

А. А. Сагдеев, Д. Н. Латыпов, Г. С. Сагдеева,
А. Р. Зарифов

КОЭФФИЦИЕНТЫ ТЕПЛОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ГАЗООБРАЗНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Ключевые слова: тепловое излучение, предельные и непредельные углеводороды, интегральный коэффициент, парциальное давление.

Измерены коэффициенты теплового излучения газообразных углеводородов в интервале температур 473-673 К при полном атмосферном давлении и толщинах слоя газа 0,3 м и 0,15 м. Исследовано влияние числа углеродных атомов в молекуле газа, структуры молекул, парциального давления и толщины слоя газа на его излучательную способность. Установлено, что с увеличением номера гомолога при постоянной температуре коэффициент теплового излучения газообразных углеводородов возрастает, так как с добавлением метиленовых групп CH_2 растет число колебаний и их интенсивность. Сравнение спектров поглощения углеводородов показало, что усложнение структуры углеводородов сопровождается появлением новых колебательно-вращательных полос. Кроме того повышение излучательной способности с увеличением числа углеводородных атомов в молекуле не является равномерным. Если при переходе этан-пропан, этилен-пропилен, бутан-пентан, бутилены-амилены наблюдается резкое увеличение коэффициента теплового излучения на 25-30%, то при переходе пропан-бутан и пропилен-бутилены это изменение составляет, примерно, 10%. По мере дальнейшего усложнения молекулы наблюдается более равномерное увеличение излучательной способности. При других температурах эта зависимость аналогична. Обнаружена тесная связь излучательной способности газообразных углеводородов со строением молекул. Так, при одинаковом числе углеродных атомов в молекуле (этан-этилен, пропан-пропилен, бутан-бутилены, пентан-амилены) коэффициент теплового излучения непредельных углеводородов, в среднем, на 30% выше, чем у предельных, а у изомеров на 5-10% ниже, чем у нормальных. На основе экспериментальных данных выявлено, что изменение парциального давления оказывает более сильное влияние на коэффициент теплового излучения углеводородов, чем изменение толщины слоя.

A. A. Sagdeev, D. N. Latypov, G. S. Sagdeeva,
A. R. Zarifov

THERMAL RADIATION COEFFICIENTS OF GASEOUS HYDROCARBONS

Keywords: thermal radiation, saturated and unsaturated hydrocarbons, integral coefficient, partial pressure.

Thermal radiation coefficients of gaseous hydrocarbons were measured in the temperature range of 473-673 K at full atmospheric pressure and gas layer thicknesses of 0.3 m and 0.15 m. The influence of the number of carbon atoms in a gas molecule, the structure of molecules, partial pressure and the thickness of the gas layer on its emissivity was studied. It was found that with an increase in the homologue number at a constant temperature, the thermal radiation coefficient of gaseous hydrocarbons increases, since with the addition of methylene groups CH_2 , the number of vibrations and their intensity increases. A comparison of the absorption spectra of hydrocarbons showed that the complication of the hydrocarbon structure is accompanied by the appearance of new vibrational-rotational bands. In addition, the increase in emissivity with an increase in the number of hydrocarbon atoms in a molecule is not uniform. If during the transition of ethane-propane, ethylene-propylene, butane-pentane, butylenes-amylenes a sharp increase in the thermal radiation coefficient by 25-30% is observed, then during the transition of propane-butane and propylene-butylenes this change is approximately 10%. As the molecule becomes more complex, a more uniform increase in emissivity is observed. At other temperatures, this dependence is similar. A close relationship has been discovered between the emissivity of gaseous hydrocarbons and the structure of molecules. Thus, with the same number of carbon atoms in a molecule (ethane-ethylene, propane-propylene, butane-butylenes, pentane-amylenes), the thermal radiation coefficient of unsaturated hydrocarbons is, on average, 30% higher than that of saturated hydrocarbons, and that of isomers is 5-10% lower than that of normal hydrocarbons. Based on experimental data, it has been revealed that a change in partial pressure has a stronger effect on the thermal radiation coefficient of hydrocarbons than a change in layer thickness.

Введение

Развитие новых отраслей нефтехимического и химического производства тесно связано с необходимостью исследования различных свойств сырья, используемых в технологических процессах [1-4]. В этом отношении важное место принадлежит углеводородам. Они являются основным сырьем для современной промышленности органического синтеза, используется, например, для получения взрывчатых веществ, высших сортов автомобильного и реактивного топлива.

Особое внимание заслуживают вопросы надежности и долговечности оборудования реакторных печей [5-7], работающих в присутствии газообразных углеводородов. Так в тепловых

расчетах трубчатых печей, как правило, не учитывается лучистый теплообмен между стенкой и газом. При этом без обоснования полагают, что газообразные углеводороды прозрачны. Основной причиной такого подхода является ограниченное количество опытных данных по радиационным характеристикам углеводородов.

Поэтому определение коэффициентов теплового излучения углеводородов является важной и актуальной задачей. Этими коэффициентами необходимо располагать как на стадии проектирования и расчета промышленных установок, так и при их эксплуатации.

В связи с этим была поставлена задача экспериментального измерения интегральных

коэффициентов теплового излучения углеводородов при различных температурах, давлениях и толщинах слоя газа.

Экспериментальная часть

Измерения производились абсолютным методом на установке, схема и описание которой приведены в работе [8]. Основными узлами установки являются рабочая камера и приемник излучения. Слой газа в рабочей камере создавался методом встречных потоков исследуемого и диатермичного (азота) газов. На данной экспериментальной установке проведены две серии экспериментов – при толщине слоя исследуемого газа 0,3 м и 0,15 м. Во время экспериментов полное давление в рабочей камере поддерживалось равным атмосферному. Различные парциальные давления исследуемого газа создавались путем смешивания его с азотом.

В результате первой серии экспериментов измерены интегральные коэффициенты теплового

излучения этана, пропана, бутана, изобутана, этилена, пропилена, бутиленов, изобутилена, в интервале парциальных давлений газа от 0,005 до 0,1 МПа при толщине слоя газа 0,3 м. Кроме того, получены значения коэффициентов теплового излучения пентана, гексана и гептана при атмосферном давлении. Измерения проводились в интервале температур от 473 до 673 К. Нижний предел определяется чувствительностью измерительной аппаратуры, верхний – началом термического разложения углеводородов.

Начало термического разложения исследованных газов различно, оно падает с увеличением молекулярной массы. Например, этан начинает разлагаться при температуре 830 К [9], а гептан уже при 675 К. В таблице 1 приведены чистота и основные характеристики исследованных углеводородов.

Таблица 1 - Основные характеристики исследованных углеводородов

Table 1 - Main characteristics of the studied hydrocarbons

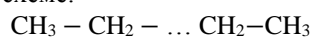
Наименование	Химическая формула	Содержание основного компонента %	Молекулярная масса	t кип, °С
Этан	C_2H_6	98,40	30,07	-88,63
Пропан	C_3H_8	98,70	44,09	-42,06
Бутан	C_4H_{10}	99,40	58,12	-0,50
Изобутан	C_4H_{10}	98,56	58,12	-11,72
Пентан	C_5H_{12}	95,45	72,15	36,07
Гексан	C_6H_{14}	ЧДА	86,14	68,74
Гептан	C_7H_{16}	ЧДА	100,20	98,43
Октан	C_8H_{18}	ЧДА	114,22	124,67
Этилен	C_2H_4	99,93	28,05	-103,7
Пропилен	C_3H_6	99,91	42,08	-47,75
Бутилен	C_4H_8	82,20	56,10	-6,25
Изобутилен	C_4H_8	99,90	56,10	-7,01
Амилены	C_5H_{10}	93,56	70,14	36,94

В ходе экспериментов во второй серии получены коэффициенты теплового излучения предельных и непредельных углеводородов при толщине слоя газа 0,15 м. Исследования проводились в диапазоне парциальных давлений от 0,004 до 0,1 МПа при температуре 673 К.

Результаты и обсуждение

Результаты измерений коэффициентов теплового излучения углеводородов при толщине слоя газа 0,3 м приведены на рис. 1.

Предельные углеводороды метанового ряда получают при последовательном замещении атома водорода на радикал CH_3 . При этом возникает гомологический ряд неразветвленных линейных углеводородов с общей формулой C_nH_{2n+2} , построенный по схеме:



Исследования молекулярной структуры предельных углеводородов с помощью рентгеноструктурного анализа [10, 11] показали, что их молекулы представляют собой зигзагообразные

цепи, длина которых растет соответственно увеличению числа углеводородных атомов. Длина связи C – C составляет приблизительно 1,5 Å, а углы между связями $109^\circ 28'$ [12].

Непредельные углеводороды являются гомологами этилена и построены по аналогичной схеме с той разницей, что у них между крайним и вторым атомом углерода в цепи имеется одно звено с двойной связью $C = C$:



Состав непредельных углеводородов выражается формулой C_nH_{2n} .

Для предельных и непредельных углеводородов увеличение числа углеродных атомов n_c в молекуле приводит к повышению излучательной способности. Из представленной на рис. 1 зависимости видно, что с увеличением номера гомолога при постоянной температуре коэффициент теплового излучения ε возрастает. Это объясняется тем, что с увеличением номера гомолога, т.е. добавлением метиленовых групп CH_2 растет число колебаний и их интенсивность. На основе сравнения спектров

поглощения углеводородов, приведенных в работе [13-15], следует отметить, что усложнение структуры углеводородов сопровождается появлением новых колебательно-вращательных полос. Как видно из рис.1 повышение ε с увеличением числа углеводородных атомов в молекуле не является равномерным. Если при переходе этан-пропан, этилен-пропилен, бутан-пентан, бутилены-амилены наблюдается резкое увеличение ε на 25-30%, то при переходе пропан-бутан и пропилен-бутилены это изменение составляет, примерно, 10%. По мере дальнейшего усложнения молекулы наблюдается более равномерное увеличение излучательной способности. При других температурах эта зависимость аналогична.

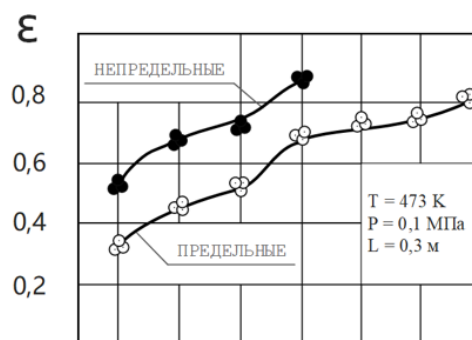


Рис. 1 – Зависимости коэффициентов теплового излучения углеводородов от числа углеродных атомов в молекуле

Fig. 1 – Dependences of thermal radiation coefficients of hydrocarbons on the number of carbon atoms in the molecule

Экспериментальные исследования излучательной способности газообразных углеводородов позволили обнаружить тесную связь ее со строением молекул. Так, при одинаковом числе углеродных атомов в молекуле (этан-этилен, пропан-пропилен, бутан-бутилены, пентан-амилены) коэффициент теплового излучения непредельных углеводородов, в среднем, на 30% выше, чем у предельных. Измерения коэффициентов теплового излучения изомеров-изобутана и изобутилена показали, что они на 5-10% ниже, чем у нормальных (рис.2). Это связано также с влиянием структуры молекул на излучательную способность.

Полученные закономерности, могут быть использованы как для обобщения коэффициентов теплового излучения целого класса углеводородов, так и для оценки основных параметров структуры полос этих газов.

На рис.3,4 показано, как изменяется интегральная излучательная способность предельных углеводородов в зависимости от парциального давления при толщинах слоя газа 0,3 м и 0,15 м. Как видно из этих рисунков, увеличение парциального давления p и толщины слоя L приводит к повышению излучательной способности углеводородов. Это объясняется увеличением количества молекул излучающего газа. Однако по мере насыщения полос

излучения влияние давления и толщины слоя газа на ε ослабевает.

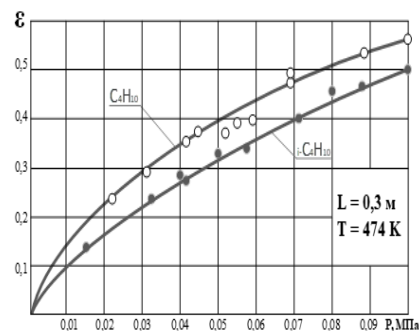


Рис. 2 – Зависимость коэффициента теплового излучения бутана и изобутана от парциального давления

Fig. 2 – Dependence of the thermal radiation coefficient of butane and isobutane on partial pressure

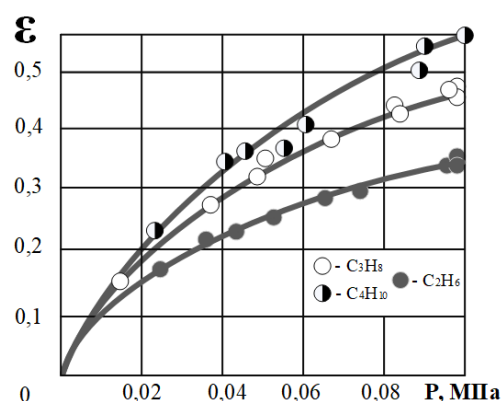


Рис. 3 – Зависимость коэффициента теплового излучения предельных углеводородов от парциального давления при $T = 473$ K, $L = 0,3$ м

Fig. 3 – Dependence of the thermal radiation coefficient of saturated hydrocarbons on partial pressure at $T = 473$ K, $L = 0.3$ m

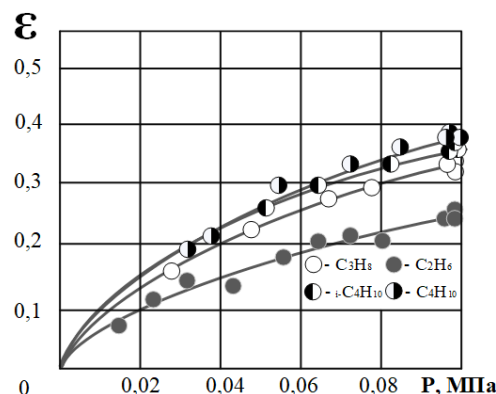


Рис. 4 – Зависимость коэффициента теплового излучения предельных углеводородов от парциального давления при $T = 673$ K и $L = 0,15$ м.

Fig. 4 – Dependence of the thermal radiation coefficient of saturated hydrocarbons on partial pressure at $T = 673$ K and $L = 0.15$ m

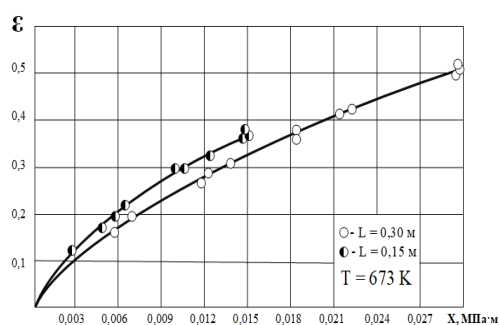


Рис. 5 – Зависимость коэффициента теплового излучения бутана от оптической толщины

Fig. 5 – Dependence of the thermal radiation coefficient of butane on the optical thickness

В то же время полученные экспериментальные данные показывают, что изменение парциального давления оказывает более сильное влияние на коэффициент теплового излучения углеводородов, чем изменение толщины слоя. Поэтому даже при одном и том же значении оптической толщины $X = pL$, но разных p и L излучательная способность углеводородов различна. Так, например, при постоянном значении $X = 0,015$ МПа·м и одной и той же температуре $T = 673$ К коэффициент теплового излучения бутана равен 0,375 при $P = 0,1$ МПа $L = 0,15$ м и 0,335 при $P = 0,05$ МПа и $L = 0,30$ м (рис.5), т.е. разница составляет, примерно, 10%. Аналогичная зависимость ϵ от X наблюдается для всех исследованных газов. Это позволяет утверждать, что излучение газообразных углеводородов не подчиняется правилу Бера, согласно которому коэффициент поглощения должен быть строго пропорционален концентрации поглощающих частиц и не зависеть от других факторов, таких как давление или интенсивность излучения. Отклонение их излучательной способности от правила Бера, связано с уширением спектральных линий за счет столкновений молекул газа. Если для углекислого газа достаточно ввести один параметр pL , которым учитывается влияние как p , так и L , то для исследованных углеводородов, помимо произведения pL , необходимо ввести в качестве дополнительного параметра либо величину p , либо L .

Закключение

Измерены коэффициенты теплового излучения предельных и непредельных углеводородов в интервале температур 473-673 К при полном атмосферном давлении и толщинах слоя газа 0,3 м и 0,15 м. Исследовано влияние числа углеродных атомов в молекуле газа, структуры молекул, парциального давления и толщины слоя газа на его излучательную способность. Установлено, что коэффициенты теплового излучения непредельных углеводородов в среднем на 30% выше, чем у предельных, а у изомеров на 5-10% ниже, чем у нормальных. Излучение газообразных углеводородов не подчиняется правилу Бера. Изменение парциального давления оказывает более

сильное влияние на излучательную способность углеводородов, чем изменение толщины слоя газа.

Литература

1. А.Т.Тухватова, Р.А.Кайумов, А.А.Сагдеев, В.Ф.Хайрутдинов, Н.Н.Саримов, Ф.М. Гумеров, Ф.Р.Габитов, С.И. Вольсон *Russian Journal of Physical Chemistry*, 4, 1252–1264 (2010).
2. Пат. RU 99340 U1 Рос. Федерация №2010109098/05 (2010).
3. Ф.М.Гумеров, А.А.Сагдеев, Д.Г.Амирханов. LAP LAMBERT Academic Publishing, Saarbrücken, Germany, 336, (2016).
4. Ю.А.Журавлёв. Радиационный теплообмен в огнетехнических установках. Красноярск: Изд-во Краснояр. ун-та, 1983. 256 с.
5. А.М. Абдуллин. *Вестник технологического университета*, 4, 40–42, (2016).
6. А.М. Абдуллин. *Вестник технологического университета*, 8, 112–114, (2015).
7. А.М. Абдуллин. *Вестник технологического университета*, 4, 103–105, (2014).
8. А.Р. Зарифов, А.А. Сагдеев. *Наука молодых: Петрозаводск: МЦНП «НОВАЯ НАУКА»*, 71–78, (2025).
9. С.Ф.Гудков. Переработка углеводородов природных и попутных газов. М.: Госгортехиздат, 1960. -174 с.
10. А.Ф. Скрышевский. Рентгенография жидкостей. Киев: КГУ, 1966.-123с.
11. А.З. Голик, И.И.Иванова. *Журнал физической химии*, 8, 1768–1770, (1962).
12. Р.А. Мустафаев. Теплофизические свойства углеводородов при высоких параметрах состояния. М.: Энергия, 1980. -296 с.
13. Г.Ф.Большаков. Инфракрасные спектры насыщенных углеводородов. Алканы. Новосибирск: Наука, 1986. 1- 75 с.
14. Л.М. Свердлов, М.А. Ковкер, Е.П. Крайнов. Колебательные спектры многоатомных молекул. М., 1970. - 560 с.
15. Б.Н.Тарасевич. ИК-спектры основных классов органических соединений: Справочные материалы; Кафедра органической химии химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова. Москва, 2012.-55с.

References

1. A.T.Tukhvatova, R.A.Kayumov, A.A.Sagdeev, V.F.Khairutdinov, N.N.Sarimov, F.M. Gumerov, F.R. Gabitov, S.I. Volfson *Russian Journal of Physical Chemistry*, 4, 1252–1264 (2010).
2. Pat. RU 99340 U1 Ross. Federation No. 2010109098/05 (2010).
3. F.M.Gumerov, A.A.Sagdeev, D.G.Amirkhanov. LAP LAMBERT Academic Publishing, Saarbrücken, Germany, 336, (2016).
4. Yu.A. Zhuravlev. Radiation heat transfer in fire engineering installations. Krasnoyarsk: Krasnoyarsk University Press, 1983. 256 p.
5. A. M. Abdullin. *Herald of the Technological University*, 4, 40–42, (2016).
6. A. M. Abdullin. *Herald of the Technological University*, 8, 112–114, (2015).
7. A. M. Abdullin. *Herald of the Technological University*, 4, 103–105, (2014).
8. A. R. Zarifov, A. A. Sagdeev. *Science of the Young: Petrozavodsk: MCNP "NEW SCIENCE"*, 71–78, (2025).
9. S. F. Gudkov. Processing of Hydrocarbons of Natural and Associated Gases. Moscow: Gosgortekhizdat, 1960. -174 p.

10. A. F. Skryshevsky. X-ray analysis of liquids. Kyiv: KSU, 1966.-123 p.
11. A. Z. Golik, I. I. Ivanova. Zhurnal Fizicheskikh Khimii, 8, 1768–1770, (1962).
12. R. A. Mustafayev. Thermophysical properties of hydrocarbons at high state parameters. Moscow: Energia, 1980. -296 p.
13. G. F. Bolshakov. Infrared spectra of saturated hydrocarbons. Alkanes. Novosibirsk: Nauka, 1986. 1–75 p.
14. L. M. Sverdlov, M. A. Kovker, E. P. Krainov. Vibrational spectra of polyatomic molecules. Moscow, 1970. - 560 p.
15. B.N.Tarasevich. IR spectra of the main classes of organic compounds: Reference materials; Department of Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, Lomonosov Moscow State University. Moscow, 2012.-55 p.

© **А. А. Сагдеев** – канд. тех. наук, доцент кафедры Процессы и аппараты химической технологии (ПАХТ), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, sagdeev_aa@mail.ru; **Д. Н. Латыпов** – канд. тех. наук, доцент кафедры ПАХТ, КНИТУ, dlatypov@yandex.ru; **Г. С. Сагдеева** – канд. пед. наук, доцент кафедры ПАХТ, КНИТУ, sagdeeva_g@mail.ru **А. Р. Зарифов** – студент КНИТУ, ayaz.zarifov@mail.ru.

© **A. A. Sagdeev** – PhD (Technical Sci.), Associate Professor of the Department of Processes and Apparatuses of Chemical Technology (PACHT), Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, sagdeev_aa@mail.ru; **D. N. Latypov** – PhD (Technical Sci.), Associate Professor of the PACHT department, KNRTU, dlatypov@yandex.ru; **G. S. Sagdeeva** – PhD (Pedagogical Sci.), Associate Professor of the PACHT department, KNRTU, sagdeeva_g@mail.ru; **A. R. Zarifov** – Student, KNRTU, ayaz.zarifov@mail.ru.

Дата поступления рукописи в редакцию – 17.06.25.

Дата принятия рукописи в печать – 06.10.25.