

الانتالبيات المولية الزائدة لجملة (نظامي الأوكتان + الماء) عند درجات حرارة وضغوط مرتفعة

د. نبيل البزرة

أستاذ مساعد في كلية العلوم
جامعة تشرين

استخدم مسعر مزج جرياني (Flow mixing calorimeter) لاجراء قياسات للانتالبيات المولية الزائدة (excess molar enthalpies) H_m^E لجملة (نظامي الأوكتان + الماء) . أجريت القياسات لعلاقة H_m^E بالضغط ودرجة الحرارة ($H_m^E(P,T)$) لمزائج متساوية المولية عند سبعة متساويات درجة بين 498.2K, 648.2K وحتى ضغوط تجاوزت ضغوط الإشباع بالنسبة للقياسات التي تمت تحت درجة حرارة الأوكتان الحرجة (5.68 K) أو حتى ضغوط تصل لحوالي 11 MPa بالنسبة للقياسات فوق هذه الدرجة .

و درست علاقة H_m^E بالتركيب ودرجة الحرارة $H_m^E(X,T)$ باجراء القياسات عند أربعة متساويات درجة بين 573.2 K, 648.2K وعند ضغط ثابت بلغ 5MPa وسمح اجراء القياسات عند درجة حرارة ثابتة بلغت 598.2 K بدراسة علاقة H_m^E بالتركيب والضغط $H_m^E(X,P)$ حين أجريت القياسات عند متساويات ضغط وهي 3 MPa , 5MPa , 7 MPa .

تظهر قياسات $H_m^E(P,T)$ أن H_m^E تزداد بازدياد الضغط حتى تصل الى قمة عظمى ثم تتناقص بتزايد الضغط ، كما تظهر النتائج أن منحنيات $H_m^E(X,P)$ غير متناظرة بل مائلة نحو محور الأوكتان . تفيد النتائج في تصميم وحدات الانتاج كما تستخدم لفحص وتطوير معادلات حالة لمثل هذه المزائج المهمة .

تورد في هذه المقالة نتائج قياسات الانتالبيات المولية الزائدة H_m^E لجملة (نظامي الأوكتان + الماء) التي تتمتع بأهمية تطبيقية بحد ذاتها نظرا لانها تستخدم في تصميم وحدات الانتاج كما تفيد في فحص وتطوير معادلات الحالة المقترحة لمثل هذه المزائج (2) .
يمتاز المسعر المستخدم لاجراء هذه القياسات عن مساعير الضغط المرتفع المستخدمة من قبل بعض الباحثين (3 , 4 , 5) بإمكانية اجراء القياسات حتى درجات حرارة مرتفعة .

كانت القياسات موسعة على هذه الجملة

على الرغم من أهمية المزائج التي تحتوي بخار ماء فان القياسات الترموديناميكية لهذه الجمل قليلة . وتوجد الحاجة لهذه القياسات في حالة مزائج (الماء + هيدروكربون) التي تدخل في عدد كبير من العمليات الصناعية (١) . ويعود سبب النقص في هذه القياسات الى صعوبة اجرائها بسبب الأخطاء التي تحصل نتيجة ادمصاص بخار الماء على جدران الأجهزة المستعملة . وتوفر القياسات المسعيرية الجريانية طريقا للحصول على المعلومات الترموديناميكية وتتميز بأنها خالية من أخطاء ادمصاص .

كهربائي تنظم الطاقة المصروفة فيه حتى تصبح درجة حرارة المزيج مساوية لدرجة حرارة المواع قبل امتزاجها .

وتحلب حرارة الامتزاج من الطاقة

الكهربائية ومن سرعتي جريان المائعين .

أجريت القياسات التي نوردتها الآن باستخدام

الجهاز الموصوف سابقا (6) واتباع الطريقة

التجريبية نفسها . وكان نظامي المستخدم

من نوع Analar من شركة BDH وقد

كرر استعمال كمية الأوكتان نفسها بعد

تنقيتها وذلك بسحب المزيج من الجهاز وتركه

للاستراحة ثم فصلت طبقة الأوكتان بالاباز

وجفت بالخض مع هيدريد الكالسيوم . وأخير

تم تقطير العينة واستخدمت القطفة الوسطى

بعد طرح القطارة الأولى والأخيرة .

بلغت أعلى درجة حرارة أجريت

القياسات عندها 648.2K ولم تظهر كمية

الأوكتان المسحوبة من الجهاز عند هذه الدرجة

أية آثار لحدوث التكسير (Cracking

وقد تم الاستدلال على ذلك من عدم ظهور

قمم جديدة في كروماتوغرام العينة

بالمقارنة مع كروماتوغرام عينة الأوكتان

النقي .

حيث درست علاقة H_m^E بالضغط وبدرجة

الحرارة وبتركيب المزيج وتوفر مجموعة

هذه القياسات اختبارا صارما لأية معادلة

حالة مقترحة للتنبؤ بسلوك هذه الجملة .

أجريت القياسات لعلاقة H_m^E بالضغط

وبدرجة الحرارة $H_m^E(P, T)$ ،

عند سبعة متساويات درجة بين 648.2K

2K . 498 وحتى ضغوط تجاوزت ضغوط

اشباع الأوكتان بالنسبة للقياسات التي

أجريت تحت الدرجة الحرجة للأوكتان

(568 K) أو حتى ضغوط وصلت إلى

حوالي 11 MPa من أجل القياسات التي

تمت فوق هذه الدرجة .

درست علاقة $H_m^E(X, T)$ عند أربعة

متساويات درجة بين 573.2 K , 648.2 K

وعند ضغط ثابت بـ

5 MPa . وأجريت قياسات $H_m^E(X, P)$

عند درجة حرارة ثابتة بلغت

7MPa, 5MPa, 3MPa ومن أجل ثلاثة ضغوط كانت

العمل التجريبي :

تقاس الانتالبية المولية الزائدة

(حرارة الامتزاج) بالطريقة المسعرية

الجريانية. بمزج تيارين مستمرين ومستقرين

لمائعي المزيج في مسعر مجهز بمسخن

النتائج والمناقشة :

ندرج في الجدول (1) نتائج القياسات لعلاقة H_m^E بالضغط ودرجة الحرارة ، والتي

أجريت على مزائج متساوية المولية $X(H_2O) = 0.5$.

جدول (١) نتائج قياسات H_m^E كتابع للضغط عند عدة درجات حرارة
لمزائج متساوية المولية .

T = 498.2K					
P	H_m^E	P	H_m^E	P	H_m^E
MPa	Jmol ⁻¹	MPa	Jmol ⁻¹	MPa	Jmol ⁻¹
0.207	232.2	0.296	315.0	0.359	401.8
0.458	505.4	0.531	586.0	0.593	659.3
0.621	701.1	0.676	774.5	0.758	963.3
0.827	11137	0.861	12774	0.916	13179
1.068	12988	1.309	12838	1.503	12461
T = 523.2 K					
P	H_m^E	P	H_m^E	P	H_m^E
MPa	Jmol ⁻¹	MPa	Jmol ⁻¹	MPa	Jmol ⁻¹
0.372	334.5	0.472	422.8	0.538	483.9
0.638	580.0	0.938	928.7	1.034	1100
1.131	1284	1.185	1436	1.241	7895
1.296	11298	1.378	11754	1.516	11648
1.689	11495				
T= 548.2 K					
p	H_m^E	P	H_m^E	P	H_m^E
MPa	Jmol ⁻¹	MPa	Jmol ⁻¹	MPa	Jmol ⁻¹
0.703	597.1	1.034	987.1	1.378	1506
1.654	2118	1.723	2372	1.792	2695
1.827	4899	1.861	9491	1.902	9680
1.985	9438	2.261	9167	2.571	8914
T= 573.2K					
P	H_m^E	P	H_m^E	P	H_m^E
MPa	Jmol ⁻¹	MPa	Jmol ⁻¹	MPa	Jmol ⁻¹
0.896	685.4	1.206	991.6	1.482	1338
1.865	1875	2.240	2803	2.399	3240
2.723	6656	2.826	7716	3.047	8014
4.979	7317	5.412	7071	5.874	6970
6.343	6633	7.101	6167		

T = 598.2 K

<u>P</u>	<u>H_m^E</u>	<u>P</u>	<u>H_m^E</u>	<u>P</u>	<u>H_m^E</u>
MPa	Jmol ⁻¹	MPa	Jmol ⁻¹	MPa	Jmol ⁻¹
0.551	346.4	1.309	905	1.999	1639
2.137	1792	2.461	2261	2.654	2577
3.364	4587	3.840	5890	4.150	6503
4.915	6561	5.033	6544	5.653	6451
6.205	6258	6.860	5925	7.087	5833
7.343	5605	8.087	5378	8.135	5435
9.032	4906				

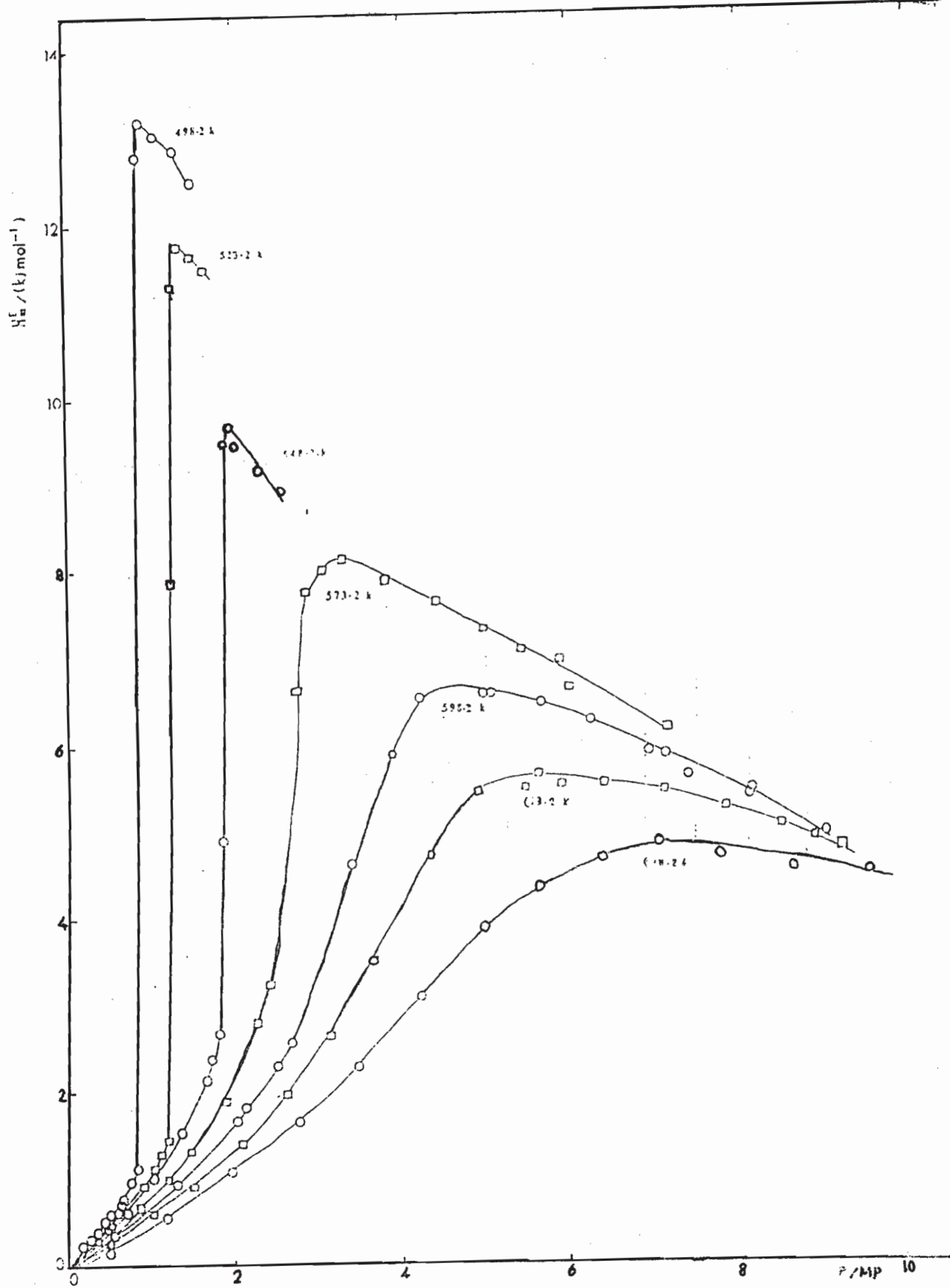
T = 623.2 K

<u>P</u>	<u>H_m^E</u>	<u>P</u>	<u>H_m^E</u>	<u>P</u>	<u>H_m^E</u>
MPa	Jmol ⁻¹	MPa	Jmol ⁻¹	MPa	Jmol ⁻¹
0.517	280.3	1.020	593.2	1.516	935.5
2.068	1383	2.619	1954	3.123	2631
3.654	3526	4.309	4722	4.895	5438
5.446	5478	5.605	5650	5.874	5580
6.343	5504	7.073	5453	7.791	5236
8.494	5024	8.894	4866	9.204	4779

T = 648.2

<u>P</u>	<u>H_m^E</u>	<u>P</u>	<u>H_m^E</u>	<u>P</u>	<u>H_m^E</u>
MPa	Jmol ⁻¹	MPa	Jmol ⁻¹	MPa	Jmol ⁻¹
0.517	145.7	1.192	561.5	1.971	1064
2.757	1657	3.447	2287	4.191	3094
4.950	3869	5.598	4320	6.343	4625
6.984	4842	7.735	4689	8.618	4504
9.514	4486				

يظهر الشكل (1) النتائج الواردة في الجدول (1)



شكل (1) القياسات التجريبية لعلاقة H_m^E بالضغط عند عدة درجات حراره ، وقد رست النتائج بشكل دوائر ومربعات بالتناوب للايضاح ، وقد اجريت جميع القياسات على مزائج متساوية المولية

لتبخير الاوكتان السائل بالاضافة الى
الطاقة الكهربائية اللازمة لتعديل مفعول
 H_m^E التبريد الناتج عن الامتزاج . تعود
للتناقص بازدياد الضغط .

لايلاحظ وجود قفزة في متساويات
الدرجة الاخرى بسبب أن الاوكتان يكون
عند هذه الدرجات في الحالة المائعة .
نورد في الجدول (٢) علاقة H_m^E بالتركيب
ودرجة الحرارة وقد أجريت جميع هذه
القياسات عند ضغط ثابت بلغ 5MPa .

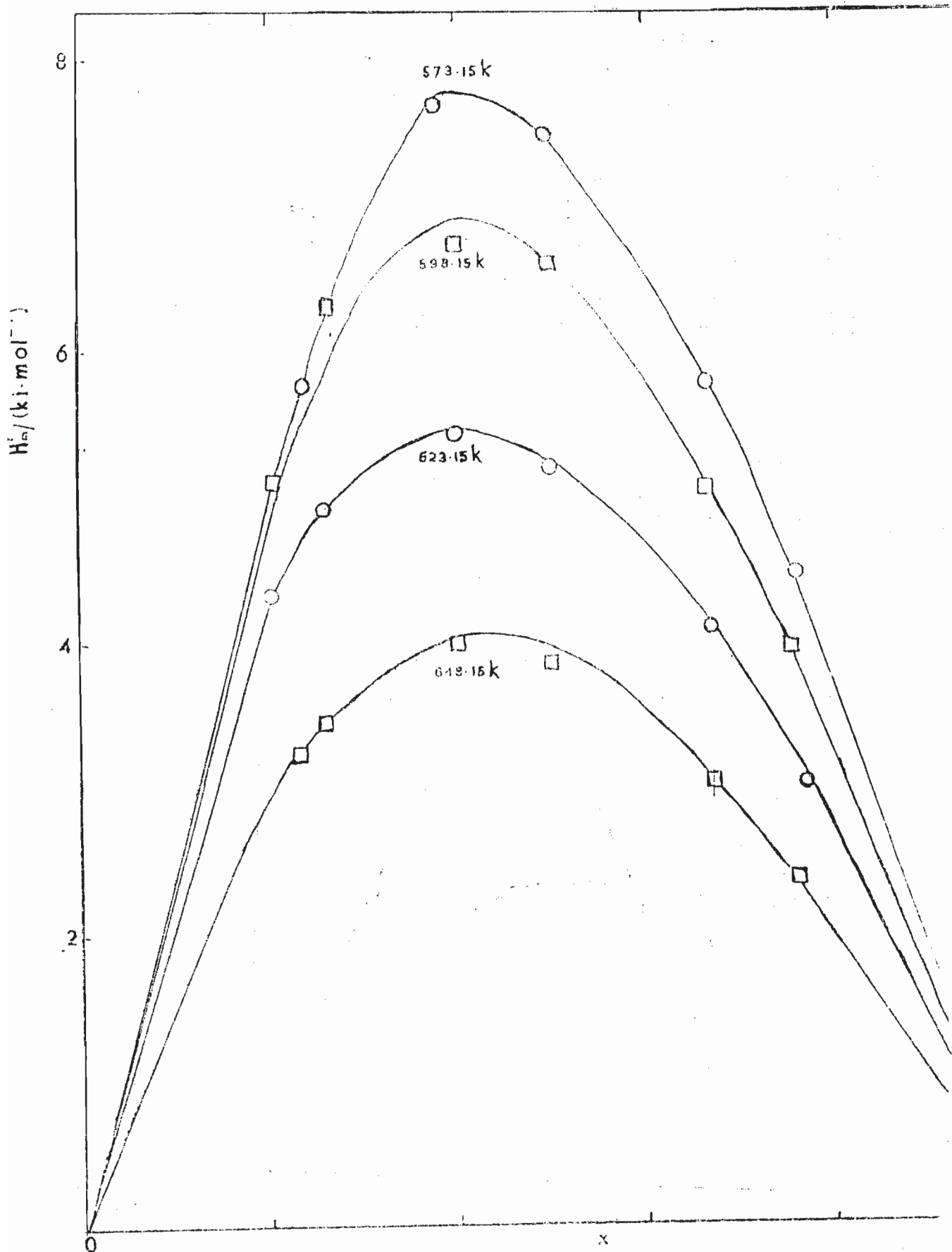
كتابع للكسر المولي للماء عند عدة درجات

يلاحظ في الشكل (١) أن H_m^E تزداد ببطء
بازدياد الضغط في كل من متساويات الدرجة
498.2K و 523.2K و 548.2K
ثم تحدث قفزة عند قيمة معينة للضغط .
ان هذه الدرجات أقل من درجة الحرارة
الحرية لنظامي الاوكتان (568K) ولذلك
نحدث القفزة بسبب تكاثف الاوكتان في
المسعر عند الوصول الى ضغط اشباع الاوكتان
عند تلك الدرجة ، اذ يجب عندئذ تزويد
مسخن المسعر بطاقة كهربائية كبيرة

جدول (٢) نتائج قياسات
حرارة وضغط ثابت قدره

T = 573.2K					
$X(H_2O)$	H_m^E Jmol ⁻¹	$X(H_2O)$	H_m^E Jmol ⁻¹	$X(H_2O)$	H_m^E Jmol ⁻¹
0.241	5755	0.382	7700	0.497	7483
0.667	5782	0.761	4481		
T = 598.2					
$X(H_2O)$	H_m^E Jmol ⁻¹	$X(H_2O)$	H_m^E Jmol ⁻¹	$X(H_2O)$	H_m^E Jmol ⁻¹
0.206	5120	0.264	6295	0.400	6748
0.499	6609	0.663	5076	0.756	3974
T = 623.2					
$X(H_2O)$	H_m^E Jmol ⁻¹	$X(H_2O)$	H_m^E Jmol ⁻¹	$X(H_2O)$	H_m^E Jmol ⁻¹
0.207	4344	0.260	4932	0.400	5429
0.500	5290	0.670	4084	0.769	3028
T = 648.2K					
$X(H_2O)$	H_m^E Jmol ⁻¹	$X(H_2O)$	H_m^E Jmol ⁻¹	$X(H_2O)$	H_m^E Jmol ⁻¹
0.233	3268	0.262	3482	0.402	4007
0.502	3873	0.669	3082	0.760	2395

يظهر الشكل (٢) النتائج الدارة في الجدول (٢) .



شكل (٢) . نتائج قياسات H_m^E كتنابع للكسر المولي للماء عند عدة درجات وعند ضغط ثابت يبلغ 5 MPa رسمت النفاط بشكل دوائر ومربعات على التناوب للايضاح .

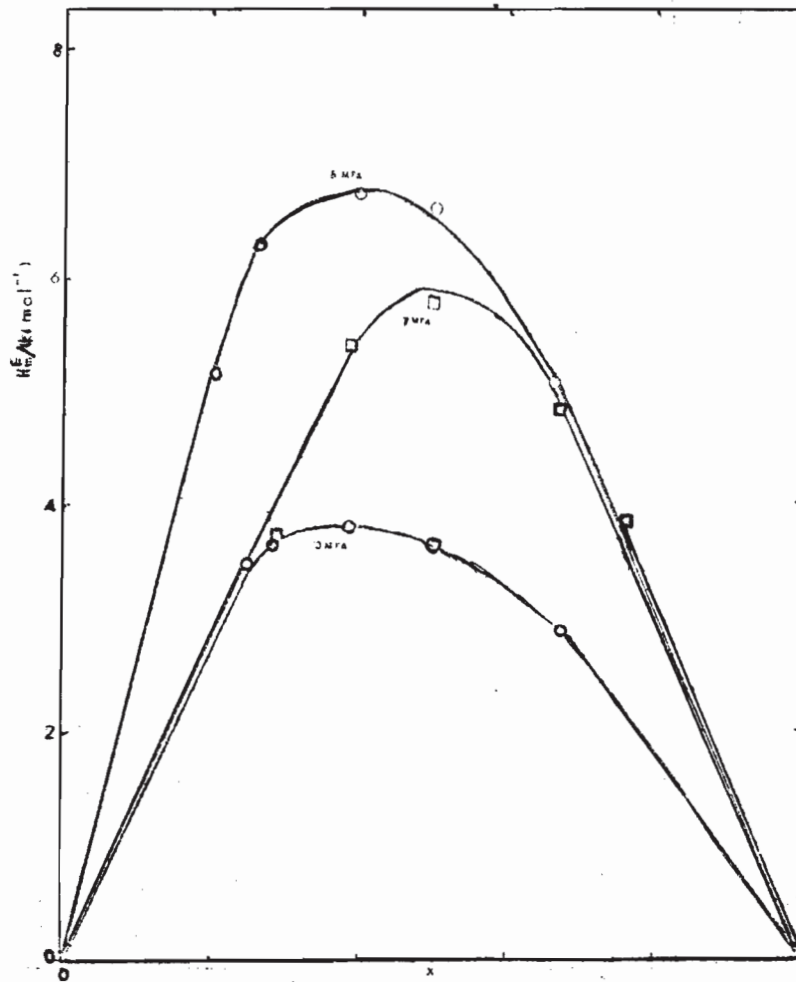
ومن أجل الضغطين 3MPa ، 7MPa ،
وعند درجة حرارة بلغت
598.2K

يظهر الشكل (٢) أن المنحنيات غيـر
متناظرة بل مائلة نحو محور الأوكتان .
يبين الجدول (٣) نتائج قياسات
 H_m^E كتابع للكسر المولي للماء

جدول (٣) . نتائج قياسات H_m^E كتابع للكسر المولي للماء من أجل
3MPa ، 7MPa والدرجة 598.2K

3 MPa					
$X(H_2O)$	H_m^E $Jmol^{-1}$	$X(H_2O)$	H_m^E $Jmol^{-1}$	$X(H_2O)$	H_m^E $Jmol^{-1}$
0.251	3480	0.287	3620	0.386	3760
0.504	3623	0.675	2868	0.764	2132
7 MPa					
$X(H_2O)$	H_m^E $Jmol^{-1}$	$X(H_2O)$	H_m^E $Jmol^{-1}$	$X(H_2O)$	H_m^E $Jmol^{-1}$
0.288	3718	0.398	5412	0.499	5750
0.672	4823	0.765	3817		

يظهر الشكل (٣) النتائج المدونة في الجدول (٣) ويمثل المنحني عند الضغط 5MPa
النتائج المبينة في المجموعة الثانية من النتائج الواردة في الجدول (٢)



شكل (٣) . نتائج قياسات H_m^E كتابع للكسر المولي للماء وعند عدة ضغوط والدرجة 598.2 K

يظهر الشكل (٣) أن المنحنيات غير متناظرة أيضا ومائلة نحو محور الاوكتان. كان أكبر مصادر الخطأ في القياسات ناتج عن عدم اليقين في اعادة رسم المسجل الى خط الأساس (6) وتقدر دقة القياسات بـ $\pm 2\%$

لايوجد قياسات مشابهة منشورة سابقا لمقارنة النتائج الحالية معها ومايزال البحث مستمرا لايجاد معادلة حالة تنسجم مع هذه النتائج (7,8, 9, 10)

تعبير عن شكر :
أود أن أشكر جامعة تشريين لدعمها للقيام بهذا البحث من خلال تقديم منحة دراسية .

كما أعبر عن امتناني للدكتور C.J.Wormald الذي قدم لي كافة المساعدات الممكنة لأجراء هذا البحث في مختبره في قسم الكيمياء الفيزيائية في جامعة بريستول - انكلترا .

A flow mixing calorimeter has been used to make measurement of the excess molar enthalpies H_m^E of (n-octane + water) system. The measurements of H_m^E as a function of pressure and temperature, $H_m^E(P,T)$ were made using equimolar mixtures at seven isotherms between 498.2K and 468.2K. for each of the isotherms made below the critical temperature of octane (568K) the pressure used exceeded the saturation pressure of n-octane and it was up to about 11 MPa above this temperature.

The dependence of H_m^E on composition and temperature $H_m^E(X,T)$, was investigated by making measurements at four isotherms between 573.2K and 468.2K. at constant pressure of 5 MPa. Making the measurements at constant temperature (598.2K) allowed the dependence of H_m^E on composition and pressure $H_m^E(X,P)$ to be investigated and three isobars at 3 MPa, 5 MPa and were obtained.

The results of $H_m^E(P,T)$ show that H_m^E increases with rising pressure until a maximum is reached whence it decreases with further increase in pressure. The results also show $H_m^E(X,T)$ and $H_m^E(X,P)$ curves are not symmetrical but skewed towards the octane axis.

The measurements are useful for plant design and can be used to test and develop equations of state for such important mixtures.

REFERENCES

- 1- Wormald, C.J; Lancaster, N.M, J. Chem Thermodynamics (1987), 19, 89-97.
- 2- Lancaster, N.M; Ph.D Thesis, University of Bristol, 1987.
- 3- Wormald, C.J; Lewis, K.L; Mosedale, S, E; J. Chem, Thermodynamics, (1977) 9, 27.
- 4- Mather, A, E; J. Chem. Thermodynamics, (1970), 2, 881.
- 5- Katz, D, 2; Powers, J. E; J. Chem Thermodynamics (1971), 3, 483.
- 6- AL-Bizreh, N; J. University of Tishreen First issue (1987)
- 7- Peng, D, Y; Robinson, D, B; Ind. Eng. Chem Fundam, (1976), Vol 15, N°-1
- 8- Redlich, O; Kwong, J, N. S; Chem. Rev (1949), 44, 233.
- 9- Kabic, W, L; Fluid phase equilibria (1982), 9, 79 - 97.
- 10- Dunes, K, H; Comm, phys. Lab, Leiden (1901) Nos, 71 - 72.