**ВВЕДЕНИЕ**

Курсовая работа относится к разделу «Химическая термодинамика».

В курсовой работе студенты должны:

1) рассмотреть основные физико-химические свойства предложенных модельных систем;

2) в соответствии с приведенной методикой рассчитать термодинамические характеристики модельных систем, выбранных в качестве альтернативы бензиновому топливу;

3) сравнить полученные данные с термодинамическими характеристиками бензинового топлива;

4) на основании зависимости эксплуатационных свойств топлив от их физико-химических свойств и расчетных термодинамических параметров, а также с точки зрения защиты окружающей среды от вредных выбросов, вызванных сжиганием органического топлива в двигателях внутреннего сгорания, сделать вывод о возможности использования модельной системы в качестве добавки к традиционному воду топлива или в качестве альтернативы моторному топливу.

В качестве модельных систем предложены углеводороды и органические кислородосодержащие соединения, которые могут быть использованы в качестве альтернативного топлива, полученного из сырья не нефтяного происхождения. Они могут полностью заменять топлива, получаемые из нефти, или служить добавками, снижая расход топлива. Разработана технология получения топлив, подобных получаемых из нефти, с использованием каменного угля, горючих сланцев и т.п.

В связи с быстрым ростом автомобильного транспорта существенно обострились проблемы воздействия его на окружающую среду. Наибольшей остроты эти проблемы достигли в загрязнении атмосферного воздуха выхлопными газами.

Практически все перспективные экологически чистые автомобили проектируются под альтернативные виды топлива (не нефтяные).

**Альтернативные топлива**. Уменьшить токсичность веществ, поступающих в атмосферу с выхлопными газами, можно за счет использования не нефтяного топлива (этанол; метанол; синтетический бензин, синтезированный из природного газа; биодизельное топливо; природный газ – наиболее перспективное и универсальное моторное топливо и др.). В таблице 1 приведены эксплуатационные характеристики некоторых из них. Таблица 1

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Показатели | Бензин | Этиловый спирт | Метиловый спирт | Природный сжатый газ |
| Т кипения, оС  | 35  195 | 78 | 64,7 | −162 |
| Т застывания, оС | −60 −60 | −114 | −97,8 | −182 |
| Теплота сгорания стехиометрической смеси, кДж/м3  | 3524−3553 | 3680 | 3632 | 3125 |
| Октановое число:моторный методисследовательский метод | 66 − 6876 − 98 | 92108 | 90106 | 100 − 105110 − 115 |

Альтернативные топлива, применяемые в настоящее время в двигателях внутреннего сгорания, по виду исходного сырья разделяются на три большие группы – нефтяного происхождения и биотоплива, а также газы различного происхождения. Основные виды альтернативных топлив: сжиженные и сжатые горючие газы; спирты и продукты их переработки и смеси с бензином; топливные смеси; искусственное жидкое топливо (например, синтетический бензин); водород, рапс или метиловый эфир рапсового масла и др.

Из множества альтернативных источников наибольшее распространение и применение получило использование газа в сжатом и сжиженном виде. Газовые топлива по своему элементарному составу весьма различны, для них характерно повышенное содержание метана (от 30 до 95% в зависимости от происхождения) и окиси азота, они более устойчивы к детонации, что позволяет повысить степень сжатия.

Альтернативные топлива по своим физико-химическим свойствам не только не уступают, но и по некоторым параметрам превосходят традиционные топлива, в частности по экологическим параметрам (табл. 2).

 Таблица 2

|  |  |
| --- | --- |
| Вид топлива | Выбросы загрязняющих веществ, % |
| СО | СНх | NO2 | SO2 |
| **ПДК**, мг/л |
| **3·10-2** |  | **5·10-3** | **2·10-2** |
| Бензин (углеводороды С5Н12 –С11Н24, tкип. =150–200 оС | 89,2 | 79,0 | 40,4  | 15,8 |
| Сжиженный газ (С3Н8 +С4Н10)tкип. >50 оС, р=1,6 МПа | 2,6 | 1,4 | 0,6 | 0,4 |
| Сжатый газ (98% СН4), р=20 МПа | 4,3 | 3,5 | 2,5 | 1,2 |

Одним из наиболее вероятных альтернативных топлив для двигателей внутреннего сгорания являются *спирты* (в основном, метиловый – метанол и этиловый – этанол). Применяются также продукты переработки спиртов и смеси спиртов с бензином. Для спиртовых топлив характерно увеличение содержания кислорода (до 30%), что приводит к уменьшению теоретически необходимого количества воздуха и низшей теплоты сгорания.

Наиболее перспективным топливом для автотранспорта является метанол. Обладая высокой устойчивостью к детонации, он позволяет увеличить КПД двигателя и исключить применение ядовитых антидетонаторов. Однако, по сравнению с бензинами, метанол имеет высокую скрытую теплоту испарения (1100 кДж/кг, бензин – 350 – 400 кДж/кг), поэтому пуск двигателя в холодную погоду затруднен. Кроме того, теплотворная способность метанола вдвое меньше, чем бензина, а следовательно, расход топлива вдвое больше.

Самое главное – метанол яд, разрушает детали из магниевых сплавов. Кроме того, метанол обладает высокой токсичностью (ПДК 5 мг/м3). Именно поэтому, имеющий высокое октановое число, метанол применяют только как добавку к бензину, а также используют его для получения синтетического бензина (на высококремнистых цеолитах при 340−450 °С) в целях экономии нефтяного сырья.

 *Этиловый спирт* обладает высоким октановым числом. Применяется в основном в виде смеси с бензином.

*Водород* представляется наилучшим экологически чистым топливом (низшая теплота сгорания – 119872 МДж/кг), но обладая малым удельным весом потребует больших затрат на перекачивание по трубам, т.е. выход чистой энергии будет значительно ниже. КПД двигателей внутреннего сгорания, работающих на водороде выше, а загрязнение окружающей среды ничтожно (состав отработавших газов – воздух, Н2О, NOx).

ДВС работают либо на жидком баллонном водороде, либо гидридах металлов, разлагающихся при нагреве с выделением водорода, например:

СаН2 + Н2 → 2Н2 + Са(ОН)2.

*Синтетический бензин*. Сырьем для производства синтетического (не нефтяного) бензина могут быть уголь, природный газ и другие вещества. Наиболее перспективным считается синтезирование бензина из природного газа. При этом природный газ окисляется в присутствии катализаторов в синтез-газ, содержащий СО и Н2. Из 1 м3 синтез-газа получают 120 – 180 г синтетического бензина. Синтетические топлива из природного газа в 1,8 – 3,7 раза дороже нефтяных.

 Использование *биодизельного топлива* в большинстве случаев в виду отсутствия сырьевой базы (производят в основном из рапса) маловероятно и неактуально.

Двигатели внутреннего сгорания, работающие на традиционных видах топлива, будут еще долгие годы занимать ведущие позиции в автомобильном мире, что обусловлено значительными естественными запасами природных ресурсов.

Автомобиль с двигателем внутреннего сгорания можно рассматривать как своеобразный химический реактор, который синтезирует ядовитые вещества и выбрасывает их в атмосферу.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  Бензин + воздух |  | ДВС |  |  ОГ (> 170 вредных компоненто*в*) |

Вещества, входящие в состав отработавших газов (ОГ) разделяются на *нетоксичные* (N2, O2, H2O(г); *малотоксичные* – СО2; *токсичные* – CO, NOx, CHx, Pb, SO2, альдегиды, бенз(а)пирен и др.

В качестве традиционных видов топлив в автомобилях используют бензины, дизельное топливо, природный сжатый газ.

**Бензины**  – углеводородные фракции нефти, выделяемые при *атмосферной* перегонке нефти, представляющие собой низкокипящую бензиновую фракцию (35 100 °С), состоящую из предельных, циклических и ароматических углеводородов (С5–С8) и лигроин (С8–С12, с температурой кипения 80 180 °С). Бензины прямой перегонки не являются готовым топливом для двигателей внутреннего сгорания. Кондиционные качества ему придают путем облагораживания добавками соответствующих компонентов в результате крекинга, гидрокрекинга и риформинга.

*Крекинг* – это высокотемпературная переработка нефтяных фракций с целью получения более низкомолекулярных продуктов.

Различают два основных вида крекинга: *термический* и *каталитич*еский. Для получения высокооктановых бензинов применяют в основном каталитический крекинг.

При крекинге наряду с предельными углеводородами образуются и непредельные с двойной связь. Например,

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  С10Н22 | → | С5Н12 | + | С5Н10. |

Пентан (С5Н12) и пентен (С5Н10) могут разлагаться дальше. Разложение углеводородов идет через образование свободных радикалов – частиц с неспаренными электронами:

СН3–СН2–СН2–СН2–СН3 → СН3–СН2–Н2 + Н2–СН3.

Частицы с неспаренными электронами недолговечны, они должны стабилизироваться:

Н2–СН3 → Н2С = СН2 + ;

СН3–СН2–Н2 +  → СН3–СН2–СН3.

Топлива, полученные при крекинге, содержат в себе значительное количество непредельных углеводородов. Непредельные углеводороды оказывают неоднозначное влияние на качество топлива: с одной стороны, повышают октановые числа, а с другой – вызывают его осмоление в результате окисления неустойчивой двойной связи. Поэтому продукты крекинга подвергаются облагораживанию на различных катализаторах.

*Риформинг* – каталитическая переработка бензиновых фракций прямой перегонки нефти с помощью водорода под давлением с использованием катализаторов. Применяется главным образом для получения высокооктановых моторных топлив. Схема каталитического риформинга бензиновой фракции:

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| бензин (фракцияперегонки нефти)ОЧ = 30 - 45 | + Н2 |  катализаторMoO3, CoO, Cr2O3 | риформинг-бензинОЧ = 85 – 95 |

**Эксплуатационные свойства бензина**

1. ***Теплота сгорания*** – это химическая энергия, заключенная в топливе и выделяющаяся при его сгорании в виде теплоты. В двигателях внутреннего сгорания эта теплота превращается в механическую работу.

Для углеводородов существует зависимость теплоты сгорания от соотношения углерод/водород. Чем больше это соотношение в углеводородах, тем ниже его высшая теплота сгорания.

Наибольшей высшей теплотой сгорания обладают парафиновые углеводороды. Их теплота сгорания с увеличением молекулярной массы понижается. Ароматические углеводороды имеют самую низкую высшую теплоту сгорания, повышающуюся с увеличением его молекулярной массы.

Изомерное строение углеводородов не оказывает существенного влияния на их теплоту сгорания.

2. ***Фракционный состав*** – *содержание в бензине тех или иных фракций* (объем. %).

Бензин, используемый в качестве топлива, включает следующие фракции перегонки нефти: бензины риформинга; бензины каталитического крекинга; бензины гидрокрекинга.

3. ***Детонационная стойкость*.** *Детонация* – *быстрый*, *приближающийся к взрыву процесс горения топлива, сопровождающийся неустойчивой работой двигателя*.

Устойчивость к детонации определяется химическим составом топлива. Наличие в топливе ароматических углеводородов или предельных углеводородов разветвленного строения, имеющих большое число коротких боковых цепей, снижает детонационную способность топливовоздушной смеси.

*Октановое число (ОЧ) численно равно содержанию (в объемн. %) изооктана (С8Н18, ОЧ=100) в его эталонной смеси с н-гептаном (С7Н16, ОЧ = 0), при котором эта смесь имеет равные с испытуемым топливом антидетонационные свойства.*

*Наименьшим октановым числом* обладают нормальные алканы. ОЧ возрастает при переходе от алканов к алкенам, циклоалканам и изоалканам (табл. 3). *Наибольшими* значениями ОЧ характеризуются арены.

 Таблица 3

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Вещество | Формула | ОЧ |
| н-гептан | СН3–(СН2)5–СН3 | 0 |
| н-гексан | СН3–(СН2)4–СН3 | 28 |
| гексен-1 | СН3–(СН2)3–СН=СН2 | 63 |
| циклогексан | С6Н12 | 77 |
| изопентан | СН3–СН2–СН(СН3)2 | 90 |
| изооктан | СН3-С(СН3)2СН2СН(СН3)2 | 100 |
| бензол | С6Н6 | 106 |

При полном сгорании топлива образуются СО2 и Н2О. Но в зависимости от вида топлива и направления процесса окисления при сгорании образуются органические гидроперекиси (R–O–O–H), органические перекиси R–O–O–R и гидроперекиси кислот (R–CO–O–O–H).

Гидроперекиси в зависимости от строения углеводородного радикала разлагаются с образованием радикалов H–O–O-, а также спиртов, альдегидов и кетонов.

Цепной характер реакции может вызывать микровзрывы (детонацию). Для их предупреждения в топливо вводят антидетонаторы, на которых происходит обрыв цепи. В качестве антидетонаторов обычно используется тетраэтилсвинец, или ТЭС Pb(C2H5)4. При 200оС происходит разложение Pb(C2H5)4 c образованием свинца, который затем окисляется до диоксида свинца:

Pb(C2H5)4 → Pb + 42H5;

Pb + O2 → PbO2.

Диоксид свинца разрушает перекисные соединения, образуя малоактивные продукты окисления углеводородов (спирты, альдегиды, кислоты) и оксид свинца, который окисляется до PbO2, например:

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| RCH2OOH | PbO2 | RCHO | + | PbO | + | H2O | + | 1/2O2. |

Тетраэтилсвинец представляет собой металлоорганическое соединение. Это тяжелая (=1,652 г/см3) ядовитая жидкость (ПДК 0,005 мг/м3), легко растворяющаяся во всех нефтепродуктах и не растворимая в воде, температура кипения 200 оС. ТЭС добавляют в бензины в составе этиловой жидкости, содержащей галогенопроизводные углеводородов, например, бромистый этил C2H5Br. Такие галогенпроизводные углеводородов называют «выносителями». При сгорании они образуют со свинцом и его окислами летучие соединения, которые имеют более высокое давление насыщенных паров, не конденсируются на деталях двигателей внутреннего сгорания и выносятся из него в парообразном состоянии.

Все бензины ядовиты (ПДК 0,1–0,3 г/м3), особенно этилированные.

В качестве антидетонаторов используются также менее токсичные вещества – этиловый спирт (С2Н5ОН), тетраметилсвинец Pb(CH3)4. Использование этилового спирта может привести к расслоению его смесей с бензином, поэтому в этом случае необходим стабилизатор. Тетраметилсвинец имеет более низкую температуру кипения (110 оС) и более высокое давление насыщенных паров, что способствует равномерному распределению его по цилиндрам двигателя.

Перспективным антидетонатором является пентакарбонил марганца Mn(CO)5.

В качестве высокооктановой добавки может быть применен метилтретбутиловый эфир (МТБЭ) СН3–О–С4Н9. Он не ядовит, отличается более высокой теплотой сгорания, хорошо смешивается с бензином в любых соотношениях, не агрессивен к конструкционным материалам.

4. ***Химическая и физическая стабильность.***

*Химическая стабильность* – способность топлива сохранять без изменения свой химический состав. Концентрация фактических смол является показателем уровня химической стабильности. Такие отрицательные явления, как окисление, осмоление обусловливаются недостатком химической стабильности топлива. Для повышения химической стабильности в бензины вводят ингибиторы (антиокислительные присадки), например древесно-смоляной антиокислитель ДСА (0,05 – 0,15%), синтетический ингибитор – ионол (0,03 – 0,1%).

*Физическая стабильность* – способность топлива сохранять без изменения свой фракционный состав и однородность.

*Противокоррозионные свойства* оценивают по кислотности, общему содержанию серы, отсутствию активных сернистых соединений. Содержание серы в бензине снижает мощность двигателя, увеличивает расход топлива. При сгорании сернистых топлив образуются коррозионно-активные вещества (SO2, SO3). Опасность возникновения коррозии от оксидов серы особенно велика в условиях, благоприятствующих конденсации водяного пара вместе с оксидами серы с образованием сернистой Н2SO3 и серной Н2SO4 кислот. Образующиеся кислоты вызывают коррозию деталей питания двигателя, а также наносят большой вред окружающей среде.

**2. Методика расчета термодинамических характеристик**

***Теплота сгорания вещества*** *(Q)* – *тепловой эффект реакции окисления кислородом элементов, входящих в состав этого вещества до образования высших оксидов* (CO2(г), H2O(ж)). Теплоту сгорания обычно относят к стандартному состоянию (р=101,3 кПа; Т=298 К), одному молю топлива и называют *стандартной теплотой сгорания* (кДж/моль).

Для углеводородов продуктами сгорания являются СО2 (газ) и Н2О(ж). Азот, входящий в состав сжигаемого соединения, превращается в N2; галогены – в HCl, HBr, HJ; сера – в SO2.

***Сгорание топлива***  – быстрая реакция взаимодействия углеводородов и примесей топлива с кислородом воздуха. При сгорании происходит превращение химической энергии топлива в тепловую и далее в механическую.

При сгорании топлива выделяется тепло, количество которого зависит от состава горючей смеси и свойств самого топлива.

Способность топлива выделять при полном сгорании то или иное количество тепла обусловливается его ***теплотой сгорания* (*теплотворной способностью*)**.

Различают высшую и низшую теплоту сгорания. Если вода, содержащаяся в топливе и образующаяся при сгорании водорода топлива, присутствует в виде жидкости, то количество выделившейся теплоты характеризуется высшей теплотой сгорания, если – в виде пара, то теплота сгорания называется низшей.

***Высшая теплота сгорания топлива* –**  количество теплоты, которое выделяется при полном сгорании топлива, включая теплоту конденсации водяных паров при охлаждении продуктов сгорания.

***Низшая теплота сгорания топлива*** – количество теплоты, которое выделяется при полном сгорании топлива, но без учета теплоты конденсации водяного пара.

В двигателях внутреннего сгорания температура выходящих газов выше температуры конденсации водяных паров, поэтому при расчетах пользуются значениемнизшей теплоты сгорания.

Реакция сгорания может быть выражена следующим уравнением:

С*n*Н*m*O*r* + ⋅(O2 + 3,75 N2) 

  *n* CO2(г) +  H2O(ж) + ⋅3,75 N2, (1)

где *n*, *m*, *r* – число атомов углерода, водорода и кислорода, соответственно, в соединении (топливо); (О+ 3,75N2) – состав воздуха, моль.

Расчет теплоты сгорания, как любого теплового эффекта, проводится с использованием закона Гесса [1, 2].

Высшая энтальпия сгорания топлива рассчитывается в соответствии с уравнением реакции (1),  (кДж/моль топлива):

,

где – стандартная энтальпия сгорания исходных органических веществ, кДж/моль; – стандартная энтальпия сгорания конечных продуктов, кДж/моль.

Энтальпии сгорания H2O(ж), CO2(г) и N2(г) принимаются равными нулю, так как они являются конечными продуктами сгорания.

Тогда высшая энтальпия сгорания может быть рассчитана по уравнению:

.

Высшая теплота сгорания топлива (теплотворная способность топлива) QВ (кДж/кг, МДж/кг топлива) рассчитывается по уравнению:

QВ

где М – масса моля топлива, г/моль.

Для сравнения различных топлив по теплотворной способности в качестве базы принята *единица условного топлива* (у.т.), имеющего теплоту сгорания, равную 29,3 МДж/кг твердого и жидкого топлива и 29,3 МДж/м3 газообразного топлива.

Низшая энтальпия сгорания топлива (кДж/моль топлива) рассчитывается по уравнению реакции (2):

С*n*Н*m*O*r* +⋅(O2+3,75 N2) 

  *n* CO2(г) + H2O(г)+⋅3,75 N2, (2)

.

Низшая энтальпия сгорания топлива отличается от высшей на энтальпию конденсации водяного пара (=−44,01 кДж/моль). Поэтому

.

Низшая теплота сгорания топлива QН (кДж/ кг, МДж/кг топлива)

QH

где М − масса моля топлива, г/моль.

Для полного сгорания массовой или объемной единицы топлива необходимо вполне определенное количество воздуха, которое называется ***теоретически необходимым.***

Теоретически необходимое количество воздуха для полного сгорания 1 кг топлива (кг воздуха / кг топлива) для реакции (1) рассчитывается по уравнению:

,

где М, М, М топлива – масса моля кислорода, азота и топлива, соответственно, г/моль.

От соотношение топлива и воздуха зависит соотношение между СО2 и СО в продуктах горения.

В реальных условиях воздух для сгорания подается с некоторым избытком. Подвод большего количества воздуха по сравнению с теоретически необходимым обусловливается тем, что на практике не достигается полного и достаточно быстрого перемешивания поступающего воздуха с топливом, из-за чего температура топливовоздушной смеси может упасть ниже температуры воспламенения топлива, при этом часть его не успевает сгореть. Если подача воздуха недостаточна, то топливо сгорает не полностью, в продуктах горения увеличивается доля СО. Поэтому необходимо соблюдать оптимальное соотношение между топливом и воздухом.

Количество топливовоздушной смеси (М1, моль) для реакции (1) равно:

М1 = 1топлива +⋅(О2 + 3,75N2).

Низшая теплота сгорания топливовоздушной смеси (*калорийность стехиометрической смеси топлива с воздухом*, *q*н, кДж/м3) рассчитывается как отношение теплоты сгорания единицы топлива к общему количеству горючей смеси:



где 22,4·10-3 м3 /моль – объем моля топлива при нормальных условиях.

Полученные результаты представляют в виде таблицы, в которой сравниваются характеристики традиционного вида топлива (бензина) и вещества, предлагаемого в качестве альтернативного топлива (табл. 4).

 Таблица 4

**Сравнительные характеристики (Qн, , qн) данного**

**вещества и традиционного вида топлива (бензина)**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Характеристики | Бензин | Вещество(расчет) |
| Низшая теплотворная способность топлива, Qн , (МДж/кг) | 43,3 – 44,0 |  |
| Низшая теплота сгорания топливовоздушной смеси, *q*н (кДж/м3) | 3439 - 3910 |  |
| Стехиометрическая потребность воздуха в процессе сгорания,  (кг воздуха / кг топлива) | 14,9 |  |

#  ЛИТЕРАТУРА

*Основная*:

1. ХИМИЯ: теория, справочные материалы, лабораторные работы, контрольные задания и примеры решения задач: учеб. пособие для вузов / Г.Ю. Остаева, [и др.]; под общей ред. проф. И.М. Паписова. – 3-е изд., дополн. и перераб. – М.: МАДИ, 2013.

2. Коровин, Н.В. Общая химия: учебник / Н.В. Коровин. – М.: Академия, 2012.

*Дополнительная*:

1. Глинка, Н.Л. Общая химия: учебник / Н.Л. Глинка. – М.: КноРус, 2012.

2. Глинка, Н.Л. Общая химия: учебник / Н.Л. Глинка; под редакцией В.А. Попкова, А.В. Бабкова. – М.: Юрайт, 2013.

3. Колчин, А.И. Расчет автомобильных и тракторных двигателей: учеб. пособие для вузов / А.И. Колчин, Демин В.П. – М.: Высшая школа, 2008.

4. Льотко, В. Применение альтернативных топлив в двигателях внутреннего сгорания / В. Льотко, В.Н. Луканин, А.С. Хачиян. – М.: МАДИ (ТУ), 2000.

5. Мысник, М.И. Анализ теплофизических свойств альтернативных топлив для двигателей внутреннего сгорания / М.И. Мысник, А.Е. Свистула / Ползуновский вестник № 1– 2. 2009. С.37– 43.

**3. Методика выполнения курсовой работы** (примеры)

**Задание.** На основании зависимости эксплуатационных свойств топлив от их физико-химических характеристик и термодинамических расчетов рассмотреть возможность использования метана СН4(г)(*пример* 1)и этилового спирта С2Н5ОН(ж) (*пример* 2) в качестве альтернативного топлива или добавки к традиционным видам топлив.

*Пример* 1

**1. Физико-химические свойства**

Метан – бесцветный газ без запаха; температура плавления -182,48 °С; температура кипения – 161,49 °С; молярная масса 16,04 г/моль; плотность по воздуху 0,555 г/см3 (20 °С); критическое давление 4,58 МПа; температура вспышки – 187,9 °С, температура самовоспламенения 537,8 °С; практически нерастворим в воде; хорошо растворим в углеводородах, их галогенопризводных, эфирах.

Метан является компонентом природных (до 99,5%), нефтяных попутных (39 – 91%), болотных (свыше 99%) и рудничных (34 – 48%) газов. Образуется при анаэробном разложении растений («болотный газ»).

**2. Расчет термодинамических величин**

2.1. Реакция горения в воздухе:

С*n*Н*m*O*r* + ⋅(O2 + 3,75 N2) 

  *n* CO2(г) +  H2O(ж) + ⋅3,75 N2.

Для метана СН4: *n*=1, *m*=4, *r* =0:

CH4(г) + 2(O2 + 3,75N2)CO2(г) + 2H2O(ж) + 7,5N2.

2.2. Табличное значение стандартной энтальпии сгорания метана =−890,31 кДж/моль.

Следовательно, высшая энтальпия сгорания топлива  равна:

−890,31 кДж/моль СН4.

2.3. Высшая теплота сгорания топлива QВ :

Qв55644 кДж/кг СН4 ≈

≈55,6 МДж/кг СН4.

2.4. Низшая энтальпия сгорания топлива  рассчитывается по уравнению реакции:

С*n*Н*m*O*r* +⋅(O2+3,75 N2) 

 *n* CO2(г) + H2O(г)+⋅3,75 N2.

Для метана

CH4(г) + 2(O2 + 3,75N2)CO2(г) + 2H2O(г) + 7,5N2.

Низшая энтальпия сгорания  отличается от высшей на энтальпию конденсации водяного пара =−44,01 кДж/моль. Из уравнения реакции горения метана видно, что образуется два моля воды. Поэтому

–−890,31+2∙44,01=

=−802,29 кДж/моль.

2.5. Низшая теплота сгорания топлива QН:

QH50143 кДж/кг СН4 ≈

≈50,1 МДж/ кг СН4.

2.6. Теоретически необходимое количество воздуха для полного сгорания 1 кг метана:



=17,1 кг воздуха/кг топлива

2.7. Количество топливовоздушной смеси:

М1 = 1топлива + (О2 + 3,75N2)=1+2(1+3,75)=10,5 моль.

2.8. Низшая теплота сгорания топливовоздушной смеси *q*н, она же калорийность стехиометрической смеси топлива с воздухом:

 кДж/м3.

 Таблица 5

**Сравнительные характеристики (QН, , *q*н)**

 **метана и бензина**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Характеристики | Бензин | Метан |
| Справочные данные | Расчет |
| Низшая теплотворная способность, Qн (МДж/кг) | 43,3 – 44,0 | 50,0 | 50,1 |
| Низшая теплота сгорания топливовоздушной смеси, *q*н (кДж/м3) | 3439 − 3910 | 3400 | 3411 |
| Стехиометрическая потребность воздуха в процессе сгорания,  (кг воздуха / кг топлива) | 14,9 | − | 17,1 |

**3.** **Выводы**

Приведенные расчеты термодинамических параметров метана показывают, что этот вид топлива превосходит по теплотворной способности бензин, имеет высокую теплоту сгорания, но при сгорании метана требуется подвод большего количества воздуха (табл. 5).

Метан имеет хорошие эксплуатационные характеристики и привлекательные цены.

Метан не токсичен, имеет IV класс опасности. ПДК 300 мг/м3. При использовании метана значительно снижаются вредные выбросы. Например, в отработавших газах оксида углерода меньше в 2 – 3 раза, по сравнению с бензином, а сажа и соединения серы и свинца отсутствуют.

Возможно переоборудование для работы на метане практически любых бензиновых двигателей: карбюраторных, инжекторных и дизельных.

При использовании метана в качестве моторного топлива возникает одна проблема – компактно его можно хранить только в сжатом виде под давлением в 250 атмосфер. Для сжижения, сжатия, хранения и транспортирования метана требуется специальное оборудование.

*Пример* 2.

**1. Физико-химические свойства этилового спирта**

Этиловый спирт – бесцветная прозрачная жидкость; молярная масса С2Н5ОН 46 г/моль; температура плавления –114,14°С; температура кипения 78,3°С; критическое давление 6,395 МПа; температура вспышки 13°С; температура самовоспламенения 404°С; плотность 0,7893 г/см3; смешивается с водой в любых соотношениях.

**2. Расчет термодинамических величин**

2.1. Реакция горения этилового спирта в воздухе:

С*n*Н*m*O*r* + ⋅(O2 + 3,75 N2) 

  *n* CO2(г) +  H2O(ж) + ⋅3,75 N2.

Для этилового спирта С2Н5ОН: *n*=2, *m*=6, *r* =1:

C2H5OH(Ж) + 3 (O2 + 3,75N2)(г)  2 CO2(г)+ 3H2O(ж) + 11,25 N2.

2.2. Табличное значение стандартной энтальпии сгорания этилового спирта =−1366,91 кДж/моль.

Следовательно, высшая энтальпия сгорания топлива  равна:

−1366,91 кДж/моль С2Н5ОН.

2.3. Высшая теплота сгорания топлива QВ:

Qв29715кДж/кг С2Н5ОН≈

≈29,72 МДж/кг С2Н5ОН.

2.4. Низшая энтальпия сгорания топлива  рассчитывается по уравнению реакции:

С*n*Н*m*O*r* +⋅(O2+3,75 N2) 

  *n* CO2(г) + H2O(г)+⋅3,75 N2.

Для этилового спирта

C2H5OH(Ж) + 3 (O2 + 3,75N2)(г)  2 CO2(г)+ 3H2O(г) + 11,25 N2.

Низшая энтальпия сгорания  отличается от высшей на энтальпию конденсации водяного пара =−44,01 кДж/моль. Из уравнения реакции горения этилового спирта видно, что образуются три моля воды. Поэтому

−1366,91+3·44,01=

=−1234,88 кДж/моль.

2.5. Низшая теплота сгорания топлива QН:

QН26845 кДж/кг С2Н5ОН ≈

≈ 26,85 МДж/кг С2Н5ОН.

2.6. Теоретически необходимое количество воздуха для полного сгорания 1 кг топлива:



= 8,9 кг воздуха/кг топлива.

2.7. Количество топливовоздушной смеси:

М1 = 1топлива + (О2 + 3,75N2)=1топлива+3(1+3,75)=15,25 моль.

2.8. Низшая теплота сгорания топливовоздушной смеси *q*н, она же калорийность стехиометрической смеси топлива с воздухом:

 кДж/м3.

 Таблица 6

**Сравнительные характеристики (QН, , *q*н)**

**этилового спирта и бензина**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Характеристики | Бензин | Этиловый спирт |
| Справочные данные | Расчет |
| Низшая теплотворная способность, QН (МДж/кг) | 43,3 – 44,0 | 25,0 – 26,8 | 26,85 |
| Низшая теплота сгорания топливовоздушной смеси, *q*н (кДж/м3) | 3439 − 3910 | 3680 | 3600 |
| Стехиометрическая потребность воздуха в процессе сгорания,  (кг воздуха / кг топлива) | 14,9 | 9,0 | 8,9 |

**3. Выводы**

Из приведенных данных (табл. 6) следует, что этиловый спирт и бензин имеют близкую по значению теплотворную способность стехиометрической смеси.

Для этилового спирта характерна меньшая теплотворная способность единицы массы топлива и требуется меньшее стехиометрическое количество воздуха, необходимое для сгорания спирта, что обусловлено меньшим содержанием углерода и большим содержанием кислорода в спирте.

Анализ физико-химических свойств этилового спирта и термодинамических расчетов в сравнении со свойствами бензина показывает возможность его использования в качестве топлива для двигателей с искровым зажиганием.

Проблемой, ограничивающей применение этилового спирта в качестве топлива, являются большие затраты энергии на производство спирта по сравнению с энергией, получаемой в процессе его сгорания.

Кроме того, коррозионная активность спиртов, а также их активность по отношению к ряду пластмасс требует пересмотра материалов топливной системы.

Этиловый спирт применяется в настоящее время для питания автомобилей в виде смеси (90% бензина + 10% С2Н5ОН – газойль).

**ПРИЛОЖЕНИЕ**

 Таблица 1

Варианты заданий для выполнения курсовой работы

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| № варианта | Вещество, агрегатное состояние | № варианта | Вещество, агрегатное состояние |
| 1 | С2Н2 (г) (ацетилен) | 17 | н-С6Н14(ж) (н-гексан) |
| 2 | С2Н4(г) (этилен) | 18 | н-С7Н16(ж) (н-гептан) |
| 3 | С2Н6(г) (этан) | 19 | н-С8Н18 (ж) (н-октан) |
| 4 | С3Н4 (г) (пропадиен) | 20 | н-С9Н20 (ж) (н-нонан) |
| 5 | С3Н6(г) (пропилен) | 21 | н-С10Н22(ж) (н-декан) |
| 6 | С3Н8(г) (пропан) | 22 | СН3ОН(ж)(метиловый спирт) |
| 7 | С3Н6(г) (циклопропан) | 23 | С3Н5ОН (ж)(аллиловый спирт) |
| 8 | н-С4Н8(г) (н-бутилен) | 24 | С3Н7ОН (ж) (н-пропиловый спирт) |
| 9 | изо-С4Н8(г) (изобутилен) | 25 | С3Н7ОН (ж)(изопропиловый спирт) |
| 10 | н-С4Н10(г) (н-бутан) | 26 | С4Н8О2 (ж)(этилацетат) |
| 11 | изо-С4Н10(г) (изобутан) | 27 | С4Н9ОН (ж)(н-бутиловый спирт) |
| 12 | С5Н10(ж) (циклопентан) | 28 | С4Н9ОН (ж)(изобутиловый спирт) |
| 13 | н-С5Н12(г) (н-пентан) | 29 | С4Н10О (ж) (диэтиловый эфир) |
| 14 | изо-С5Н12(г) (изопентан) | 30 | С6Н5СН2ОН (ж)(бензиловый спирт) |
| 15 | С6Н10(ж) (циклогексен) | 31 | С6Н11ОН (ж)(циклогексанол) |
| 16 | С6Н12(ж) (циклогексан) | 32 | С8Н17ОН(ж) (октиловый спирт) |

Таблица 2

Значения стандартных энтальпий сгорания

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Вещество | Агрегатноесостояние | Но298,сгор.,кДж/моль |
| **Углеводороды** |
| СН4 (метан)  | газ |  -890,31 |
| С2Н2 (ацетилен) | газ | -1299,63 |
| С2Н4 (этилен) | газ | -1410,97 |
| С2Н6 (этан) | газ | -1559,88 |
| С3Н4 (пропадиен) | газ | -1946,00 |
| С3Н6 (пропилен) | газ | -2051,00 |
| С3Н8 (пропан) | газ | -2220,03 |
| С3Н6 (циклопропан) | газ | -2078,60 |
| н-С4Н8 (н-бутилен) | газ | -2717,30 |
| изо-С4Н8 (изобутилен) | газ | -2700,50 |
| н-С4Н10 (н-бутан) | газ | -2878,83 |
| изо-С4Н10 (изобутан) | газ | -2871,69 |
| С5Н10 (циклопентан) | жидкость | -3278,60 |
| н-С5Н12 (н-пентан) | газ | -3536,15 |
| изо-С5Н12 (изопентан) | газ | -3528,11 |
| С6Н10 (циклогексен) | жидкость | -3731,70 |
| С6Н12 (циклогексан) | жидкость | -3919,91 |
| н-С6Н14 (н-гексан) | жидкость | -4163,12 |
| н-С7Н16 (н-гептан) | жидкость | -4811,12 |
| н-С8Н18 (н-октан) | жидкость | -5450,50 |
| н-С9Н20 (н-нонан)  | жидкость | -6124,50 |
| н-С10Н22 (н-декан) | жидкость | -6737,10 |
| **Кислородосодержащие соединения** |
| СН3ОН (метиловый спирт) | жидкость |  -715,00 |
| С2Н5ОН (этиловый спирт) | жидкость | -1366,91 |
| С3Н5ОН (аллиловый спирт) | жидкость | -1851,00 |
| С3Н7ОН (н-пропиловый спирт) | жидкость | -2010,40 |
| С3Н7ОН (изопропиловый спирт) | жидкость | -2003,80 |
| С4Н8О2 (этилацетат) | жидкость | -2254,21 |
| С4Н9ОН (н-бутиловый спирт) | жидкость | -2671,90 |
| С4Н9ОН (изобутиловый спирт) | жидкость | -2633,00 |
| С4Н10О (диэтиловый эфир) | жидкость | -2730,90 |
| С6Н5СН2ОН (бензиловый спирт) | жидкость | -3741,70 |
| С6Н11ОН (циклогексанол) | жидкость | -3726,70 |
| С8Н17ОН (октиловый спирт) | жидкость | -5280,20 |

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

|  |  |
| --- | --- |
| 1. Введение | 3 |
| 2. Методика расчета термодинамических характеристик | 11 |
| 3. Методика выполнения курсовой работы(примеры)ПРИЛОЖЕНИЕ  | 1623 |
|  |  |