

REPORTS OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

ISSN 2224-5227

Volume 3, Number 313 (2017), 97 – 103

UDC 544.33; 544.34

**Zh.S. Akhmetkarimova¹, Z.M. Muldakhmetov¹, A.T. Ordabaeva¹,
Zh.H. Muldakhmetov¹, M.I. Baikenov², A.M. Dyusekenov², A.N. Zhakupova³**

¹Institute of organic synthesis and coal chemistry of the Republic of Kazakhstan, Karaganda;

²Academician E.A.Buketov Karaganda state university, Karaganda, Kazakhstan;

³Innovative University of Eurasia, Pavlodar, Kazakhstan

zhanamf@mail.ru, myrzabek_b@mail.ru, dyusekenov-arman@mail.ru

EQUILIBRIUM KINETIC ANALYSIS OF SOLID HYDROCARBONS

Abstract. Build models of complex processes combine probabilistic and deterministic fragments, focusing on logical and intuitive assessment of source data. Upon reaching equilibrium system, the results of isothermal processing experimental data for different models are numerical values of thermodynamic functions, namely, the constant reaction rates at different temperatures, the equilibrium concentration and the equilibrium constant for each isotherm, Gibbs energy of the process, depending on temperature. The correlation coefficients and their significance in the description of the source array for functional concentration data over time, the determination of the activation energies, with mathematical treatment of secondary data on maximized Gibbs-Helmholtz equation. In this paper, calculations of kinetic and thermodynamic parameters of the hydrogenation process of Borodino brown coal were carried out. The method of equilibrium-kinetic analysis for second order reactions were defined constant forward and reverse speeds, the equilibrium constant, activation energy and thermal effects of reactions of hydrogenation of brown coal in the temperature range 648-698K hydrogen at a pressure of 10 MPa. The study determined that the findings suggest the adequacy of the used RSA model for second-order reactions.

Key words: coal, enthalpy, entropy, activation energy, reaction rate.

УДК 544.33; 544.34

**Ж.С. Ахметкаримова¹, З.М. Мулдахметов¹, А.Т. Ордабаева¹,
Ж.Х. Мулдахметов¹, М.И. Байкенов², А.М. Дюсекеенов², А.Н. Жакупова³**

¹Институт органического синтеза и углехимии РК, г. Караганды, Казахстан;

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

³Инновационный Евразийский университет, г. Павлодар, Казахстан

РАВНОВЕСНО-КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТВЕРДОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

Аннотация. При построении моделей сложных процессов совмещают вероятностные и детерминированные фрагменты, уделив особое внимание логической и интуитивной оценке исходных данных. При достижении системой равновесного состояния, результатами обработки изотермических экспериментальных данных для различных моделей будут численные значения термодинамических функций, а именно константы скоростей реакции при различных температурах, равновесные концентрации и константы равновесия

для каждой изотермы, энергия Гиббса процесса в зависимости от температуры. Коэффициенты корреляции и их значимости при описании исходного массива данных по функционалам концентраций во времени, при определении энергий активации, при математической обработке вторичных данных на развернутое уравнение Гиббса-Гельмгольца. В данной работе были выполнены расчеты кинетических и термодинамических параметров процесса гидрогенизации Бородинского бурого угля. Методом равновесно-кинетического анализа для реакций второго порядка были определены константы прямой и обратной скоростей, константа равновесия, энергии активации и тепловые эффекты реакций гидрирования бурого угля в температурном диапазоне 648-698К при давлении водорода 10 МПа. В ходе исследования определено, что полученные данные свидетельствуют об адекватности использованной модели РКА для реакций второго порядка.

Ключевые слова: уголь, энтальпия, энтропия, энергия активации, скорость реакции.

Введение. Для исследования углехимических процессов необходимо иметь данные по значению термодинамических функций, таких как теплоемкость, энтальпия, энтропия, свободная энергия Гиббса и кинетические параметры. В настоящее время соответствующие экспериментальные данные по полициклическим углеводородам и их производным отсутствуют, в связи с этим исследователи уделяют большое внимание разработке теоретических и практических методов их расчетов [1-4].

Объединение кинетического и равновесного подходов к изучению сложных систем, в частности, химических, составляет предмет изучения отдельной дисциплины – термодинамики неравновесных процессов [5]. В настоящее время в связи с развитием компьютерной техники и программного обеспечения в углехимических исследованиях все больше внедряются вычислительные методы, в том числе и термодинамические расчеты сложных систем, требующие реализации итерационных процедур [6].

Термодинамические свойства веществ накладывают жесткие ограничения на кинетические параметры, используемые для описания систем, изменяющихся во времени [7-9]. Причина этого кроется в динамическом характере состояния равновесия. Кажущаяся макроскопическая неизменность состава и свойств системы является следствием того, что в состоянии равновесия скорость каждой частицы $d[M_j]$ равна скорости ее исчезновения $d(M_j)/dt=0$. Для каждого независимого стехиометрического уравнения химической реакции концентрации связаны между собой стехиометрическими коэффициентами.

Согласно 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 [10, 11], основанной на законе действующих масс. Разработанный профессором Малышевым В.П. [12-14] метод равновесно-кинетического 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.

Ранее нами представлена модель РКА гидрогенизации модельной смеси антрацен-бензотиофен в присутствии железосодержащего катализатора, где установлено, что рассчитанная модель РКА адекватна для реакций второго порядка. [15] В работе приведены подробные выкладки для РКА реакции второго порядка, которые в методическом отношении могут представить более общий интерес, поскольку здесь будут учтены наиболее оптимальные процедуры получения математической модели и обработки экспериментальных данных на основе опыта применения данного метода. В соответствии с вышесказанными представлениями, цель данной работы

заключается в определении термодинамических и кинетических параметров процесса гидрогенизации бурого угля по методу РКА для реакций второго порядка.

Экспериментальная часть

Объектом исследования является процесс гидрогенизации Бородинского бурого угля в температурном режиме от 648К до 698К, начальном давлении водорода 10 МПа [13]. Расчет РКА проводили на основе концентрации выхода продукта (масла+вода). Степень превращения органической массы угля (ОМУ) представлена на рис. 1.

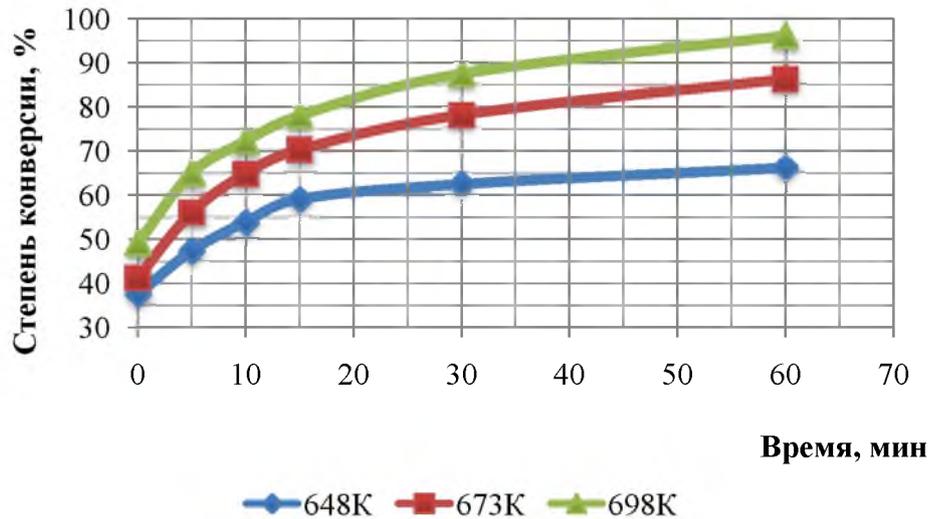


Рисунок 1 – Степень конверсии бурого угля в температурном интервале 648-698К

На рисунке 1 авторами [16] установлено, что глубина превращения ОМУ возрастает с повышением температуры и с увеличением продолжительности опыта. Нами предприняты попытки компьютерного моделирования химических и фазовых равновесий в многокомпонентной системе, являющейся надежной априорной информацией по термодинамическим свойствам каждого компонента.

Интегральная равновесно-кинетическая модель гидрогенизации бурого угля примет вид:

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

Метод равновесно-кинетического анализа не требует доведения процесса до равновесной концентрации, которая находится по математической модели реакции с помощью случайно-поисковой процедуры, причем точность этой процедуры достаточна при использовании исходных данных с обычной погрешностью $\pm 5\%$ относительно.

Вообще анализ всех парных сочетаний опытных данных и необходимость усреднения полученных при этом величин C_p диктуется именно неизбежной ошибочностью исходных данных. Каждая экспериментальная точка чисто качественно может принимать заниженное, равное или завышенное значения относительно истинной величины текущей концентрации. Таким образом, две сравниваемые точки потенциально содержат шесть вариантов строгости исходных данных, из которых сочетанием по два из шести получается:

$$C_6^2 = \frac{6!}{2!(6-2)!} = 15$$

вариантов различных их комбинаций, куда входят и регулярно завышенные, и регулярно заниженные, и случайно строгие, и односторонние завышенные или заниженные, и максимально различные или максимально близкие парные значения.

Результаты и обсуждение

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_0 , по величине коэффициента корреляции R и его значимости t_R .

Обработка экспериментальных данных для решения уравнения относительно равновесной концентрации велась случайно-поисковой процедурой по парным экспериментальным точкам с перебором всех их сочетаний по формуле в программной системе «РКА» (Визуальная среда программирования Delphi 7) с выводом результатов в Microsoft Excel.

Среднее значение равновесной концентрации рассматривается как расчетно-опытное для всего множества обрабатываемых точек. В таблице 1 представлены поисковые значения равновесной концентрации при температурах 648К, 673К, 698К.

Таблица 1 – Результаты расчетов равновесной концентрации при температурах 648К, 673К, 698К. i/j - номера сопрягаемых экспериментальных точек

Ср при i/j при температурах 648-698 К															Ср, ср
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															
0.36 38	0.41 30	0.46 10	0.44 06	0.47 39	0.42 30	0.46 01	0.46 06	0.45 98	0.44 97	0.45 97	0.49 02	0.45 99	0.48 31	0.48 03	0.45 19
673 К															
0.42 26	0.47 29	0.50 49	0.50 60	0.54 16	0.46 84	0.49 71	0.52 17	0.55 41	0.49 87	0.52 02	0.55 41	0.51 50	0.53 52	0.54 26	0.51 02
698 К															
0.43 50	0.51 37	0.52 42	0.54 11	0.55 91	0.50 51	0.51 95	0.53 99	0.55 93	0.51 97	0.55 99	0.53 01	0.53 92	0.56 11	0.56 90	0.53 17

Для подтверждения адекватности разработанной модели необходимо сопоставить ее линейную форму в экспериментальном и расчетном вариантах. По найденным значениям Z от τ выведены зависимости для трех исследуемых температур. Результаты расчетов приведены на рисунке 2.

Прежде всего, по рисунку 2 убеждаемся, что разработанная модель действительно сводится к форме прямой, выходящей из начала координат. Для разработанной интегральной равновесно-кинетической модели гидрогенизации бурого угля коэффициенты корреляции составили $R(648 \text{ К})=0,822$, $t_R=2,8>2$; $R(673 \text{ К})=0,934$, $t_R=2,7>2$; $R(698 \text{ К})=0,914$, $t_R=2,69>2$. Следовательно, можно считать, что предлагаемая модель РКА для реакции второго порядка является достаточно корректной для процесса гидрогенизации угля.

Далее с постановкой найденного значения C_p находится средняя величина q по обращенной зависимости для всех пар множества по уравнению. Результаты расчетов q при температурах 1-648К, 2-673К, 3-698К: $q_1=0,00613$; $q_2=0,00598$; $q_3=0,00392$.

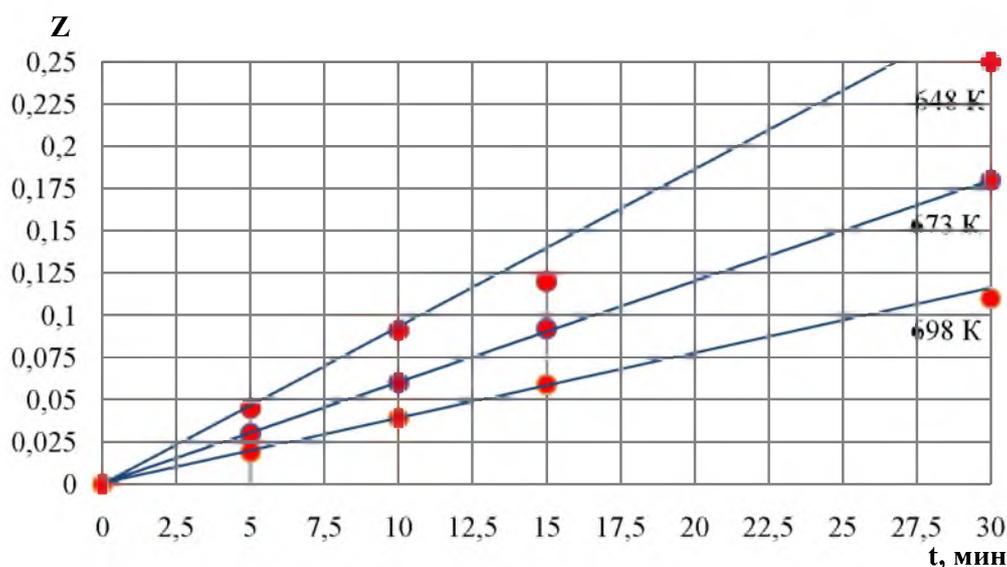


Рисунок 2 – Зависимость Z от продолжительности при температурах 648-698К: точки-по экспериментальным данным; линии-по уравнению $Z=qt$

Расчеты повторяются для всех изотерм, что позволяет, рассчитать среднюю энтальпию и энтропию процесса опираясь на данные C_p используя уравнения Гиббса-Гельмгольца. Соответственно по данным κ_1 и κ_2 в температурном интервале 648-698К возможен расчет на основе уравнения Аррениуса энергии активации прямой и обратной реакций, тем самым завершив использование метода РКА по своему назначению в полном объеме.

Таблица 2 – Кинетические и термодинамические параметры реакции гидрирования бурого угля в температурном интервале 648-698К

Т, К	Прямая		Обратная		K_p , МПа ⁻¹	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль·К)
	κ_1 , мин ⁻¹	E_a , кДж/моль	κ_2 , мин ⁻¹	E_a , кДж/моль			
648	$6.627 \cdot 10^{-5}$	89.9	$1.363 \cdot 10^{-4}$	139.6	0.966	49.7	2.5
673	$9.956 \cdot 10^{-5}$		$3.332 \cdot 10^{-4}$		0.748		
698	$2.191 \cdot 10^{-4}$		$8.720 \cdot 10^{-4}$		0.560		

При кинетической обработке результатов эксперимента (табл.2) на основе анализа степени конверсии бурого угля предполагается, что во всем диапазоне изменения условий эксперимента имеет место одна и та же химическая реакция. В таблице 2 представлены рассчитанные величины значений энергии активации и константы равновесия реакции гидрирования бурого угля в температурном диапазоне от 648 до 698К. На основе рассчитанных величин энергии активации, реакции гидрирования Бородинского угля позволило нам предположить, что реакция гидрирования смеси протекает в кинетическом режиме. Энергия активации прямой и обратной реакции связана с тепловым эффектом ΔH соотношением $E_1 - E_2 = \Delta H$ [17-20].

Выводы. Таким образом, определены константы скорости прямой и обратной реакции, константа равновесия и равновесная концентрация, энергии активации и тепловой эффект реакций гидрирования Бородинского бурого угля в диапазоне температур 648-698К при начальном давлении водорода 10 МПа. Зависимость коэффициента корреляции Z РКА от продолжительности процесса гидрогенизации имеет прямую линию от начала координат. На основе зависимости коэффициента корреляции Z от продолжительности процесса гидрогенизации модельной смеси в диапазоне температур 648-698К полученные данные свидетельствуют об адекватности использованной модели РКА для реакций второго порядка.

Источник финансирования исследований. Работа выполнена в рамках грантового исследования (№2758/ГФ-4) при финансовой поддержке Комитета науки Министерства образования и науки РК.

ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Ахметкаримова Ж.С., Ма Фэн Юнь, Байкенов М.И. Изомеризация фенолов каменноугольной смолы // Доклады НАН РК. – 2014. – №1. – С.70– 77.
- [2] Ахметкаримова Ж.С., Ма Фэн Юнь, Байкенов М.И. Влияние нанокатализатора – β - FeOОН на процесс гидрогенизации каменноугольной смолы // Вестник Карагандинского университета. – Серия «Химия». – 2012. – №4(68). – С.59– 63.
- [3] Ахметкаримова Ж.С., Байкенов М.И., Гудун К.А. и др. Определение термодинамических функций углеводородного состава каменноугольной смолы // Материалы II-ой Международной Казахстанско-Российской конференции по химии и химической технологии. Караганда. 2012. – С.332– 335.
- [4] Ахметкаримова Ж.С., Ма Фэн Юнь, Байкенов М.И. и др. Гидрогенизация угля Шубаркольского разреза в присутствии железосодержащих катализаторов // Материалы VII междунар. науч.– прак. конф. «Научная дискуссия: вопросы технических наук». – Москва, 2013. – С.120– 124.
- [5] Пригожин И. От существующего к возникающему: Время и сложность в физических науках. – М.: Наука, 1985. – 328 с.
- [6] Гюльмалиев А.М., Головин Г.С., Гладун Т.Г. Теоретические основы химии угля. – М.: МГУ, 2003. – 550 с.
- [7] Бенсон С. Термохимическая кинетика. – М.: Наука, 1971. – 308 с.
- [8] Claude R., Reni M., Daniel D. Sur les relation entre parameters cinetques et grandeurs thermodynamiques // J.Chim.phes. et chim.biol. -1971. - №68. - p. 703-704.
- [9] Rysselberghe P. Van. Consistency between kinetics and thermodynamics // Chem.Engng.Sci. 1967. №22. - P. 706-707.
- [10] Мальшев В.П., Шкодин В.Г. Равновесный-кинетический анализ химических процессов. – Алма-Ата: Гылым, 1990. – 112 с.
- [11] Мальшев В.П. Вероятностно-детерминированное отображение. – Алматы: Гылым, 1994. – 374 с.
- [12] Мальшев В.П. Конструктивная роль неопределенности в химии и жизни // Энциклопедия инженера – химика. – 2008. – №7. – С.2–8.
- [13] Мальшев В.П. Разработка наиболее оптимальной процедуры расчетов по методу равновесно–кинетического анализа химических процессов (РКА) // КИМС. – 2009. – №4(265). – С.61–71.
- [14] Мальшев 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 // Сб. научн. тр. - Алма-Ата: Наука, 1973. - С.3-7.
- [15] Байкенов М.И., Татеева А.Б., Ахметкаримова Ж.С., Тусипхан А., Матаева А.Ж., Есенбаева К.К. Равновесно-кинетический анализ модельной смеси антрацена и бензотиофена // Химия твердого топлива. – 2015. - №5. – С.70-74.
- [16] Калечиц И.В. Моделирование ожигения угля. – М: ИВТАН, 1999. – 229 с
- [17] Ахметкаримова Ж.С. Теория и практика переработки тяжелого углеводородного сырья Центрального Казахстана. – Караганда: «Форма Плюс», 2016. – 365 с.
- [18] Каирбеков А.Ж., Мальшев В.П., Жубанов К.А., Байкенов М.И., Якупова Э.Н. Изучение кинетики процесса гидрогенизации ой-карагайского угля методом равновесно–кинетического анализа // Сб.докл.конф. «Химия–2002». – Алматы, 2002. – С.11–14.
- [19] Рузинов Л.П. Статистические методы оптимизации химических процессов. – М.: Химия, 1972. – 486 с.
- [20] Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. - М.: Высш. шк., 1988.- С.315.

REFERENCES

- [1] Akhmetkarimova Zh.S., Feng-yung Ma, Baikenov M.I. *Reports of NAS of RK*, **2014**, 1, 70-77 (in Russ).
- [2] Akhmetkarimova Zh.S., Feng-yung Ma, Baikenov M.I. *Bulletin of the University*, **2012**, 4(68), 59-63 (in Russ).
- [3] Akhmetkarimova Zh.S., Baikenov M.I., Gudun K.A., and other. // *Materiali konferencii. Karaganda*, **2012**. P. 332-335 (in Russ).
- [4] Akhmetkarimova Zh.S., Feng-yung Ma, Baikenov M.I. and other. // *Materiali konferencii. Moscow*, **2013**. P. 120-124 (in Russ).
- [5] Prigozhin I. From the existing to the arising: Time and complexity in the physical sciences. M.:“Nauka”, 2003. 550 p. (in Russ).
- [6] Gyulmaliev A.M., Golovin G.S., Gladun T.G. Theoretical foundations of coal chemistry. M.:“MGU”, 1985. 328 p. (in Russ).
- [7] Benson S. Thermochemical kinetics. M.:“Nauka”, 1971. 308 p. (in Russ).
- [8] Claude R., Reni M., Daniel D. *J.Chim.phes. et chim.biol.* **1971**, 68, 703-704 (in Eng).
- [9] Rysselberghe P. V. *Chem.Engng.Sci.*, **1967**, 22, 706-707 (in Eng).
- [10] Malyshev V.P., Shkodin V.G. Equilibrium-kinetic analysis of chemical processes. Almaty.:“Gylym”, 1990. 112 p. (in Russ).
- [11] Malyshev V.P. Probabilistically-determined mapping. Almaty: Gylym, 1994. 374 p. (in Russ).
- [12] Malyshev V.P. *Encyclopedia of the chemical engineer*, **2008**, 7, 2-8 (in Russ).
- [13] Malyshev Y.P. *CUMR*, **2009**, 4(265), 61-71 (in Russ).
- [14] Malyshev V.P., Buketov E.A., Abishev R.U. *Materiali konferencii. Almaty*, **1973**. – P. 3-7 (in Russ.).
- [15] Baikenov M.I., Tateeva A.B., Akhmetkarimova Zh.S. and other. *Solid Fuel Chemistry*, **2015**, 5, 70-74 (in Russ).
- [16] Kalechits I.V. Modeling the liquefaction of coal. – M: “IVTAN”, 1999. – 229 p. (in Russ).
- [17] Akhmetkarimova Zh.S. Theory and practice of processing heavy hydrocarbon feedstocks in Central Kazakhstan. Karaganda: "Form Plus", 2016. - 365 p. (in Russ).

- [18] Kairbekov A.Zh., Malyshev V.P., Zhubanov K.A. and other. *Materiali konferencii. Almaty, 1972*. P. 11-14 (in Russ.).
[19] Ruzinov L.R. Statistical methods for optimizing chemical processes. M.: "Chemistry", 1972. 486 p. (in Russ.).
[20] Ctromberg A.G., Semchenko D.P. *Physical chemistry*. M.: Higher School, 1988, 315p (in Russ).

ӘОЖ: 544.33; 544.34

**Ж.С. Ахметкәрімова¹, З.М. Молдахметов¹, А.Т. Ордабаева¹,
Ж.Х. Молдахметов¹, М.И. Байкенов², А.М. Дюсекенов², А.Н. Жақупова³**

¹ҚР органикалық синтез және көмір химия институты, Қарағанды қ., Қазақстан;
²Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті, Қарағанды қ., Қазақстан;
³Еуразиялық инновациондық университет, Павлодар қ., Қазақстан

АУЫР КӨМІРСУТЕГІ ШИКІЗАТЫНЫҢ ТЕПЕ-ТЕҢ КИНЕТИКАЛЫҚ АНАЛИЗИ

Аннотация. Қиын үрдістердің модельдерін салу кезінде ықтималдық және детерминдендірілген үзінділерді қиыстырып, логикалық және интуициялық бағаға ерекше мән береді. Жүйе тепе-тең күйге жеткенде, әртүрлі модельдердің тәжірибе изотермиялық мәлімет ретінде термодинамикалық функциялардың сандық мәндері болады. Атап айтқанда, әртүрлі температурадағы реакцияның жылдамдық константалары, тепе-тең концентрация мен әр бір изотерма үшін тепе-тең константалары, температураға байланысты үрдістің Гиббс энергиясы. Уақытқа байланысты концентрация функционалдарын пайдаланып, бастапқы деректер ауқымын сипаттау үшін, белсенділік энергияны анықтау үшін, Гиббс-Гельмгольц толық теңдеуінің екінші реттік мәліметтерді математикалық өңдеу үшін корреляция коэффициенті мен оның мәнділігі пайдаланылады. Бұл жұмыста Бородин қоңыр көмірінің гидрогенизация үрдісінің кинетикалық және термодинамикалық параметрлері есептелінді. Тепе-тең кинетикалық анализ әдісімен екінші ретті реакциялар үшін тура және кері жылдамдық константалары, тепе-тең константасы, белсенділік энергия мен 648-698K температура аралығындағы, 10 МПа сутегі қысымында қоңыр көмірдің гидрлеу реакцияларының жылу эффектілері анықталды. Зерттеу негізінде алынған мәліметтер пайдаланылған ТТКА моделі екінші ретті реакциялар үшін адекватты екендігі анықталды.

Түйін сөздер: көмір, энтальпия, энтропия, белсенділік энергиясы, реакция жылдамдығы.