelné pochody – transportní a termodynamická data*. Vydavatelství ČVUT, Praha 1993.
6. Vargaftik N. B.: *Spravočnik po teplofizičeskim svojstvam gazov i židkostej*. Nauka, Moskva 1972.

**R. Šulc and M. Dufek** (*Department of Process Engineering, Faculty of Mechanical Engineering, Czech Technical University, Prague*): **Indirect Determination of Vaporization Heat Using the Antoine Equation**

The applicability of the Antoine equation to the indirect determination of vaporization heat by the Clausius-Clapeyron equation was studied. A correlation was proposed for the difference of compressibility factors for saturated liquid and gas phases,  $\Delta z$ , at pressures up to 101.325 kPa, which does not require the knowledge of critical properties. The difference  $\Delta z$  makes it possible to take into account the influence of the real behaviour of liquid and gas phases on the vaporization heat. The proposed correlation was verified on published data for water, hexane and cyclohexane. The standard deviation of the calculated and published values of vaporization heat decreased when using the proposed correlation by 50–75 % in comparison with the values calculated without the correction  $\Delta z$ .