

өздегінен жүрмейтінің дәлелдейді. Кестеде келтірілген барлық термодинамикалық сипаттамалардан құрамында полипропиленгликольмалеинат үлесі аздау сополимер термиялық ыдырауға азотта да, ауа ортасында да жеңіл түсетіні туралы тұжырым жасалады.

Осылайша, термоаналитикалық мәліметтер бойынша сополимердің жалпы құрамын болжауға болады. Бұл өнеркәсіптік мақсатта өнімдер өндіруде өте маңызды.

Қолданылған әдебиеттер:

1. Бениг Г.В. Ненасыщенные полиэфирсы: строение и свойства, перевод с англ. [под ред. канд. хим. наук Л.Н. Седова]. М.: Химия, 1968. – 253 с.
2. Анисимов Ю.Н., Вонсович Н.А., Грехова О.Б. Привитая сополимеризация винилацетата с ненасыщенной олигоэфирной смолой и характеристики отвержденных композиций // Ж. прик. химии. – 1996. – Т. 69, № 2. – С. 312–316.
3. Седов Л.Н., Авдеева Г.М., Зильберман Е.Г., Пугачевская Н.Ф., Савичева О.И. Модифицирование химической структуры полималеинатов и полифумаратов для регулирования свойств сополимеров на их основе // Вестник техн. и экономич. информ. – 1970. – №2. – С. 16.
4. Студенцов В.Н., Черемухина И.В., Левкин А.Н. Композиционный материал на основе ненасыщенной полиэфирной смолы. Информационный листок, Саратов, ЦНТИ, 2003. – №5.
5. Буркеев М.Ж., Магзумова А.К., Тажбаев Е.М. и др. // ЖПХ. 2013. Т. 86. С. 68–73.
6. Торопцева А.В., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. – М.: Химия, 1972. – С. 231–233.
7. Золотов Ю.А., Дорохова Е.Н., Фадеева В.И. Физико-химические методы анализа. [Под ред. Ю.А. Золотова]. – М.: Высш. шк., 2000. – 356 с.
8. Практикум по высокомолекулярным соединениям. Под ред. В.А. Кабанова. М.: Химия, 1985. – 224 с.
9. Freeman E.S., Carroll B. // J. Phys. Chem. 1958. V. 62. P. 394.
10. Sharp J.H., Wentworth S.A. // Anal. Chem. 1969. V. 41. № 14. P. 2060.
11. Achar, B.N., Brindley G.W., Sharp J.H. // Proc. Int. Clay. Conf. 1966. P. 67–73.
12. Романовский Б.В. Основы химической кинетики. М.: Экзамен, 2006. 287–292 с.

Карим С.Ж., Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова, магистрант гр. МХО-22;

Байкенов М.И., Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова, д.х.н., профессор;

Дюсеменов А.М., Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова, магистрант гр. МНХ-12

(Научный руководитель – д.х.н., профессор **Байкенов М.И.**)

КИНЕТИКА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ УГЛЯ

Объединение кинетического и равновесного подходов к изучению сложных систем, в частности, химических, составляет предмет изучения отдельной дисциплины - термодинамики неравновесных процессов [1]. 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 [2].

Термодинамические свойства веществ накладывают жесткие ограничения на кинетические параметры, используемые для описания систем, изменяющихся во времени [3– 5]. 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 [6, 7], основанной на законе действующих масс. Разработанный профессором Малышевым В.П. [8] 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. [9] 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.

Объектом исследования является процесс гидрогенизации Бородинского бурого угля в температурном режиме от 648К до 698К, начальном давлении водорода 10 МПа.

Авторами 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.

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, рваное 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:

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.

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 $Z-Z_0=qnt$ результатами эксперимента. Эта концентрация феноменологически наиболее вероятна для данной модели. В расчетах по каждой изотерме в уравнении $Z-Z_0=q_0T$ 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_j . Полученные ZT сравниваются с Z_j , по величине коэффициента корреляции R и его значимости tR .

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.

Для подтверждения адекватности разработанной модели необходимо сопоставить ее линейную форму в экспериментальном и расчетном вариантах. По найденным значениям Z от γ выведены зависимости для трех исследуемых температур 0,2 0,175

Прежде всего, что разработанная модель действительно сводится к форме прямой, выходящей из начала координат. Для разработанной интегральной равновесно-кинетической модели гидрогенизации бурого угля коэффициенты корреляции составили $R(648\text{ K})=0,822$, $0^2=2,8>2$; $R(673\text{ K})=0,934$, $0^2=2,7>2$; $R(698\text{ K})=0,914$, $tR=2,69>2$. 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.

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 k_1 и k_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.

При кинетической обработке результатов эксперимента на основе анализа степени конверсии бурого угля предполагается, что во всем диапазоне изменения условий эксперимента имеет место одна и та же химическая реакция.

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.

Литература:

- 1 Пригожин И. От существующего к возникающему: Время и сложность в физических науках. - М.: Наука. 1985. - 328 с.
- 2 Гюльмалиев А.М., Головин Г.С., Гладун Т.Г. Теоретические основы химии угля. - М.: МГГУ, 2003. - 550 с.
- 3 Бенсон С. Термохимическая кинетика. - М.: Наука. 1971. - 308 с.
- 4 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.
- 5 Rysselberghe P. Van. Consistency between kinetics and thermodynamics // Chem.Engng.Sci. - 1967. - №22. - p. 706-707.
- 6 Малышев В.П., Шкодин В.Г. Равновесный-кинетический анализ химических процессов. - Алма-Ата: Гылым, 1990. - 112 с.
- 7 Малышев В.П. Вероятностно-детерминированное отображение. - Алматы: Гылым, 1994. - 374 с.
- 8 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 // Сб. научн. тр. - Алма-Ата: Наука, 1973. - С.3-7.
- 9 Байкенов М.И., Татеева А.Б., Ахметкаримова Ж.С., Гусипхан А., Матаева А.Ж., Есенбаева К.К. Равновесно-кинетический анализ модельной смеси антрацена и бензотиофена // Химия твердого топлива. - 2015. - №5. С.70-74.