УДК 661.1



EQUILIBRIUM KINETIC MODEL OF A HYDROGENATION OF ANTHRACENE AND PETROLTHIOHAIR DRYER

Абюров Арман Жумагалиевич

магистрант, Карагандинский государственный университет имени E.A. Букетова armani_kz@inbox.ru

Рустем Алия Еркинкызы

студент, Карагандинский государственный университет имени Е.А. Букетова aliya.rustem@bk.ru

Сейтжан Райхан Сарсенкызы

студент, Карагандинский государственный университет имени Е.А. Букетова raikhan.seitzhan@mail.ru

Аннотация. В даной статье методом равновесно – кинетического анализа впервые были определены кинетические и термодинамические параметры гидрогенизации смеси полиароматических углеводоров (антрацен-бензотиофен) в температурном интервале от 648 до 698 К. Определены константы скорости прямой реакции гидрирования и обратной реакции дегидрирования, рассчитаны константы равновесия реакции гидрирования и рассчитана равновесная концентрация, энергия активации прямой и обратной реакции гидрирования, и рассчитана энтропия и энтальпия реакции гидрирования смеси антрацена и бензотиофена в диапазоне температур 648–698 К при начальном давлении водорода 6,0 МПа. На основе проведенного исследования выявлено, что реакция гидрирования смеси антрацена и бензотиофена в диапазоне температур 648-698 К имеет второй порядок.

Ключевые слова: метод равновесно-кинетического анализа, константа скорости и равновесия, равновесная концентрация, энергия активации, энтропия, энтальпия.

Abyurov Armand Joumagaliyevitch Undergraduate, Karaganda state university of E.A. Buketov armani_kz@inbox.ru

Rustem Alija Erkinkyzy Student, Karaganda state university of E.A. Buketov aliya.rustem@bk.ru

Seytzhan Raykhan Sarsenkyzy Student, Karaganda state university of E.A. Buketov raikhan.seitzhan@mail.ru

Annotation. In Dana to article the method ravnovesno - the kinetic analysis has for the first time determined kinetic and thermodynamic parameters of a hydrogenation of mix of polyaromatic uglevodor (anthracene petrolthiohair dryer) in a temperature interval from 648 to 698 K. Opredelena of a constant of speed of direct reaction of hydrogenation and the return reaction of dehydrogenation, constants of balance of reaction of hydrogenation are calculated and equilibrium concentration, energy of activation of direct and return reaction of hydrogenation is calculated, and the entropy and an enthalpy of reaction of hydrogenation of mix of anthracene and the petrolthiohair dryer in the range of temperatures of 648-698 K is calculated with an initial pressure of hydrogen of 6,0 MPas. On the basis of the conducted research it is revealed that reaction of hydrogenation of mix of anthracene and the petrolthiohair dryer in the range of temperatures of 648-698 K has the second order.

Keywords: a method ravnovesno – the kinetic analysis, a constant of speed and balance, equilibrium concentration, energy of activation, entropy, an enthalpy.

С огласно второму началу термодинамики, всякая замкнутая изолированная система приближается к состоянию равновесия, при котором ее свойства становятся не зависящими от времени. Если известны численные значения энтальпии, энтропии и уравнения состояния химических компонентов системы, можно точно предсказать химический состав конечного равновесного состояния. Однако, термодинамика не дает каких-либо указаний о времени, необходимом для достижения равновесия, о поведении и составе системы в процессе приближения к равновесию. Ответить на эти вопросы может химическая кинетика, изучающая системы, свойства которых зависят от времени.

Решение проблемы совместного определения кинетических и равновесных характеристик обратимых химических процессов оказалось возможным благодаря сочетанию вероятностного и детерминированного описаний в рамках единой математической модели [1, с. 97], основанной на законе действующих масс. Разработанный профессором Малышевым В.П. [2] метод равновесногокинетического анализа (РКА) позволяет непосредственно связать равновесные и кинетические характеристики и получить дополнительную информацию из обычного массива экспериментальных данных, т.е. интенсифицировать химические исследования.

Его вид зависит от учета обратимости, стадийности, фазового состава, стехиометрии конкретного химического процесса.

Общие научные концепции РКА, основанные на разумном сочетании детерминированного и вероятностного подходов, позволяют решить эту задачу на основе массива экспериментальных данных вероятностным методом с любой заданной степенью точности. Это достигается подбором такой C_p , которая соответствует максимуму коэффициента корреляции прямой $Z - Z_0 = q_0 \tau$ результатами эксперимента. Эта концентрация феноменологически наиболее вероятна для данной модели. В расчетах по каждой изотерме в уравнении $Z - Z_0 = q_0 \tau$ задается первое поисковое значение равновесной концентрации C_p (например, заведомо меньшее истинной или модельной равновесной концентрации), затем рассчитывается Z и далее по методу наименьших квадратов вычисляются q_0 , по которым определяются расчетные значения Z_T . Полученные Z_T сравниваются с Z_3 , по величине коэффициента корреляции R и его значимости t_R .

Строгость модели РКА основана на точном выражении закона действующих масс для типовой обратимой реакции, в частности наиболее сложной гетерогенной, протекающей на поверхности твердых частиц. Выражая площадь поверхности через текущую концентрацию, получаем при разделении переменных в дифференциальном уравнении иррациональную дробь. Для интегрирования уравнения применялись разложения в ряды [3], методы численного интегрирования, что связано различными приближениями и иными упрощениями, что в свою очередь несколько искажает реальную картину протекания химических процессов. Поэтому для уточнения целесообразнее применять замену переменных и сводить интеграл к известной форме.

Такие фрагменты получаются практически во всех моделях типовых гетерогенных реакций независимо от учета той или иной лимитирующей стадии – химической, внутри- или внешне диффузионной.

Рассмотрим кинетику гидрогенизации модельной смеси антрацен-бензотиофен в присутствии железосодержащего катализатора. В проведенных опытах гидрогенизации модельной смеси нами установлено, что общее давление газа в автоклаве остается практически постоянным, с самого начального, равного заданному давлению водорода. Это указывает на то, что реакция гидрогенизации идет с выделением сероводорода в стехиометрически равном отношении к водороду, т.е. моль на моль:

$$Q + 2R \leftrightarrow N + D. \tag{1}$$

Общая прочность реакции (1) равна разности скоростей прямой и обратной реакций:

$$V = V_1 - V_2,$$
 (2)

где

$$V_1 = k_1 F C_R^{2};$$
 (3)

$$V_2 = k_2 C_N C_D. \tag{4}$$

Здесь k_1 и k_2 – константы скорости прямой и обратной реакции, F – площадь поверхности реагирования на твердом веществе, C_R , C_N , C_D – мольные концентрации растворенных веществ.

Для разработки математической модели необходимо сократить до минимума число переменных. Так, если исходная концентрация вещества *R*равна C₀, то согласно стехиометрии баланс концентраций растворенных веществ выразится уравнением

$$2(C_0 - C_R) = C_N + C_D, (5)$$

или с учетом $C_N = C_D$ как

$$2(C_0 - C_R) = 2C_N = C_0 - C_R = C_N.$$
(6)

Отсюда,

$$C_R = C_0 - C_N. \tag{7}$$

Известно, что скорость процесса можно выразить по любому веществу, поэтому с учетом (2, 7), взяв для конкретности за основу, контролируемую экспериментально концентрацию веществ, например *N*, получим дифференциальное уравнение

$$\frac{dC_N}{d\tau} = k_1 F (C_0 - C_N)^2 - k_2 F C_N^2,$$
(8)

где *т* – продолжительность процесса.

Поскольку нас интересует поиск равновесных концентраций, в первую очередь для вещества N, то это можно осуществить на основе выражения константы равновесия через k_1 , k_2 и равновесные концентрации растворенных веществ. Как известно, отношение констант скорости прямой и обратной реакций есть константа равновесия:

$$K_{p} = \frac{k_{1}}{k_{2}} = \frac{C_{N,p} \cdot C_{D,p}}{C_{B,p}^{2}} = \frac{C_{N,p}^{2}}{(C_{0} - C_{N,p})^{2}}.$$
(9)

В дальнейшем, ввиду использования только концентрации веществ N, соответствующий индекс опускаем. Тогда уравнение (8) запишется как:

$$\frac{dC}{d\tau} = k_2 F \left[\frac{k_1}{k_2} (C_0 - C)^2 - C^2 \right] = k_2 F \left[\frac{C_p^2 (C_0 - C)^2}{(C_0 - C)^2} - C^2 \right].$$
(10)

Площадь поверхности твердого вещества является величиной переменной и зависящей от текущей концентрации реагентов. Эта связь неоднократно выражалась для дисперсных частиц по балансовым и геометрическим соображением. Для частиц со средним радиусом r₀ площадь поверхности реагирования будет уменьшаться с возрастанием концентрации продукта реакции в растворе по балансовой формуле:

$$F = F_0 \left(1 - \frac{MWC}{m_0} \right)^{2/3} = \frac{3m_0 k_2}{r_0 \rho} \left(1 - \frac{MWC}{m_0} \right)^{2/3},$$
(11)

*m*₀ и *F*₀ – масса и площадь поверхности исходной навески; р и *M* – плотность и молекулярная где масса вещества; V – объем. Фрагмент <u>MWC</u> выражает долю прореагировавшего вещества. Таким образом, подставляя (11) в (10) получим уравнение:

$$\frac{dC}{d\tau} = \frac{3m_0k_2}{r_0\rho} \left(1 - \frac{MWC}{m_0}\right)^{2/3} \left[\frac{C_\rho^2(C_0 - C)^2}{(C_0 - C_\rho)^2} - C^2\right],\tag{12}$$

в котором для изотермических условий содержатся две переменные, С и т. Разделив эти переменные, приходим к выражению, подлежащему для последующего интегрирования:

$$\left(1 - \frac{MWC}{m_0}\right)^{2/3} = \left[\frac{C_\rho^2 (C_0 - C)^2}{(C_0 - C_\rho)^2} - C^2\right]^{-1} dC = \frac{3m_0 k_2}{r_0 \rho} d\tau.$$
(13)

В левой части, как обычно для гетерогенных реакций, получился дробный иррациональный полином, непосредственное интегрирование которого в элементарных функциях не представляется возможным. Конечно, для упрощения задачи могло бы быть достаточным численное интегрирование, которое в любом случае можно применить для контроля аналитического интегрирования. Но с учетом того, что в этом выражении, помимо переменных т и С, которые берутся из экспериментальных данных, содержатся еще и неизвестные постоянные k2 и Cp, определение которых представляют непосредственную цель для нахождения всех кинетических и равновесных характеристик, более целесообразно ориентироваться на строгое аналитическое решение полученной равновесной-кинетической модели процесса. Процедура поиска адекватных значений k₂ и C_p как для численного, так и аналитического интегрирования в принципе одинакова, но для взятого интервала она будет проще, точнее и занимать меньше машинного времени, так как потребуется вариация только С_о без вычисления каждый раз интеграла по мелким шагам вариации С. Имеются и другие особенности, связанные с необходимостью уменьшения шага варьирования С_р в точках наибольшей адекватности, что потребует соответствующего шага при численном интегрировании. Так или иначе, аналитическое решение всегда более желательно, так как позволяет выразить зависимость текущей концентрации от продолжительности в явном виде.

Для начала требуется преобразовать выражение в квадратных скобках, которое после приведения к общему знаменателю, некоторых сокращений и группировки примет вид:

$$\frac{C_{\rho}^{2}(C_{0}-C)^{2}}{(C_{0}-C_{\rho})^{2}} - C^{2} = \frac{\left(2C_{\rho}C_{0}-C_{0}\right)C^{2} - \left(2C_{\rho}^{2}C_{0}\right)C + C_{\rho}^{2}C_{0}^{2}}{(C_{0}-C_{\rho})^{2}}.$$
(14)

Здесь знаменатель представляет постоянную величину, а числитель – квадратное уравнение, которое можно представить в виде произведения

$$2C_{\rho}C_{0}-C_{0}^{2}(C-C_{1})(C-C_{2}),$$

где *C*₁ и *C*₂ – корни квадратного уравнения:

$$C_{1} = \frac{2C_{0}C_{p}^{2} + \sqrt{4C_{0}^{2}C_{p}^{4} - 4\left(2C_{0}C_{p} - C_{0}^{2}\right)C_{p}^{2}C_{0}^{2}}}{2\left(2C_{0}C_{p} - C_{0}^{2}\right)} = C_{p};$$
(15)

$$C_{1} = \frac{2C_{0}C_{p}^{2} + \sqrt{4C_{0}^{2}C_{p}^{4} - 4\left(2C_{0}C_{p} - C_{0}^{2}\right)C_{p}^{2}C_{0}^{2}}}{2\left(2C_{0}C_{p} - C_{0}^{2}\right)} = \frac{C_{0}C_{p}}{2C_{p} - C_{0}},$$
(16)

которые для данной температуры являются постоянными. Тогда квадратная скобка в (10) выразится как:

$$\frac{(C_0 - C_p)^2}{(2C_0 C_p - C_0^2) (C - C_1)(C - C_2)}.$$
(17)

Если обозначить постоянную величину в первой скобке (10) как $\alpha = MW/m_0$, а $3m_0k_2/(r_0\rho) -$ как q, а также $\frac{(C_0 - C_p)^2}{2C_0 C_p - C_0^2} = D$, то (10) примет вид:

$$\frac{DdC}{(1-\alpha C)^{2/3}(C-C_1)(C-C_2)} = qd\tau.$$
 (18)

Некоторые алгебральные преобразования с целью приближения подынтегральной функции в левой части к табличному интегралу

$$C = \frac{\left(1 - x^3\right)}{\alpha} \tag{19}$$

приводят к соответствующему изменению формы (19):

$$dC = -\frac{3x^2 dx}{\alpha},$$
 (20)

а в знаменателе (18) соответственно:

$$(1 - \alpha C)^{2/3} = x^2; \tag{21}$$

$$(C-C_1) = \frac{1-\alpha C_1 - x^3}{\alpha};$$
 (22)

$$(C - C_2) = \frac{1 - \alpha C_2 - x^3}{\alpha} \,. \tag{23}$$

Введя дополнительную замену постоянным в уравнениях (22) и (23) 1 $-\alpha C_1 = A$ и $1 - \alpha C_2 = B$, получим уравнение (18) в форме:

$$-\frac{\alpha^2 D3 x^2 dx}{\alpha x^2 (A-x^3) (B-x^3)} = \frac{-3\alpha D dx}{(A-x^3) (B-x^3)} = q d\tau.$$
(24)

Осталось еще одно эквивалентное преобразование для отождествления с интегралом. Форма данного интеграла известна и приведена в [2, с.110].

$$\frac{1}{\left(A\pm x^{n}\right)\left(B\pm x^{n}\right)}=\frac{1}{\left(B\pm A\right)}\left(\frac{1}{\left(A\pm x^{n}\right)}-\frac{1}{\left(B\pm x^{n}\right)}\right),$$
(25)



а для рассматриваемого случая выразится как

$$\frac{1}{(A-x^3)(B-x^3)} = \frac{1}{(B-A)} \left(\frac{1}{(A-x^3)} - \frac{1}{(B-x^3)} \right).$$
(26)

Чтобы получить зависимость концентрации от продолжительности процесса с целью использования экспериментальных данных по *A*, *B* и τ для нахождения равновесных и кинетических параметров процесса, дифференциальную модель необходимо проинтегрировать.

Для интегрирования дифференциальной модели необходимо произвести разделение переменных *А*, *В* и τ (остальные для изотермических условий являются постоянными):

Подстановка (24) в (26) позволяет разделить итоговое выражение на две суммы с выносом за скобки общих постоянных

$$\frac{3\alpha D}{A-B}\left(\frac{1}{A-x^3} - \frac{1}{B-x^3}\right)dx = qd\tau$$
(27)

и взять два интеграла

$$\frac{3\alpha D}{A-B}\left(\int \frac{dx}{A-x^3} - \int \frac{dx}{B-x^3}\right) = q\tau + \text{const} .$$
(28)

После представления $A = (A^{1/3})^3$, $(B^{1/3})^3$ приходим к окончательному выражению, которое можно использовать для аналитического решения

$$\frac{3\alpha D}{A-B} \left(\int \frac{dx}{(A^{1/3})^3 - x^3} - \int \frac{dx}{(B^{1/3})^3 - x^3} \right) =$$

$$= \frac{3\alpha D}{A-B} \left[-\frac{1}{6A^{2/3}} \ln \frac{(A^{1/3})^2}{A^{2/3} + A^{1/3}x + x^2} + \frac{1}{A^{2/3}\sqrt{3}} \operatorname{arctg} \frac{2x + A^{1/3}}{A^{1/3}\sqrt{3}} + \frac{1}{6B^{2/3}} \ln \frac{(B^{1/3})^2}{B^{2/3} + B^{1/3}x + x^2} + \frac{1}{B^{2/3}\sqrt{3}} \operatorname{arctg} \frac{2x + B^{1/3}}{B^{1/3}\sqrt{3}} \right] = q\tau + \text{const.}$$
(29)

Алгебраические преобразования с целью упрощения (29) за счет объединения логарифмов дают окончательное выражение для интегральной равновесной-кинетической модели гидрогенизации модельной смеси. Константу интегрирования можно найти по условию: при $\tau = 0$, C = 0, откуда из (19) следует x = 1.

Дальнейшая работа с этой моделью заключается в следующем: в левой части за всеми принятыми обозначениями содержатся одна неизвестная постоянная величина C_p (при постоянной температуре) и одна переменная *C*, фиксируемая экспериментально. Поэтому вся левая часть функционально связана только с текущей концентрацией и поэтому может быть обозначена как единая переменная *Z*. В правой части помимо переменной т содержится в составе *q* неизвестная величина k_2 – константа скорости обратной реакции, которая для данной температуры также является постоянной. В результате получается уравнение прямой.

$$Z = q\tau , \qquad (30)$$

в котором содержатся две неизвестные постоянные C_p и k_2 .

Существуют различные приемы использования этой зависимости для определения как C_{ρ} так k_2 используя экспериментальные данные τ_i , C_i [4]. Анализируя литературные источники [5] установлено, что данный прием сводится к попарной обработке экспериментальных данных, благодаря уравнению (20) исклочество (сокращенство) кооффиционт с с с токко вреб.

(30) исключаются (сокращаются) коэффициент q, а также дробь $\frac{2\alpha D}{A-B}$:

$$\frac{Z_i}{Z_j} = \frac{\tau_i}{\tau_j} \tag{31}$$

и в правой части оказывается для выбранной пары экспериментальных точек конкретное число. К нему после подстановки в Z_i и Z_j соответствующих значений C_i и C_j подгоняется численным методом отношение Z_i / Z_j путем вариации общего для них значения C_p , начиная с произвольной величины в области верхних значений текущей концентрации или сразу после верхнего значения и во всяком случае вдали от равновесия, как это вообще предусмотрено в методе РКА.

В принципе, можно ограничится использованием только двух любых точек экспериментальной зависимости $C_N = f(\tau)$, но с учетом неизбежной погрешности определения экспериментальных значений C_N (через α) и учета продолжительности процесса без поправки на возможное прохождение процесса во время разогрева автоклава до нужной температуры, целесообразно использовать все множества пар точек в изотерме с целью последующего анализа однородности полученных результатов и их усреднения. Например, для четырех точек в изотерме все множество неповторяющихся пар будет представлено набором: 1–2, 1–3, 1–4, 2–3, 2–4, 3–4.

Таким образом, процедура повторяется для всех пар с последующим расчетом среднего значения *C_p* и установлением его представительности по критерию однородности множества (критерий Налимова). В результате будет найдено равновесное значение концентрации для каждой изотермы, которое будет использовано в дальнейшем для расчета других равновесных характеристик процесса.

Здесь уместно отметить, что вариации С_р имеют смысл только в том случае, если исходное вещество взято в избытке по отношению к предполагаемому истинному значению равновесной концентрации, так как это гарантирует соблюдение материального баланса.

Далее с подстановкой найденного значения *C_p* находится среднее значение *q* по обращенной зависимости (31) для всех пар множества в изотерме, согласно методу наименьших квадратов (МНК):

$$q = \frac{\sum_{i=1}^{n} Z_i}{\sum_{i=1}^{n} \tau_i},$$
(32)

где *Z* – сумма расчетных значений *Z_i*, полученных для каждого текущего значения *C_i*, а τ_i – сумма всех соответствующих продолжительностей процесса τ_i в данной изотерме.

При этом из найденного значения *q* – соответствующее значение *k*₂, также с использованием критерия однородности, которое является усредненной константой скорости обратной реакции (31).

Затем, через C_p рассчитывается константа равновесия K_p и далее, с помощью k_2 – константа скорости прямой реакции (k).

$$k_2 = \frac{\sum Z_i}{\sum \tau_i} / \frac{m_0}{r_0 \rho_{cp}}; \qquad (32)$$

$$K_{\rho} = \frac{C_{\rho}^2}{(C_0 - C_{\rho})^2} \,. \tag{33}$$

Расчеты повторяются для всех изотерм, что позволяет по C_{ρ} с помощью уравнения Вант-Гоффа рассчитать изменение свободной энергии Гиббса при каждой температуре, а по уравнению Гиббса-Гельмгольца – среднюю энтальпию и энтропию процесса. Соответственно, по k_1 и k_2 при различных температурах возможен расчет с помощью уравнения Аррениуса энергии активации прямой и обратной реакций, тем самым завершив использование метода РКА по своему назначению в полном объеме.

Для проверки модели провели изотермическое изучение реакции гидрирования смеси антрацен-бензотиофен в среде водорода. Процесс идет с образованием гидропроизводных антрацена и бензотиофена.

Условия проведения гидрогенизации полиароматической смеси антрацен-бензотиофен и выход гидропроизводных антрацена и бензотиофена представлены в таблице 1.

Схема реакции гидрогенизации смеси антрацена и бензотиофена в присутствии нанокатализатора Fe₃O₄ показана на рисунке 1.

Обработка экспериментальных данных для решения уравнения (29) относительно равновесной концентрации велась с использованием случайно-поисковой процедуре по парным экспериментальным точкам с перебором всех их сочетаний по формуле (31) с помощью программной системы «РКА» [5].

Среднее значение равновесной концентрации рассматривается как расчетно-опытное для всего множества обрабатываемых точек. В таблице 2 представлены поисковые значения равновесной концентрации.



Таблица 1 – Условия проведения гидрогенизации смеси антрацен-бензотиофен и выход гидропроизводных продуктов (объем реактора 0,02 л; количество добавляемого катализатора 1 %; начальная давления водорода 6 МПа)

<i>Т</i> , К	. Время, Выход продуктов мин смеси, %		Выход гидропроизводных антрацена, %	Выход гидропроизводных бензотиофена, %		
	10	87,6	2,9	9,5		
	20	76,4	11,8	11,8		
640	30	74,2	13,0	12,8		
040	40	59,1	20,5	20,4		
	60	58,3	20,9	20,8		
	70	57,8	21,2	21,0		
	10	79,6	10,3	10,1		
	20	68,5	15,8	15,7		
670	30	65,7	17,2	17,1		
073	40	50,4	25,0	24,6		
	60	49,0	25,6	25,4		
	70	47,3	26,4	26,3		
	10	71,6	15,0	13,4		
698	20	60,4	19,8	19,8		
	30	57,3	21,4	21,3		
	40	40,2	30,1	29,7		
	60	38,7	30,2	31,1		
	70	36,5	31,3	32,2		



Рисунок 1 – Схема реакции гидрогенизации смеси антрацена и бензотиофена в присутствии Fe₃O₄

Таблица 2 – Результаты расчета равновесной концентрации моль/л, *i* / *j* – номера сопрягаемых экспериментальных точек

Т, К	С _р при <i>i / j</i>							(
648	1/2	1/3	2/3	3/4	3/6	4/5	4/6	5/6	$\mathbf{C}_{p}, \mathbf{C}\mathbf{p}$
	0,045	0,047	0,044	0,079	0,078	0,077	0,077	0,078	0,0658
673	1/6	2/3	2/6	3/4	3/5	3/6	4/5	5/6	
	0,098	-	0,097	0,092	0,094	0,097	0,094	0,098	0,096
698	1⁄4	1/5	2/4	3/4	3/5	3/6	4/6	5/6	
	0,1181	0,119	0,120	0,129	-	0,123	0,131	0,116	0,123

Для подтверждения адекватности разработанной модели необходимо сопоставить ее линейную форму в экспериментальном и расчетном вариантах. Так как расчет концентрации через продолжительность по (1) чрезвычайно затруднен из-за обращения *Z* на *C*, поставленная цель может быть достигнута путем расчета продолжительности через экспериментальные значения концентрации и равновесную концентрацию путем постановки их в *Z* с последующим определением t_{pacv} по обращенной формуле (34):



 $\tau_{pacy} = Z/q$.

(34)

Результаты расчетов приведены в таблицах 2-3.

Таблица 3 – Сопоставление экспериментальных (э) и расчетных (расч.) значений *Z* и продолжительности гидрогенизации модельной смеси антрацен-бензотиофен (при *T*, 648 K)

τ _э , мин	С₃, моль/л	Z ₃	Zpacy	^т расч
10	0,12401	0,10204	0,05320	5,21339
20	0,23600	0,20409	0,18450	18,08031
30	0,25801	0,30613	0,29561	28,9687
40	0,40902	0,40818	0,42682	41,82674
50	0,41700	0,51022	0,52453	51,402952
60	0,42199	0,61227	0,65828	64,50895

Из таблицы 3 видно, что зависимость *Z* от продолжительности при температуре 648 К имеет линейный характер.

Таблица 4 – Сопоставление экспериментальных (э) и расчетных (расч.) значений Z и продолжительности гидрогенизации модельной смеси антрацен-бензотиофен (при *T*, 673 K)

τ _э , мин	С₃, моль/л	Z ₃	Zpacy	$ au_{pac4}$
10	0,20399	0,02819	0,01023	3,627
20	0,41501	0,05600	0,04708	16,696
30	0,34300	0,08400	0,07156	25,377
40	0,40899	0,11300	0,13469	47,765
50	0,41699	0,14100	0,14558	51,627
60	0,42201	0,16900	0,18302	64,905

Из таблицы 4 видно, что зависимость *Z* от продолжительности при температуре 673 К имеет линейный характер.

Таблица 5 – Сопоставление экспериментальных (э) и расчетных (расч.) значений *Z* и продолжительности гидрогенизации модельной смеси антрацен-бензотиофен (при *T*, 698 K)

τ _э , мин	С₃, моль/л	Z ₃	Z _{расч}	т _{расч}
10	0,28399	1,82441	1,63521	8,962
20	0,39601	3,64882	3,06592	16,804
30	0,42701	5,47320	3,74070	20,503
40	0,59800	7,29810	8,29401	45,46
50	0,61299	9,12201	9,37721	51,39
60	0,63501	10,94610	12,19966	66,86

Из таблицы 5 видно, что зависимость *Z* от продолжительности при температуре 698 К имеет линейный характер.

Прежде всего, убеждаемся, что разработанная модель действительно сводится к форме прямой, выходящей из начала координат. Для разработанной ИРКМ гидрирования модельной смеси антрацена и бензотиофена коэффициенты корреляции составили R(648 K) = 0.961, $t_R = 2.7 > 2$; R(673 K) = 0.9788, $t_R = 2.6 > 2$; R(698 K) = 0.9846, $t_R = 116.5 > 2$. Следовательно, можно считать, что предлагаемая модель РКА для реакции второго порядка является достаточно корректной для процесса гидрогенизации модельной смеси антрацена и бензотиофена. Далее с постановкой найденного значения Ср находится средняя величина q по обращенной зависимости (1) для всех пар множества по уравнению (3). Результаты расчетов q при температурах 1 – 648 K, 2 – 678 K, 3 – 698 K, 4: $q_1 = 0.0102$; $q_2 = 0.0028$; $q_3 = 0.0182$. На рисунках 2 и 3 показаны зависимости константы скорости и константы равновесия от обратной температуры реакции гидрогенизации смеси антрацена и бензотиофена.

В таблице 6 представлены результаты равновесно-кинетического анализа реакции гидрирования антрацена и бензотиофена.



Рисунок 2 – Зависимость константы равновесия от обратной температуры



Рисунок 3 – Зависимости константы скорости от обратной температуры: а – прямой реакции; б – обратной реакции

Таблица 6 – Кинетические и термодинамические параметры реакции гидрирования модельной смеси антрацена и бензотиофена

<i>Т</i> , К	Прямая		Обратная		Kn M⊡a ⁻¹	<i>–</i> ∆ <i>H</i> ,	<i>–</i> Δ <i>S</i> ,
	<i>k</i> ₁, мин ^{−1}	<i>Е</i> а, кДж/моль	<i>К</i> ₂, мин ^{−1}	<i>Е</i> _а , кДж/моль	$\pi\rho$, wir ia	кДж/моль	Дж/(моль∙К)
648	1,07.10-6		5,07·10 ⁻⁸		0,0473		
678	2,40·10 ⁻⁶	128,6	$6,50.10^{-8}$	138,8	0,0293	10,2	62,4
698	5,39·10 ⁻⁶		8,24·10 ^{−8}		0,0153		

При кинетической обработке результатов эксперимента (табл. 5) на основе анализа степени прохождения реакции гидрирования смеси антрацена и бензотиофена предполагается, что во всем диапазоне изменения условий эксперимента имеет место одна и та же химическая реакция. Из таблицы 6 видно, что рассчитанные величины значений энергии активации с помощью уравнения Аррениуса и рассчитаны величины константы равновесия реакции гидрирования смеси для температур 648-698 К. На основе рассчитанных величин энергии активации, реакции гидрирования модельной смеси антрацена и бензотиофена позволило нам предположить, что реакция гидрирования смеси протекает в кинетическом режиме. Энергия активация прямой и обратной реакции связана с тепловым эффектом ДН соотношением $E_1 - E_2 = \Delta H$ [6]. Известно, что тепловой эффект реакции переноса водорода представляется суммой тепловых эффектов реакций дегидрирования ΔH_∂ и гидрирования акцептора ΔH_a, следовательно, при заданном акцепторном эффективность доноров определяется только величиной ΔH_a, причем оптимальный донор водорода должен обладать минимальным значением ∆Н∂ [7]. По данным представленным в таблице 6 Δ*H*_∂ = 10,2 кДж/моль, отсюда следует, что дигидроантрацен и дигидробензотиофен являются более реакционноспособными донорами водорода в сравнении с более насыщенными производными антрацена и бензотиофена, так как в равновесном составе продуктов гидрирования модельной смеси антрацена и бензотиофена преобладают эти продукты. Эти данные свидетельствуют о преимущественном сдвиге равновесия реакции в сторону образования продуктов реакции и соответствующему увеличению концентрации оптимального донора водорода.

Таким образом, определены константы скорости прямой и обратной реакции, константа равновесия и равновесная концентрация, энергии активации и тепловой эффект реакций гидрирования модельной смеси антрацена и бензотиофена в присутствии нанокатализатора Fe₃O₄ в диапазоне температур 648–698 К при начальном давлении водорода 6 МПа. Зависимость коэффициента корреляции *Z* РКА от продолжительности процесса гидрогенизации имеет прямую линю от начала координат. На основе зависимости коэффициента корреляции *Z* от продолжительности процесса гидрогенизации модельной смеси в диапазоне температур 648–698 К полученные данные свидетельствуют об адекватности использованной модели РКА для реакций второго порядка.

Литература:

1. Малышев В.П., Шкодин В.Г. Равновесный-кинетический анализ химических процессов. – Алма-Ата : Гылым, 1990. – 112 с.

2. Малышев В.П., Букетов Е.А., Абишева Р.У. О едином методе определения кинетических и термодинамических характеристик // Химические основы термических способов переработки сырья цветной металлургии и сопутствующих пород. Сборник научных трудов. – Алма-Ата : Наука, 1973. – С. 3–7.

3. Малышев В.П., Каримова Л.М., Жумашев К.Ж. Разработка равновесно-кинетической модели для гетерогенных реакций второго порядка // КИМС. – 2011. – № 1(274). – С. 61–70.

4. Метод построения математической модели системы с медленно устанавливающимся равновесием / В.Г. Гонтарь [и др.] // 5 Всесоюзная школа Применение математических методов для описания и изучения физико-химических равновесий : тезисы докладов. – Новосибирск, 1985. – Ч. 2. – С. 91–94.

5. Паюсов С.А., Халомский А.М., Крылов В.С. Индикация обратимости и доэкспериментальный расчет равновесий // Химическая Технология. – 1991. – № 1. – С. 52–57.

6. Абдрахманов Б.Т. Закономерности плавления металлов как основа энергетического анализа и оптимизации процессов переработки рафинированной меди на продукцию более высокого технологического уровня : автореф. ... канд. хим. наук. – Караганда : КарГУ, 2000. – 24 с.

7. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. – М. : Высш. шк., 1988. – С. 315.

References:

1. Malyshev V. P., Shkodin V.G. Equilibrium-kinetic analysis of chemical processes. – Alma-Ata : Gylym, 1990. – 112 p.

2. Malyshev V. P., Buketov E.A., Abishev R.U. About a uniform method of definition of kinetic and thermodynamic characteristics // Chemical bases of thermal ways of processing of raw materials of nonferrous metallurgy and the accompanying breeds. Collection of scientific works. – Alma-Ata : Science, 1973. – P. 3–7.

3. Malyshev V.P., Karimova L.M., Zhumashev K.Zh. Development of equilibrium and kinetic model for heterogeneous reactions of the second order // KIMS. – 2011. – № 1(274). – P. 61–70.

4. A method of creation of mathematical model of system with slowly established balance / V.G. Gontar [etc.] // 5 All-Union Application of Mathematical Methods school for the description and studying of physical and chemical balances: theses of reports. – Novosibirsk, 1985. – Part 2. – P. 91–94.

5. Payusov S.A., Halomsky A.M., Krylov V.S. Indication of reversibility and doeksperimentalny calculation of balances // Chemical Technology. – 1991. – № 1. – P. 52–57.

6. Abdrakhmanov B.T. Regularities of melting of metals as a basis of the power analysis and optimization of processes of processing of the refined copper on production of higher technological level : abstract ... Cand. Chem. Sci. – Karaganda : KarGU, 2000. – 24 p.

7. Stromberg A.G., Semchenko D.P. Physical chemistry. – M. : Higher School, 1988. – P. 315.