

На правах рукописи

Коннова Мария Евгеньевна

Термодинамика полициклических ароматических и азотсодержащих гетероциклических соединений - перспективных носителей водорода

1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени кандидата химических наук

Самара 2022

Работа выполнена на кафедре «Химическая технология переработки нефти и газа» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Самарский государственный технический университет».

Научный руководитель: **Веревкин Сергей Петрович**,
кандидат химических наук, профессор
Самарский государственный технический университет
кафедра «Химическая технология переработки нефти и газа»

Официальные оппоненты: **Хурсан Сергей Леонидович**
доктор химических наук, профессор,
Уфимский институт химии – обособленное структурное подразделение ФГБНУ Уфимский федеральный исследовательский центр, г. Уфа

Седов Игорь Владимирович
кандидат химических наук,
Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, г. Черноголовка

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, г. Нижний Новгород

Защита состоится 14 февраля 2023 г. в 14 ч 00 мин на заседании диссертационного совета 24.2.377.03 при ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» по адресу: 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, ауд. 200.

Отзывы по данной работе в двух экземплярах, заверенные гербовой печатью, просим направлять по адресу: Россия, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, Главный корпус, на имя ученого секретаря диссертационного совета; тел./факс: (846) 3322122; e-mail: orgchem@samgtu.ru. В отзыве просим указывать почтовый адрес, номер телефона, электронную почту, наименование организации, должность, шифр и наименование научной специальности.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Самарского государственного технического университета (ул. Первомайская, 18) и на сайте диссертационного совета 24.2.377.03 <http://d21221705.samgtu.ru>.

Автореферат разослан «__» _____ 2022 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета
24.2.377.03,
кандидат химических наук, доцент



Ивлева Елена Александровна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Зависимость современной энергетической и транспортной системы от ископаемых видов топлива влечет за собой две серьезные проблемы: неблагоприятные последствия для окружающей среды, связанные с выборами углекислого газа, и быстрая истощаемость запасов сырья. В связи с этими проблемами в мире наблюдается тенденция к переходу на альтернативные источники энергии, среди которых водород выделяется как наиболее привлекательный энергетический ресурс. Такой переход всей энергетической системы в целом, несмотря на преимущества с точки зрения экологии и рационального природопользования, сталкивается с серьезными проблемами, связанные с внедрением в производство, которые невозможно решить без тщательного термодинамического анализа.

Молекула водорода, с учетом ее чрезвычайно высокой энергоемкости, безусловно является наиболее перспективным энергоносителем. Однако по причине очень низкой плотности водорода практическая реализация приемов его хранения и высвобождения в нужное время до сих пор остается серьезной проблемой на пути использования H_2 в качестве альтернативного топлива.

На данный момент многообещающей технологией является хранение водорода с помощью системы жидких органических носителей водорода (LOHC – Liquid Organic Hydrogen Carrier), поскольку они позволяют использовать существующую инфраструктуру для жидкого топлива и обладает высокой емкостью хранения водорода (способны связывать до 6-7% масс. H_2). Жидкие органические носители водорода представляют собой ароматические углеводороды, которые связывают и освобождают водород в ходе каталитической реакции гидрирования-дегидрирования.

Оптимизацию и внедрение данных новых технологий трудно представить без надежных термодинамических и термохимических данных. Таким образом, информация, полученная о свойствах индивидуальных веществ интересна не только с практической, но и с фундаментальной точки зрения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ. Проект №14.Z50.31.0038 от 20.02.2017 (решение Правительства Российской Федерации №220).

Цель работы Термодинамическое исследование систем для аккумуляирования водорода с использованием ненасыщенных органических и гетероциклических соединений.

Задачи работы

- исследовать методом химического равновесия реакции гидрирования-дегидрирования перспективных носителей водорода. Экспериментально определить термодинамические характеристики реакций и взаимосогласованность этих результатов с калориметрическими и квантово-химическими результатами.

- измерить давление насыщенного пара методом переноса и определить энтальпии сублимации/испарения для соединений, рассматриваемых как перспективные носители водорода.

- получить калориметрические данные по энтальпиям сгорания и плавления производных индола и amino-спиртов (как перспективных носителей водорода).

- согласовать полученные экспериментальные и теоретические термодинамические результаты с использованием эмпирических корреляций между структурой молекулы и их свойствами.

- рассчитать стандартные энтальпии образования выбранных соединений методами сбалансированных реакций с использованием численных значений полной энергии, полученных композитными квантово-химическими методами.

Научная новизна работы заключается в следующем:

- Впервые изучено равновесие реакции гидрирования-дегидрирования полициклических ароматических и гетероциклических соединений. Определены составы равновесных смесей, константы равновесия, энтальпии и энтропии реакции.
- Было показано, что оценка констант равновесия и термодинамических характеристик реакции гидрирования-дегидрирования в газовой фазе может быть выполнен с помощью расчетных значений, полученных методами квантовой химии.
- для 23 соединений экспериментально определены давления насыщенных паров методом переноса, рассчитаны их энтальпии испарения или сублимации.
- Впервые определены энтальпии сгорания и плавления производных индола и amino-спиртов.
- Впервые определены структуры и энергии устойчивых конформеров для производных бифенила, индола, 2-метилиндолина, флуорантена и amino-спиртов. С помощью квантово-химических методов был произведен расчет энтальпии образования указанных соединений.

Теоретическая и практическая значимость работы

Информация по константам равновесия реакции гидрирования-дегидрирования и энтальпии реакции необходимы при оптимизации и внедрении концепции жидкого органического носителя водорода.

Результаты проделанной работы послужат пополнением базы данных по термодинамическим и термодинамическим свойствам органических соединений. Эта информация является необходимой для формирования методов надежного прогнозирования термодинамических свойств на основе закономерностей «строение молекулы – свойство» с привлечением квантово-химических методов.

Полученные термодинамические свойства ключевых органических соединений, относящихся к N-гетероциклам, полициклическим ароматическим углеводородам, amino-спиртам помогут выделить наиболее перспективные носители водорода, а также помогут внедрить концепцию ЛОНС в технологию.

Личный вклад автора. Диссертантом лично проводились эксперименты по изучению равновесия гидрирования-дегидрирования жидких органических носителей водорода, а также эксперименты по получению давлений насыщенных паров методом переноса, калориметрические измерения, проводилась обработка и интерпретация полученных результатов. Совместно с научным руководителем проводились квантово-химические расчеты и анализ полученных данных, их обобщение и подготовка публикаций.

Основными научными результатами и положениями, выносимыми на защиту, являются:

- результаты исследования реакций гидрирования-дегидрирования полициклических ароматических и гетероциклических соединений в широком диапазоне температур, в газовой и жидкой фазе, в присутствии катализатора;
- измерение давлений насыщенного пара и энтальпий сублимации/испарения методом переноса;
- измерение энтальпий сгорания в конденсированном состоянии с использованием калориметра сгорания для выбранных соединений;
- расчет стандартных энтальпий образования выбранных соединений методами сбалансированных реакций с использованием численных значений полной энергии, полученных композитными квантово-химическими методами.

Степень достоверности результатов

Достоверность полученных результатов обусловлена надежностью использованных экспериментальных и инструментальных методов исследования, воспроизводимостью и взаимосогласованностью полученных данных, корректной обработкой результатов и широкой апробацией полученных результатов.

Апробация работы. Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на IX научной конференции молодых ученых «Инновации в химии: достижения и перспективы (Москва, 2018), XXI Всероссийской конференции молодых учёных-химиков (с международным участием) (Нижний Новгород, 15–17 мая 2018 г.), VIII Международной научной конференции «Химическая термодинамика и кинетика» (Тверь, 2018), 1st International Conference in Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis (June 6-9, 2018. Budapest, Hungary), XXII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia «RCCT-2019» (June 19-23, 2019, Saint Petersburg, Russia), XVI International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia. RTAC-2020, XXVIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (Москва, 12-23 апреля 2021), 4 Kalorimetrietage (Braunschweig, Germany, 26 – 28 May 2021), XXIII Международной конференции по химической термодинамике в России (RCCT-2022) (Казань, 22-27 августа 2022).

Публикации по теме. По материалам диссертационной работы опубликовано 20 печатных работ, в том числе 5 статей, 15 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

Объем и структура работы.

Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов, списка использованной литературы и приложений. Материал изложен на 183 страницах, включает 71 рисунок и 67 таблиц, а также список литературы, состоящий из 228 ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение посвящено проблеме перехода современной топливной инфраструктуры на возобновляемые источники энергии и показана роль термодинамического анализа при внедрении и реализации данного подхода.

Первая глава диссертационного исследования представляет собой обзор литературы. Рассмотрены системы для хранения водорода, их преимущества и недостатки. Показано, что жидкие органические носители водорода являются перспективной системой для аккумуляции и транспортировки водорода, поскольку они обладают высокой гравиметрической емкостью и позволяют использовать уже существующую топливную инфраструктуру. Продемонстрирована важность термодинамического анализа процессов гидрирования-дегидрирования, что позволяет определить движущие силы процесса и снизить затраты на экспериментальный подбор условий реакции.

Вторая глава включает в себя информацию о объектах и методах исследования, а также методики проводимых экспериментов.

Термодинамический анализ реакций гидрирования-дегидрирования.

Для изучения химического равновесия гидрирования-дегидрирования были выбраны следующие соединения: полициклические ароматические углеводороды (бифенил, флуорантен) и гетероциклические соединения (индолин, 1-метилиндол, 2-метилхинолин).

Эксперименты по химическому равновесию гидрирования-дегидрирования проводили в автоклаве R-201 (Корея, сплав Хастеллой С-276) емкостью 300 мл. В реактор загружали катализатор, растворитель и объект исследования. Концентрация исследуемого соединения составляла 2% мас. В качестве катализаторов гидрирования были использованы Ni, Pt и Pd – катализаторы на носителе SiO₂. Перед проведением эксперимента все катализаторы проходили процедуру восстановления.

Анализ состава реакционных смесей проводили методом газо-жидкостной хроматографии на приборе Кристалл-2000М. Идентификация компонентов смеси, были выполнены на газовом хроматомасс-спектрометре GHMS-QP2010 Ultra (Shimadzu, Япония).

Обычно реакции гидрирования в системе ЛОНС сначала протекают под кинетическим контролем, пока система не достигнет равновесия. После установления равновесия система работает под термодинамическим контролем, при этом распределение реагентов и промежуточных продуктов определяется термодинамическими свойствами (энтальпией образования и энтропией) участвующих молекул. Согласно нашим исследованиям, правильное определение равновесного уровня всех концентраций является сложной задачей. Есть ряд причин, которые могут повлиять на достижение химического равновесия. Одной из них является отравление и потеря активности катализатора. Другой причиной является избыток одного из реагентов в реакционной смеси, что затрудняет достижение равновесия по принципу Ле Шателье. Поэтому корректность результатов по константам равновесия проверялась в многочисленных сериях экспериментов, в которых широко варьировались составы субстратов и катализаторов. Химическое равновесие считалось установленным только в том случае, если константы равновесия были стабильны и воспроизводимы в течение длительного времени, независимо от типа и количества катализатора и исходного состава субстратов.

Как правило, реакции гидрирования-дегидрирования протекают в жидкой фазе, следовательно, эксперимент и определение термодинамических характеристик в жидкой фазе в рамках данной работы являлось наиболее интересными. Так, термодинамическая константа равновесия, K_a , определялись по следующему уравнению:

$$K_a = \prod (a_i)^{v_i} = a_C \cdot x_D / a_A \cdot a_B \quad (1)$$

где a_i -активность, v_i -стехиометрический коэффициент компонента i . Если стандартным состоянием являлось чистое вещество, то активность a_i связана с молярной долей x_i уравнением:

$$a_i = \gamma_i \cdot x_i, \text{ где } \gamma_i = 1 \text{ для } x_i = 1 \quad (2)$$

Таким образом, истинная термодинамическая константа равновесия, K_a , определялась уравнением:

$$K_a = K_x \cdot \frac{\gamma_C \cdot \gamma_D}{\gamma_A \cdot \gamma_B} \quad (3)$$

где равновесное соотношение компонентов K_x определялось соотношением измеряемых молярных долей x_i участников реакции:

$$K_x = \frac{x_C \cdot x_D}{x_A \cdot x_B} \quad (4)$$

В то время как равновесное соотношение K_x зависит от состава реакционной смеси, находящейся в равновесии, термодинамическая константа равновесия K_a не зависит. Состав равновесной смеси и концентрации x_i могут быть измерены любым подходящим аналитическим методом, и с помощью уравнения 4 могут быть получены значения K_x .

Если допустить, что изучаемая реакционная смесь подчиняется законам идеального раствора, то активности компонентов будут равны их мольным долям, следовательно, определение термодинамической константы равновесия подчиняется следующему соотношению:

$$K_a \cong K_x \quad (5)$$

Жидкая фаза реакционной массы в условиях эксперимента контролировалась по PVT диаграмме, которая рассчитывалась по уравнению SRKEoS в приближении что реакционная масса состоит из растворителя и водорода:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)}, \quad (6)$$

где P – давление, Па; T – абсолютная температура, К, V – мольный объем, м³/моль; a и b –параметры уравнения Редлиха-Квонга. Такое приближение было необходимо, так как для большинства объектов исследования отсутствуют экспериментальные данные о критический свойствах. Данное приближение допустимо, так как даже самый легкокипящий из объектов исследования имеет температуру кипения выше, чем у растворителя.

Кроме того, принимая во внимание тот факт, что в реакционной смеси каждый из объектов исследования находился в малых концентрациях (не более 2% мольного), мы выполняли расчет концентрационной константы K_x по уравнению:

$$K_x = \frac{x_{\text{прод}}}{x_{\text{исх}} \cdot (1 + 3.3 \cdot 10^{-4}) P_{H_2}^{\nu_{H_2}}}, \quad (7)$$

где $x_{\text{прод}}$, $x_{\text{исх}}$ – мольные доли исходного вещества и продукта реакции соответственно; P_{H_2} – парциальное давление водорода; ν – стехиометрический коэффициент реакции перед водородом. Отклонение системы от идеальности по водороду учитывалось по эмпирическому уравнению $(1 + 3.3 \cdot 10^{-4}) P_{H_2}$ рекомендованному в литературе [1].

Определение давлений насыщенного пара и энтальпий фазовых переходов.

Методом переноса (транспирации) были измерены давления насыщенных паров для соединений, рассматриваемых как перспективные накопители водорода, а именно ароматические и гетероциклические соединения, amino-спирты. Определены энтальпии испарения/сублимации перечисленных соединений.

Температурные зависимости давлений насыщенного пара выбранных соединений обрабатывались с помощью уравнения (8):

$$R \times \ln(p_i / p_{\text{ref}}) = a + \frac{b}{T} + \Delta_1^g C_{p,m}^0 \times \ln\left(\frac{T}{T_0}\right), \quad (8)$$

где p_i – давление насыщенного пара, исследуемого вещества, Па; $p_{\text{ref}} = 1$ Па; a и b – постоянные, $\Delta_1^g C_{p,m}^0$ – разность мольных теплоемкостей вещества в газовой и жидкой фазах, Дж/моль·К; $T_0 = 298.15$ К.

Энтальпию испарения/сублимации рассчитывали на основании экспериментальных данных по давлению насыщенного пара по уравнению:

$$\Delta_{\text{cr},l}^g H_m^0(T) = -b + \Delta_{\text{cr},l}^g C_{p,m}^0 \times T \quad (9)$$

Экспериментальные зависимости давления пара от температуры были также использованы для получения энтропии сублимации/испарения при любых температурах T с помощью следующего уравнения:

$$\Delta_{\text{cr},l}^g S_m^0(T) = \Delta_{\text{cr},l}^g H_m^0 / T + R \cdot \ln(p_i / p^0) \quad (10),$$

где $p^0 = 0.1$ МПа.

Определение энтальпий образования методом калориметрии сгорания.

Для определения энтальпии образования образцов в конденсированном состоянии (твердом или жидком) был применен метод калориметрии сгорания. Прибор калибровался с использованием стандартного образца бензойной кислоты, погрешность определения энергии сгорания составляла 0.01%.

Температура плавления и энтальпии плавления, измерялись методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе Mettler Toledo 822e/700. Прибор калибровался с использованием металлических индия, галлия, свинца, олова, а также воды с массовой долей более 0.9999.

Теоретические значения газофазных энтальпий образования веществ рассчитывались с помощью квантово-химических методов. В работе использовались комбинированные методы, доступные в программном пакете Gaussian, для расчетов энтальпий H_{298} , которые были далее преобразованы в значения $\Delta_f H_m^0(g)$ с помощью необходимого набора реакций. Для расчетов значения $\Delta_f H_m^0(g)$ в большинстве случаев

использовали наиболее стабильный конформер каждого соединения. В квантово-химических расчетах использовалось допущение “жесткий ротатор-гармонический осциллятор”.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Бифенил как перспективный носитель водорода

Система бифенил-бициклогексан является привлекательным кандидатом ЛОНС за счет своей высокой емкости по водороду – 7.2% масс. Значение энтальпии гидрирования/дегидрирования играет решающую роль в выборе подходящего кандидата в качестве хранителя водорода, к сожалению, набор термодинамических данных для различных соединений ЛОНС ограничен. Следовательно, с целью изучения термодинамических характеристик химических реакций гидрирования нами выбран метод химического равновесия.

В данной работе было изучено химическое равновесие гидрирования-дегидрирования бифенила и его производных в широком диапазоне температур от 553 до 648 К. Уравнения химических реакций, для которых изучалось были получены тепловые эффекты представлены на рис. 1.

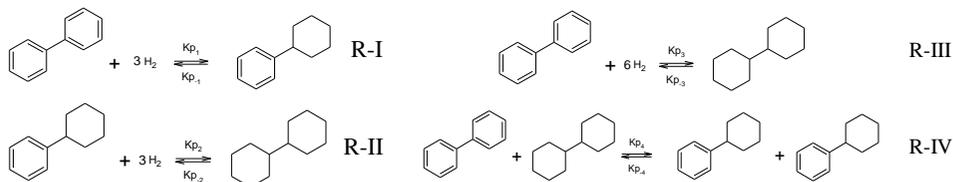


Рис. 1. Схема гидрирования бифенила

Химическое равновесие изучалось в сверхкритической фазе (SCF) и газовой фазе. Результаты по изучению термодинамического равновесия для системы бифенил-бициклогексан представлены в таблице 1. Как показано на рис. 2, константы равновесия различны для реакций, проведенных в сверхкритической и газовой фазах, но характер наклона температурных зависимостей констант равновесия для каждого типа реакции (отвечающих за энтальпию реакции) очень близки. Отсюда следует, что величины энтальпий реакций $\Delta_r H_m^0(g)$ измеренные в газовой и в сверхкритической фазе для каждой реакции R-I, R-II или R-III неразличимы в пределах экспериментальных погрешностей.

Наши результаты сравнивались с результатами, полученными в работе *Frye* [1], где эксперимент был проведен только в газовой фазе. Как видно из рис. 2, константы равновесия, полученные в работе *Frye* несколько ниже по сравнению с нашими результатами. Возможно, эти различия можно было бы объяснить калибровкой хроматографического метода, а также неточностью измерений температуры

в реакторе в обоих случаях, а также учитывая очень маленькие значения констант равновесия.

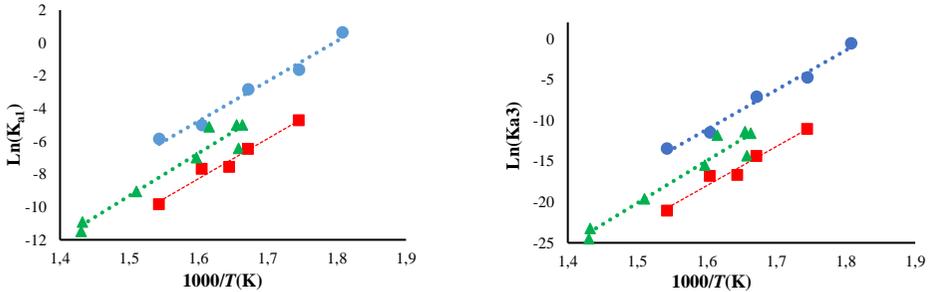


Рис. 2. Зависимость обратной температуры от константы равновесия реакции для R-I и R-III:

■ – измеренное в сверхкритической жидкой фазе (SCF); ● – газовая фаза;
▲ – измерения в газовой фазе, взятые из литературы [1].

Таблица 1 - Термодинамические характеристики реакций гидрирования (R-I)-(R-IV)^a

Реакция	$T_{cp}/$ К	$\Delta_f H_m^0(g)/$ кДж·моль ⁻¹	$\Delta_f S_m^0(g)/$ Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	
R-I	SCF	600.5	-202.1±4.6	-362.8±7.8
	Газ	610.5	-201.6±6.8	-391±11
	Газ[1]	650.0	-216±45	-402±36
	<i>среднее</i>		-202.0±3.8	-373.1±6.3
	TC	298.15	-198.2±1.9	
QC	298.15	-196.9±3.5		
R-II	SCF	600.5	-202.3±5.0	-376.5±8.3
	Газ	610.5	-202.4±7.5	-406±12
	<i>среднее</i>		-202.3±4.2	-386.0±6.8
	TC		-195.6±2.2	
R-III	SCF	600.5	-399±10	-730±17
	Газ	610.5	-399±13	-787±22
	Газ [1]	650.0	-462±47	-864±87
	<i>среднее</i>		-400.7±7.8	-754±13
	TC	298.15	-393.4±1.9	
QC	298.15	-392.0±3.5		
R-IV	SCF	600.5	1.1±0.8	14.2±1.4
	Газ	610.5	2.8±5.5	18.0±9
	TC	298.15	-2.6±2.9	
	QC	298.15	-1.8±3.5	

^a Погрешности представлены как расширенные погрешности (уровень достоверности 0.95, k = 2). SCF - исследование равновесия в сверхкритической жидкости, TC = термодинамические данные (полученные по закону Гесса); QC: энтальпии реакции была рассчитана с использованием метода QC непосредственно из H_{298} участников реакции.

Тем не менее, энтальпии реакций, полученные из констант равновесия в работе [1], в целом удовлетворительно согласуются с нашими новыми данными, принимая во внимание большие погрешности, рассчитанные для литературных значений, и результатов, полученных в данной работе.

Энтальпии реакций $\Delta_f H_m^0(g)$ полученные методом химического равновесия, могут быть легко подтверждены с использованием закона Гесса, если известны газофазные энтальпии образования участников реакции R-I – R-IV. Необходимые для этого $\Delta_f H_m^0(liq)$ были взяты из литературы и валидированы (табл. 2). Недостающие энтальпии испарения производных бифенила были получены в этой работе. Для этого были измерены давления насыщенного пара для фенилциклогексана, 1-фенил-циклогексена и бициклогексана. Они были измерены методом транспирации и затем использованы для вычисления энтальпий и энтропий испарения.

Результирующие энтальпии реакций $\Delta_f H_m^0(g)$ представлены для сравнения в табл. 2 и обозначены ТС (ThermoChemistry).

В дополнение экспериментальному изучению химического равновесия, в данной работе были также задействованы и квантово-химические методы, с помощью которых определяли энтальпии образования в газовой фазе методом квантовой химии (эти величины обозначены в табл. 1 как QC). Проведение дополнительных термохимических экспериментов и квантово-химических расчетов позволило обеспечить взаимосогласованность полученных экспериментальных и теоретических данных. Например, энтальпия реакции R-IV (табл.1) теоретически ожидается быть термонейтральной. Действительно, как термохимические (ТС), так и QC расчеты поддерживают это предположение в пределах указанных погрешностей.

Таблица 2 - Термохимические данные для производных бифенила при $T=298.15$ К (кДж·моль⁻¹)^a

Соединение	$\Delta_f H_m^0(\text{liq})$	$\Delta_f H_m^0$ ^b	$\Delta_f H_m^0(g)_{\text{exp}}$	$\Delta_f H_m^0(g)_{\text{theor}}$ ^c
фенилциклогексан	-78.3±1.6	59.8±0.3	-18.5±1.6	-18.2
цис-1-фенил-циклогексен	26.8±1.8	62.6±0.4	89.4±1.8	
транс-1-фенил-циклогексен			286±13	
4-фенил-циклогексен	34.3±2.1	60.9±1.0	95.2±1.8	
бициклогексан	-273.5±1.5	59.4±0.3	-214.1±1.5	-214.2
бифенил	113.9±1.1	65.8±0.2	179.7±1.1	179.6

^aПогрешности в этой таблице выражены как двойное стандартное отклонение (уровень достоверности 0,95, $k = 2$). ^bРассчитано из давлений насыщенных паров, полученных методом транспирации; ^cрассчитано методом G4 с использованием скорректированного метода атомизации. Расширенная погрешность оценивается как ± 3.5 кДж·моль⁻¹.

В результате сравнения результатов химического равновесия, термохимических экспериментов и теоретических расчетов оказалось, что экспериментальные энергетические эффекты реакций гидрирования/ дегидрирования в газовой фазе при реальных условиях ($T=600$ К) (табл. 1) сопоставимы с «теоретическими» результатами, полученными при эталонной температуре $T=298.15$ К. Это наблюдение свидетельствует о том, что относительное изменение теплоемкостей продуктов гидрирования и дегидрирования мало зависит от температуры. Таким образом, практические расчёты химических реакций при повышенных температурах могут быть проведены без особых погрешностей с использованием доступных справочных данных при $T= 298.15$ К, либо с использованием квантово-химических расчетов.

Гетероциклические системы ЛОНС на примере индолов

Основным преимуществом гетероциклических компонентов по сравнению с гомоциклическими ароматическими соединениями является более низкая энтальпия реакции выделения водорода при дегидрировании, поэтому нами для исследований были выбраны индолы. Тепловые эффекты гидрирования/дегидрирования индола были получены для реакций показаны на рис.3.

Для реакций гидрирования/дегидрирования индола (рис. 3) данные по тепловым эффектам представлены в таблице 3.

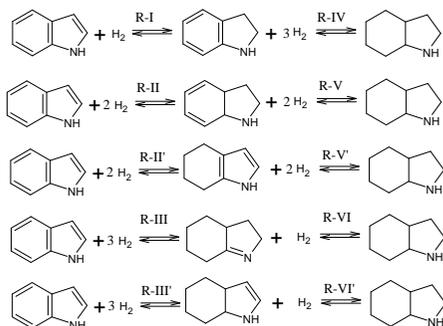


Рис. 3 Равновесие реакций гидрирования в системе индол/пергидроиндол

Таблица 3 - Термодинамические характеристики реакций в системе индол/пергидроиндол

Реакция		$T_{av}/$ К	$\Delta_f H_m^0(g)/$ кДж·моль ⁻¹	$\Delta_f S_m^0(g)/$ Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
R-I	E	454	-42.2 ± 8.1	-112 ± 18
	TC	298.15	-41.4 ± 1.6	
	QC	298.15	-42.8 ± 3.5	
R-II	E	454	-0.3 ± 18	-7 ± 40
	QC	298.15	-2.1 ± 3.5	
R-II'	E	462	-121.8 ± 6.8	-257 ± 15
	QC	298.15	-110.3 ± 3.5	
R-III	E	461	-180.5 ± 6.4	-391 ± 14
	QC	298.15	-162.9 ± 3.5	
R-III'	E	447	-123.9 ± 9.8	-287 ± 22
	QC	298.15	-116.5 ± 3.5	
R-IV	E	460	-186.8 ± 8.1	-372 ± 18
	TC	298.15	-184.8 ± 1.9	
	QC	298.15	-181.1 ± 3.5	
R-V	E	454	-219 ± 23	-454 ± 50
	QC	298.15	-226.0 ± 3.5	
R-V'	E	462	-105.4 ± 6.1	-219 ± 13
	QC	298.15	-113.6 ± 3.5	
R-VI	E	462	-51.8 ± 3.4	-95.5 ± 7.4
	QC	298.15	-61.0 ± 3.5	
R-VI'	E	442	-104 ± 15	-191 ± 34
	QC	298.15	-107.5 ± 3.5	

^a Методы: E, TC и QC соответствуют обозначениям в таблице 1. Погрешности представлены как расширенные погрешности (уровень достоверности 0.95, k = 2).

В таблице 4 приведены экспериментальные и теоретические результаты изучения термохимических свойств индола и 2-метилиндола, а также их частично (индолин, 2-метил-индолин) и полностью (пергидроиндол, 2-метил-октагидроиндол) гидрированных производных, которые были затем использованы для расчета тепловых эффектов реакций, представленных на рис. 3. Как видно, из таблицы 4 энтальпии образования в газовой фазе $\Delta_f H_m^0(g)$, полученные экспериментально (E или TC) и квантово-химическими методами (QC) находятся в достаточно хорошем согласии друг с другом.

Тепловой эффект гидрирования двойной связи в азотсодержащем пятичленном цикле для реакции R-I равен -42.2 ± 8.1 кДж·моль⁻¹. Дальнейшее гидрирование индолина до пергидроиндола по реакции R-IV равен -186.8 ± 8.1 кДж·моль⁻¹. В результате получили, что суммарный тепловой эффект гидрирования индолина в пергидроиндол в направлении R-I-R-IV равен -229.0 кДж·моль⁻¹.

При рассмотрении других путей образования пергидроиндола в направлении R-II в R-V или R-III в R-VI получили практические идентичные значения суммарной энтальпии реакции гидрирования индола до пергидроиндола. Такое взаимное согласование тепловых эффектов реакции свидетельствует о надежности полученных термодинамических данных. Сравнение тепловых эффектов для реакций R-I и R-VI, полученных с помощью метода химического равновесия, с данными термохимического (TC) и квантово-химических расчетов (QC), также подтверждает согласованность результатов в рамках экспериментальных погрешностей.

Таблица 4 – Термохимические данные для производных индола при $T=298.15\text{ K}$ ($p^\circ=0.1\text{ МПа}$, кДж·моль⁻¹)^a [2]

Соединение	$\Delta_c H_m^0(\text{cr,l})$	$\Delta_f H_m^0(\text{cr,l})$	$\Delta_{\text{cr,l}}^G H_m^0$	$\Delta_f H_m^0(\text{g})_{\text{exp}}$	$\Delta_f H_m^0(\text{g})_{\text{theor}}$
индол (cr)	-4235.8±1.3	87.2±0.9	75.0±0.4	162.2±1.0	160.9±1.5
индолин (liq)	-4493.6±1.3	60.0±0.9	60.8±0.9	120.8±1.3	117.5±1.4
Н8-индол (liq)	-5174.3±1.5	-117.5±1.8	53.5±0.7	-64.0±1.9	-63.1±1.4
2-метил-индол (cr)	-4862.6±1.5	36.1±1.3	85.5±0.7	121.6±1.5	121.3±2.0
2-метил-индолин (liq)	-5130.8±1.5	17.2±1.9	63.0±0.4	80.2±1.9	80.3±1.6
2-метил-Н8-индол (liq)	-5814.1±1.8	-157.1±2.1	57.8±0.8	-99.3±2.2	-99.5±1.3

^aПогрешности представлены как расширенные погрешности (уровень достоверности 0.95, $k = 2$)

Даже имея заметное согласие между экспериментальными и теоретическими значениями $\Delta_f H_m^0(\text{g}, 298.15\text{ K})$ желательна дополнительная проверка полученных энтальпийных результатов с помощью соотношений структура-свойство. Для этого на рисунке 4 представлены реакции гидрирования индола и 2-метилиндола. На первый взгляд можно было бы ожидать, что введение метильного заместителя в пятичленное кольцо (рис. 4 слева) вряд ли изменит энергетику этих реакций гидрирования.

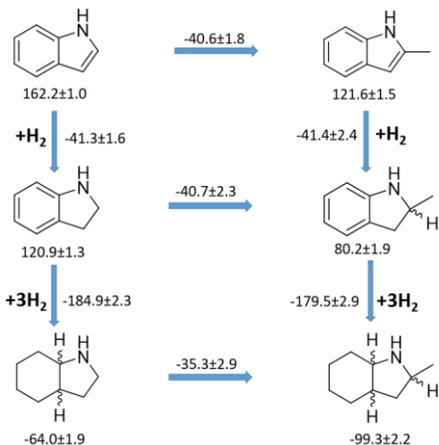


Рис.4 Реакции гидрирования производных индола. Экспериментальные значения $\Delta_f H_m^0(\text{g}, 298.15\text{ K})_{\text{exp}}$ и $\Delta_f H_m^0(\text{g}, 298.15\text{ K})$ приведены в кДж·моль⁻¹

Действительно, как видно на рисунке 4, энтальпии гидрирования, представленные для индола, сопоставимы с аналогичными реакциями, представленные для метил-производного. Такая логичность дополнительно свидетельствует о надежности полученных результатов и в и другом ряду сравниваемых реакций. Хорошее соответствие, наблюдаемое между теоретическими и экспериментальными значениями $\Delta_f H_m^0(\text{g}, 298.15\text{ K})$ для производных индола, а также логическая взаимосвязь структура-свойство, показанная на рисунке 4, может рассматриваться как свидетельство внутренней согласованности термохимических результатов и в том и в другом ряду сравниваемых реакций.

В рамках нашего исследования также было интересно рассмотреть реакции гидрирования/дегидрирования индола с метильным заместителем на атоме азота. Реакции гидрирования/дегидрирования в системе 1-метилиндол/октагидро-1-метилиндол представлены на рис. 5. В таблице 5 обобщены результаты по тепловым эффектам для этих превращений. Как видно из таблицы 5, значения $\Delta_r H_m^0$ для реакций от R-I до R-IV относятся к средним температурам исследований равновесия, которые составляют примерно 440-450 К.

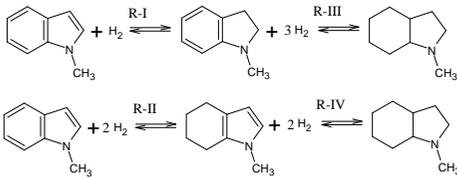


Рис. 5 Равновесие реакций гидрирования в системе 1-метилиндол/ октагидро-1-метилиндол

Таблица 5 - Термодинамические характеристики реакций в системе 1-метилиндол/Н8-1-метилиндол

Реакция ^{а, б}	Т/К	$\Delta_r H_m^0$	$\Delta_r S_m^0$
		кДж·моль ⁻¹	Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
R-I E	443.5	-42.1 ± 8.7	-103 ± 20
	298.15	-45.0 ± 2.8	
	QC	-43.8 ± 3.5	
R-II E	442.0	-100.8 ± 5.6	-237 ± 13
	QC	-108.0 ± 3.5	
R-III E	445.4	-181.3 ± 5.4	-391 ± 12
	QC	-183.3 ± 3.5	
R-IV E	450.7	-123 ± 18	-265 ± 42
	QC	-119.1 ± 3.5	

^а Реакции, представлены на рис. 5. Погрешности представлены как расширенные погрешности (уровень достоверности 0.95, $k = 2$).^б Методы: E, TC и QC соответствуют обозначениям в табл. 1.

Тем не менее, как и для системы индол/октагидроиндол эти энтальпии реакций сопоставимы энтальпиям реакций рассчитанных по закону Гесса из данных по энтальпиям образования участников реакций (экспериментальных или квантово-химических) при температуре $T = 298.15$ К.

Также для реакции R-I, приведенной в таблице 5, значение $\Delta_r H_m^0$ (443.5 К) = -42.1 ± 8.7 кДж·моль⁻¹, полученное из исследования равновесия, очень близко к термохимическому значению $\Delta_r H_m^0$ (г, 298.15 К) = -45.0 ± 2.8 кДж·моль⁻¹, которое было рассчитано с использованием достоверных данных для 1-метилиндола и 1-метилиндолина, измеренных в данной работе с помощью калориметрии сгорания. Из табл. 5 следует, что тепловой эффект гидрирования двойной связи в азотсодержащем пятичленном цикле для реакции R-I составляет -42.2 ± 8.1 кДж·моль⁻¹. Дальнейшее гидрирование 1-метилиндолина в октагидро-1-метилиндол по реакции R-III составляет -181.3 ± 5.4 кДж·моль⁻¹.

В результате было установлено, что суммарный эффект гидрирования 1-метил-индола в октагидро-1-метилиндол в направлении R-I к R-III составляет -223.4 кДж·моль⁻¹. Такой же результат -223.8 кДж·моль⁻¹ получен для образования октагидроиндола в направлении от R-II к R-IV. Такое взаимное соответствие суммарных тепловых эффектов реакции свидетельствует о достоверности термодинамических данных.

Кроме того, сравнение энергетических эффектов систем 1-метилиндол/октагидро-1-метилиндол, с системой индол/октагидроиндол, показало, что они практически совпадают в пределах экспериментальных погрешностей. Это наблюдение подтвердило результаты исследований равновесия, проведенных в обеих системах, а также позволило распространить такое энергетическое сходство на другие возможные системы ЛОНС, где в молекулы включены вторичный и третичный азот.

Термохимия N-алкил-замещенных производных индола

В настоящей работе также были изучены термохимические свойства производных этил- и изопропилиндола. Для выбранных соединений были получены результаты методами калориметрии сгорания, транспирации и квантово-химических расчётов, представленные в таблице 6.

Таблица 6. Термохимические данные для производных индола при $T=298.15$ К ($p^{\circ}=0.1$ МПа, в кДж·моль⁻¹).^a

Соединение	$\Delta_c H_m^{\circ}(\text{liq})$	$\Delta_f H_m^{\circ}(\text{liq})$	$\Delta_f^{\text{E}} H_m^{\circ}$ ^b	$\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})_{\text{exp}}$	$\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})_{\text{theor}}$
1-метил-индол	-4918.4±1.9	90.3±1.6	61.9±0.2	152.2±1.6	150.7±1.0
1-метил-индолин	-4486.5±2.1	46.5±2.3	57.6±0.4	104.1±2.3	100.5±1.0
1-этил-индолин	-5806.9±2.5	13.9±2.9	62.1±0.2	76.0±3.0	73.6±1.0
1-изо-пропил-индолин	-6458.4±2.5	-19.0±2.9	66.2±0.4	47.2±3.0	43.4±1.0

^a Погрешности представлены как расширенные погрешности (уровень достоверности 0.95, $k = 2$). ^b Расчитано из давлений насыщенного пара, полученных в данной работе методом транспирации.

Данные для N-метил-, N-этил- и N-изо-пропил-индолинов отсутствуют в литературе и были получены нами впервые. Поскольку Н0-1-метил-индол, Н2-1-метил-индол, Н4-1-метил-индол и Н8-1-метил-индол участвуют в реакциях R-I - R-IV (рис. 5), нами были рассчитаны теоретические значения энтальпий этих реакций с использованием теоретических энтальпий образования участников реакций по закону Гесса. Сравнение «теоретических» энтальпий реакции (QC, табл. 5) с энтальпиями, полученными при исследовании химического равновесия (Е, табл. 5) и с данными термохимии (ТС, табл. 5) подтверждает хорошую согласованность результатов в пределах экспериментальных погрешностей. Такое согласие является необходимым доказательством правильности допущений, использованных для обработки результатов химического равновесия. Более того, такая согласованность результатов позволяет использовать квантово-химические результаты, представленные в таблице 6, для расчета энтальпий реакции 1-этил-индола (реакции R-V - R-VIII, рис. 6) и 1-изо-пропил-индола (реакции R-IX - R-XII, рис. 6). Эти расчеты помогут оценить энергетическое влияние алкила у атома азота в молекуле N-алкил-индола. Результаты расчетов собраны в таблице 7.

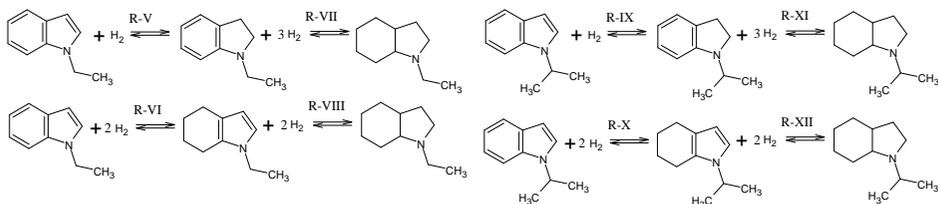


Рис. 6 Реакции гидрирования 1-этил-индола (реакции с R-V по R-VIII) и 1-изо-пропил-индола (реакции с R-V по R-VIII).

Таблица 7-Теоретические газофазные энтальпии реакций $\Delta_r H_m^0(g)$ при $T = 298.15$ К ($p^\circ = 0.1$ МПа) для производных индола, рассчитанных методом G4 (кДж·моль⁻¹).

Реакция	Me	Реакция	Et	Реакция	iso-Pr
R-I	-43.8	R-V	-40.6	R-IX	-40.4
R-II	-108.0	R-VI	-108.4	R-X	-108.3
R-III	-183.3	R-VII	-183.7	R-XI	-178.0
R-IV	-119.1	R-VIII	-115.9	R-XII	-110.1

Как видно из табл. 7, размер и тип заместителя оказывают очень умеренное влияние на энергетику реакций гидрирования. Только для конечной стадии гидрирования (реакции R-IV, R-VIII и R-XII) взаимодействие алкильного заместителя с пергидро-индольным кольцом вызывает незначительное снижение энтальпии реакции за счет увеличения стерических отталкиваний между разветвленными частями молекулы.

Жидкофазные энтальпии реакции обратимого гидрирования/дегидрирования $\Delta_r H_m^0(liq)$, важный параметр для оптимизации условий хранения водорода с использованием производных индола как систем ЛОНС (где R = метил, этил, изо-пропил). В таблице 8 представлены энтальпии реакций в жидкой фазе для исследуемых соединений, которые были рассчитаны на основе результатов экспериментов, а также квантово-химических расчетов.

Таблица 8. Расчет энтальпии реакции дегидрирования пергидроиндолов в жидкой фазе $\Delta_r H_m^0(liq)$ при $T = 298.15$ К ($p^\circ=0.1$ МПа, кДж·моль⁻¹)^a

Соединение	$\Delta_r H_m^0(liq)_{HR}$	$\Delta_r H_m^0(liq)_{HL}$	$\Delta_r H_m^0(liq)$	$\Delta_r H_m^0(liq)/H_2$
H8-индол	-117.5±2.0	97.2±1.2	214.7±2.3	53.7
H8-1-метил-индол	-132.1±1.2	90.3±1.6	222.4±2.0	55.6
H8-1-этил-индол	-160.5±1.2	57.6±1.4	218.1±1.8	54.5
H8-1-изопропил-индол	-189.3±1.3	21.2±1.4	210.5±1.9	52.6

^a Погрешности представлены как расширенные погрешности (уровень достоверности 0.95, k = 2).

С практической точки зрения отношение энтальпии реакции к количеству выделяющегося водорода (кДж·моль⁻¹/H₂) позволяет сравнивать значения энтальпии ЛОНС-систем с различной стехиометрией. Таким образом, энтальпии реакций дегидрирования 1-алкилированных октагидроиндолов составляют от +55.6 до +52.6 кДж·моль⁻¹/H₂ (табл. 8). Эти результаты незначительно отличаются от значения энтальпии реакции, полученного для H8-индола, которое составляет 53.7 кДж·моль⁻¹/H₂ (табл. 8). Следовательно, алкилирование азота в индольном кольце практически не влияет на величину энтальпий реакций. Однако термическая стабильность N-алкилированных индолов значительно выше, что дает больше преимуществ для технических применений таких ЛОНС.

Система 2-метилхинолин/2-метилдекагидрохинолин

В рамках данной работы также интересно было рассмотреть и 6-членные циклы с атомом азота, а именно хинолины, поскольку они обладают благоприятными для распределения в топливной инфраструктуре термодинамическими свойствами. Для реакций, представленных на рис. 7 было проведено исследование химического равновесия. Каталитическое гидрирование системы 2-метилхинолин

проводили на катализаторах Pt/SiO₂ или Pd/SiO₂, в интервале температур от 423 до 598 К, в интервале давлений от 1 до 40 атм и молярном соотношении H₂:субстрат от 0 до 17. Тепловые эффекты изученных реакций, приведены в таблице 9.

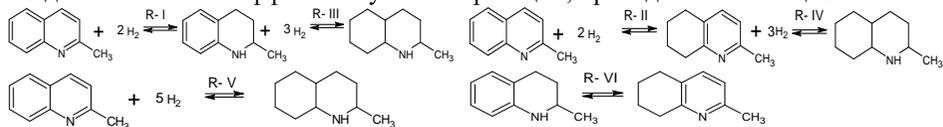


Рис. 7 Схема гидрирования 2-метилхинолина

Таблица 9 - Термодинамические характеристики реакций жидкофазного гидрирования 2-метилхинолина R-I - R-VI^a

Реакция ^b	$\Delta_f H_m^0$ кДж·моль ⁻¹	$\Delta_f S_m^0$ Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
R-I (E)	-118.6±2.9	-234.0±5.7
R-I (QC)	-126.0±1.1	
R-II (E)	-107.4 ± 6.0	-202 ± 12
R-II (QC)	-113.8±1.4	
R-III (E)	-199.8 ± 3.2	-404.7 ± 5.8
R-III (QC)-trans	-178.5±1.4	
R-IV (E)	-183.8 ± 2.4	-385.3 ± 4.5
R-IV (QC)-trans	-190.7±1.6	
R-V (E)	-297.6 ± 5.3	-602 ± 10
R-V (QC)	-304.5±1.4	
R-VI (E)	-12.4 ± 3.9	49.6 ± 8.7
R-VI (QC)	-12.2±1.4	

^a Реакции приведены на рис. 7. Погрешности в этой таблице выражены как расширенные погрешности (0.95 уровень достоверности, $k = 2$). ^b Методы: E и QC соответствуют обозначениям в табл. 1.

Поскольку N0-2-метилхинолин, N4'-2-метилхинолин и N10-2-метилхинолин участвуют в реакциях R-I - R-VI, были рассчитаны теоретические энтальпии этих реакций с использованием теоретических жидкофазных энтальпий образования $\Delta_f H_m^0(\text{liq})$ (Таблица 10, 2 столбец) участников реакций по закону Гесса. Сравнение «теоретических» энтальпий реакции (QC, таблица 9) с энтальпиями из исследований химического равновесия (E, таблица 9) подтверждает хорошее согласие результатов в пределах экспериментальных погрешностей.

В таблице 10 собраны термодинамические данные для производных хинолина.

Таблица 10 - Термодинамические данные для производных хинолина при $T = 298.15$ К ($p^0=0.1$ МПа, кДж·моль⁻¹)^a

Соединение	$\Delta_f H_m^0(\text{liq})^b$	$\Delta_f H_m^0(\text{g})^b$	$\Delta_f H_m^0(\text{g})_{\text{exp}}$	$\Delta_f H_m^0(\text{g})_{\text{theor}}^c$
N0-2-метил-хинолин	94.9±0.8	61.6±0.3	156.5±0.9	157.6±0.9
N4'-2-метил-хинолин	-31.1±0.8	65.3±0.5	-	34.2±0.6
N4'-2-метил-хинолин	-18.9±1.2	61.1±0.5	-	42.2±1.1
транс-N10-2-метил-хинолин	-209.6±1.1	59.5±0.6	-	-150.1±0.9

^a Погрешности выражаются как двойное стандартное отклонение. ^b Экспериментальные значения.

^c Теоретическое значение, рассчитанное с использованием метода G4.

Величина изменения энтальпии реакции на моль водорода, (кДж·моль⁻¹/H₂) – важная характеристика в технологии аккумулирования водорода для описания

процесса гидрирования-дегидрирования перспективных ЛОНС. При расчете энтальпии реакции дегидрирования/гидрирования получили значение -304.5 ± 1.4 кДж·моль⁻¹ системы Н10-2-метилхиолин/Н0-2-метилхиолин, соответственно для 2-метилхиолина эта характеристика -60.9 кДж·моль⁻¹/H₂. Такое значения значительно выше, чем для системы ЛОНС индол/пергидроиндол. Следовательно, для применения в качестве перспективного ЛОНС система на основе пары 2-метилхиолин/2-метилдекагидрохиолин менее интересен по сравнению с парой индол/пергидроиндол.

Система флуорантен/пергидрофлуорантен

. В качестве еще одной потенциальной системы ЛОНС был выбран флуорантен, т.к. он обладает значительной гравиметрической емкостью по водороду (7.3 % масс.), а также может обладать благоприятной термодинамикой дегидрирования за счет своей полиароматической структуры. Реакции гидрирования/дегидрирования флуорантена изучались в диапазоне температур от 553 К до 648 К на катализаторе Pd/SiO₂. Схема гидрирования флуорантена представлена на рис. 8. Помимо постадийной схемы гидрирования флуорантена в пергидропроизводное, нами были рассмотрены стадии превращения флуорантена в гексагидро-производное (R-V), декагидро-производное (R-VI), а также превращение флуорантена в пергидропроизводное (R-VII).

Таблица 11 - Термодинамические характеристики реакций жидкофазного гидрирования флуорантена (R-I)-(R-VII)^a

Реакция	T/K	$\Delta_r H_m^0$ кДж·моль ⁻¹	$\Delta_r S_m^0$ Дж·моль ⁻¹ ·К
R-I	E	604.6	-96.8 ± 2.9
	QC	298.15	-112.8 ± 4.1
R-II	E	600.0	-69.0 ± 3.6
	QC	298.15	-63.5 ± 4.1
R-III	E	598.3	-134.7 ± 5.1
	QC	298.15	-131.1 ± 4.1
R-IV	E	593.2	-101.5 ± 5.3
	QC	298.15	-174.7 ± 4.1
R-V	E	604.3	-158.8 ± 6.4
	QC	298.15	-176.3 ± 4.1
R-VI	E	598.0	-291.0 ± 11.0
	QC	298.15	-307.4 ± 4.1
R-VII	E	605.1	-434.0 ± 11.0
	QC	298.15	-482.1 ± 4.1

^a Реакции приведены на рис. 8. Погрешности в этой таблице выражены как расширенные погрешности (0.95 уровень достоверности, $k = 2$). ^b Методы: E и QC соответствуют обозначениям в табл. 1

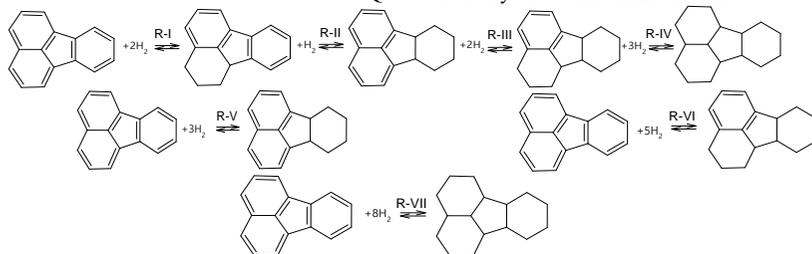


Рис. 8 Схема гидрирования флуорантена

В таблице 11 результаты, полученные из данных по исследованию химического равновесия были сравнены с результатами квантово-химических расчетов. Показано, что в основном эти данные находятся в согласии, и входят в пределы погрешностей определения, например, для направления гидрирования R-I тепловой эффект реакции из результатов эксперимента равен $\Delta_r H_m^o = -96.8 \pm 2.9$ кДж/моль, а в случае теоретического определения $\Delta_r H_m^o = -112.8 \pm 4.1$ кДж/моль. Такая же тенденция наблюдается для реакций R-II, R-III, а также R-VI.

Термохимия аминспиртов – потенциальных носителей водорода

Среди перспективных ЛОНС наиболее интересны те, которые могут быть получены из возобновляемого сырья. Из литературных данных известно, что аминспирты наилучшим образом удовлетворяют этому требованию и они также могут быть рассмотрены как перспективные носители водорода. Одна из типичных систем ЛОНС показана на рис. 9.

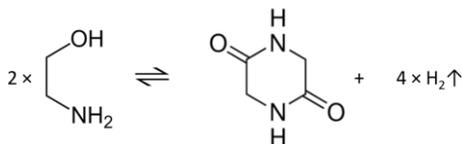


Рис.9 Обратимое дегидрирование 2-амино-этанола с получением пиперазин-2,5-диона и H_2

В данной работе были выполнены измерения давления насыщенных паров, а также проведены эксперименты по калориметрии сгорания для 6 представителей ряда аминспиртов и рассчитаны энтальпии образования в газовой фазе с помощью квантово-химических методов. Термохимические данные для изученных соединений представлены в таблице 12.

Таблица 12 - Термохимические данные для образцов при $T = 298.15$ К ($p^o = 0.1$ МПа)^a

Соединения	$\Delta_c H_m^o$ (liq)	$\Delta_f H_m^o$ (liq)	$\Delta_f^g H_m^o$ ^b	$\Delta_f H_m^o$ (g) _{exp}	$\Delta_f H_m^o$ (g) _{theor} ^c
2-амино-этанол	-1520.6±1.3	-266.9±1.4	60.0±0.1	-206.9±1.3	-207.1±2.4
2-(метил-амино)-этанол	-2206.7±0.6	-260.1±0.7	57.8±0.1	-202.3±0.7	-203.1±2.7
2-(диметил-амино)-этанол	-2891.4±1.6	-254.7±1.7	47.1±0.1	-207.6±1.7	-210.4±2.6
2-(диэтил-амино)-этанол	-310.8±1.2	52.6±0.2	-258.2±1.2	-258.6±3.0	-310.8±1.2
1-амино-2-пропанол	-2161.2±0.9	-305.6±1.0	59.0±0.2	-246.6±1.0	-248.1±2.1
3-амино-1-пропанол	-2176.0±1.8	-290.7±1.9	63.0±0.4	-227.7±1.9	-230.0±2.6

^a Погрешности представлены как расширенные погрешности (уровень достоверности 0.95, $k = 2$).

^b Рассчитано из давлений насыщенного пара, полученных в данной работе методом транспирации.

^c Теоретическое значение рассчитанное как среднее из G3B3, G3MP2 и G4 результатов.

Энтальпии, приведенные в таблице 12, рекомендуются также в качестве надежных эталонных свойств для термохимических расчетов энергетики химических реакций, включая синтез алкилзамещенных спиртов, соединений, рассматриваемых в качестве исходных жидких органических носителей водорода (ЛОНС).

Поскольку аминокспирты являются сырьем для перспективных носителей водорода, необходимо собрать надежные данные о реакциях их гидрирования /дегидрирования. Энтальпию реакции, представленной на рис. 9, рассчитывали в соответствии с законом Гесса с помощью стандартных молярных энтальпий образования $\Delta_f H_m^0(\text{liq}, 298.15 \text{ K})$, 2-аминоэтанола и энтальпия образования в жидкой фазе пиперазин-2,5-диона:

$$\Delta_f H_m^0 = (-437.0 \pm 4.9) - 2 \times (-266.9 \pm 1.3) = (96.8 \pm 5.2) / 4 = 24.2 / \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1} / \text{H}_2 \quad (11)$$

Известно, что для выделения водорода из ЛОНС предпочтительны низкие значения энтальпий дегидрирования. По нашим расчётам получили, что значение энтальпии реакции (на моль водорода), полученное в уравнении (11) значительно ниже по сравнению с известными для других ЛОНС.

Таким образом, количество потенциальных ЛОНС обширно, однако не все соединения подходят с точки зрения хранения водорода. Среди ароматических соединений выделяется изученный в данной работе флуорантен, обладающий самой высокой емкостью хранения, а также характеризующийся величиной энтальпии на количество выделившегося водорода $-60.3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ H}_2$, что является лучшей величиной по сравнению с бифенилом или дибензилтолуолом. Изученные в данной работе метилированные производные индола также следует рассматривать как перспективные ЛОНС за счет низких тепловых эффектов, однако емкость хранения метил-замещенных производных мала относительно других систем хранения.

Наше исследование показало, что наиболее предпочтительным соединением из представленных является 2-аминоэтанол, поскольку реакция обладает благоприятной термодинамикой и емкость хранения достаточно велика, а также данные соединения могут быть легко получены из возобновляемого сырья, что тоже является большим преимуществом.

Заключение

1. Методом химического равновесия в широком интервале температур впервые были исследованы реакции гидрирования-дегидрирования следующих перспективных носителей водорода: индол, 1-метилиндол, 2-метилхинолин, бифенил, флуорантен. Получены надежные величины термодинамических характеристик реакций, в том числе равновесные составы, константы равновесия, энтальпии и изменения энтропий реакций, которые могут быть в дальнейшем использованы для проектирования технологических процессов. Показано, что результаты по энтальпиям реакций, измеренные с помощью метода химического равновесия находятся в достаточно согласии с теоретическими, рассчитанными квантово-химическими методами.

2. Предложен комплексный подход для изучения равновесия реакций гидрирования-дегидрирования, основанный на сочетании экспериментальных и квантово-химических методов. Показано, что данный подход позволит локализовать поиск подходящих кандидатов в качестве жидких органических носителей водорода.

3. Впервые на основании измерения энергии сгорания определены стандартные молярные энтальпии образования для 12 производных индола и amino-спиртов.

4. Для 23 соединений, представляющих интерес как перспективные аккумуляторы водорода, экспериментально определены значения абсолютных давлений насыщенного пара в диапазоне температур необходимых для практического применения. На основании полученных данных рассчитаны энтальпии испарения/сублимации. Показана хорошая согласованность экспериментальных данных с расчетными, полученными корреляционным газохромографическим методом с использованием индексов Ковача.

5. По итогам исследований установлено, что наиболее эффективным с точки зрения хранения водорода носителем является 2-аминоэтанол, поскольку он превосходит по своим свойствам полициклические и гетероциклические соединения, рассматриваемые в данной работе.

Список цитируемой литературы

1. Frye C.G. Equilibria in the hydrogenation of polycyclic aromatics // Preprints. 1961. Vol. 6, № 3. P. 3–6.
2. М.Е. Konnova, S. Li, A. Bösmann, K. Müller, P. Wasserscheid, I.V. Andreeva, V.V. Turovtzev, D. H. Zaitsau, Al. A. Pimerzin, S.P. Verevkin. Thermochemical Properties and Dehydrogenation Thermodynamics of Indole Derivates//Ind. Eng. Chem. Res. 2020, V.59, P. 20539–20550

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

Статьи

1. М.Е. Konnova, S. Li, A. Bösmann, K. Müller, P. Wasserscheid, I.V. Andreeva, V.V. Turovtzev, D. H. Zaitsau, Al. A. Pimerzin, S.P. Verevkin. Thermochemical properties and dehydrogenation thermodynamics of indole derivatives//Ind. Eng. Chem. Res., 2020, V.59, P. 20539–20550
2. М.Е. Konnova, S.V. Vostrikov, A.A. Pimerzin, S.P. Verevkin. Thermodynamic analysis of hydrogen storage: biphenyl as affordable Liquid Organic Hydrogen Carrier (LOHC) // J. Chem. Thermodyn., 2021, V. 159 (37), P. 106455.
3. S.P. Verevkin, R. N. Nagrimanov, D. H. Zaitsau, М.Е. Konnova, A.A. Pimerzin, Thermochemical properties of pyrazine derivatives as a seminal liquid organic hydrogen carriers for hydrogen storage. J. Chem. Thermodyn., 2021, V. 158, P. 106406.
4. S.P. Verevkin, I.V. Andreeva, М.Е. Konnova, S.V. Portnova, Paving the way to the sustainable hydrogen storage: Thermochemistry of amino-alcohols as precursors for liquid organic hydrogen carriers. J. Chem. Thermodyn., 2021, V. 163, P. 106610.
5. S.P. Verevkin, М.Е. Konnova, K.V. Zherikova, A.A. Pimerzin, Sustainable hydrogen storage: Thermochemistry of amino-alcohols as seminal liquid organic hydrogen carriers. J. Chem. Thermodyn., 2021, V. 163, P. 106591.

Тезисы докладов:

6. **М.Е. Коннова.** Индолин как потенциальный органический носитель водорода. Термодинамика гидрирования-дегидрирования. Материалы IX научной конференции молодых ученых «Инновации в химии: достижения и перспективы – 2018» М.: Издательство «Перо», 2018. - 923 с
7. **М.Е. Коннова, С.В. Востриков, М.М. Чернова, А.А. Пимерзин.** Термодинамический анализ реакций гидрирования-дегидрирования потенциальных органических носителей водорода. XXI Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием): тезисы докладов (Нижний Новгород, 15–17 мая 2018 г.). Нижний Новгород: Изд-во ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 2018. - 399 с.
8. **М.Е. Коннова, С.В. Востриков, А.А. Пимерзин.** Термодинамический анализ реакции гидрирования-дегидрирования N-метилиндола. VIII Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика»: Сборник научных трудов /под ред. Орлова Ю.Д. – Тверь, Тверской государственный университет, 2018. –172-173 с/
9. **М.Е. Konnova, S.V. Vostrikov, A.A. Pimerzin.** Indoline and 1-methylindole as a potential Liquid Organic Hydrogen Storage Carrier (LOHC). Book of abstract. 1st International Conference in Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, June 6-9, 2018. Budapest, Hungary, Akadémiai Kiadó. – 71, P.4
10. **М.Е. Konnova, S.V. Vostrikov, A.A. Pimerzin, E.A. Martynenko, S.P. Verevkin S.P., Pimerzin A.A.** Liquid Organic Hydrogen Carriers. Chemical equilibrium of hydrogenation reactions of some N-heterocycles. Book of abstract. XXII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia, June 19-23, 2019. Saint Petersburg, Russia. – P. 151
11. **М.Е. Konnova, S.V. Vostrikov, M.M. Chernova, S.P. Verevkin, A.A. Pimerzin .** Liquid Organic Hydrogen Carriers. Chemical Equilibrium of Hydrogenation. Reactions of Condensed Aromatic Hydrocarbons. Book of abstract. XXII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia, June 19-23, 2019. Saint Petersburg, Russia.- P.150
12. **М.Е. Konnova, S.V. Vostrikov, E.A. Martynenko, Al.A. Pimerzin, S.P. Verevkin, A.A. Pimerzin** Liquid organic hydrogen carriers: direct measurement of the thermal effects of hydrogenation reactions. Book of abstract. XVI International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia. RTAC-2020
13. **М.Е. Konnova, S.V. Vostrikov, Al.A. Pimerzin, S.P. Verevkin, A.A. Pimerzin.** Chemical equilibrium of hydrogenation-dehydrogenation reactions of bi-, tri- and tetracyclic aromatic hydrocarbons: experimental and theoretical study. Book of abstract. XVI International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia. RTAC-2020
14. **М.Е. Konnova, S.V. Vostrikov, S.P. Verevkin, A.A. Pimerzin.** Determination of vapour pressure and enthalpy of evaporation / sublimation of some nitrogen-containing heterocycles. Book of abstract. XVI International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia. RTAC-2020
15. **М.Е. Коннова.** Химическое равновесие реакций гидрирования-дегидрирования жидких органических носителей водорода. Материалы XXVIII Международной

конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов». 12-23 апреля 2021 года

16. **M.E. Konnova**, S.V. Vostrikov, S.P. Verevkin, Al.A. Pimerzin. Thermochemistry and thermodynamics of promising hydrogen carriers. Book of Abstract. Die 24 Kalorimetrietage (Braunschweig, Germany, 26 – 28 May 2021) ISBN: 978-3-944659-08-4

17. S.V. Vostrikov, **M.E. Konnova**, E.A. Martynenko, Al.A. Pimerzin, S.P. Verevkin. Energy matryoshka. Hydrogen storage in liquid organic hydrogen Carrier. Book of Abstract. Die 24 Kalorimetrietage (Braunschweig, Germany, 26 – 28 May 2021) ISBN: 978-3-944659-08-4

18. S. V. Vostrikov, **M. E. Konnova**, E. A. Martynenko, S. P. Verevkin, Liquid organic hydrogen carriers: chemical equilibrium of hydrogenation/dehydrogenation reactions. Материалы XXIII Международной конференции по химической термодинамике в России (RCCT-2022) (Казань, 22-27 августа 2022). P. 194.

19. M.E. Konnova, S.P. Verevkin, S.V. Vostrikov, E.A. Martynenko, Hydrogen storage by N-containing heterocycles. Thermodynamic equilibrium of hydrogenation/dehydrogenation reactions. Материалы XXIII Международной конференции по химической термодинамике в России (RCCT-2022) (Казань, 22-27 августа 2022). P. 244.

20. E. A. Martynenko, S. V. Vostrikov, **M. E. Konnova**, S. P. Verevkin, Hydrogen production from decalin over silica-supported platinum catalysts: a thermodynamic study. Материалы XXIII Международной конференции по химической термодинамике в России (RCCT-2022) (Казань, 22-27 августа 2022). P. 264.

Автореферат отпечатан с разрешения диссертационного совета
24.2.377.03 при ФГБОУ ВО
«Самарский государственный технический университет»
(протокол № 11 от 06 декабря 2022 г.)
Заказ №. Тираж 100 экз.
Форм. лист. 60×84/16. Отпечатано на ризографе.

ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет»

Отдел типографии и оперативной печати
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244