

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 419 (2016), 79 – 84

UDC 544.33; 544.34

**Zh.S.Akhmetkarimova¹, Z.M. Muldakhmetov¹, A.T. Ordabaeva¹,
M.I. Baikenov², Zh.K. Bogzhanova², T.R. Eskendirov²**¹Institute of organic synthesis and coal chemistry of the Republic of Kazakhstan, Karaganda²Academician E.A.Buketov Karaganda state university, Karaganda, KazakhstanE-mail: zhanarnf@mail.ru, myrzabek_b@mail.ru**EQUILIBRIUM KINETIC ANALYSIS OF POLY AROMATIC MIXTURE
ANTHRACENE AND BENZOTHIOPHENE**

Abstract. The hydrocarbon feedstock consists of condensed aromatic hydrocarbons and other high-molecular compounds are a complex mixture of organic and mineral substances. In such systems it is quite difficult to describe the mechanism of the process of the activity and selectivity of selected catalysts. Model compounds (anthracene, phenanthrene, pyrene, naphthalene, and others.) facilitate the process of learning, depending on the reactivity of the chemical structure of substances as the organic fragments may represent a primary weight of coal tar and its fractions. The results of the hydrogenation model mixture (anthracene-benzothiophene), and the calculations of kinetic and thermodynamic parameters of the process. The method of equilibrium-kinetic analysis allows you to link the equilibrium and kinetic characteristics and additional information from the usual array of experimental data, thus to intensify chemical research. Defined and calculated the forward and reverse constant velocity, the equilibrium constant, activation energy, and the thermal effects of the hydrogenation reaction mixture polyaromatic hydrocarbon compounds (anthracene, benzothiophene) in the presence of iron-containing catalyst in the temperature range 648-698 K, with an initial hydrogen pressure of 6 MPa for a second order reaction.

Key words: hydrogenation, anthracene, benzothiophene, the equilibrium constant, activation energy, enthalpy.

ӘОЖ 544.33; 544.34

**Ж.С. Ахметкәрімова¹, З.М. Молдахметов¹, А.Т. Ордабаева¹,
М.И. Байкенов², Ж.К. Боғжанова², Т.Р. Ескендіров²**¹ҚР органикалық синтез және көмір химиясы институты, Қарағанды, Қазақстан²Е.А.Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті, Қарағанды, Қазақстан**АНТРАЦЕН ЖӘНЕ БЕНЗОТИОФЕН ПОЛИАРОМАТИКАЛЫҚ
ҚОСПАСЫНЫҢ ТЕПЕ-ТЕҢДІК КИНЕТИКАЛЫҚ АНАЛИЗИ**

Аннотация. Көмірсутекті шикізат органикалық және минералды заттардың қоспасы болып саналып, конденсирленген ароматикалық көмірсутектерінен және жоғары молекулалық қосылыстардан тұрады. Осындай жүйелерде алынған катализаторлардың белсенділік пен іріктелгіштік механизмдерін сипаттау айтарлықтай қиын. Үлгілі қосылыстар (антрацен, фенантрен, пирен, нафталин және т.б.) заттың химиялық құрылымына реакциялық қабілеттілік тәуелділігінің зерттеуін жеңілдетеді, өйткені олар біріншілік тас көмір шайырының және оның фракцияларының органикалық массаларының үзіндісі ретінде қарастырылады. Мақалада үлгілі қоспа антрацен-бензотиофеннің гидрогенизация нәтижелері көрсетілді, сонымен қоса үрдістің кинетикалық және термодинамикалық көрсеткіштері есептелінді. Тепе-тең кинетикалық анализ тәсілі тепе-тең және кинетикалық сипаттамаларды байланыстырып, қалыпты тәжірибелік мәлімет ауқымынан қосымша мағлұмат алуға болады. Осылайша, химиялық зерттеулерді интенсификацияға болады. Екінші тәртіп реакциялар үшін, модельді қоспаны (антрацен-бензотиофен) Fe₃O₄ катализатор қатысында, 6

МПа сутегі қысымында, 648-698 К температура диапазонындағы гидрлеу реакциясының нәтижесінде тура және кері жылдамдық константасы, белсендіру энергиясы мен жылу эффектісі анықталып, есептелінді.

Түйін сөздер: гидрогенизация, антрацен, бензотиофен, тепе-теңдік константа, белсенділік энергия, энтальпия.

Кіріспе. Көмірлік химиялық үрдістерді зерттеу үшін жылу сыйымдылық, энтропия, энтальпия, Гиббс энергия сияқты термодинамикалық функциялар мен кинетикалық параметрлерінің мәнін білу қажет. Заманауи мәліметтер бойынша полициклді көмірсутектер мен олардың туындыларына сәйкес тәжірибелі есептеулер туралы деректер жоқ, сондықтан әдебиетте зерттеушілер теориялық және тәжірибелік есептеулердің әдістерін зерттеуге көп көңіл бөледі [1, 2].

Нақты және тез анықталатын әдістердің ішінде тепе-тең (термодинамикалық) және кинетикалық тәсілдерге негізделген есептеулер ерекшеленеді. Профессор Малышев В.П. ұсынған тепе-тең кинетикалық анализ (ТКА) термодинамикалық және кинетикалық сипаттамаларды өзара байланыстырып, қарапайым тәжірибелі мәліметтер массивінен қосымша деректерді көрсетеді [3-10].

Тепе-тең кинетикалық анализ әдісі үрдістің тепе-теңдік концентрациясына жеткізбей, реакцияның кездейсоқ іздену тәртібі бойынша анықталған математикалық үлгі арқылы табылады, бұл іздену тәртіптің дәлділігі бастапқы мәліметтерді шамалы $\pm 5\%$ қателікпен пайдалануымен анықталады.

Авторлар [11-15] алюмокобальтмолибден катализаторы бетіндегі полиароматикалық көмірсутектерінің бірінші жалған ретті теңдеуінің феноменологиялық кинетикасының зерттеулерін көрсетті. Бірақ көмірдің гидрогенизациялық қайта өңдеу жағдайларында сұйық өнім алу кейбір жағдайларда жүзеге асады. Сұйылту өнімінің құрамында әрдайым қатты органикалық қалдық түзіледі. Қазіргі заманғы кинетикалық зерттеулерді қарастырғанда, көмірдің ыдырау реакциялары екінші тәртіп реакцияларына жату мүмкіндігін ескере кету керек [16]. [17] жұмыста лигнитті тетралинда сұйылту үшін эмпирикалық үлгілер қарастырылды. Тәжірибе мәліметтердің ең адекватты үлгілері, лигниттің екінші тәртіп реакция бойынша жүргізілген айналулар болып шықты.

Тәжірибе әдістемесі

Екінші тәртіп реакция үшін авторлар [18] ТКА бойынша толық есептеулерін келтірді. Олар әдістемелік тұрғыдан қарағанда жалпы қызығушылықты білдіреді. Өйткені, бұл әдісте тәжірибе жүзінде қолданып, эксперименттік мәліметтерді өңдеу және математикалық үлгілерінің ұтымды тәртібін алу жолдары ескеріледі. Жоғырада айтылғанды тұжырымдағанда, жұмыстың мақсаты антрацен және бензотиофен негізіндегі үлгі қоспаның екінші тәртіп реакция үшін ТКА әдіс бойынша гидрогенизация үрдісінің термодинамикалық және кинетикалық көрсеткіштерін анықтау болып табылады.

Антрацен және бензотиофендік үлгі қоспаның гидрогенизациясының интегралды тепе-тең кинетикалық өрнегі келесі түрде келтіріледі:

$$\frac{3aD}{A-B} \left[-\frac{1}{6A^{2/3}} \ln \frac{\left(\frac{1}{A^3} - x\right)^2}{A^{2/3} + A^{1/3}x + x^2} + \frac{1}{A^{2/3}\sqrt{3}} \operatorname{arctg} \frac{2x + A^{1/3}}{A^{1/3}\sqrt{3}} + \frac{1}{6A^{2/3}} \ln \frac{(A^{1/3} - 1)^2}{A^{2/3} + A^{1/3}x + 1} - \frac{1}{A^{2/3}\sqrt{3}} \operatorname{arctg} \frac{2 + A^{1/3}}{A^{1/3}\sqrt{3}} + \right.$$

1

$$\left. \frac{6B^2}{3} \ln(B^{1/3} - x) \frac{2B^2}{3} + B^{1/3}x + x^2 - \frac{1}{3} \operatorname{arctg} \frac{2x + B^{1/3}}{B^{1/3}\sqrt{3}} - \frac{16B^2}{3} \ln(B^{1/3} - 1) \frac{2B^2}{3} + \frac{B^{1/3}x + 1}{3} - \frac{1}{3} \operatorname{arctg} \frac{2 + B^{1/3}}{B^{1/3}\sqrt{3}} = q\tau. \quad (1)$$

Өрнектің сол жағындағы қарастырылған мәндерінде тәжірибе жолымен анықталатын бір белгісіз тұрақты C_p және бір тұрақсыз шама C бар. Сондықтан, барлық сол жақ мәндер осы концентрациямен функционалды байланысады да, бір ауыспалы шама Z ретінде белгіленеді. Өрнектің оң жағындағы мәндерінде ауыспалы τ шамасымен қатар q мәнінің құрамында белгісіз кері реакциясының жылдамдық константасы k_2 бар. Нәтижесінде келесі түзу теңдеуі шығады:

$$Z = q\tau, \quad (2)$$

құрамында C_p және k_2 екі белгісіз бар. C_p және k_2 екі белгісіз мәнді анықтау үшін, тәжірибе мәліметтерінің жұп өңдеуі жүргізіледі:

$$\frac{Z_i}{Z_j} = \frac{\tau_i}{\tau_j} \quad (3)$$

Z_i және Z_j мәндеріне сәйкес C_i және C_j мәндері қойылғаннан кейін, сандық әдіс арқылы ортақ C_p мәнін түрлендіру жолымен Z_i/Z_j қатынасы келтіріледі. C_p мәнін кез-келген ТКА үлгісімен ескерілгендей, ағымдағы концентрацияның жоғары мәндер аймағында еркін шамамен немесе жоғары мәннен кейін бірден орналасқан шама болып қарастырылады. Бұл тәртіп барлық жұп үшін қайталанып, C_p орташа мәнін есептеп, оның біркелкілік жиынтық критерий бойынша келістілігін анықтайды. C_p анықталған мәндерін қою арқылы q орташа мәнін (4) айналған байланыс бойынша (1) барлық жиынтық теңдеуі арқылы κ_2 (5) анықтауға келесі есептеу бойынша болады:

$$q = \sum_{i=1}^n Z_i / \sum_{i=1}^n \tau_i, \quad (4)$$

$$\kappa_2 = \frac{\sum Z_i}{\sum \tau_i} / \frac{m_0}{r_0 \rho_{cp}}, \quad (5)$$

Кейін C_p арқылы тепе-теңдік константасы K_p (6) анықталып, κ_2 арқылы тура реакцияның жылдамдық константасын κ_1 анықтауға болады:

$$K_p = \frac{c_p^2}{(c_0 - c_p)^2}, \quad (6)$$

Есептеулер барлық изотермалар үшін қайталанады да, бұл C_p арқылы Гиббс-Гельмгольд теңдеуі бойынша үрдістің орташа энтальпия мен энтропияны есептеуге мүмкіндік туғызады. Сәйкесінше κ_1 және κ_2 мәндері бойынша әр түрлі температураларда тура және кері реакциялардың Аррениус теңдеуі арқылы активтену энергиясын есептеп, ТКА әдісін толық көлемінде пайдаланып жүзеге асырылады.

Нәтижелер және оларды талқылау

Есептелген үлгіні (1) тексеру үшін модельді қоспаны (антрацен-бензотиофен) Fe_3O_4 катализаторы қатысында, 6 МПа сутегі қысымында, ұзақтылығы 3600с болатын гидрлеу үрдісі жүргізілді.

Алынған нәтижелер ТКА әдісімен кинетикалық және термодинамикалық көрсеткіштерін анықтау үшін пайдаланылды. Үрдіс жағдайлары кесте 1 көрсетілген.

Кесте 1 – Антрацен-бензотиофен қоспасының гидрогенизация жағдайлары мен гидрлеу өнімдерінің шығымы (реактор көлемі 0,02 л; қосылатын катализатор мөлшері 1%; сутегі қысымы 6 МПа)

T, K	Уақыт, мин	Қоспа өнім шығымы, %	Антрацен туындыларының шығымы, %	Бензотиофен туындыларының шығымы, %
648	10	87,6	2,9	9,5
	20	76,4	11,8	11,8
	30	74,2	13,0	12,8
	40	59,1	20,5	20,4
	60	58,3	20,9	20,8
	70	57,8	21,2	21,0
673	10	79,6	10,3	10,1
	20	68,5	15,8	15,7
	30	65,7	17,2	17,1
	40	50,4	25,0	24,6
	60	49,0	25,6	25,4
	70	47,3	26,4	26,3
698	10	71,6	15,0	13,4
	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

Полиароматикалық жүйенің (антрацен-бензотиофен) гидрогенизация нәтижесінде алынған мәліметтерді теңдеу (1) бойынша кездейсоқ іздестіру үрдісі арқылы, біршама тепе-тең концентрация үшін, тәжірибелі нүктелердің жұптары мүмкін болатын үйлестірімдерін теңдеу (2)

«ТКА» бағдарламалық жүйе (Визуалды орта бағдарламасы Delphi 7) мәліметтерді Microsoft Excel шығару арқылы анықтайды.

Анықталған тепе-тең концентрация мәндерінің біркелкілігін Налимов белгісі бойынша тексереді. Тепе-тең концентрациясының орташа мәнін, алуан өңделген нүктелер үшін есепті-тәжірибелі көрсеткіш ретінде қарастырады. 648К, 678К және 698К температуралық аралығында анықталған тепе-тең концентрациясының іздестіру мәндері кесте 2 көрсетілген.

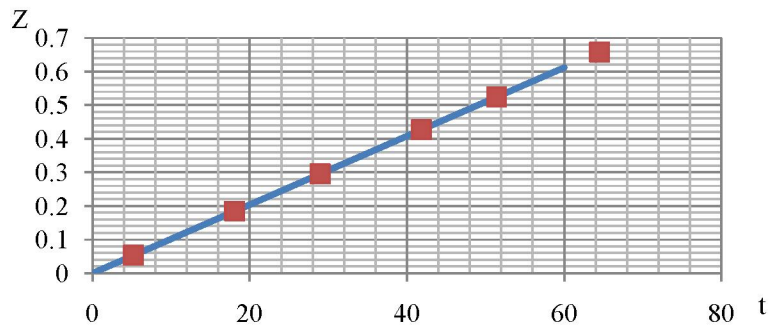
Кесте 2 – 648К, 678К, 698К температураларында тепе-тең концентрациясының есептеулі нәтижелері.
i/j- тәжірибелі нүктелердің ұштастыру номерлері

C _p 648-698К температураларындағы ij мәндерінде															C _p
1/2	1/3	1/4	1/5	1/6	2/3	2/4	2/5	2/6	3/4	3/5	3/6	4/5	4/6	5/6	
648 К															
0,0150	0,0479	0,0752	0,0768	0,0781	0,0474	0,0759	0,0767	0,0781	0,0749	0,077	0,0779	0,077	0,076	0,0781	0,070752
678 К															
0,5802	0,06306	0,09234	0,10018	0,098	0,06306	0,092	0,0949	0,0979	0,092	0,091	0,097	0,939	0,097	0,0979	0,1799799
698 К															
0,0832 5	0,0892	0,1183	0,1191	0,12085	0,082	0,1209	0,1686	0,1708	0,1299	0,120 94	0,12321	0,12913	0,1309	0,119353	0,1138217

Жетілдірілген үлгінің адекваттылығын дәлелдеу үшін, оның тәжірибелі және есептеулі нұсқаларындағы сызықты формасын салыстыру керек. Теңдеу (1) бойынша концентрацияның есептелуі ұзақтылық арқылы қиыншылыққа ұшырайтындықтан (Z мәнін C мәніне айналдыру), қойылған мақсат тәжірибелі және тепе-тең концентрацияларын Z мәніне қою арқылы (6) теңдеу бойынша есептеу ұзақтылығын (t_{есеп}) анықтау нәтижесінде жүзеге асырылады.

$$t_{\text{есеп}} = Z/q \quad (6)$$

Есептеу нәтижелері сурет 1 келтірілген.

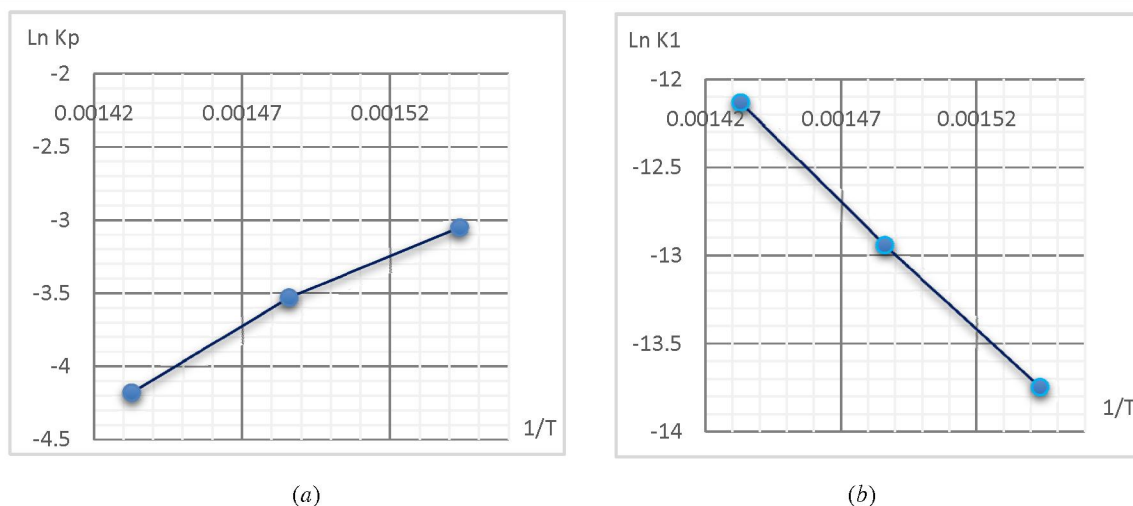


1 – сурет. 648К температурасындағы Z мәнінің ұзақтылық мәніне тәуелділігі: нүктелер – тәжірибе мәліметтері; түзу – Z=qt теңдеуі бойынша мәліметтер

1 – сурет бойынша жетілдірілген үлгінің координат басынан шығып, сызықты формасына келетінін көреміз. Антрацен және бензотиофен үлгілі қоспаның гидрлеуіне өңделген иррационалды тепе-тең кинетикалық моделі үшін корреляция коэффициенті келесі мәндерге ие: R(648К)=0,961, t_R=2,7□2; R(673К)=0,9788, t_R=2,6□2; R(698К)=0,9846, t_R=116,5□2. Яғни, антрацен-бензотиофен үлгілі қоспаның гидрогенизация үрдісі үшін ұсынылған екінші тәртіп реакцияларға арналған ТКА моделі дұрыс және орынды.

Одан әрі анықталған C_p мәнін айналған байланыс теңдеуіне (1) қою арқылы барлық жұп жиынтықтар үшін (4) теңдеу бойынша q мәні анықталады. Тәжірибе есептеулері бойынша q мәні келесі сандарға ие: температура аралығында 648К q₁ = 0,0102; 678К q₂ = 0,0028; 698К q₃ = 0,0182.

2 – суретте Аррениус теңдеуі тура жылдамдық константасының байланысын, ал Вант-Гофф теңдеуі тепе-теңдік константасының байланысын көрсететіні анықталды.



2 сурет – Тепе-теңдік константа (а) мен жылдамдық константасының (b) кері температураға тәуелділігі

Антрацен-бензотиофен үлгілі қоспаның гидрогенизация үрдісінің 648-698 К температура диапазонында кинетикалық және термодинамикалық көрсеткіштері кесте 3 берілген.

Кесте 3 – Антрацен-бензотиофен үлгілі қоспаның гидрогенизация үрдісінің 648-698 К температураларындағы кинетикалық және термодинамикалық көрсеткіштері

Т, К	Тура		Кері		K _p , МПа ⁻¹	-ΔH, кДж/ моль	-ΔS, Дж/(моль·К)
	,мин ⁻¹	E _a , кДж/моль	,мин ⁻¹	E _a , кДж/моль			
648	1,07·10 ⁻⁶	128,6	5,07·10 ⁻⁸	138,8	0,0473	10,2	62,4
678	2,40·10 ⁻⁶		6,50·10 ⁻⁸		0,0293		
698	5,39·10 ⁻⁶		8,24·10 ⁻⁸		0,0153		

Антрацен-бензотиофен үлгілі қоспаның 648-698 К температура диапазонындағы гидрлеу реакциясы анықталған белсендіру энергиясының мәні бойынша үрдіс кинетикалық тәртіпте жүргізілетіні байқалды.

Қорытынды. Тура және кері реакциялардың белсендіру энергиясы жылу эффектісімен ΔH байланысты, келесі қатынас бойынша $E_1 - E_2 = \Delta H$ [19]. Сутегіні беру реакциясындағы жылу эффектісі дегидрлеу ΔH_d және акцептор гидрлеу ΔH_a реакциясының жылу эффектілерінің қосындысымен анықталады, яғни белгілі акцептор мәнінде тотықтырғыш эффективтілігі ΔH_d мәнімен анықталады. Сонымен қоса, қолайлы сутегі тотықтырғышы ΔH_d мәнінің минималды санына ие болу керек [20]. Кесте 2 көрсетілген нәтиже мәндеріне сәйкес ΔH_a = 10,2 кДж/моль болса, антрацен мен бензотиофеннің қаныққан туындыларымен салыстырғанда дигидроантрацен және дигидробензотиофен реакциялық қабілеттілігі жоғары сутегі тотықтырғыштары ретінде қарастырылады. Өйткені, антрацен және бензотиофен үлгілі қоспаның тепе-тең құрамында бұл қосылыстар басым бөлігін құрайды. Бұл мәліметтер реакция тепе-теңдігінің ығысуын бастапқы заттардың түзілуіне және қолайлы сутегі тотықтырғыш концентрациясының жоғарлауына сәйкес келеді.

Осылайша, модельді қоспаны (антрацен-бензотиофен) Fe₃O₄ катализатор қатысында, 6 МПа сутегі қысымында, 648-698 К температура диапазонындағы гидрлеу реакциясының нәтижесінде тура және кері жылдамдық константасы, белсендіру энергиясы мен жылу эффектісі анықталды. Алынған мәліметтер пайдаланылған екінші тәртіп реакциялар үшін ТКА әдісінің адекваттылығын бейнелейді.

Зерттеулерді қаржыландыру қоры – мақалада ұсынылған нәтижелер ҚР білім және ғылым министрлігінің "Табиғи ресурстарды тиімді пайдалану, шикізат пен өнімді қайта өңдеу" басым бағыты бойынша ғылыми зерттеулер 0004/БНҚ-14 бағдарламалық-нысаналы қаржыландырылған жобаның тақырыбында алынды.

ӘДЕБИЕТ

- [1] Ахметқаримова Ж.С. // Химический журнал Казахстана. – 2014. – №4. – С.121-127.
- [2] Ахметқаримова Ж.С., Мулдахметов З.М., Мейрамов М.Г., Ордабаева А.Т., Мулдахметов Ж.Х., Байкенов М.И. // Доклады НАН РК. – 2015. – №3. С.80-87.
- [3] Малышев В.П., Шкодин В.Г. Равновесно-кинетический анализ химических процессов. – М.: Гылым, 1990. – 112с.
- [4] Байкенов М.И., Байкенова Г.Г., Исабаев А.С., Татеева А.Б., Ахметқаримова Ж.С., Тусипхан А., Матаева А.Ж., Есенбаева К.К. // Химия твердого топлива. – 2015. – №3. – С.22-28.

- [5] Ахметкаримова Ж.С., Мейрамов М.Г., Байкенов М.И., Мулдахметов М.З., Жакупова А.Н., Таженова Р.А., Даутова З.С. // Известия НАН РК. – 2015. – №1. – С.116-124.
- [6] Гудун К.А., Ахметкаримова Ж.С., Ма Фэн Юнь, Байкенов М.И., // Вестник КарГУ. - 2013.- №1(69). – С.44-48.
- [7] Мальшев В.П., Каримова Л.М., Жумашев К.Ж. // КИМС. – 2011. - №1(274). – С.61-70
- [8] Мальшев В.П. Вероятностно-детерминированное отображение. – Алматы: Гылым, 1994. – 374 с.
- [9] Гагарин С.Г., Кирилина Т.А., Кричко А.А. // Химия твердого топлива. – 1987. – №3. С.110-114.
- [10] Baikenov M.I., Fengyun Ma, Akhmetkarimova Zh.S. // European Applied Sciences. – 2013. - №3. – P.71-73.
- [11] Мальшев В.П. // КИМС. - 2009. - №4(265). –С.61-71.
- [12] Ахметкаримова Ж.С., Ма Фэн Юнь, Байкенов М.И. // Доклады НАН РК. - 2014. - №1. - С.70-77.
- [13] Dyusekenov A.M., Baikenov M.I., Rapikov A.R., Bogzhanova Zh.K., Akhmetkarimova Zh.S., Muldakhmetov Zh.H. // Bulletin of the Karaganda university. Chemistry series. – 2016. №1. – P. 40– 44.
- [14] Akhmetkarimova Zh.S., Muldakhmetov Zh.H., Baikenov M.I., Dyusekenov A.M. // Химический журнал Казахстана. – 2016. - №1. – С. 331-336.
- [15] Ахметкаримова Ж.С., Мулдахметов З.М., Мейрамов М.Г., Байкенов М.И., Дюсекенов А.М., Богжанова Ж.К. // Известия НАН РК. – 2016. – №2 – С. 23– 29.
- [16] Липович В.Г., Калабин Г.А., Калечиц И.В. Химия и переработка угля. – М.: Химия, 1988. – С.336.
- [17] Haley S.K., Bullin J.A., Anthony R.G. // Fuel Process Technology. – 1982. – 4(2). – P.191.
- [18] Каримова Л., Каримов Р. Равновесно-кинетический анализ. – М.: Lap Lambert Academic Publishing, 2014. – 65с.
- [19] Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. – М.: Высшая школа, 1988. – 315с.
- [20] Заманов В.В., Кричко А.А., Озеренко А.А., Фросин С.Б. // Химия твердого топлива. – 2005. – № 3. – С. 67-70.

REFERENCES

- [1] Akhmetkarimova Zh.S. *Chemical Journal of Kazakhstan*, **2014**, 4. 121-127 (in Russ).
- [2] Akhmetkarimova Zh.S., Muldakhmetov Z.M., Meiramov M.G., and other. *Reports of NAS of RK*, **2015**, 3, 80-87 (in Russ).
- [3] Malyshev V.P., Shkodin V.G. *The equilibrium-kinetic analysis of chemical processes*. M.: Gylym, **1990**, 112p (in Russ).
- [4] Baikenov M.I., Baikenova G.G., Akhmetkarimova Zh.S., and other. *Solid Fuel Chemistry*, **2015**, 3, 22-28 (in Russ).
- [5] Akhmetkarimova Zh.S., Baikenov M.I., Muldakhmetov M.Z., and other. *News of NAS of RK*, **2015**, 1, 116-124 (in Russ).
- [6] Gudun K.A., Akhmetkarimova Zh.S., Feng-Yung Ma, Baikenov M.I. *Bulletin of the University*, **2013**, 1(69), 44-48 (in Russ).
- [7] Malyshev V.P., Karimov L.M., Zhumashev K.Zh. *CUMR*, **2011**, 1(274), 61-70 (in Russ).
- [8] Malyshev V.P. *Probabilistic and deterministic mapping*. Almaty: Gylym, **1994**, 374p (in Russ).
- [9] Gagarin S.G., Kirilina T.A., Krichko A.A. *Solid Fuel Chemistry*, **1987**, 3, 110-114 (in Russ).
- [10] Baikenov M.I., Fengyun Ma, Akhmetkarimova Zh.S. *European Applied Sciences*, **2013**, 3, 71-73 (n Eng).
- [11] Malyshev V.P. *CUMR*, **2009**, 4(264), 61-71 (in Russ).
- [12] Akhmetkarimova Zh.S., Fengyun Ma, Baikenov M.I. *Reports of NAS of RK*, **2014**, 1, 70-77 (in Russ).
- [13] Dyusekenov A.M., Baikenov M.I., Akhmetkarimova Zh.S., and other. *Bulletin of the University*, **2016**, 1(69), 40-44 (in Eng).
- [14] Akhmetkarimova Zh.S., Muldakhmetov Zh.H., Baikenov M.I., Dyusekenov A.M. *Chemical Journal of Kazakhstan*, **2016**, 1. 331-336 (in Eng).
- [15] Akhmetkarimova Zh.S., Muldakhmetov Z.M., Baikenov M.I., and other. *News of NAS RK*, **2016**, 2, 23-29 (in Kaz).
- [16] Lipovich V.G., Kalabin G.A., Kalechits I.V. *Chemistry and processing of coal*. M.: Chemistry, **1988**, 336p (in Russ).
- [17] Haley S.K., Bullin J.A., Anthony R.G. *Fuel Process Technology*, **1982**, 4(2), 191 (in Eng).
- [18] Karimova L., Karimov R. *Equilibrium-kinetic analysis*. M.: Lap Lambert Academic Publishing, **2014**, 65p (in Russ).
- [19] Stromberg A.G., Semchenko D.P. *Physical chemistry*. M.: Higher School, **1988**, 315p (in Russ).
- [20] Zamanov V.V., Krichko A.A., Ozerenko A.A., Frosin S.B. *Solid fuel chemistry*, **2005**, 42, 67-70 (in Russ).

Ж.С. Ахметкаримова¹, З.М. Мулдахметов¹, А.Т. Ордабаева¹,
М.И. Байкенов², Ж.К. Богжанова², Т.Р. Ескендиров²

¹Институт органического синтеза и углекислотной химии РК, г. Караганды, Казахстан

²Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова, г. Караганды, Казахстан

РАВНОВЕСНО-КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЛИАРОМАТИЧЕСКОЙ СМЕСИ АНТРАЦЕНА И БЕНЗОТИОФЕНА

Аннотация. Угледородное сырье состоит из конденсированных ароматических углеводородов и других высокомолекулярных соединений, является сложной смесью органических и минеральных веществ. В таких системах достаточно сложно описать механизм процесса активности и селективности выбранных катализаторов. Модельные соединения (антрацен, фенантрен, пирен, нафталин и др.) облегчают процесс изучения зависимости реакционной способности от химического строения веществ, так как фрагментарно могут представить органическую массу первичной каменноугольной смолы и ее фракции. В работе представлены результаты гидрогенизации модельной смеси антрацен-бензотиофен, а также проведены расчеты кинетических и термодинамических параметров процесса. Методом равновесно-кинетического анализа позволяет непосредственно связать равновесные и кинетические характеристики и получить дополнительную информацию из обычного массива экспериментальных данных, тем самым интенсифицировать химические исследования. Определены и рассчитаны константы прямой и обратной скоростей, константа равновесия, энергии активации и тепловые эффекты реакции гидрирования полиароматической смеси углеводородных соединений (антрацен и бензотиофен) в присутствии железосодержащего катализатора в температурном диапазоне 648-698К, при начальном давлении водорода 6 МПа для реакций второго порядка.

Ключевые слова: гидрогенизация, антрацен, бензотиофен, константа равновесия, энергия активации, энтальпия.