

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РЕАКЦИЙ ПРЕВРАЩЕНИЯ СЕРО- И АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРОЦЕССЕ ГИДРООЧИСТКИ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА**

**Е. Р. Кислицкая**

Научный руководитель - доцент Н.И. Кривцова

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия*

Гидроочисткой является каталитический процесс, который проводится при повышенном давлении и температуре под действием водорода, для получения нефтяных дистиллятов с пониженным содержанием серо-, азот- и кислородосодержащих соединений. В частности, данный процесс позволяет снизить коррозионную агрессивность топлив и их склонность к образованию осадков, а также уменьшить количество токсичных газовых выбросов в окружающую среду. Данный процесс позволяет защитить катализаторы, которые в дальнейшем используются в различных процессах, от отравления неуглеводородными соединениями. В результате повышается выход и качество сырья и значительно сокращается загрязнение атмосферы оксидами серы [1].

Цель работы – расчет и анализ термодинамических параметров реакций превращения серо- и азотсодержащих соединений в процессе гидроочистки дизельного топлива с помощью квантово-химических методов расчета.

Расчет термодинамических параметров реакций превращения серо- и азотсодержащих соединений, таких как энтальпия, энергия Гиббса и энтропия был рассчитан при  $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $P = 2\text{ МПа}$ . Изучение влияния местоположения радикала в молекулах бензотиофена и индола проводили при  $T = 360\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $P = 3,5\text{ МПа}$ . Все квантово-химические расчеты проведены на программном комплексе GAUSSIAN.

*Таблица 1*

*Расчет термодинамических параметров для типичных представителей серосодержащих соединений, при  $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $P = 2\text{ МПа}$*

Название соединения	$\Delta H$ , кДж/моль	$\Delta G$ , кДж/моль	$\Delta S$ , Дж/(моль · К)
Тиофен	-331,01	-153,33	-264,21
Бензотиофен	-199,86	-148,69	-154,23
Дибензотиофен	-69,44	-19,21	-74,61
Сульфид	-113,02	-159,32	-39,24

Термодинамический анализ реакций гидрирования серосодержащих соединений показал, что реакционная способность сернистых соединений в реакциях гидрирования уменьшается в ряду: сульфид > тиофен > бензотиофен > дибензотиофен, что также соответствует увеличению их стабильности и подтверждается литературными данными [2].

*Таблица 2*

*Расчет термодинамических параметров для типичных представителей азотсодержащих соединений, при  $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $P = 2\text{ МПа}$*

Название соединения	$\Delta H$ , кДж/моль	$\Delta G$ , кДж/моль	$\Delta S$ , Дж/(моль · К)
Пиридин	-332,14	-74,77	-382,80
Хинолин	-229,28	-62,84	-247,55
Изохинолин	-241,17	-72,62	-250,69
Пиррол	-284,83	-107,24	-264,15
Идол	-159,56	-56,08	-156,10

Термодинамический анализ реакций гидрирования азотсодержащих соединений показал, что реакционная способность азотистых соединений увеличивается в ряду: индол < хинолин < изохинолин < пиридин < пиррол, что также соответствует уменьшению их стабильности.

Отрицательное значение энтальпии свидетельствует о том, что все реакции гидрирования серо- и азотсодержащих соединений, в процессе гидроочистки дизельного топлива, экзотермические.

Изменение Энергии Гиббса в ходе химической реакции позволяет судить о возможности ее протекания. Все выше представленные превращения серо- и азотсодержащих веществ осуществляются при  $\Delta G < 0$ , следовательно, процесс является необратимым и самопроизвольным.

**СЕКЦИЯ 12. СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОДГОТОВКИ И ПЕРЕРАБОТКИ  
ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ. ПОДСЕКЦИЯ 2 – ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ  
ПОДГОТОВКИ И ПЕРЕРАБОТКИ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ.**

Энтропия является мерой беспорядочности системы, Изменение  $\Delta S$  системы в результате реакций уменьшалось (энтропия реакции отрицательная), то есть в ходе реакции объем системы будет уменьшаться.

Наличие и положение радикала в соединениях оказывает существенное воздействие на реакционную способность молекулы и ее стабильность, поэтому был проведен расчет термодинамических параметров для реакций с бензотиофеном и индолом, при  $T = 360\text{ }^\circ\text{C}$  и  $P = 3,5\text{ МПа}$  с различным положением метильного радикала. Данные классы были выбраны для анализа, так как они являются типичными представителями серо- и азотсодержащих соединений, присутствующих в дизельном топливе, и имеют похожую структуру молекулы, отличаются непосредственно гетероатомом.

**Таблица 3**

**Расчет термодинамических параметров для бензотиофена при  $T = 360\text{ }^\circ\text{C}$  и  $P = 3,5\text{ МПа}$**

Название соединения	$\Delta H$ , кДж/моль	$\Delta G$ , кДж/моль	$\Delta S$ , Дж/(моль · К)
Бензотиофен	-192,98	-105,20	-167,24
2-Метилбензотиофен	-182,19	-88,84	-158,42
3-Метилбензотиофен	-188,63	-95,59	-149,05
4-Метилбензотиофен	-194,31	-100,59	-157,83
5-Метилбензотиофен	-198,91	-108,22	-162,64
6-Метилбензотиофен	-203,37	-97,79	-139,07
7-Метилбензотиофен	-199,15	-96,57	-143,81

**Таблица 4**

**Расчет термодинамических параметров для индола при  $T = 360\text{ }^\circ\text{C}$  и  $P = 3,5\text{ МПа}$**

Название соединения	$\Delta H$ , кДж/моль	$\Delta G$ , кДж/моль	$\Delta S$ , Дж/(моль · К)
Индол	-158,44	-68,10	-142,86
2-Метилиндол	-140,52	-44,23	-152,27
3-Метилиндол	-150,82	-56,42	-151,22
4-Метилиндол	-150,05	-55,58	-149,39
5-Метилиндол	-160,16	-77,03	-131,46
6-Метилиндол	-159,10	-74,48	-133,82
7-Метилиндол	-156,76	-77,16	-125,87

Результаты расчета термодинамических параметров превращения метилбензотиофена и метилиндола показали что, чем ближе находится метильный радикал к гетероатому в молекуле, тем труднее происходит гидрогенолиз и тем устойчивее является соединение. Энергия Гиббса бензотиофена с различным положением метильного радикала изменяется от -88,84 до -108,22 кДж/моль, а  $\Delta G$  индола, 2-метилиндола и его изомеров находится в пределах от -44,23 до -77,16 кДж/моль. В результате реакционная способность серосодержащих веществ выше по сравнению с азотсодержащими соединениями.

Полученные результаты расчетов превращения серо- и азотсодержащих соединений лягут в основу математической модели гидроочистки дизельного топлива.

#### Литература

1. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа / С.А. Ахметов. - Уфа: Изд-во Гилем, 2002. – 672с.
2. Солодова Н.Л. Получение низкозастывающих малосернистых дизельных топлив / Н.Л.Солодова, Е.Е. Хамзин, Е.А.Емельянычева. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2014. – с.214-217.