

УДК 665.658.2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ФРАКЦИИ ПЕРВИЧНОЙ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ АДДИТИВНЫМ МЕТОДОМ

© 2021 г. Д. Е. Айтбекова^{1,*}, М. И. Байкенов^{1,**}, Н. Ж. Балпанова^{1,***}, А. Тусипхан^{1,****}, Г. Г. Байкенова^{2,3,**}, Т. А. Яркова^{4,*****}, А. М. Гюльмалиев^{5,*****}

¹ Карагандинский университет имени академика Е.А. Букетова, 100028 Караганда, Республика Казахстан

² Карагандинский экономический университет Казпотребсоюза, 100009 Караганда, Республика Казахстан

³ Южно-Уральский государственный университет, 454080 Челябинск, Россия

⁴ ФГБОУ ВО Российский экономический университет имени Г.В. Плеханова, 117997 Москва, Россия

⁵ ФГБУН Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, 119991 Москва, Россия

*e-mail: darzhan91@mail.ru

**e-mail: murzabek_b@mail.ru

***e-mail: nazerke_90@mail.ru

****e-mail: almas_kz_22@mail.ru

*****e-mail: tat772003@list.ru

*****e-mail: gyulmaliev@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 15.08.2020 г.

После доработки 15.08.2020 г.

Принята к публикации 09.12.2020 г.

Приведены результаты расчета термодинамических функций фракции первичной каменноугольной смолы с температурой выкипания до 300°C для моделирования продуктов гидрогенизации с помощью аддитивного метода. На модельных реакциях гидрирования *o*-крезола показано, что в области температур 700 К реакция гидрирования ароматического кольца более вероятна, чем гидрогенолиз связи метильных и гидроксильных групп с ароматическим кольцом. Для суммарного состава каменноугольной смолы с температурой выкипания до 300°C, с учетом аддитивности термодинамических функций, в интервале температур 298–1000 К вычислены теплоемкость, энтальпия, энтропия и энергия Гиббса. Показано, что полученные данные могут быть использованы при моделировании процесса гидрогенизационной переработки фракции первичной каменноугольной смолы.

Ключевые слова: термодинамические функции, тяжелое углеводородное сырье, первичная каменноугольная смола, гидрогенизация, аддитивный метод

DOI: 10.31857/S0023117721030038

Одной из главных проблем коксохимической промышленности является образование в большом количестве первичной смолы из каменных углей (2–18%), которую не удается утилизировать в полном объеме [1]. Один из способов переработки образующейся смолы – гидрогенизационные процессы, продукты которых являются сырьем для дальнейших химических превращений в востребованные на рынке соединения.

Для термодинамических исследований углехимических процессов, в частности гидрогенизационной переработки угля, первичной каменноугольной смолы (ПКС) и ее фракций в широком температурном диапазоне, необходимо иметь данные по значению термодинамических функций, таких как теплоемкость, энтальпия, энтро-

пия, свободная энергия Гиббса. Один из теоретических методов расчета этих функций предложен в работе [2].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования была использована фракция с концом кипения 300°C, которую отбирали из каменноугольной смолы дистилляционной разгонкой. Каменноугольная смола была получена в процессе коксования угля на предприятии АО “ШубаркольКомир” (Республика Казахстан, г. Караганда).

Хромато-масс-спектрометрический анализ фракций проводили на газовом хроматографе фирмы *AgilentTechnologies 7890A* с масс-спектрометриче-

ским детектором 5975С. Для анализа использовалась подвижная фаза SE марки А, хроматографическая колонка HP-5HS, длина которой 30 м, диаметр 0.25 мм, толщина адсорбента внутри капилляра 0.25 мкм. Температура колонки изменялась равномерно от 60 до 300°C с течением времени; гелий подавался со скоростью 8 мл/с.

Образец вводили в колонку автосемплером 7683В объемом 1 мкл. После разделения в колонке исследуемый образец поступал в ионизационную камеру масс-спектрометра. В камере, по мере поступления, молекулы разбиваются на осколки электронным ударом энергией 70 эВ, при температуре 250°C. Осколки, вытянутые из ионизационной камеры электростатическим полем, поступали в квадрупольный конденсатор, с помощью которого получали масс-спектры компонентов исследуемого образца.

Хроматограммы и масс-спектры обрабатывали с помощью программы MSDChemStationE02.00.493. Для идентификации веществ по масс-спектрам использовали базу данных масс-спектров NIST-8.

Расчет термодинамических функций проводили аддитивным методом, разработанным в [2–4]. Расчет проводили по набору параметров, учитывающих гибридные состояния углеродных атомов и числа атомов водорода, связанных с ними химической связью. Метод позволяет рассчитать температурную зависимость термодинамических функций в интервале от 298 до 1000 К для углеводородов произвольной структуры. Термодинамические функции молекул представляются в следующем виде:

$$\Phi_{\mu} = \sum_{\mu} f_{\mu}, \quad (1)$$

где f_{μ} – величина свойства Φ , приходящаяся на μ -й тип структурной группы.

Расчет температурной зависимости C_p фрагментов проводился по квадратичной функции:

$$C_i^f(C_i^j) = a + bT + cT^2, \quad (2)$$

где a , b , c – эмпирические коэффициенты.

Изменения энтальпии ΔH_M и энтропии ΔS_M молекулы M в зависимости от температуры вычислялись по следующим формулам:

$$\Delta H_M(T) = \Delta H_{298} + \int_{298}^T \Delta C_{pM}(T) dT;$$

$$\Delta S_M(T) = \Delta S_{298} + \int_{298}^T \Delta C_{pM}(T) d(\ln T). \quad (3)$$

С учетом (2) из формул (3) имеем

$$\Delta H(T) = \Delta H_{298} + \alpha(T - 298) + \frac{\beta}{2}[T^2 - 298^2] + \frac{\gamma}{3}[T^3 - 298^3];$$

$$\Delta S(T) = \Delta S_{298} + \alpha \ln \frac{T}{298} + \beta(T - 298) + \frac{\gamma}{2}[T^2 - 298^2], \quad (4)$$

где $\alpha = \sum_{\mu} a_{\mu}$; $\beta = \sum_{\mu} b_{\mu}$; $\gamma = \sum_{\mu} c_{\mu}$.

Свободная энергия Гиббса ΔG вычислялась по формуле

$$\Delta G(T) = \Delta H(T) - T\Delta S(T). \quad (5)$$

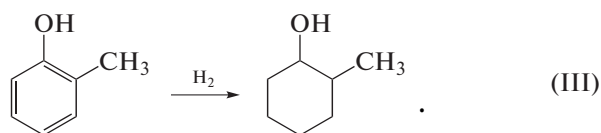
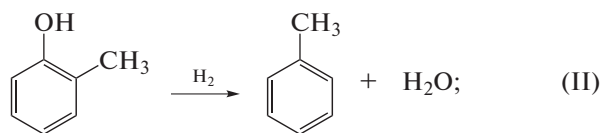
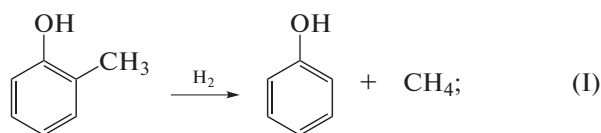
Для расчета термодинамических функций фракции первичной каменноугольной смолы с концом кипения 300°C использовались количественные данные элементного состава и функциональных групп фракции ПКС.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На первом этапе исследования на примере молекулы фенола проведено сравнение результатов расчета аддитивным методом термодинамических функций с литературными данными. В табл. 1 приведены полученные результаты аддитивного метода расчета теплоемкости, энтропии, энтальпии и свободной энергии Гиббса в сравнении с литературными данными [5].

Представленные в табл. 1 данные показывают, что аддитивный метод удовлетворительно воспроизводит температурную зависимость термодинамических функций в широком интервале температур.

Поскольку именно крезолы составляют значительную часть (26%) фракции первичной каменноугольной смолы с концом выкипания до 300°C, то в качестве модельного углеводорода был выбран *o*-крезол:



В табл. 2 приведены значения свободной энергии Гиббса ΔG компонентов реакций I–III (основные реакции гидрогенизации первичной каменноугольной смолы: I – деалкилирование, II – дегидроксилирование, III – гидрирование).

На рис. 1 представлены зависимости логарифма константы равновесия реакций I–III от темпе-

Таблица 1. Сравнение результатов аддитивного метода расчета термодинамических функций молекулы фенола (в газовом состоянии) с литературными данными

T, K	$C_p, \text{кДж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$		$\Delta H, \text{кДж}/\text{моль}$		$S, \text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$		$\Delta G, \text{кДж}/\text{моль}$	
	[5]	метод *	[5]	метод *	[5]	метод *	[5]	метод *
298	103.62	90.73	-96.42	-82.69	315.81	338.46	-32.91	-25.5
300	104.25	91.27	-96.51	-82.81	316.48	339.05	-32.53	-25.16
400	135.86	117.5	-100.9	-88.8	350.94	369.02	-10.51	-6.16
500	161.78	140.3	-104.3	-94.08	384.14	397.75	12.51	15.24
600	182.29	159.6	-106.9	-98.85	415.5	425.09	36.09	38.23
700	198.62	175.5	-108.9	-103.2	444.89	450.92	60.12	62.17
800	211.94	187.9	-110	-107.1	472.27	475.2	84.32	86.42
900	222.99	196.8	-111.5	-110.7	497.89	497.89	108.8	110.32
1000	232.33	202.2	-112.2	-114.2	521.88	518.95	133.3	133.22

* Аддитивный метод расчета.

Таблица 2. Энергия Гиббса для компонентов реакций I–III при различных температурах для состояния идеального газа, ΔG (кДж/моль)

T, K	<i>o</i> -Крезол [5]	Фенол [5]	Метан [5]	Толуол [5]	Вода [5]	2-Метил-циклогексанол*
298	-37.10	-32.90	-50.87	122.09	-228.77	-83.10
300	-36.51	-32.50	-50.70	122.55	-228.68	-81.68
400	-4.86	-10.50	-42.16	147.79	-224.08	-7.82
500	28.01	12.52	-32.87	174.59	-219.22	70.45
600	61.63	36.09	-23.07	202.31	-214.20	151.63
700	95.84	60.12	-12.81	230.73	-209.01	234.24
800	130.34	84.32	-2.35	259.50	-203.69	316.79
900	165.09	108.80	8.33	288.60	-198.29	397.77
1000	199.92	133.30	19.18	317.82	-192.76	475.67

* Аддитивный метод расчета.

ратуры. Анализ графика показывает, что в области температур $T = 700 \text{ K}$ реакция гидрирования термодинамически более вероятна, чем реакции dealкилирования и дегидроксилирования.

Аддитивный метод также может быть применен и для расчета термодинамических функций тяжелого сырья сложного состава [4]. Для органических соединений, состоящих из атомов элемен-

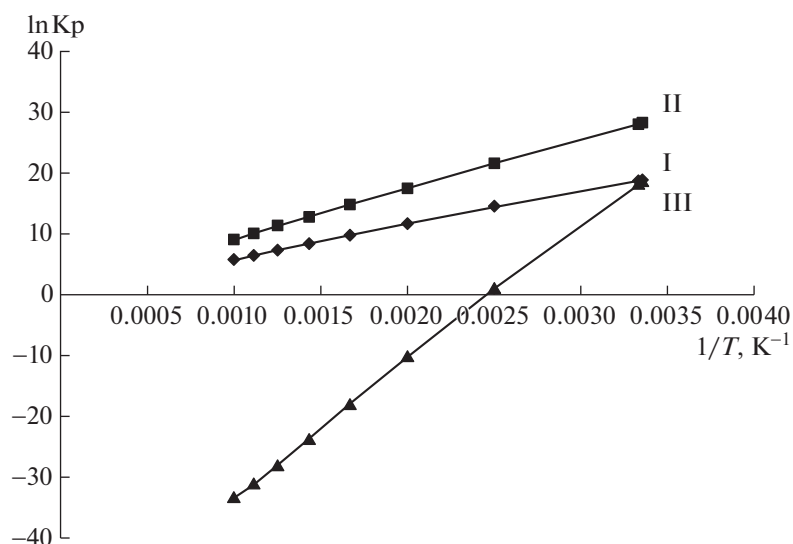
**Рис. 1.** Зависимость $\ln K_p$ реакций I, II и III от величины, обратной температуре, $1/T$.

Таблица 3. Индивидуальный химический состав фракции ПКС до 300°C

Соединение	Количество, %	Соединение	Количество, %
Фенол	10.87	1-Гексадецен	0.48
Этоксibenзол	0.54	Гексадекан	1.75
1,2-Диэтилбензол	0.35	1,6-Диметил-4-(1-метилэтил)-нафталин	1.4
Индан	0.30	Гептадекан	1.73
2-Метилфенол	8.41	Октадекан	1.48
3-Этилфенол	4.64	Нонадекан	1.16
4-Метилфенол	17.69	Эйкозан	1.46
Ундекан	0.28	2,3-Диметил-2-циклопентен-1-он	0.18
2,6-Диметилфенол	0.88	2,3-Дигидро-1,2-диметил-1Н-инден	0.17
2-Этилфенол	6.21	3-Метил-1,2-бензолдиол	0.26
2,4-Диметилфенол	6.36	2,3-Дигидро-5,6-диметил-1Н-инден	0.31
2,3-Диметилфенол	0.70	4-Метил-1,2-бензолдиол	0.16
3,4-Диметилфенол	0.25	3-Метил-4-изопропилфенол	0.16
Нафталин	0.62	4-Метокси-1,3-бензолдиамин	0.62
Додекан	0.52	2,3-Дигидро-1Н-инден-5-ол	0.33
5,6-Диметил-1Н-бензимидазол	0.26	4-(2-Бутенил)-1,2-диметилбензол	0.54
2-Этил-1Н-бензимидазол	0.75	6-Метил-4-инданол	0.64
2-Этил-5-метилфенол	1.72	1,2,3,4-Тетраметил-4-(1-метилэтиленил)-бензол	0.33
2-Этил-4-метилфенол	0.97	2-Изопропил-3,6-диметилпиразин	0.14
1-Этил-4-метоксибензол	0.85	3,4-Дигидро-2,2-диметил-2Н-1-бензопиран	0.16
3-Этил-5-метилфенол	2.84	1,7-Диметилнафталин	0.16
2,4,6-Триметилфенол	1.33	p-(1-Этилвинил)-анизол	0.14
1-Тридецен	0.41	2,3,6-Триметилнафталин	0.55
Тридекан	1.74	1-Нафталенол	0.37
1-Метилнафталин	0.50	2-Нафтилкарбамат	0.16
1-(2-Бутенил)-2,3-диметилбензол	0.37	2,3-Дигидро-3,3,5,7-тетраметил-1Н-инден-1-он	0.22
2-Метилнафталин	1.99	1,4,6-Триметилнафталин	0.16
2-Тетрадецен, (Е)-	0.37	1,6,7-Триметилнафталин	0.49
Тетрадекан	1.62	2-Метил-1,1'-бифенил	0.18
1-Этилнафталин	0.21	2-Метил-1-нафталенол	0.34
2,6-Диметилнафталин	0.86	4-Метил-дibenзофуран	0.21
2,3-Диметилнафталин	1.19	Е-14-Гексадеценаль	0.19
1,3-Диметилнафталин	0.26	Z-5-Нонадецен	0.21
1,6-Диметилнафталин	0.78	Е-15-Гептадеценаль	0.16
1-Пентадецен	0.66	Генэйкозан	0.64
Пентадекан	1.82	Тетракозан	0.22
2,6,6-Триметил-1-(3-метил-1,3-бутадиенил)-1,3-циклогексадиен	0.37	1-Метил-7-(1-метилэтил)-фенантрен	0.26
		Неидентифицированные	1.39

тов С, Н, N, O, S с брутто-формулой $C_xH_yN_mO_nS_z$, где $x = C(\%)/12$, $y = H(\%)$, $m = N(\%)/14$, $n = O(\%)/16$, $z = S(\%)/32$, молекулярная масса M , вычисленная по округленным атомным массам, равна [6]:

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

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

Данные хромато-масс-спектрометрического анализа фракции первичной каменноугольной смолы до 300°C приведены в табл. 3.

На основе полученных данных индивидуального химического состава были рассчитаны элементный и фрагментарный состав (табл. 4), молекулярная масса фракции ПКС до 300°C.

Таблица 4. Результаты расчета количества атомов и структурных параметров на 1 моль фракции ПКС до 300°C

Структурный параметр	Количество, моль	Структурный параметр	Количество, моль
C	8.743	—O—	0.031
H	11.846	—S—	—
N	0.035	—NH—	0.034
O	0.791	>C =	2.029
S	—	HC=	3.757
—OH	0.760	>C<	0.007
—NH ₂	0.001	>CH-	0.046
—COOH	—	H ₂ C<	1.672
—SH	—	H ₃ C-	1.240

Таблица 5. Термодинамические функции фракции ПКС до 300°C

T, K	C _p , кДж/(моль·K)	ΔH, кДж/моль	S, кДж/(моль·K)	ΔG, кДж/моль
298	156.17	—125.65	460.10	8.83
300	157.07	—125.86	461.15	9.67
400	199.75	—135.46	512.31	54.19
500	237.34	—143.68	561.01	102.69
600	269.83	—150.66	607.23	153.92
700	297.23	—156.53	650.95	206.63
800	319.53	—161.44	692.15	259.56
900	336.73	—165.53	730.83	311.46
1000	348.84	—168.96	766.98	361.09

По данным табл. 4 брутто-формула 1 моля фракции первичной каменноугольной смолы до 300°C может быть представлена в виде: C_{8,74}H_{11,85}N_{0,035}O_{0,79} (M = 130 г/моль).

В рамках принятых структурных параметров невозможно однозначно различать изомеры и формы конденсации “среднестатистической структурной единицы”. Однако можно утверждать, что термодинамические функции всевозможных структур, удовлетворяющих данным табл. 4, будут иметь близкие значения, как в случае изомеров [4].

Термодинамические функции фракции ПКС до 300°C, вычисленные аддитивным методом, приведены в табл. 5.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показывают, что аддитивные методы расчета термодинамических функций, не требующие экономических затрат на эксперимент, могут быть использованы для предварительной оценки тепловых характеристик, особенно при моделировании направленности и вероятности протекания типичных реакций переработки сложных органических систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глуценко И.М. Теоретические основы технологии горючих ископаемых. М.: Metallurgy, 1996. 296 с.
2. Gyulmaliev A.M., Popova V.P., Romantsova I.I., Krichko A.A. Calculation of thermodynamic function of coal liquids // Fuel. 1992. V. 71. № 11. P. 1329–1333. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(92\)90062-S](https://doi.org/10.1016/0016-2361(92)90062-S)
3. Гюльмалиев А.М., Головин Г.С., Гладун Т.Г. Теоретические основы химии угля. М.: Московский государственный горный университет, 2003. 556 с.
4. Кадиев Х.М., Гюльмалиев А.М., Кубрин Н.А. // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 6. С. 584. [Petroleum Chemistry, 2016. V. 56. № 9. P. 805. <https://doi.org/10.1134/S0965544116090073> <https://doi.org/10.7868/S0028242116060071>
5. Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. М.: Мир, 1971. 807 с.
6. Яркова Т.А., Гюльмалиев А.М. // ХТТ. 2018. № 2. С. 17. [Solid Fuel Chemistry, 2018. V. 52. № 2. P. 73. <https://doi.org/10.3103/S036152191802012X> <https://doi.org/10.7868/S0023117718020044>