

Г.Я. Кабо, О.В. Говин, А.А. Козыро

ХИМИЧЕСКАЯ ЭКСЕРГИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТИ

Эксергетический анализ является достаточно универсальным способом количественного выражения термодинамической ценности минерального и других видов химического сырья, степени термодинамического совершенства процессов их переработки, потенциальной оценки степени термодинамической опасности стоков и выбросов в окружающую среду. Ввиду столь значимых практических приложений, в последнее время интенсивно разрабатываются теоретические основы эксергетического метода [1–4]. Однако пока еще не достигнуто согласия о ключевой характеристике для эксергетических расчетов: параметрах и составе “окружающей среды” [2–3, 5–8]. Ни в одной из перечисленных работ нет значений химических эксергий для широкого интервала температур.

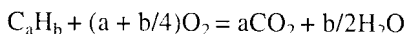
Целью настоящей работы является:

1. Обоснование концепции термохимической модели окружающей среды для расчета химических эксергий органических веществ.
2. Разработка методов расчетов стандартных химических эксергий органических веществ в интервале температур 0–1000 К в различных агрегатных состояниях.
3. Сбор, систематизация, экспертиза необходимых для расчета химических эксергий углеводородов нефти численных значений термодинамических свойств.
4. Создание методов аддитивного расчета химических эксергий на основе классической теории строения молекул и определение значений аддитивных констант для массовых расчетов химических эксергий углеводородов нефти.
5. Создание программ расчета химических эксергий фракций нефти.

ТЕРМОХИМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Предложенная нами [9] модель окружающей среды (ОС) предназначена, прежде всего, для расчета химических эксергий органических веществ, хотя существует возможность расширения круга рассматриваемых элементов на основе общих подходов. Термохимическая модель ОС основана на следующих принципах:

1. В качестве веществ отсчета для элементов выбраны конечные продукты термохимических измерений энтальпии реакций сгорания в калориметрической бомбе, из которой рассчитываются стандартные энтальпии образования исследуемых веществ.
2. Концентрации газообразных веществ отсчета приняты равными содержанию этих веществ в атмосфере при пересчете на 100%-ю влажность. Концентрации растворов приняты равными концентрациям конечных продуктов, рекомендованных к использованию в калориметрии сгорания [10]. Парциальные давления CO_2 и O_2 , являющихся веществами отсчета для углерода и кислорода, в атмосфере при $T_0 = 298.15 \text{ K}$ и 100%-й влажности составляют $p(\text{CO}_2) = 0.0318 \text{ кПа}$, $p(\text{O}_2) = 20.560 \text{ кПа}$ [11]. Для водорода веществом отсчета является H_2O (ж). Стандартные значения термодинамических свойств веществ отсчета приняты на основании рекомендаций [12].
3. Реакцией девальвации является стандартная реакция горения в калориметрической бомбе без учета вспомогательных веществ и побочных продуктов. Для углеводородов реакция девальвации имеет вид:



4. Стандартными параметрами ОС приняты $T_0 = 298.15 \text{ K}$ и $p_0 = 101325 \text{ Па}$.

Такая "стандартная окружающая среда" (СОС), благодаря непосредственному использованию надежных термодинамических данных, должна обеспечивать более высокую точность расчетов стандартных химических эксергий E^0 и не будет приводить к существенно отличающимся значениям E^0 от вычисленных с использованием других моделей окружающей среды. Величины E^0 легко могут быть пересчитаны к иным параметрам окружающей среды.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА ХИМИЧЕСКИХ ЭКСЕРГИЙ УГЛЕВОДОРОДОВ

Схема вычислений химических эксергий С,Н-содержащих органических веществ приведена на рис. 1. Первый процесс соответствует па-

греванию или охлаждению вещества от температуры T до T_0 при постоянном давлении p_0 с учетом происходящих при этом фазовых переходов. Соответствующее изменение эксергии называют термической эксергией E_T^0 . Для расчета термической эксергии вещества необходимо знать теплоемкость вещества в интервале температур $T-T_0$, а также энтальпии и температуры фазовых переходов при p_0 . Второй процесс — собственно реакция девальвации соответствует сжиганию вещества до CO_2 , $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$. В третьем процессе учитывается работа по извлечению чистого кислорода в количестве, необходимом для проведения реакции девальвации, и последующему его сжатию до 1 атм. Четвертому процессу соответствует изменение эксергии, связанное с приведением CO_2 от стандартного давления $p_0 = 1$ атм до парциального давления CO_2 в окружающей среде. Величины стандартных химических эксергий рассчитаны как сумма составляющих, приведенных на рис. 1:

$$E^0(\text{C}_a\text{H}_b) = E_T^0 + E_{dev}^0 + \Delta E_3^0 + \Delta E_4^0$$

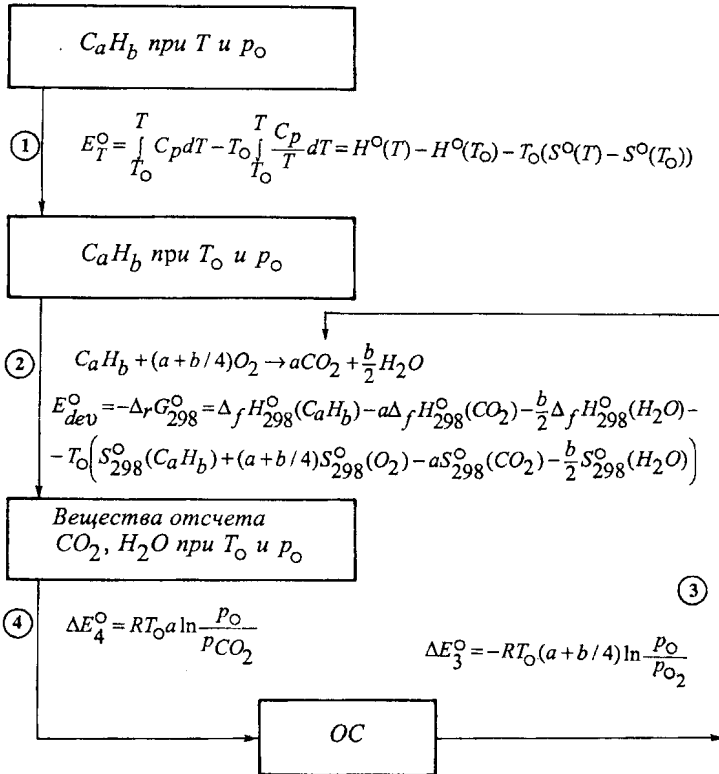


Рис. 1. Схема последовательной девальвации углеводородов

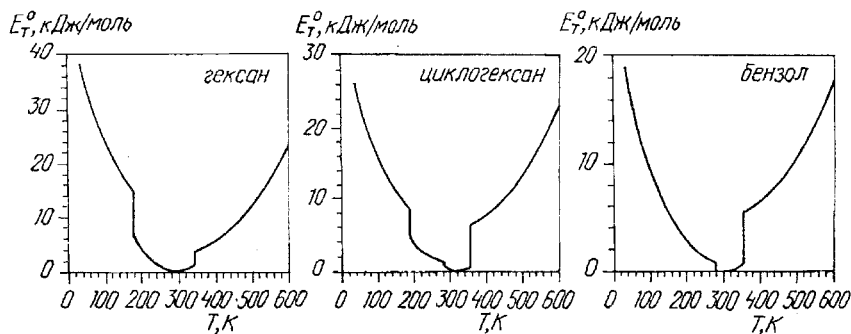


Рис. 2. Характерный вид зависимости термической эксергии углеводородов от температуры

Предложенная модель стандартной ОС использована нами для вычисления химических эксергий углеводородов нефти. Мы вычислили стандартные химические эксергии углеводородов в состоянии идеального газа при p_0 в интервале температур 100–1000 К, стандартные химические эксергии жидких углеводородов в интервале от температуры плавления T_f до температуры кипения T_b при p_0 , стандартные химические эксергии кристаллических углеводородов при p_0 в интервале 5– T_f К. Характерный вид термической составляющей химической эксергии углеводородов в различных агрегатных состояниях представлен на рис. 2.

СТАНДАРТНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ЭКСЕРГИИ УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТИ

Являясь контрибьютерами Thermodynamics Research Center, мы использовали при расчетах химических эксергий углеводородов нефти значения термодинамических свойств ($\Delta_c H$, $S^0(T)$, $H^0(T) - H^0(0)$) углеводородов в конденсированном состоянии, имеющиеся в TRC Thermodynamics Tables [13]. Указанные источники являются результатом более чем 50-летней работы по сбору, обработке и систематизации исходных термодинамических данных в Thermodynamics Research Center, Texas A&M University System. Таблицы TRC содержат также величины физических свойств углеводородов ($T_{кип}$, $T_{пл}$, критические константы T_c , p_c , V_c); характеристик фазовых переходов (T_{tr} , $\Delta_{tr} H^0$, S_{tr}^0); термодинамические свойства веществ в конденсированном состоянии ($H^0(T) - H^0(0)$, C_p); термодинамические свойства веществ в состоянии идеального газа в интервале температур 0–3000 К. В [13] приведены данные для более чем 3700 углеводородов 200 различ-

ных классов. При расчетах химических эксергий для некоторых углеводородов использовались энтальпии образования из [14], где приведены экспериментальные значения для 3000 органических веществ.

АДДИТИВНЫЕ РАСЧЕТЫ ХИМИЧЕСКИХ ЭКСЕРГИЙ УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТИ

Известно [15], что экспериментальные значения энтальпий образования опубликованы для 5 газообразных, 76 жидких и 3 кристаллических при 298.15 К алканов, а значения теплоемкости для еще меньшего числа соединений. Очевидно, что расчеты химических эксергий по экспериментальным данным даже для алканов, которые изучены наиболее подробно, сильно ограничены. Поэтому мы провели исследование возможности использования аддитивных процедур для вычисления химических эксергий. Можно предположить по крайней мере два вида принципиальных ограничений для аддитивных расчетов химических эксергий:

1. Необходимость дополнительного учета симметрии молекул и волчков в них, поскольку различия в числах симметрии молекул обуславливают неаддитивное изменение энтропий для некоторых газов и жидкостей [16].
2. Существование ограничений аддитивных расчетов для кристаллов из-за невозможности предсказания термодинамических параметров твердофазных переходов [17].

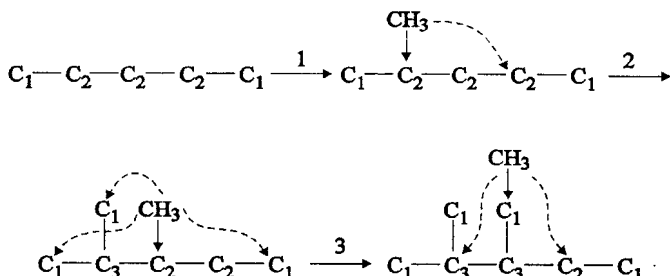
Аддитивные расчеты E^0 основаны на массивах значений стандартных химических эксергий алканов, алкилциклоалканов, алкилпроизводных бензола, вычисленных по результатам калориметрических измерений $\Delta_f H^0$, $S^0(T)$. При этом использованы заместительные аддитивные схемы [18], которые реализуются с существенно меньшим числом аддитивных постоянных, чем сходные по степени детализации схемы, классифицирующие эффективные атомы или связи [19].

Эксергия углеводородов представляется как сумма $E^0(K)$ ключевого соединения каждого из рядов углеводородов и произведений чисел n_i , n_j , $n_k \dots$ на соответствующие вклады замещающих структурных фрагментов и их взаимодействий. Эксергия алканов может быть вычислена следующим образом:

$$E^0 = E^0(n - C_a H_b) + \sum_{i=1}^3 n_i \Delta_i E(CH_3) + \sum_j n_j E(C_{1-4}),$$

где $E^0(n - C_a H_b)$ — эксергия нормального алкана, соответствующего наибольшей длине углеродной цепи, n_i — число замещений атома водорода на CH_3 группу при эффективном атоме углерода C_i , $\Delta_i E(CH_3)$ — вклад замещения

при эффективном атоме C_i в эксергию, n_i — общее число 1–4 взаимодействий замещающих атомов углерода, $E(C_{1..4})$ — вклад в эксергию отдельного 1–4 взаимодействия атомов углерода. Например, расчетное уравнение для 2-метил,3-этилпентана, молекулярная структура которого может быть получена из структуры n-пентана тремя замещениями, имеет вид:



$$E^0(2\text{-метил},3\text{-этилпентан}) = E^0(\text{пентан}) + [\Delta_2 E(\text{CH}_3) + E(C_{1..4})]_1 + [\Delta_2 E(\text{CH}_3) + 3E(C_{1..4})]_2 + [\Delta_1 E(\text{CH}_3) + 2E(C_{1..4})]_3.$$

Или $E^0(2\text{-метил},3\text{-этилпентан}) = E^0(\text{пентан}) + \Delta_1 E(\text{CH}_3) + 2\Delta_2 E(\text{CH}_3) + 6E(C_{1..4})$. Стрелками на схемах показаны замещения атомов водорода на метильные группы, а пунктирными стрелками показаны 1–4 взаимодействия присоединяемого атома углерода с другими. Легко убедиться, что выбор последовательности замещений не влияет на вид расчетной формулы.

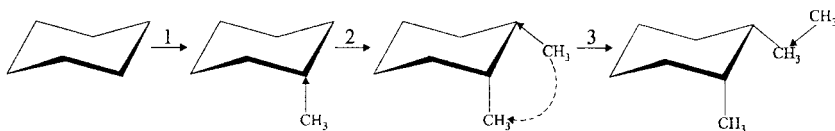
Химическая эксергия алкилпроизводных циклоалканов может быть представлена следующим образом:

$$E^0 = E^0(C_a H_{2a}) + \sum_{k=2}^3 n_k^c \Delta_k^c E(\text{CH}_3) + \sum_{i=1}^3 n_i \Delta_i E(\text{CH}_3) + n_{1..4} E_{1..4} + n_{cis}^{1-2,1-4} E_{cis}^{1-2,1-4} + n_{trans}^{1-2,1-4} E_{trans}^{1-2,1-4} + n_{cis}^{1-3} E_{cis}^{1-3} + n_{trans}^{1-3} E_{trans}^{1-3},$$

где $E^0(C_a H_{2a})$ — эксергия ключевого циклоалкана (циклопентан, циклогексан), n_k^c — число замещений атомов водорода цикла на метильную группу при вторичном (n_2^c) либо третичном (n_3^c) атомах углерода,

$\Delta_k^c E(\text{CH}_3)$ — соответствующий вклад в эксергию отдельного замещения в кольцо, n_i — число замещений атома водорода на метильную группу в алкильном радикале при атоме углерода типа C_i , $\Delta_i E(\text{CH}_3)$ — соответствующий вклад в эксергию отдельного замещения в алкильном радикале, $n_{1..4}$ — общее число 1–4 взаимодействий метильных групп, присоединяемых к кольцу, между собой, $E_{1..4}$ — вклад отдельного 1–4 взаимодействия метильных групп в эксергию, $n_{cis}^{1-2,1-4}$, $n_{trans}^{1-2,1-4}$ — общее число *cis*,

trans взаимодействий алкильных заместителей в положениях 1–2, 1–4, n_{cis}^{1-3} , n_{trans}^{1-3} , — общее число *cis*, *trans* взаимодействий алкильных заместителей в положениях 1–3, $E_{cis}^{1-2,1-4}$, $E_{trans}^{1-2,1-4}$, E_{cis}^{1-3} , E_{trans}^{1-3} , — соответствующие вклады в эксергию *cis*, *trans* взаимодействий алкильных заместителей в положениях 1–2, 1–4 и 1–3. Например, для *cis*-1-метил,2-этилциклогексана, схема последовательных замещений имеет вид:



Расчетное соотношение для химической эксергии *cis*-1-метил,2-этилциклогексана запишется следующим образом:

$$E^0(\text{cis-1-метил,2-этилциклогексан}) = E^0(\text{циклогексан}) + [\Delta_2^c E(\text{CH}_3)]_1 + [\Delta_2^c E(\text{CH}_3) + E_{1-4}]_2 + [\Delta_1 E(\text{CH}_3)]_3 + E_{cis}^{1-2,1-4}$$

Так как *cis*, *trans* взаимодействия учитываются в конечном соединении, а не на каждом шаге заместительной процедуры, то вклад $E_{cis}^{1-2,1-4}$ учтен отдельно. После упрощения получим:

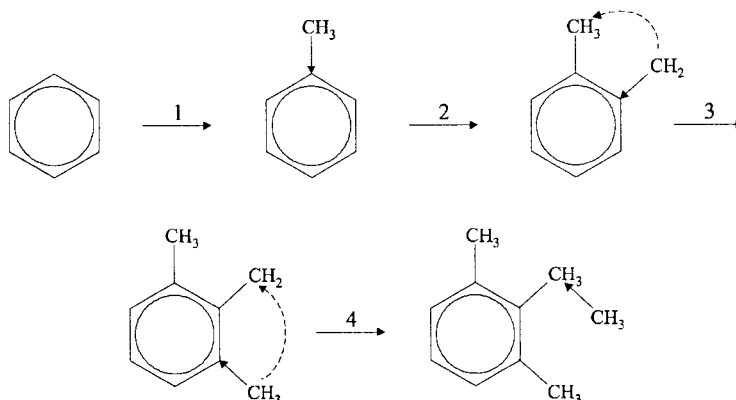
$$E^0(\text{cis-1-метил,2-этилциклогексан}) = E^0(\text{циклогексан}) + 2\Delta_2^c E(\text{CH}_3) + \Delta_1 E(\text{CH}_3) + E_{1-4} + E_{cis}^{1-2,1-4}$$

Замещения атомов водорода на метильную группу в алкильном радикале, ведущие к его разветвлению, учитываются так же, как в алканах, а соответствующие вклады замещения в алкильном радикале $\Delta_i E(\text{CH}_3)$, $i=2,3$ и $E(C_{1-4})$ могут быть приняты равными вкладам для алканов.

Химическая эксергия алкилбензолов может быть представлена следующим образом:

$$E = E(C_6H_6) + n_{ph} \Delta_{ph} E(\text{CH}_3) + \sum_{i=1}^3 n_i \Delta_i E(\text{CH}_3) + n_o E_{orto},$$

где n_{ph} — число замещений атома водорода на метильную группу в бензольном кольце, $\Delta_{ph} E(\text{CH}_3)$ — вклад в эксергию отдельного замещения атома водорода на метильную группу в бензоле, n_i — число замещений атома водорода на метильную группу в алкильном заместителе при атоме углерода типа C_i , $\Delta_i E(\text{CH}_3)$ — соответствующий вклад в эксергию отдельного замещения в алкильном радикале, n_o — общее число орто- взаимодействий алкильных заместителей, E_{orto} — вклад отдельного орто- взаимодействия в эксергию. Например, молекулярная структура 1,3-диметил,2-этилбензола может быть получена четырьмя последовательными замещениями атомов водорода на метильные группы в бензольном кольце и алкильных радикалах:



Расчетное соотношение для приведенного примера имеет вид:

$$E^0(1,3\text{-диметил},2\text{-этилбензол}) = E^0(\text{бензол}) + [\Delta_{ph}E(\text{CH}_3)]_1 +$$

$$+ [\Delta_{ph}E(\text{CH}_3) + E_{ortho}]_2 + [\Delta_{ph}E(\text{CH}_3) + E_{ortho}]_3 + [\Delta_I E(\text{CH}_3)]_4,$$

или $E^0(1,3\text{-диметил},2\text{-этилбензол}) = E^0(\text{бензол}) + 3\Delta_{ph}E(\text{CH}_3) + \Delta_I E(\text{CH}_3) + 2E_{ortho}$.

В предложенных уравнениях для расчета химических эксергий углеводородов нефти игнорируются возможные поправки на различия симметрии молекул, от которых существенно зависят энтропии веществ. Наши расчеты показали, что дополнительный учет поправок на симметрию не приводит к заметному возрастанию точности аддитивных расчетов эксергии веществ.

Результаты аддитивных расчетов стандартных химических эксергий углеводородов нефти в состоянии жидкости и идеального газа при 298.15 К приведены в табл. 1–3.

Приведенные в табл. 1–3 величины средних отклонений $\Delta(j)$ и $\Delta(g)$ показывают, что погрешность аддитивных расчетов лишь немного превышает погрешность значений химических эксергий, полученных по данным калориметрических измерений энтальпии образования и теплоемкости углеводородов. Полученные в результате расчета аддитивные постоянные заместительной аддитивной схемы приведены в табл. 4.

МЕТОДИКА АДДИТИВНЫХ РАСЧЕТОВ ХИМИЧЕСКОЙ ЭКСЕРГИИ ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ШИРОКИХ ИНТЕРВАЛАХ ТЕМПЕРАТУР

Для практических расчетов важна температурная зависимость эксергии. Поэтому мы исследовали возможность расчета химической эксергии углеводородов при различных температурах и различных агрегат-

Матрица коэффициентов $n_1, n_2, n_3, n_{i,j}$ заместительной аддитивной схемы для стандартных химических эксергий алканов, значения химической эксергии жидких $E^0(\text{ж})$ и газообразных $E^0(\text{г})$ алканов при 298.15 К в кДж/моль и величины отклонений рассчитанных значений эксергии от полученных по экспериментальным данным для жидкости $\Delta(\text{ж})$ и газа $\Delta(\text{г})$

Соединение	n_1	n_2	n_3	$n_{i,j}$	$E^0(\text{ж})$	$\Delta(\text{ж})$	$E^0(\text{г})$	$\Delta(\text{г})$
пропан ^а					2152.7		2147.7	
бутан ^а					2802.9		2801.1	
2-метилпропан	0	1	0	0	2798.6	-2.8	2796.9	-2.8
пентан ^а					3453.5		3454.4	
2-метилбутан	0	1	0	1	3448.9	1.7	3449.4	2.1
гексан ^а					4104.8		4108.9	
2-метилпентан	0	1	0	1	4100.4	1.2	4103.6	-3.4
3-метилпентан	0	1	0	2	4102.2	3.3	4105.7	1.8
2,2-диметилбутан	0	1	1	2	4097.3	3.3	4099.0	3.2
2,3-диметилбутан	0	2	0	3	4102.8	-0.5	4104.6	4.7
гептан ^а					4755.7		4762.8	
2-метилгексан	0	1	0	1	4752.1	0.5	4758.2	0.1
3-этилпентан	1	1	0	4	4759.7	-0.5	4765.8	3.0
2,2-диметилпентан	0	1	1	2	4750.2	1.4	4755.3	2.3
2,4-диметилпентан	0	2	0	2	4753.0	-3.6	4758.1	-2.4
3,3-диметилпентан	0	1	1	4	4754.1	5.2	4758.3	6.3
2,2,3-триметилбутан	0	2	1	5	4754.4	1.7	4759.3	1.6
октан ^а					5406.4		5416.5	
3-метилгептан	0	1	0	2	5403.8	3.6	5413.0	3.7
4-метилгептан	0	1	0	2	5407.0	0.5	5416.0	0.6
3-этилгексан	1	1	0	4	5407.9	2.3	5417.1	2.7
2,2-диметилгексан	0	1	1	2	5402.7	-0.1	5410.8	0.7
2,3-диметилгексан	0	2	0	4	5407.1	1.0	5415.7	0.8
2,4-диметилгексан	0	2	0	3	5403.7	0.5	5411.6	1.4
2,5-диметилгексан	0	2	0	2	5402.1	-1.7	5409.9	-0.3
3,3-диметилгексан	0	1	1	4	5405.4	4.9	5413.7	4.7
3,4-диметилгексан	0	2	0	5	5408.4	3.5	5416.9	3.1
2-метил-3-этилпентан	1	2	0	6	5410.3	0.5	5421.0	-1.4
3-метил-3-этилпентан	1	1	1	6	5414.4	-1.4	5422.9	2.1
2,2,3-триметилпентан	0	2	1	6	5410.3	0.6	5418.0	0.3
2,3,3-триметилпентан	0	2	1	7	5410.6	4.2	5420.8	1.0
2,3,4-триметилпентан	0	3	0	6	5411.1	-2.3	5419.4	-3.0
2,2,3,3-тетраметилбутан	0	2	2	8	5421.9	-8.1	5422.2	-2.1
нонан ^а					6058.0		6071.4	
3,3-диэтилпентан	2	1	1	10	6075.8	-1.4	6087.1	-1.7
2,2,5-триметилгексан	0	2	1	3	6050.1	0.3	6059.8	2.0
2,3,5-триметилгексан	0	3	0	5	6056.7	-0.8	6066.5	0.3
2,2,3,3-тетраметилпентан	0	2	2	10	6072.5	0.0	6083.3	-2.4
2,3,3,4-тетраметилпентан	0	3	1	10	6072.8	-2.6	6084.2	-5.23
декан ^а					6709.0		6724.7	
2-метилнонан	0	1	0	1	6705.0	0.5	6719.7	1.3
ундекан ^а					7359.4		7377.9	
додекан ^а					8011.0		8033.9	
тридекан ^а					10614.1		10646.8	
октадекан ^а					11916.7		11956.1	
Среднее значение абсолютных отклонений						1.93		1.69
Среднее значение отклонений, %						0.04		0.04

^аКлючевые соединения

Таблица 2

Матрица коэффициентов (1), (2), n_i (3), $n_{i,j}$ (4), (5), (6), (7), (8) заместительной аддитивной схемы для стандартных химических эксергий алкилпроизводных циклопентана и циклогексана, значения химической эксергии жидких $E^0(\text{ж})$ и газообразных $E^0(\text{г})$ алкилпроизводных циклопентана и циклогексана при 298.15 К в кДж/моль и величины отклонений рассчитанных значений эксергии от полученных по экспериментальным данным для жидкости $\Delta(\text{ж})$ и газа $\Delta(\text{г})$

Соединение	1	2	3	4	5	6	7	8	$E(\text{ж})$	$\Delta(\text{ж})$	$E(\text{г})$	$\Delta(\text{г})$
Алкилпроизводные циклопентана												
циклопентан ^a									3264.7		3267.0	
метилциклопентан	1	0	0	0	0	0	0	0	3905.9	0.03	3910.2	0.08
1,1-диметилциклопентан	1	1	0	0	0	0	0	0	4552.9	0.00	4558.6	0.00
cis-1,2-диметилциклопентан	2	0	0	1	0	1	0	0	4558.4	0.00	4565.2	0.00
trans-1,2-диметилциклопентан	2	0	0	1	0	0	0	1	4550.8	0.00	4558.0	0.00
cis-1,3-диметилциклопентан	2	0	0	0	1	0	0	0	4552.9	0.00	4558.8	0.00
trans-1,3-диметилциклопентан	2	0	0	0	0	0	1	0	4555.0	0.00	4560.8	0.00
этилциклопентан	1	0	1	0	0	0	0	0	4557.1	-0.04	4564.2	-0.14
пропилциклопентан	1	0	2	0	0	0	0	0	5208.4	-0.01	5218.6	0.04
бутилциклопентан	1	0	3	0	0	0	0	0	5859.7	0.02	5872.8	0.02
Среднее значение абсолютных отклонений										0.01		0.03
Среднее значение отклонений, %										0.001		0.001
Алкилпроизводные циклогексана												
циклогексан ^a									3900.6		3905.6	
метилциклогексан	1	0	0	0	0	0	0	0	4539.9	-0.9	4546.7	-1.4
1,1-диметилциклогексан	1	1	0	0	0	0	0	0	5191.8	0.0	5200.5	0.0
cis-1,2-диметилциклогексан	2	0	0	1	0	1	0	0	5196.7	0.1	5206.4	0.1
trans-1,2-диметилциклогексан	2	0	0	1	0	0	0	1	5190.5	-0.1	5199.6	-0.1
cis-1,3-диметилциклогексан	2	0	0	0	1	0	0	0	5186.0	0.0	5194.8	-1.3
trans-1,3-диметилциклогексан	2	0	0	0	0	0	1	0	5192.1	0.0	5201.7	-0.4
cis-1,4-диметилциклогексан	2	0	0	0	0	1	0	0	5193.7	-0.1	5203.0	-0.1
trans-1,4-диметилциклогексан	2	0	0	0	0	0	0	1	5187.9	0.1	5196.5	0.1
этилциклогексан	1	0	1	0	0	0	0	0	5194.3	1.4	5204.4	1.9
пропилциклогексан	1	0	2	0	0	0	0	0	5845.2	0.1	5858.0	1.0
бутилциклогексан	1	0	3	0	0	0	0	0	6496.8	-0.5	6511.8	0.4
пентилциклогексан	1	0	4	0	0	0	0	0	—	—	7165.7	-0.2
гексилциклогексан	1	0	5	0	0	0	0	0	—	—	7819.5	-0.8
Среднее значение абсолютных отклонений										0.28		0.56
Среднее значение отклонений, %										0.005		0.010

^aКлючевые соединения

Таблица 3

Матрица коэффициентов n_{ph} , n_i , n_2 , n_3 , n_n заместительной аддитивной схемы для стандартных химических экскерий алкилпроизводных бензола, значения химической экскерии жидких $E^0(ж)$ и газообразных $E^0(г)$ алкилпроизводных бензола при 298.15 К в кДж/моль и величины отклонений рассчитанных значений экскерии от полученных по экспериментальным данным для жидкости $\Delta(ж)$ и газа $\Delta(г)$

Соединение	n_{ph}	n_i	n_2	n_3	n_n	$E^0(ж)$	$\Delta(ж)$	$E^0(г)$	$\Delta(г)$	
бензол*						3292.6	—	3297.8	—	
метилбензол	1	0	0	0	0	3927.8	-2.8	3935.9	-2.7	
1,2-диметилбензол	2	0	0	0	1	4569.9	-3.9	4581.2	-3.2	
1,3-диметилбензол	2	0	0	0	0	4566.9	-1.6	4578.1	-1.3	
1,4-диметилбензол	2	0	0	0	0	4569.6	1.2	4580.8	1.3	
этилбензол	1	1	0	0	0	4579.3	-1.8	4590.1	-2.0	
1-этил-2-метилбензол	2	1	0	0	1	5222.1	-2.3	5233.9	-4.1	
1-этил-3-метилбензол	2	1	0	0	0	5217.9	-1.2	5230.8	-2.2	
1-этил-4-метилбензол	2	1	0	0	0	5218.2	-0.9	5233.4	0.3	
изопропилбензол	1	1	1	0	0	5229.5	-0.6	5242.9	0.0	
пропилбензол	1	2	0	0	0	5229.8	-1.9	5242.5	-3.2	
1,2,3-триметилбензол	3	0	0	0	2	5214.5	-2.6	5229.8	-0.5	
1,2,4-триметилбензол	3	0	0	0	1	5207.7	-4.1	5222.3	-2.9	
1,3,5-триметилбензол	3	0	0	0	0	5209.0	2.5	5223.1	2.8	
бутилбензол	1	3	0	0	0	5881.1	-1.3	5895.9	-3.3	
трет-бутилбензол	1	1	1	1	0	5885.1	0.0	5900.6	0.0	
1,2-диэтилбензол	2	2	0	0	1	5877.9	2.9	5891.7	0.1	
1,3-диэтилбензол	2	2	0	0	0	5870.9	1.2	5887.5	0.9	
1,4-диэтилбензол	2	2	0	0	0	5873.3	3.6	5888.5	2.0	
1,2,3,4-тетраметилбензол	4	0	0	0	3	5864.3	4.0	5874.3	-2.0	
1,2,3,5-тетраметилбензол	4	0	0	0	2	5855.0	0.0	5869.6	-1.6	
1,2,4,5-тетраметилбензол	4	0	0	0	2	—	—	5870.8	-0.4	
1-метил-2-пропилбензол	2	2	0	0	1	5874.3	-0.7	—	—	
1-метил-3-пропилбензол	2	2	0	0	0	5868.5	-1.2	—	—	
1-метил-4-пропилбензол	2	2	0	0	0	5871.5	1.8	—	—	
1-изопропил-2-метилбензол	2	1	1	0	1	5875.9	2.5	—	—	
1-изопропил-3-метилбензол	2	1	1	0	0	5868.6	0.5	—	—	
1-изопропил-4-метилбензол	2	1	1	0	0	5871.0	2.9	—	—	
пентаметилбензол	5	0	0	0	4	—	—	6519.8	-2.3	
гептилбензол	1	4	0	0	0	6532.1	-0.9	6549.8	-2.9	
1-этил-2,3-диметилбензол	3	1	0	0	2	5868.5	0.9	—	—	
4-этил-1,2-диметилбензол	3	1	0	0	1	5859.5	-2.8	—	—	
2-этил-1,3-диметилбензол	3	1	0	0	2	5868.9	1.2	—	—	
1-этил-2,4-диметилбензол	3	1	0	0	1	5861.4	-0.9	—	—	
1-этил-3,5-диметилбензол	3	1	0	0	0	5860.7	3.6	—	—	
2-этил-1,4-диметилбензол	3	1	0	0	1	5860.7	-1.6	—	—	
гексаметилбензол	6	0	0	0	6	—	—	7172.2	-0.9	
гексилбензол	1	5	0	0	0	—	—	7203.8	-2.5	
1,2,3-триэтилбензол	3	3	0	0	2	—	—	7193.6	2.5	
1,2,4-триэтилбензол	3	3	0	0	1	—	—	7187.2	1.2	
1,3,5-триэтилбензол	3	3	0	0	0	—	—	7186.6	5.7	
гептилбензол	1	6	0	0	0	—	—	7857.8	-2.1	
октилбензол	1	7	0	0	0	—	—	8511.6	-1.7	
1,2,3,4-тетраэтилбензол	4	4	0	0	3	—	—	8489.1	-1.3	
1,2,3,5-тетраэтилбензол	4	4	0	0	2	—	—	8489.2	3.8	
1,2,4,5-тетраэтилбензол	4	4	0	0	2	—	—	8487.9	2.5	
нонилбензол	1	8	0	0	0	—	—	9165.5	-1.4	
децилбензол	1	9	0	0	0	9786.8	0.8	9819.5	-1.0	
Среднее значение абсолютных отклонений							1.84		1.76	
Среднее значение отклонений, %							0.03		0.03	

*Ключевое соединение

Таблица 4

Аддитивные постоянные заместительной схемы для химической эксергии углеводородов в жидком и газообразном состоянии при 298,15 К

Аддитивный вклад	жидкость	газ
Алканы		
$\Delta_1 E(\text{CH}_3)$	646.07	650.04
$\Delta_2 E(\text{CH}_3)$	643.97	646.81
$\Delta_3 E(\text{CH}_3)$	646.18	648.76
$E(\text{C}_{1-4})$	3.83	3.47
Алкилпроизводные циклопентана		
$\Delta_2^c E(\text{CH}_3)$	641.17	643.12
$\Delta_3^c E(\text{CH}_3)$	647.03	648.48
$\Delta_1 E(\text{CH}_3)$	651.27	654.22
E_{1-4}	7.76	8.76
E_{cis}^{1-3}	5.82	5.56
$E_{cis}^{1-2,1-4}$	3.60	3.20
E_{trans}^{1-3}	7.96	7.56
$E_{trans}^{1-2,1-4}$	-4.00	-4.00
Алкилпроизводные циклогексана		
$\Delta_2^c E(\text{CH}_3)$	640.18	642.49
$\Delta_3^c E(\text{CH}_3)$	650.99	652.41
$\Delta_1 E(\text{CH}_3)$	652.14	654.45
E_{1-4}	2.78	3.25
E_{cis}^{1-3}	5.00	5.49
$E_{cis}^{1-2,1-4}$	12.81	12.50
E_{trans}^{1-3}	11.10	11.48
$E_{trans}^{1-2,1-4}$	6.81	5.85
Алкилпроизводные бензола		
$\Delta_{ph} E(\text{CH}_3)$	637.96	640.82
$\Delta_1 E(\text{CH}_3)$	650.61	653.54
$\Delta_2 E(\text{CH}_3)$	649.00	650.74
$\Delta_3 E(\text{CH}_3)$	654.92	657.72
E_{ortho}	5.30	5.07

ных состояниях. Нами показано, что целесообразно совместить полиномиальную аппроксимацию термической зависимости химической эксергии с аддитивными расчетами. Для этого полиномиальной аппроксимации подвергаются аддитивные постоянные, полученные при различных температурах. В табл. 5 приведены полученные нами полиномы для аддитивных постоянных газообразных углеводородов.

При аддитивных расчетах термодинамических свойств жидких веществ в широком интервале температур возникают дополнительные ограничения, связанные с тем, что интервал существования каждой из жидкостей при $p = 101325 \text{ Па}$ $T_{\text{пл}} - T_{\text{кип}}$ индивидуален. Поэтому при каждой температуре число соединений, по которым может производиться определение аддитивных вкладов, различно. На рис. 3 приведены температурные интервалы экспериментальных данных по теплоемкости жидких алканов. Пересечение температурных интервалов всех жидких алканов составляет лишь 30 К (270–300 К). Вне пределов этого интервала определение аддитивных вкладов затруднено, так как уменьшение числа уравнений снижает точность расчетов и устойчивость решений системы уравнений, а также делает невозможным определение некоторых аддитивных вкладов для широкого интервала температур. Таким образом, аддитивные расчеты термодинамических свойств веществ при различных температурах требуют специальной методики.

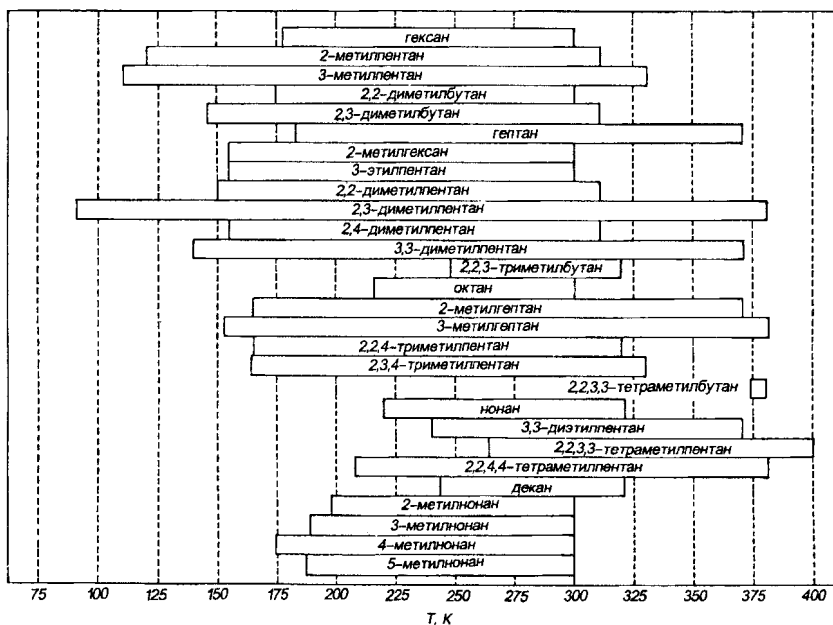


Рис. 3. Температурные интервалы экспериментальных данных по теплоемкости жидких алканов

Таблица 5

Коэффициенты температурных полиномов аддитивных вкладов E_i в химическую эксергию газообразных углеводородов в интервале температур 298.15–1000 К

E_i	$E_i = e_0 + e_1 T + e_2 T^2$		
	e_0	e_1	e_2
Алканы			
$\Delta_1 E(\text{CH}_3)$	647.768	$-4.909 \cdot 10^{-3}$	$1.910 \cdot 10^{-5}$
$\Delta_2 E(\text{CH}_3)$	645.858	$-7.651 \cdot 10^{-3}$	$2.255 \cdot 10^{-5}$
$\Delta_3 E(\text{CH}_3)$	647.772	$-1.206 \cdot 10^{-2}$	$2.766 \cdot 10^{-5}$
$E(\text{C}_{1-4})$	4.275	$2.207 \cdot 10^{-4}$	$-1.700 \cdot 10^{-7}$
Алкилпроизводные циклопентана			
$\Delta_2^c E(\text{CH}_3)$	644.177	$-1.208 \cdot 10^{-2}$	$2.696 \cdot 10^{-5}$
$\Delta_3^c E(\text{CH}_3)$	649.442	$-1.163 \cdot 10^{-2}$	$2.614 \cdot 10^{-5}$
$\Delta_1 E(\text{CH}_3)$	655.165	$-1.133 \cdot 10^{-2}$	$2.565 \cdot 10^{-5}$
$\Delta_2 E(\text{CH}_3)^*$	645.858	$-7.651 \cdot 10^{-3}$	$2.255 \cdot 10^{-5}$
$\Delta_3 E(\text{CH}_3)^*$	647.772	$-1.206 \cdot 10^{-2}$	$2.766 \cdot 10^{-5}$
E_{1-4}^{**}	8.580	0	0
$E_{cis}^{1-3}^{**}$	5.343	0	0
$E_{cis}^{1-2,1-4}^{**}$	3.200	0	0
$E_{trans}^{1-3}^{**}$	7.418	0	0
$E_{trans}^{1-2,1-4}^{**}$	-4.000	0	0
Алкилпроизводные циклогексана			
$\Delta_2^c E(\text{CH}_3)$	641.919	$-7.419 \cdot 10^{-3}$	$2.239 \cdot 10^{-5}$
$\Delta_3^c E(\text{CH}_3)$	654.215	$-1.254 \cdot 10^{-2}$	$2.702 \cdot 10^{-5}$
$\Delta_1 E(\text{CH}_3)$	655.940	$-1.095 \cdot 10^{-2}$	$2.523 \cdot 10^{-5}$
$\Delta_2 E(\text{CH}_3)^*$	645.858	$-7.651 \cdot 10^{-3}$	$2.255 \cdot 10^{-5}$
$\Delta_3 E(\text{CH}_3)^*$	647.772	$-1.206 \cdot 10^{-2}$	$2.766 \cdot 10^{-5}$
E_{1-4}^{**}	3.488	0	0
$E_{cis}^{1-3}^{**}$	6.377	0	0
$E_{cis}^{1-2,1-4}^{**}$	12.924	0	0
$E_{trans}^{1-3}^{**}$	12.575	0	0
$E_{trans}^{1-2,1-4}^{**}$	6.874	0	0
Алкилпроизводные бензола			
$\Delta_{para} E(\text{CH}_3)$	642.761	$-1.482 \cdot 10^{-2}$	$2.913 \cdot 10^{-5}$
$\Delta_I E(\text{CH}_3)$	654.725	$-1.338 \cdot 10^{-2}$	$2.829 \cdot 10^{-5}$
$\Delta_2 E(\text{CH}_3)^*$	645.858	$-7.651 \cdot 10^{-3}$	$2.255 \cdot 10^{-5}$
$\Delta_3 E(\text{CH}_3)^*$	647.772	$-1.206 \cdot 10^{-2}$	$2.766 \cdot 10^{-5}$
E_{ortho}	4.383	$-8.184 \cdot 10^{-4}$	$4.437 \cdot 10^{-6}$

* Полиномы для этих аддитивных постоянных приняты как у алканов

** Приведены средние значения для интервала 298.15–1000 К, так как температурная зависимость очень слабо выражена

Нами предложен следующий способ аддитивных расчетов термодинамических свойств веществ при различных температурах. Зависимость химической эксергии от температуры определяется полиномом:

$$E(T) = \sum_i \left(n_i e_0^i + n_i T e_1^i + \dots + n_i T^m e_m^i \right),$$

где $e_0^i, e_1^i, \dots, e_m^i$ — коэффициенты температурного полинома для i -го аддитивного вклада, n_i — числа соответствующих i -х замещений и взаимодействий. Подставляя в полученное уравнение для каждого соединения значения химической эксергии при соответствующих T , числа групповых замещений и взаимодействий n_i и температуру T , получаем систему уравнений с неизвестными $e_0^i, e_1^i, \dots, e_m^i$. Такой подход позволяет использовать весь набор экспериментальных значений в максимально широком температурном интервале. Проведенные нами расчеты показали, что для большинства практических нужд можно ограничиться линейным приближением температурной зависимости химической эксергии. Полученные коэффициенты полиномов для аддитивных вкладов в химическую эксергию жидких алканов и алкилпроизводных бензола приведены в табл. 6. Температурный интервал, в котором становится возможным проведение аддитивных расчетов, составил для алканов 150–370 К, для алкилпроизводных бензола 170–370 К, а величина средних отклонений рассчитанных значений эксергии от полученных по экспериментальным данным составила 2.75 и 2.54 кДж/моль для алканов и алкилпроизводных бензола соответственно.

Приведенные в табл. 6 полиномы для $E(\text{CH}_3)$, $E(\text{CH}_2)$, $E(\text{ph})$ необходимы для определения эксергии ключевых соединений при температуре T : для n -алкана, как ключевого соединения, эксергия при T запишется как $E^0(\text{C}_n\text{H}_{2n+2}) = 2E(\text{CH}_3) + (n-2)E(\text{CH}_2)$, а для бензола температурная зависимость эксергии представлена полиномом $E(\text{ph})$.

В качестве примера рассмотрим расчет химической эксергии жидкого 1,2,3-триэтилбензола при температуре 270 К. Коэффициенты аддитивной схемы для алкилпроизводных бензола в этом случае составят (табл. 3): $n_{ph}=3$, $n_1=3$, $n_2=3$, $n_3=0$, $n_o=2$. Используя приведенные в таблице 6 полиномы, находим значения аддитивных вкладов при выбранной температуре:

$$\begin{aligned} E^0(\text{бензол}) &= 3291.09, E_{ph}(\text{CH}_3) = 638.90, \Delta_1 E(\text{CH}_3) = 650.96, E_{orto} = 2.55. \\ E^0 &= E^0(\text{бензол}) + 3E_{ph}(\text{CH}_3) + 3\Delta_1 E(\text{CH}_3) + 2E_{orto} = \\ &= 3291.09 + 3 \times 638.90 + 3 \times 650.96 + 2 \times 2.55 = 7165.77 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

Аналогичный расчет для алкилпроизводных циклоалканов не проводится из-за отсутствия необходимых экспериментальных значений теплоемкости.

Таблица 6

Коэффициенты температурных полиномов для аддитивных вкладов E_i в химическую эксергию жидких алканов и алкилпроизводных бензола для интервалов температур 150–370 и 170–370 К соответственно

E_i	$E_i = e_0 + e_1 T$	
	e_0	e_1
Алканы		
$E(\text{CH}_3)$	760.5703	-0.05985
$E(\text{CH}_2)$	648.9171	0.01492
$\Delta_1 E(\text{CH}_3)$	648.7407	0.02509
$\Delta_2 E(\text{CH}_3)$	648.8200	0.01246
$\Delta_3 E(\text{CH}_3)$	638.7665	0.05846
$E(\text{C}_{1-4})$	2.6023	-0.005367
Алкилпроизводные бензола		
$E(\text{ph})$	3288.9734	0.00783
$E_{\text{ph}}(\text{CH}_3)$	640.9915	-0.00772
$\Delta_1 E(\text{CH}_3)$	653.3820	-0.008988
$\Delta_2 E(\text{CH}_3)$	648.7407	0.02509
$\Delta_3 E(\text{CH}_3)$	648.8200	0.01246
E_{ortho}	1.52499	0.003796

РАСЧЕТЫ ХИМИЧЕСКИХ ЭКСЕРГИЙ НЕФТИ И ЕЕ ФРАКЦИЙ

Известно, что в состав нефти входит большое количество углеводородов. Так, фракции нефти, выкипающие до 150°C, содержат до 130 различных алканов, алкилпроизводных циклопентана, циклогексана, бензола [20], а экспериментальные термодинамические данные, необходимые для расчета химических эксергий, доступны лишь для 55 углеводородов перечисленных классов. Очевидно, что проведение термодинамического анализа процессов переработки нефти и ее фракций требует привлечения аддитивных расчетов.

Химическая эксергия смеси углеводородов E_{mix}^0 , кДж/кг, содержащей k компонентов по m_i молей каждого углеводорода на единицу массы исходной смеси, имеет вид:

$$E_{\text{mix}}^0 = \sum_{i=1}^k m_i E_i^0 + RT_0 \sum_{i=1}^k m_i \ln x_i,$$

где x_i — мольная доля i -го компонента в смеси. С использованием приведенных соотношений были рассчитаны химические эксергии фракций 28–50°C различных скважин Речицкого и Осташковичского месторождений по данным [20]. Результаты расчета приведены в табл. 7.

Состав фракции 28–50°C речицких и осташковичских нефтей,
вес.% и результаты расчета химических эксергий нефтяных фракций

Соединение	вес. %			
	Речицкое месторождение		Осташковичское месторождение	
	Скв. 36	Скв. 42	Скв. 2	Скв. 30
2-метилпропан	1.02	0.12	0.72	0.68
н-бутан	3.82	1.54	3.54	4.75
2-метилбутан	32.81	26.91	21.03	37.21
н-пентан	47.21	41.54	29.47	41.83
2,2-диметилбутан	0.02	0.60	0.70	0.08
2,3-диметилбутан	3.72	2.57	2.61	4.62
циклопентан	4.36	2.95	2.23	5.38
метилциклопентан	следы	следы	следы	следы
2-метилпентан	6.02	14.13	15.86	5.01
3-метилпентан	0.42	5.21	7.18	0.35
2,2-диметилпентан	следы	следы	следы	следы
н-гексан	0.08	4.43	16.95	0.09
$\sum m_i E^0_i$, кДж/кг	47469.9	47751.64	47691.74	47692.24
$RT_0 \sum m_i \ln x_i$, кДж/кг	-45.74	-52.22	-60.75	-47.17
E^0_{mix} , кДж/кг	47424.16	47699.42	47630.99	47645.07

Как видно из приведенных значений химических эксергий фракций нефти, вклад смешиваемого члена $RT_0 \sum m_i \ln x_i$ в эксергию незначителен.

Практический интерес представляет расчет минимальной работы, необходимой для извлечения отдельных компонентов из нефти и ее фракций. Схема процесса извлечения k -го компонента кратко может быть представлена следующим образом:



где m_i — количество моль i -го компонента на единицу массы исходной смеси. Разница химических эксергий системы до и после разделения и составит минимальную работу выделения компонента из смеси. Нами проведены расчеты минимальной работы выделения н-пентана из фракции 28–50°C речицких и осташковичских нефтей. Для различных скважин эти значения составили: для Речицкого месторождения 49.16 (скв. 36), 54.36 (скв. 42), для Осташковичского месторождения 68.16 (скв. 2), 55.68 (скв. 30) кДж/кг. Эти величины характеризуют минимальные затраты энергии на выделение пентана в обратимых процессах.

Заключение

Эксергия является универсальной функцией для выражения термодинамической эффективности процессов, технических устройств и самых разнообразных объектов, включая такие, как технические сообщества, хозяйственно-политические образования — государства [21, 22]. Некоторые авторы, например Котас [23], утверждают, что не существует никаких технических трудностей при расчете эксергетической эффективности аппаратов, производств и химических заводов. Однако это справедливо лишь в том случае, если будут доступны необходимые значения химической эксергии чистых веществ. Поэтому мы считаем принципиально важным развивать исследования по обоснованию процедур расчета химических эксергий, базирующихся на четкой стандартизации параметров окружающей среды и методах прогнозирования физико-химических свойств, развитых для нужд химической термодинамики. Представленная нами работа является одним из первых шагов в этом направлении.

Литература

1. Шаргут Я., Петела Р. Эксергия. М., 1968.
2. Ahrends J. Die Exergie chemischreaktionsfähiger Systeme. VDI-Forschungsheft. Н. 579. Düsseldorf, 1977.
3. Степанов В. С. Химическая энергия и эксергия веществ. Новосибирск, 1990.
4. Бродянский В. М., В. Фратшер, Михалец К. Эксергетический метод и его приложения. М., 1988.
5. Бродянский В. М., Сорин М. В. // Теор. основы хим. технол. 1985. Т. 19, № 1. С. 91.
6. Morris D.R. Szargut J. // Energy. 1986. Vol. 11. № 8. P. 733.
7. Kameyama H., Yoshida K., Yamauchi S., Fueki K. // Applied Energy. 1982. Vol. 11. P. 69.
8. Rieckert L. // Chem. Eng. Sci. 1974. Vol. 29. P. 1613
9. Кабо Г. Я., Говин О. В., Козыро А. А. // Докл. АН Беларуси. 1996. Т. 40, № 6. С. 67.
10. Гаджиев С. Н. Бомбовая калориметрия. М., 1988.
11. Хргиан А. Х. Физика атмосферы. Л., 1978.
12. Rossini F. D., Wagman D. D., Evans W. H., Levine S., Jaffe I. Selected values of chemical thermodynamic properties. National Bureau of standards. Circular № 500. Washington D.C. 1952.
13. TRC Thermodynamic Tables – Hydrocarbons, The Texas A&M University System. USA, 1994.
14. Pedley J. B., Thermochemical Data and Structures of Organic Compounds, Thermodynamics Research Center, Texas A&M University System, Texas, USA, 1994, 572 p.
15. Somayajulu G. R., Zwolinski B. J. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1976. Vol. 72. P. 2213.
16. Кабо Г. Я., Роганов Г. Н., Френкель М. Л. Термодинамика и равновесия изомеров. Мн., 1986.
17. Кабо Г. Я., Козыро А. А., Дiky V. V. // J. Chem. Eng. Data. 1995. Vol. 40. P. 160.
18. Кабо Г. Я., Роганов Г. Н. // Вестник Белорус. ун-та. Сер. 2. 1976. № 2. С. 6–9.
19. Татевский В. М. Теория физико-химических свойств молекул и соединений. М., 1987.
20. Егизаров Ю. Г., Козлов Н. С., Куликов В. Н. Химия промышленных нефтей Белоруссии. Мн., 1972.
21. Wall G. // Resource Energy. 1987. Vol. 9. P. 55.
22. Wall G. // Energy. 1990. Vol. 15. P. 435.
23. Kotas T. J. // Chem. Eng. Res. and Des. 1986. Vol. 64. P. 212.