

УДК 66.092.094.25

АДДИТИВНЫЙ МЕТОД РАСЧЕТА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ТЯЖЕЛОГО СЫРЬЯ

© 2016 г. **Х. М. Кадиев***, **А. М. Гюльмалиев**, **Н. А. Кубрин**

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

*E-mail: kadiev@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 29.04.2016 г.

Разработан унифицированный аддитивный метод (УАМ) расчета термодинамических функций теплоемкости $C_p(T)$, энтальпии $\Delta H(T)$, энтропии $\Delta S(T)$ и свободной энергии Гиббса $\Delta G(T)$ как отдельных изолированных органических соединений с известной молекулярной структурой, так и тяжелого сырья с использованием данных по элементному анализу и ЯМР ^1H спектра. Суть УАМ заключается в том, что молекула или единица массы смеси молекул со сложной структурой представляется как единица массы отдельных структурных фрагментов (дескрипторов), которые переносятся из одной системы в другую. Сравнение с результатами расчета термодинамических функций, полученными другими методами, показывает их удовлетворительное согласие, что дает основание применять УАМ к сложным системам.

Ключевые слова: унифицированный аддитивный метод, термодинамические функции, тяжелое нефтяное сырье, реакции гидроконверсии.

DOI: 10.7868/S0028242116060071

Термодинамические свойства сложных органических систем являются важным параметром при моделировании процессов их переработки. Для этого необходима разработка простых методов расчета их термодинамических функций. Особенно это важно для переработки тяжелых нефтяных остатков с чрезвычайно сложным составом. В работе [1] предложен простой по вычислительной схеме “экспресс метод” (ЭМ) для предварительной оценки энтальпии для тяжелого сырья по данным элементного анализа при двух температурах ΔH_{298} и ΔH_{700} по приведенным ниже зависимостям, в ккал/моль:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298} = & 8.89n_C - 6.75n_H + \\ & + 18.35n_N + 13.64n_S - 33.22n_O, \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{700} = & 8.90n_C - 7.29n_H + \\ & + 18.10n_N + 11.64n_S - 33.53n_O, \end{aligned} \quad (2)$$

где n_i - число г-атомов i -того элемента в составе сырья.

В данной работе аддитивный метод расчета термодинамических функций органических молекул, предложенный в [2, 3], унифицирован и адаптирован для применения его к тяжелому сырью сложного состава.

МЕТОДИКА РАСЧЕТНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

Термодинамические функции теплоемкость C_p , энтальпия ΔH , энтропия S , свободная энергия

Гиббса ΔG , приведенная энергия Гиббса $(G-H_{298})/T$ являются аддитивными свойствами и их значения для любого вещества равны сумме термодинамических функций составляющих ее отдельных элементов.

При этом любое аддитивное свойство вещества Ψ может быть представлено в виде линейной функции от ее составляющих ξ_i :

$$\Psi_j = \sum_i^n x_i \xi_i; j = 1, 2, \dots, m \text{ и } i = 1, 2, \dots, n, \quad (3)$$

где x_i - количество i -ого структурного фрагмента (дескриптора) в тестовой молекуле j и ξ_i - его вклад в свойство Ψ , m - число тестовых молекул, подобранных для нахождения значения i -ого дескриптора.

Величины ξ_i определяются из матричного уравнения

$$\|\xi\| = \|x^T x\|^{-1} \|x^T \Psi\|. \quad (4)$$

$$\|\Psi\| = \begin{vmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \Psi_m \end{vmatrix}; \|x_{mn}\| = \begin{vmatrix} x_{11} & x_{12} & \dots & x_{1n} \\ x_{21} & x_{22} & \dots & x_{2n} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ x_{m1} & x_{m2} & \dots & x_{mn} \end{vmatrix}; \|\xi\| = \begin{vmatrix} \xi_1 \\ \xi_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \xi_n \end{vmatrix}.$$

Здесь $\|\xi\|$ – вектор дескрипторов, размерностью n , x – прямоугольная матрица, размерностью $(m \times n)$, $\|\Psi\|$ – вектор тестовых молекул, размерностью m , $\|x^T\|$ – транспонированная матрица к $\|x\|$.

Для дескриптора ξ_i зависимость теплоемкости от температуры представлена следующим уравнением:

$$C_p(\xi_i) = a_i + b_i T + c_i T^2.$$

Пользуясь функцией (3) при температуре T для молекулы M вычисляются теплоемкости $\Delta C_{p,M}(T)$, энтропия $\Delta S_M(T)$, энтальпия $\Delta H_M(T)$ и свободная энергия Гиббса $\Delta G(T)$:

$$\Delta C_{p,M}(T) = C_{p,M}(T) - \sum_A C_{p,A}(T),$$

$$\Delta S_M(T) = S_M(T) - \sum_A S_A(T),$$

$$\Delta H_M(T) = \Delta H_{298} + \int_{298}^T \Delta C_{p,M}(T) dT,$$

$$\Delta S_M(T) = \Delta S_{298} + \int_{298}^T \Delta C_{p,M}(T) d(\ln T),$$

$$\Delta G(T) = \Delta H(T) - T \Delta S(T).$$

Углеводородная часть органических соединений конструируется с помощью девяти углерод-содержащих дескрипторов в зависимости от гибридного состояния углеродного атома (нижний индекс) и количества валентно связанного с ним водорода (верхний индекс):

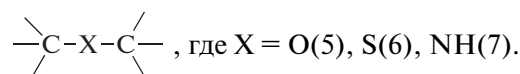
$$C_{SP} : C_1^1(11), C_1^0(10),$$

$$C_{SP^2} : C_2^2(22), C_2^1(21), C_2^0(20),$$

$$C_{SP^3} : C_3^3(33), C_3^2(32), C_3^1(31), C_3^0(30).$$

В скобках указаны коды дескрипторов для расчета по компьютерной программе [3].

Гетероатомы N, O и S рассматриваются в составе функциональных групп: –OH(1), –NH₂(2), –COOH(3), –SH(4) и структурных фрагментов:



Требования к выбору форм и количества дескрипторов следующие: удовлетворительная точность результатов расчета термодинамических функций молекул и возможность сконструировать с их помощью структуру широких классов соединений.

Приведенный алгоритм по данным специально выбранных тестовых молекул использован для расчетов термодинамических функций каждого дескриптора в отдельности и молекул, состоящих из определенного набора таких дескрипторов. Алгоритм реализован с помощью компьютерной программы, составленной в математическом пакете MAPLE-13. В совокупности предложенный подход назван унифицированным аддитивным методом (УАМ).

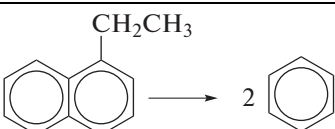
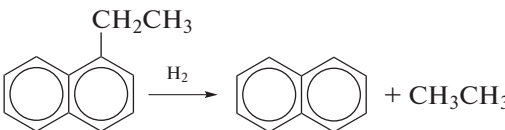
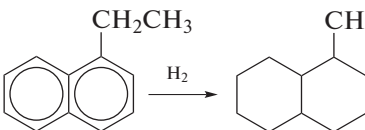
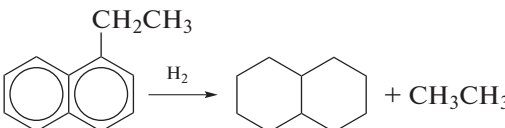
РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ УНИФИЦИРОВАННЫМ АДДИТИВНЫМ МЕТОДОМ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе исследования на примере молекулы 1-этилнафталина, которая не вошла в перечень тестовых молекул для определения параметров, проведено сравнение результатов расчета УАМ термодинамических функций с литературными данными. Для расчета использована брутто формула 1-этилнафталина, представленная в базе дескрипторов: $(C_3^3)(C_3^2)(C_2^1)_7(C_2^0)_3$. В табл. 1 приведены полученные УАМ результаты расчета

Таблица 1. Сравнение результатов расчета УАМ термодинамических функций молекулы 1-этилнафталина с литературными данными

К	C_p , кал/моль К		S , кал/моль К		ΔH , ккал/моль		ΔG , ккал/моль	
	УАМ	по данным [4]	УАМ	по данным [4]	УАМ	по данным [4]	УАМ	по данным [4]
298	43.30	44.02	106.54	99.94	22.59	23.10	51.69	54.01
300	43.58	44.30	106.83	100.22	22.54	23.06	51.87	54.19
400	56.57	58.25	121.18	114.92	20.42	21.07	61.52	64.89
500	68.02	70.06	135.06	129.23	18.68	19.50	72.00	76.04
600	77.94	79.65	148.37	142.88	17.27	18.26	83.03	87.45
700	86.33	87.47	161.03	155.76	16.17	17.34	94.33	99.08
800	93.19	93.91	173.02	167.88	15.35	16.66	105.62	110.79
900	98.52	99.24	184.32	179.25	14.76	16.21	116.63	122.59
1000	102.31	103.70	194.91	189.95	14.38	16.00	127.09	134.43

Таблица 2. Сравнительный анализ энтальпии ΔH_{298} модельных реакций вычисленной разными методами

№ п.п.	Реакция	По данным [4]	УАМ	ЭМ [1]
		ккал/моль		
1		16.54	16.54	-0.08
2		-7.26	-	-13.53
3		-	-75.51	-67.5
4		-89.91	-84.43	-85.28

теплоемкости C_p , энтропии S , энтальпии ΔH и свободной энергии Гиббса ΔG в сравнении с литературными данными [4].

Представленные в табл. 1 данные показывают, что УАМ удовлетворительно воспроизводит температурную зависимость термодинамических функций. На этом же примере, в табл. 2 сопоставлены значения энтальпии ΔH_{298} четырех характерных реакций гидроконверсии тяжелого сырья: 1 – крекинга и ароматизации, 2 – деалкилирования, 3 – гидрирования, 4 – гидрирования и деал-

кирования. Видно, что результаты расчетов УАМ хорошо согласуются с данными [4]. Экспресс метод [1], как видно из табл. 2, приводит к удовлетворительным результатам только для реакций гидрирования.

На примере модельного углеводорода (1-этилнафталина) осуществлен также анализ термодинамической вероятности характерных для гидроконверсии реакций, приведенных в табл. 2, в области температуры $T = 700$ К обычно реализуемой в промышленных процессах. Энергию Гиббса ΔG_p для реакций 1–4 вычисляли по данным, приведенным в табл. 3.

Как видно из рис. 1, в области температур $T = 700$ К реакции 3 и 4 (гидрирования ароматических колец) термодинамически менее вероятны, в отличие от реакций 1 и 2, имеющих высокую термодинамическую вероятность протекания.

Рассмотренный метод УАМ применен для расчета термодинамических функций сложных систем типа тяжелого сырья. Для органических соединений, состоящих из атомов элементов С, Н, N, O, S с брутто формулой $C_xH_yN_mO_nS_z$, где $x = C(\%)/12$, $y = H(\%)$, $m = N(\%)/14$, $n = O(\%)/16$ и $z = S(\%)/32$, молекулярная масса M , вычисленная по округленным атомным массам равна:

$$12n_C + n_H + 14n_N + 16n_O + 32n_S = M. \quad (5)$$

Здесь: $n_C = x$; $n_H = y$; $n_N = m$; $n_O = n$; $n_S = z$.

В случае тяжелого сырья структурные характеристики соединений исследуются для заданной массы, например 100 г. На основе элементного анализа, исходя из брутто формулы, имеем:

$$12n_C + n_H + 14n_N + 16n_O + 32n_S = 100. \quad (6)$$

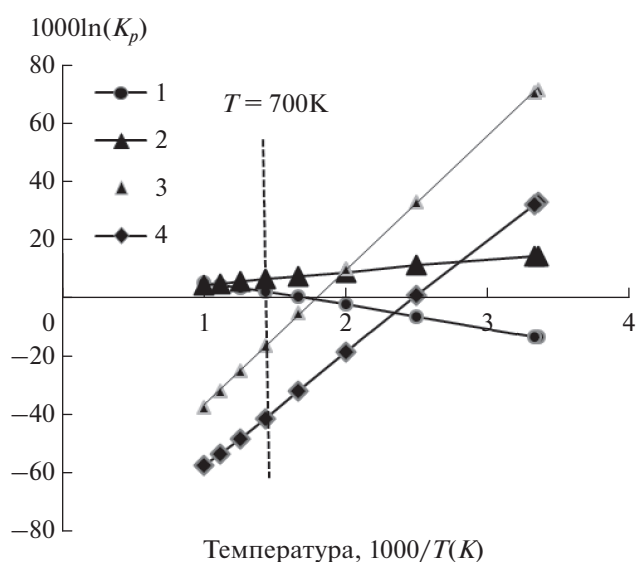


Рис. 1. Зависимость логарифма константы равновесия $\ln(K_p)$ реакций 1–4 от $1/T$ (нумерация реакций соответствует табл. 2).

Таблица 3. Зависимость энергии Гиббса ΔG_p от температуры для компонентов реакций 1–4.

T, K	ΔG_p , ккал/моль					
	1-этил-нафталин [4]	бензол [4]	нафталин [4]	этан [4]	декалин [4]	1-этил-декалин (УАМ)
298	54.01	30.99	53.44	-7.87	17.55	86.57
300	54.19	31.06	53.55	-7.79	17.92	87.28
400	64.89	35.01	59.62	-3.45	39.06	122.77
500	76.04	39.24	66.04	1.16	61.06	158.60
600	87.45	43.66	72.66	5.96	83.61	194.53
700	99.08	48.21	79.45	10.90	106.49	230.29
800	110.79	52.84	86.32	15.91	129.54	265.66
900	122.59	57.53	93.26	21.00	152.72	300.41
1000	134.43	62.27	100.25	26.13	175.94	334.31

Для любого органического соединения число всех химических σ и π связей равно [3, 5]:

$$n_{св} = \frac{1}{2} \sum_i \omega_i n_i, \quad (7)$$

где $n_{св}$ – число химических связей в молекуле, ω_i – валентность и n_i – число молей атома i .

Для органических молекул, включающих элементы С, Н, N, O и S, из (1) имеем:

$$n_{св} = \frac{1}{2}(4n_C + n_H + 3n_N + 2n_O + 2n_S), \quad (8)$$

и для числа атомов

$$n_{ат} = n_C + n_H + n_N + n_O + n_S. \quad (9)$$

Число σ -связей в единице массы можно вычислить, представив “среднестатистическую” молекулу с молекулярной массой 100 г как граф [3]:

$$n_{св}^{\sigma} = N_{ат} + (\gamma - 1). \quad (10)$$

Здесь $n_{св}^{\sigma}$ – число всех σ -связей, $N_{ат}$ – число атомов, γ – общее число циклов в молекуле (ароматических и нафтеновых, с любыми числами атомов в цикле).

Как показано в работах [6–8], методами ЯМР ^{13}C и ЯМР ^1H , во фракциях продуктов гидроконверсии гудрона вышеперечисленные дескрипторы определяются количественно. Процедуру определения количества дескрипторов в единице массы тяжелого сырья можно существенно упро-

Таблица 4. Элементный состав и число молей атома n_i , образца тяжелого нефтяного остатка (ТНО-1)

Элемент	ТНО-1, %	n_i , на 1 кг
N	0.6	0.4
C	83.8	69.8
H	10.5	10.5
S	4.7	1.5
O	0.4	0.2

стить, используя данные по элементному составу и ЯМР ^1H . Пренебрегая относительно низким содержанием водорода в составе функциональных групп –ОН, –SH и –NH, можно считать, что

$$N_{ал} + N_{ар} = N$$

$$C_{ал} + C_{ар} = C.$$

Приближенно имеет место равенство $C_{ал} \approx \frac{1}{2} N_{ал}$.

Определение величины $N_{ал}$ из спектра ЯМР ^1H достаточно для вычисления значения структурных параметров $N_{ат}$, γ , σ - и π -связи.

В табл. 4 приведены данные по элементному составу [9] образца тяжелого нефтяного остатка (ТНО-1).

По данным ЯМР ^1H спектра ТНО-1 количество водородов $N_{ар}$ в области $\mu = 6-9$ ppm составляет 5.85%, $N_{ал}$ в области $\mu = 2.3-2.8$ ppm (нафтеновые группы) – 9.35% и в области $\mu = 1.29$ ppm (боковые алкильные группы) – 84.80%.

Таблица 5. Результаты расчета числа γ -атомов и структурных параметров на 1 кг ТНО-1 (по данным ЯМР ^1H , $N_{ал} = 94.5$)

Структурные параметры	Значение	Структурные параметры	Значение
C	69.83	O	0.25
Cal	49.61	S	1.47
Car	20.22	число колец	8.44
H	105.00	число связей	194.53
Hal	99.22	σ -связи	184.42
Hар	5.78	π -связи	10.11
N	0.43		

Таблица 6. Величины ΔH_{298} изомеров диметилгептана, в случае, когда метильные группы находятся у разных углеродных атомов [4]

Изомер	ΔH_{298} , ккал/моль	Изомер	ΔH_{298} , ккал/моль
2,3-ДМГ	56.32	2,6-ДМГ	58.17
2,4-ДМГ	57.48	3,4-ДМГ	55.63
2,5-ДМГ	57.48	3,5-ДМГ	56.79

По данным табл. 5 брутто формула 1 кг ТНО-1 в атомном базисе будет иметь вид $C_{69.83}H_{105}N_{0.43}O_{0.25}S_{1.43}$, а в базисе дескрипторов $(C_3^3)_2(C_3^2)_{47}(C_3^1)(C_2^1)_6(C_2^0)_{14}S_2$.

Достаточно вероятная “среднестатистическая структурная единица” молекулы ТНО-1, удовлетворяющая данным табл. 5 с брутто формулой $C_{70}H_{105}S_2$ и молекулярной массой $M = 1010.74$ а.е.м., представлена на рис. 2. Геометрические параметры молекулы оптимизированы квантово-химическим методом РМ6 [10]. Согласно брутто формулы в базисе дескрипторов ее можно представить в различных формах, а также как сумму нескольких молекул. Здесь она изображена в виде одной молекулы, исходя из того, что по литературным данным экспериментальные значения среднестатистической молекулярной массы тяжелого сырья составляют $M \approx 1000$ а.е.м. [11, 12].

Таблица 7. Термодинамические функции ТНО-1 с “молекулярной массой” $M = 1001.7$ а.е.м.

T , К	C_p , ккал/моль К	ΔH , ккал/моль	S , ккал/моль К	ΔG , ккал/моль
298	346.30	-166.71	647.10	165.18
300	348.24	-167.05	649.43	167.28
400	439.8	-182.33	762.41	276.53
500	520.53	-194.05	869.42	392.86
600	590.53	-202.57	970.67	513.98
700	649.53	-208.24	1066.26	637.56
800	697.79	-211.42	1156.26	761.31
900	735.23	-212.47	1240.72	882.88
1000	761.85	-211.74	1319.66	999.96

Как уже отмечалось, в рамках принятых структурных дескрипторов невозможно однозначно различать изомеры и формы конденсации “среднестатистической структурной единицы”. Однако можно утверждать, что термодинамические функции всевозможных структур, удовлетворяющих данным табл. 5, будут иметь близкие значения, аналогично изомерам. Это наглядно видно из табл. 6, где на примере диметилгептанов (ДМГ) приведены значения ΔH_{298} для случаев,

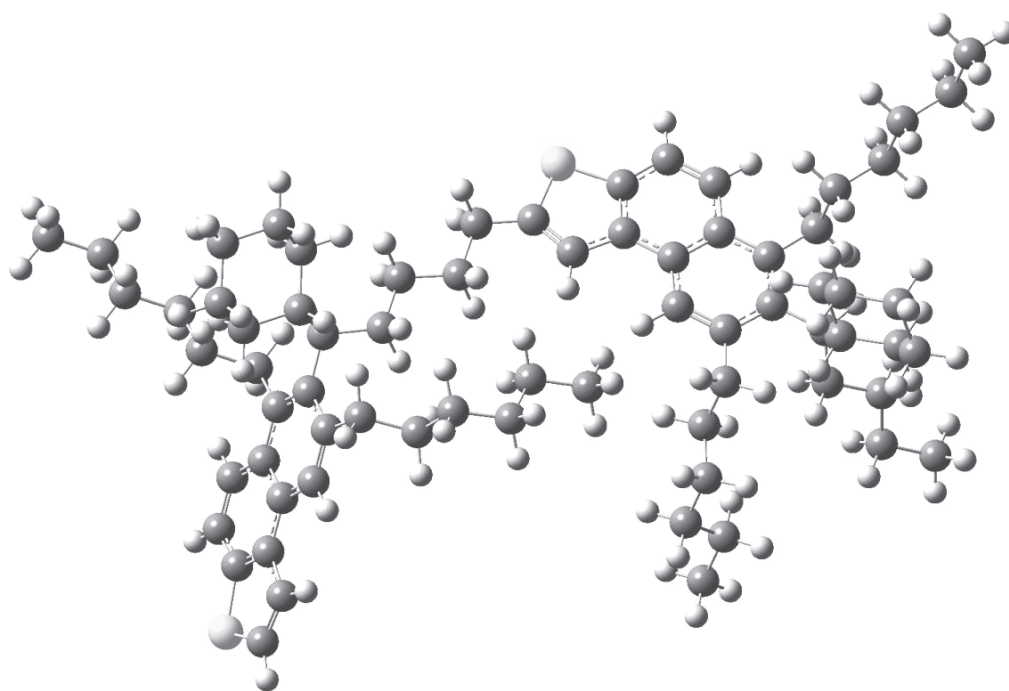


Рис. 2. “Среднестатистическая структурная единица” молекулы ТНО-1 с брутто формулой $C_{70}H_{105}S_2$.

Таблица 8. Результаты расчета $Q_{\text{сгор}}$ и ΔH_{298} 1-этилнафталина разными методами

Параметр	По данным [4]	УАМ	ЭМ (1)	По формуле (11)
1-Этилнафталин, $M = 156.228$ а.е.м.				
$Q_{\text{сгор}}$, ккал/кг	9591.7	9588.5	9608.3	9392.1
ΔH_{298} , ккал/кг	147.9	144.6	164.4	-51.8
ТНО-1				
$Q_{\text{сгор}}$, ккал/кг	—	9571	9669	9529
ΔH_{298} , ккал/кг	—	-167	-68	-208

когда две метильные группы находятся при разных углеродных атомах. В базисе дескрипторов эти изомеры имеют одинаковую брутто формулу $(C_3^3)_4(C_2^3)_3(C_3^1)_2$ следовательно, аддитивный метод их различать не может: $\Delta H_{298} = 57.58$ ккал/моль.

Термодинамические функции ТНО-1, вычисленные в базисе дескрипторов $(C_3^3)_2(C_3^2)_{47} \cdot (C_3^1)(C_2^1)_6(C_2^0)_{14} \cdot (O)_{0.25}(NH)_{0.43}(S)_{1.47}$ приведены в табл. 7.

Для оценки достоверности получаемых УАМ данных осуществлен сравнительный анализ результатов расчета энтальпии образования ΔH_{298} разными методами, в том числе и по теплоте сгорания $Q_{\text{сгор}}$, вычисленной по формуле Менделеева [3], на примере молекулы 1-метилнафталина ($C_{12}H_{12}$).

Формула Менделеева для расчета низшей теплоты сгорания сухого, беззольного тяжелого сырья Q_H^{daf} , когда образующаяся в продуктах реакции вода находится в газовой фазе имеет вид [3]:

$$Q_H^{\text{daf}} = 81C + 246H - 26(O-S). \quad (11)$$

Здесь, С, Н, О и S – процентное содержание соответствующих элементов в сырье.

Результаты расчетов $Q_{\text{сгор}}$ и ΔH_{298} 1-этилнафталина и ТНО-1, вычисленные разными методами, приведены в табл. 8. Как следует из этих данных, в случае 1-этилнафталина по формуле (11) получены худшие результаты ($Q_{\text{сгор}} = 9392.1$ ккал/кг и $\Delta H_{298} = -51.8$ ккал/кг), а в случае ТНО-1 по формуле (1) – завышенное значение ΔH_{298} . Наиболее близкие к экспериментальным значения наблюдаются при расчетах УАМ.

Проведенные исследования показывают, что аддитивные методы расчета термодинамических функций, не требующие особых затрат, удобны для предварительной оценки тепловых характеристик, особенно при моделировании направленности и вероятности протекания типичных реакций переработки сложных органических систем, в частности тяжелых нефтяных остатков. В случае, когда требуется оценить тепловой ба-

ланс процесса с “хорошей точностью”, следует исходить из экспериментальных данных по удельным теплоемкостям или по теплоте сгорания исходных и конечных продуктов. Это позволит реально учитывать вклады в тепловой эффект таких факторов, как агрегатное состояние компонентов, энергии межмолекулярных взаимодействий, содержание влаги, золы, микроэлементов, которые в аддитивных методах не учитываются.

Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках Соглашения с Минобрнауки, уникальный идентификатор: RFMEFI60714X0052.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кадиев Х.М., Гюльмалиев А.М., Кубрин Н.А., Хаджиев С.Н. // Нефтехимия. 2016. Т. 5. [Petrol. Chemistry. 2016. V. 5. № 5].
2. Gyulmaliev A.M., Popova V.P., Romantsova I.I., Krichko A.A. // Fuel. 1992. V. 71. № 11. P. 1329.
3. Гюльмалиев А.М., Головин Г.С., Гладун Т.Г. Теоретические основы химии угля. М.: Изд-во МГГУ, 2003. 556 с.
4. Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. М.: Мир, 1971. 807 с.
5. Кадиев Х.М., Гюльмалиев А.М., Хаджиев С.Н., Кадиева М.Х. // Нефтехимия. 2010. Т. 50. № 6. С. 476 [Petrol. Chemistry. 2010. V. 50. № 6. P. 476].
6. Суворов Ю.П., Хаджиев С.Н. // Нефтепереработка и нефтехимия. 1998. № 11. С. 13.
7. Суворов Ю.П., Хаджиев С.Н., Яралов Н.Г. // Химия и технология топлив и масел. 1999. № 5. С. 19.
8. Суворов Ю.П., Хаджиев С.Н., Яралов Н.Г., Ларин Б.В. // Нефтехимия. 1999. Т. 39. № 2. С. 98 [Petrol. Chemistry. 1999. V. 39. № 2. P. 80].
9. Кадиев Х.М., Дандаев А.У., Гюльмалиев А.М., Батов А.Е., Хаджиев С.Н. // Химия твердого топлива. 2013. № 2. С. 65.
10. Granovsky A.A., PC GAMESS version 7.0, <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index>. Html.
11. Зайцева О.В., Магомадов Э.Э., Кадиев Х.М., Чернышева Е.А., Капустин В.М., Хаджиев С.Н. // Нефтехимия. 2013. том 53. № 5. С. 349 [Petrol. Chemistry. 2013. V. 53. № 5. P. 349].
12. Кадиев Х.М., Зайцева О.В., Магомадов Э.Э., Чернышева Е.А., Окнина Н.В., Батов А.Е., Кадиева М.Х., Капустин В.М., Хаджиев С.Н. // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 4. С. 336 [Petrol. Chemistry. 2015. V. 55. № 6. P. 485].