



Рис. 1. Температурная зависимость скорости термодеструкции смеси катализатора (а), (б) с первичной каменноугольной смолой от обратной температуры

Расчетные значения константы скорости и энергия активации, показали, что нельзя сделать однозначный вывод об активности выбранных катализаторов, так как ПКС – это сложная органическая система, и величины кинетических параметров следует рассматривать как эффективные параметры формальной кинетики. Максимальные значения эффективных параметров, таких как константа скорости и энергия активации, можно рассматривать в качестве критериев оценки активности выбранных катализаторов. На основе представленных данных можно получить ряд активности выбранных катализаторов

для термодеструкции смеси ПКС с катализатором, а именно: образец 2 > образец 4 > образец 1 > образец 7 > образец 6 > образец 3 > образец 5 > образец 8.

Таким образом, в результате использования метода определения термокинетических параметров по точке перегиба на термогравиметрической кривой были рассчитаны значения термокинетических параметров деструкции смеси ПКС с катализатором и на основании величин энергии активации был составлен ряд активности выбранных катализаторов.

Список литературы

1. Букварева О. Ф., Бухаркина Т. В. // *Кинетика и термохимия процессов термодеструкции углеводородсодержащих веществ.* – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2001. – 28 с.
2. Гюльмалиев А. М., Головин Г. С., Гладун Т. Г. *Теоретические основы химии угля.* – М.: Изд-во МГГУ, 2003. – 556 с.
3. Папков В. С., Слонимский Г. Л. // *ВМС, 1966.* – Т. 8. – № 1. – С. 80.
4. Скляр М. Г., Шустиков В. И., Вирозуб И. В. // *ХТТ, 1968.* – № 3. – С. 22.
5. Янке Е., Эмде Ф. // *Таблица функций.* – М.: Физматгиз, 1959. – 420 с.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ

С. Б. Айдаров, О. Е. Митянина

Научный руководитель – к.т.н., доцент М. А. Самборская

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Томск, пр. Ленина, 30, aidarovserik333@gmail.com

В связи с растущим потреблением нефти и нефтепродуктов сверхвязкие тяжелые нефти становятся востребованными в экономике РФ [1]. Таким образом, разработка подходов по облагораживанию тяжелого нефтяного сырья (ТНС) с получением маловязкой полусинтетической нефти является актуальной задачей [2].

Одним из методов получения маловязких качественных продуктов из ТНС являются процессы, основанные на термических и термокаталитических превращениях в присутствии воды [2]. При этом полные механизмы и качественные математические модели разрушения сераорганических соединений в водной среде в

настоящее время отсутствуют. В связи с этим целью данной работы является рассчитать энергии связи сераорганических соединений и оценить качественно прочность химических связей.

Оптимизация геометрии и расчеты полных энергии исследуемых молекул и радикалов, образовавшихся при разрыве химической связи, выполнялись методом теории функционала плотности (DFT) с использованием гибридного функционала B3LYP в базисе 6-31G в программе Firefly 8.2.0 (PC GAMESS) [3, 4]. Энергия связи была рассчитана по формуле 1, как разница между суммарной энергией двух радикалов и энергией молекулы.

$$D = \{E_{tot}(R^1) + E_{tot}(R^2) - E_{tot}(R^1R^2)\}, \quad (1)$$

где, R^1 и R^2 радикалы, полученные в результате гомолитического разрыва связей. Результаты расчетов приведены в таблице 1.

Как видно из таблицы 1, в молекуле диметилдисульфида, метантиола и бензилтиола наблюдается высокая прочность C–H связей. Связь S–S в молекуле диметилдисульфида является наименее прочной, следовательно, при разложении изучаемых веществ её разрыв будет более вероятен. В молекулах метантиола и бензилтиола слабой связью является C–S связь. В то же время, слабая C–S связь в указанных молекулах оказалась самой прочной в молекуле тиофенола.

В молекуле метилтиофена C–H связь не будет самой прочной, так как атом серы находится в цикле, соответственно, разрыв цикла требует

Таблица 1. Энергии связи сернистых соединений нефтяных фракций

Молекула	Связь	D, кДж/моль
Диметилдисульфид	S–S	158,5
	C–S	214,4
	C–H	419,4
Метантиол	C–S	282,7
	S–H	333,0
	C–H	460,1
Бензилтиол	C–S	262,6
	C–H	495,5
	S–H	336,9
Тиофенол	C–S	688,0
	C–H	499,1
	S–H	338,6
Метилтиофен	C–H	375,3
	C–H	504,2

большую энергию. C–H связи в молекуле метилтиофена показывают разные значения энергии связи и это обусловлено тем, что атомы водорода в исследуемой молекуле не являются эквивалентными с точки зрения окружения.

Проведённые расчёты позволяют оценить энергию связей в молекулах сераорганических соединений, наиболее распространённых в нефти и нефтепродуктах. Это в дальнейшем позволит сделать предположение о механизме химических реакций и сформировать математическую модель процесса акватермолиза.

Список литературы

1. Данилова Е. А. Тяжелые нефти России // *The Chemical Journal*, 2008. – № 12. – P. 34–37.
2. Eletskaa P. M., Sosnina G. A., Zaikina O. O. Heavy Oil Upgrading in the Presence of Water // *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*, 2017. – Vol. 4. – № 10. – P. 545–572.
3. Granovsky A. A., Firefly version 8, [www http:// clas-sic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html](http://clas-sic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html).
4. Schmidt M. W., Baldrige K. K., Boatz J. A., Elbert S. T., Gordon M. S., Jensen J. H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K. A., Su S., Windus T. L., Dupuis M., Montgomery J. A. General Atomic and Molecular Electronic Structure System // *Computational Chemistry*, 1993. – Vol. 14. – № 11. – P. 1347–1363.