

ЕҢБЕК ҚЫЗЫЛ ТУ ОРДЕНДІ  
«Ә. Б. БЕКТҰРОВ АТЫНДАҒЫ  
ХИМИЯ ҒЫЛЫМДАРЫ ИНСТИТУТЫ»  
АКЦИОНЕРЛІК ҚОҒАМЫ

# ҚАЗАҚСТАННЫҢ ХИМИЯ ЖУРНАЛЫ

---

---

## ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ КАЗАХСТАНА

---

---

## CHEMICAL JOURNAL of KAZAKHSTAN

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО  
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ  
«ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ НАУК  
им. А. Б. БЕКТУРОВА»

**4 (64)**

ОКТЯБРЬ – ДЕКАБРЬ 2018 г.  
ИЗДАЕТСЯ С ОКТЯБРЯ 2003 ГОДА  
ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД

АЛМАТЫ  
2018

В. А. ХРУПОВ<sup>1</sup>, Ж. С. АХМЕТКАРИМОВА<sup>1</sup>, З. М. МУЛДАХМЕТОВ<sup>1</sup>,  
Г. Ш. ЖАКСЫБАЕВА<sup>1</sup>, А. Т. ОРДАБАЕВА<sup>1</sup>, М. И. БАЙКЕНОВ<sup>2</sup>, Г. Г. БАЙКЕНОВА<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт органического синтеза и углекислотной химии Республики Казахстан,  
Караганда, Республика Казахстан

<sup>2</sup>Карагандинский государственный университет им. Е. А. Букетова,  
Караганда, Республика Казахстан

## КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ ПИРЕНА

**Аннотация.** Углеводородное 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 полиароматического углеводорода, а также проведены расчеты кинетических и термодинамических параметров процесса. Метод 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 пирена в присутствии железосодержащего катализатора в температурном диапазоне 623–698К, при начальном давлении водорода 4 МПа.

**Ключевые слова:** гидрогенизация, пирен, энтальпия, энтропия, энергия Гиббса.

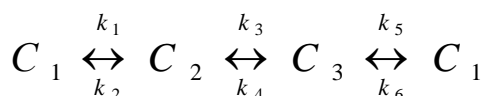
**Введение.** Исследование механизма кинетики каталитической и термической реакции, протекающей при гидрогенизации тяжелого углеводородного сырья (угли, тяжелые нефти, нефтяные остатки), обусловлено спецификой строения органической массы тяжелого углеводородного сырья и существенным участием в процессе гетерогенных систем [1].

Реакции, определяющие общую степень превращения тяжелого углеводородного сырья, протекают как в объеме, так и на границе раздела фаз уголь-катализатор, уголь-жидкость, уголь-газ.

Использование гидрогенизационных процессов для решения этих задач требует всесторонних исследований кинетических, термодинамических превращений соединений, входящих в состав угольной нефти, тяжелых нефтяных остатков, высоковязких нефтей. Особый интерес для решения вышеприведенных задач переработок тяжелого углеводородного сырья представляют полиядерные ароматические углеводороды, как наиболее устойчивые в отношении деструкции в низкомолекулярные соединения [2–4].

**Экспериментальная часть.** Гидрирование полиароматического углеводорода, пирена проводили в автоклаве высокого давления «СЖФ-0,05» из жаропрочной нержавеющей стали объемом 0,05 л. Предварительно перемешанные исходные компоненты помещали в реактор, герметизировали, продували водородом и закачивали водород до 4,0 МПа, нагревали до температуры от 350 до 425°C при скорости нагрева 10°C в мин. Продолжительность процесса составила 60 мин после достижения автоклавом рабочей температуры. После окончания эксперимента реактор охлаждали до комнатной температуры, состав реакционной смеси определяли методами хромато-масс-спектрометрического (ХМС) и газожидкостного (ГЖХ) анализа.

**Результаты обсуждения.** Анализируя полученный массив данных, определена следующая схема превращений в процессе гидрирования пирена:

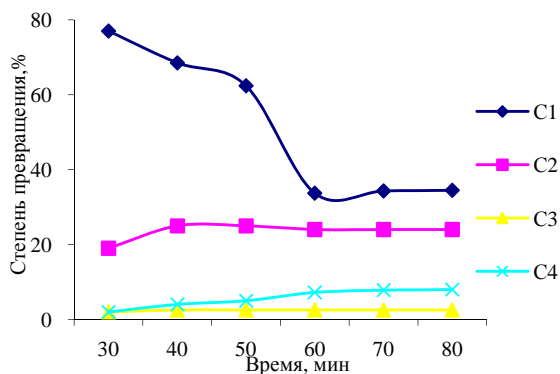


где  $C_1$  – пирен,  $C_2$  – 4,5-дигидропирен,  $C_3$  – 1,2,3,4-гексагидропирен,  $C_4$  – 4,5,9,10-тетрагидропирен.

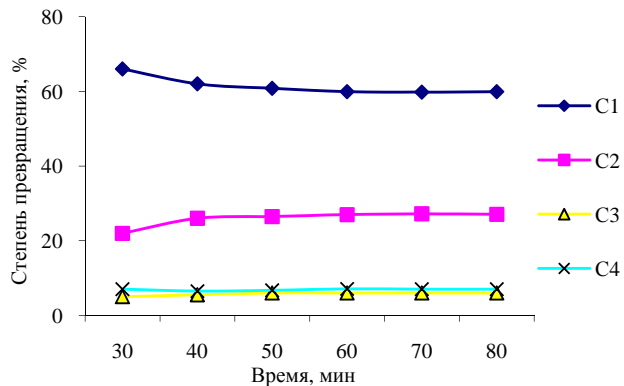
Оптимизировав представленную схему, построены кинетические кривые гидрогенизации пирена в различном температурном диапазоне (рисунок 1).

Применяя программную систему “Поиск” [5-10], были определены константы скорости гидрогенизации пирена в диапазоне температур 623-698K и продолжительности до 1800 с. Найденные значения кинетических характеристик приведены в таблице 1.

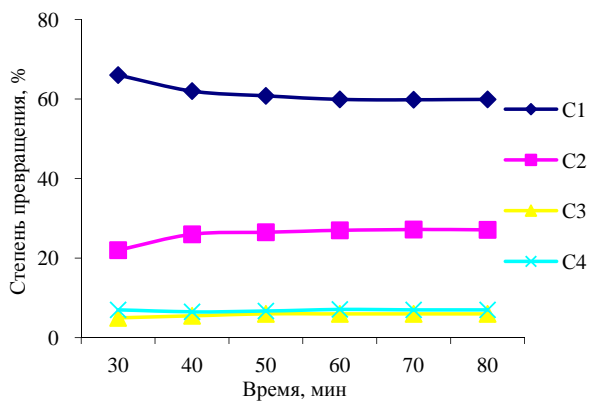
Полученные результаты, представленные в таблице 1, показывают, что зависимость температуры существенно влияет на выход продуктов гидрогенизации пирена. Увеличение температуры процесса приводит к повышению констант обратных реакций ( $k_3$ ,  $k_6$ ). Получено удовлетворительное совпадение экспериментальных значений выхода продуктов гидрогенизации пирена с теоретически рассчитанными данными по выбранной модели.



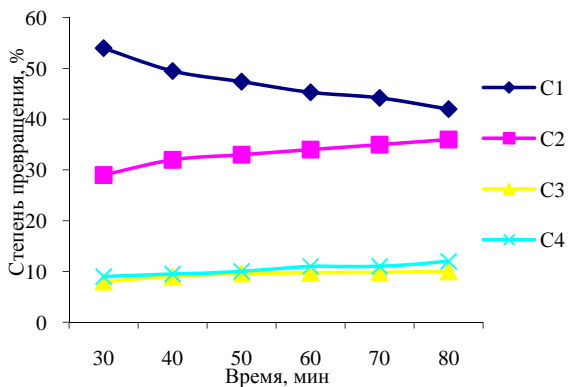
a



b



c



d

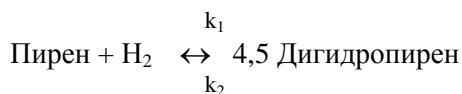
Рисунок 1 – Влияние продолжительности в процессе гидрогенизации пирена (a – 623 К, b – 648 К, c – 673 К, d – 698 К)

Таблица 1 – Значение констант скорости реакции гидрогенизации пирена

Константа скорости, $c^{-1}$	Температура, К			
	623	648	673	698
$K_1$	25,3	23,9	31,9	31,7
$K_2$	67,5	53,1	57,0	42,7
$K_3$	8,3	10,0	11,7	12,0
$K_4$	76,3	44,5	43,8	41,3
$K_5$	61,3	33,5	31,8	31,5
$K_6$	18,5	28,8	26,8	28,0

Применение метода равновесно-кинетического анализа (РКА) [11-13], разработанного профессором В.П. Малышевым, позволяет определить одновременно кинетические и термодинамические показатели.

Схему реакции гидрирования пирена можно представить следующим образом:



На рисунке 2 показано, что логарифмическая зависимость константы скорости от  $1/T$  хорошо описывается уравнением Аррениуса, а константа равновесия уравнением – Вант-Гоффа.

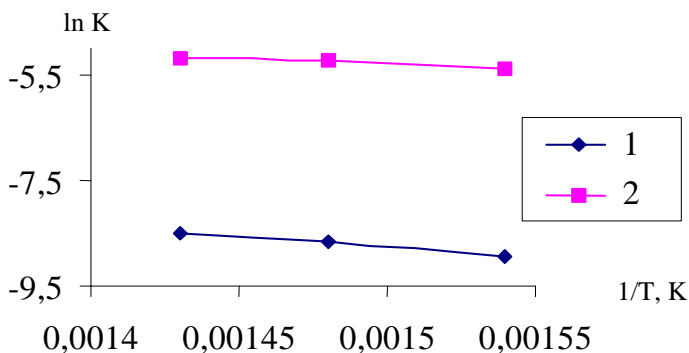


Рисунок 2 – Зависимость константы скорости реакции от температуры (1- прямая реакция; 2 - обратная).

Согласно значениям энергии активации для температур 623-698К, найденным по уравнению Аррениуса, реакция гидрирования модельного углеводорода протекает в кинетическом режиме. Результаты обработки представленных данных более детально представлены в таблице 2. Энергия активации присоединения водорода равна 32,6 кДж/моль, а для реакции

дегидрирования значение энергии активации равно 17,6 кДж/моль. Величина энергии активации присоединения водорода (H<sub>2</sub>) сопоставима для системы фенантрен-дигидрофенантрен [14-17].

Таблица 2 – Кинетические параметры и константы скорости реакции гидрогенизации пирена

T, К	Реакция прямая, k <sub>1</sub> , с <sup>-1</sup>	E <sub>a</sub> , кДж/моль	Реакция обратная, k <sub>2</sub> , с <sup>-1</sup>	E <sub>a</sub> , кДж/моль
648	1,29·10 <sup>-4</sup>	32,6	4,43·10 <sup>-3</sup>	17,6
673	1,69·10 <sup>-4</sup>		5,40·10 <sup>-3</sup>	
698	1,99·10 <sup>-4</sup>		5,63·10 <sup>-3</sup>	

Кроме того, метод РКА [18-20] позволяет определить ΔH реакции и энергию активации дегидрирогенизации пирена. Расчет энергии Гиббса реакции гидрогенизации пирена был проведен по уравнению Вант-Гоффа

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p,$$

где ΔH = 0 и K<sub>p</sub><sup>0</sup> = K<sup>0</sup>

Ввиду учета стандартного состояния в атм, а не в Па, следует пере- считать константу равновесия на размерность атм<sup>-1</sup> и соответственно Па<sup>-1</sup>=101317 атм<sup>-1</sup>.

Пересчитанные данные по K<sub>p</sub>:

T, К	648	673	698
K <sub>p</sub>	23348	21444	19017

Положительные значения энергии Гиббса свидетельствуют о малой вероятности протекания реакции при стандартном давлении P=1атм, что и наблюдается в действительности. Полученные данные без существенных отклонений размещаются на прямой линии в координатах ΔG<sub>T</sub><sup>0</sup>-T, что позволяет использовать их для получения дополнительных термодинамических параметров.

Ввиду прямолинейного размещения данных в координатах ΔG<sub>T</sub><sup>0</sup>-T возможна обработка этих данных по уравнению Гиббса:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \Delta S_T^0.$$

В приближении ΔH<sub>T</sub><sup>0</sup> – const, ΔS<sub>T</sub><sup>0</sup> – const в изучаемом диапазоне температур или для среднего температурного диапазона.

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{673}^0 - T \Delta S_{673}^0$$

В случае Δ<sub>r</sub>C<sub>p</sub> ≠ f(T)

$$\Delta_r H_{673} = \Delta_r H_{298} + \Delta_r C_p (673 - 298)$$

И в окончательном виде

$$\Delta G_T^0 = 80175 - 87,5 T$$

$$\Delta H_{673}^0 = 80,2 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta S_{673}^0 = 87,5 \text{ Дж/(моль К)}$$

**Выводы.** Положительное значение энтальпии реакции свидетельствует об эндотермическом процессе, т.е. протекающим с поглощением тепла, что согласуется с более полным прохождением при повышении температуры процесса гидрогенизации. Положительное значение энтропии реакции указывает на увеличение неупорядоченности системы, что может быть связано с существенным усложнением структуры дигидропирена.

Таким образом, по предложенным методам можно определить механизм гидрогенизации полиядерных ароматических углеводородов.

*Работа выполнена в рамках программно-целевого исследования (№BR05236438) при финансовой поддержке Комитета науки Министерства образования и науки РК.*

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ахметкаримова Ж.С. Расчет термодинамических функций легкой фракции первичной каменноугольной смолы // Химический журнал Казахстана. – 2014. – № 4. – С. 121-127.
- [2] Akhmetkarimova Zh.S., Baikenov M.I., Meiramov M.G., Ordabaeva A.T., Khrupov V.A., Muldakhmetov Zh.H. Cleaningshaleoilfromphenol // Химический журнал Казахстана. – 2015. – № 3. – С. 202-206.
- [3] Малышев В.П., Шкодин В.Г. Равновесный-кинетический анализ химических процессов. – Алма-Ата: Гылым, 1990. – 112 с.
- [4] Байкенов М.И., Байкенова Г.Г., Исабаев А.С., Татеева А.Б., Ахметкаримова Ж.С., Тусипхан А., Матаева А.Ж., Есенбаева К.К. Влияние новых каталитических систем на процесс гидрогенизации антрацена// Химия твердого топлива. – 2015. – № 3. – С. 22-28.
- [5] Ordabaeva A.T., Akhmetkarimova Zh.S., Meiramov M.G., Khrupov V.A., Muldakhmetov Zh.H., Dyusekenov A.M., Ma Feng Yun. Kinetics and thermodynamics of the process of hydrodesulfurization of Shubarkol coal hydrogenate // Bulletin of the Karaganda university. Chemistryseries. 2017. N 3(87). P. 126-130.
- [6] Гудун К.А., Ахметкаримова Ж.С., Ма Фэн Юнь, Байкенов М.И. Гидрогенизация модельных объектов и фракции первичной каменноугольной смолы // Вестник КарГУ. – 2013. – № 1(69). – С. 44-48.
- [7] Гагарин С.Г., Кирилина Т.А., Кричко А.А. Термодинамика передачи водорода в модельных полициклических системах // Химия твердого топлива. – 1987. – № 3. – С. 110-114.
- [8] Baikenov M.I., Fengyun Ma, Akhmetkarimova Zh.S. Hydrogenation of model objects and the fraction of primary coal tar // European Applied Sciences. – 2013. – N 3. – P. 71-73.
- [9] Ахметкаримова Ж.С., МаФэнЮнь, Байкенов М.И. Изомеризация фенолов каменноугольной смолы // Доклады НАН РК. – 2014. – № 1. – С. 70-77.
- [10] Dyusekenov A.M., Baikenov M.I., Rapikov A.R., Bogzhanova Zh.K., Akhmetkarimova Zh.S., Muldakhmetov Zh.H. The factors influencing hydrogenation of a primary coal tar // Bulletin of the Karaganda university. Chemistry series. – 2016. – N 1. – P. 40-44.

- [11] 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.
- [12] Малышев В.П. Вероятностно-детерминированное отображение. – Алматы: Гылым, 1994. – 374 с.
- [13] Малышев В.П. Разработка наиболее оптимальной процедуры расчетов по методу равновесно-кинетического анализа химических процессов (РКА) // КИМС. – 2009. – № 4(265). – С. 61-71.
- [14] Akhmetkarimova Zh.S., Muldakhmetov Zh.H., Baikenov M.I., Dyusekenov A.M. Determination of optimal condition scavitation treatment thhydrocarbon feed // Химический журнал Казахстана. – 2016. – № 1. – С. 331-336.
- [15] Ахметкәрімова Ж.С., Молдахметов З.М., Мейрамов М.Г., Байкенов М.И., Дюсеменов А.М., Боғжанова Ж.Қ. Әр түрлі факторлардың біріншілік тас көмір шайырының гидрогенизация үрдісіне әсері // 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] Borah D., Barua M., Baruah M. K. Dependence of pyrite concentration on kinetics and thermodynamics of coal pyrolysis in nanosothermal systems // Fuel Process. Technol. – 2005. – Vol. 86. – P. 977-993.
- [18] Каримова Л., Каримов Р. Равновесно-кинетический анализ. – М.: Lap Lambert Academic Publishing, 2014. – 65 с.
- [19] Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. – М.: Высшая школа, 1988. – 315 с.
- [20] Заманов В.В., Кричко А.А., Озеренко А.А., Фросин С.Б. Переработка смесей сырого коксохимического бензола и дистиллятов смолы // Химия твердого топлива. – 2005. – № 3. – С. 67-70.

## REFERENCES

- [1] Akhmetkarimova Zh.S. // Chemical Journal of Kazakhstan, 2014, 4. 121-127 (in Rus.).
- [2] Akhmetkarimova Zh.S., Baikenov M.I., Meiramov M.G., Ordabaeva A.T., Khrupov V.A., Muldakhmetov Zh.H. // Chemical Journal of Kazakhstan, 2015, 3. 202-206 (in Rus.).
- [3] Malyshev V.P., Shkodin V.G. The equilibrium-kinetic analysis of chemical processes. M.: Gylm, 1990. 112 p. (in Rus.).
- [4] Baikenov M.I., Baikenova G.G., Akhmetkarimova Zh.S. and other // Solid Fuel Chemistry, 2015, 3, 22-28 (in Rus.).
- [5] Ordabaeva A.T., Akhmetkarimova Zh.S., Meiramov M.G., Khrupov V.A., Muldakhmetov Zh.H., Dyusekenov A.M., Ma Feng Yun. // Bulletin of the Karaganda university. Chemistry series, 2017, 3(87). 126-130 (in Rus.).
- [6] Gudun K.A., Akhmetkarimova Zh.S., Feng-Yung Ma, Baikenov M.I. // Bulletin of the University. 2013. 1(69), 44-48 (in Rus.).
- [7] Gagarin S.G., Kirilina T.A., Krichko A.A. // Solid Fuel Chemistry. 1987, 3, 110-114 (in Rus.).
- [8] Baikenov M.I., Fengyun Ma, Akhmetkarimova Zh.S. // European Applied Sciences, 2013, 3, 71-73 (n Eng.).
- [9] Akhmetkarimova Zh.S., Fengyun Ma, Baikenov M.I. // Reports of NAS of RK, 2014, 1, 70-77 (in Rus.).



- [10] Dyusekenov A.M., Baikenov M.I., Akhmetkarimova Zh.S. and other // Bulletin of the University, 2016, 1(69), 40-44 (in Eng).
- [11] Malyshev V.P., Karimov L.M., Zhumashev K.Zh. // CUMR, 2011, 1(274), 61-70 (in Rus.).
- [12] Malyshev V.P. Probabilistic and deterministic mapping. Almaty: Gylym, 1994. 374 p. (in Rus.).
- [13] Malyshev V.P. // CUMR, 2009, 4(264), 61-71 (in Rus.).
- [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, 336 p. (in Rus.).
- [17] Borah D., Barua M., Baruah M. K. // Fuel Process. Technol, 2005, 86.977–993 (in Eng.).
- [18] Karimova L., Karimov R. Equilibrium-kinetic analysis. M.: Lap Lambert Academic Publishing, 2014, 65 p. (in Rus.).
- [19] Tromberg A.G., Semchenko D.P. Physical chemistry. M.: Higher School, 1988, 315 p. (in Rus.).
- [20] Zamanov V.V., Krichko A.A., Ozerenko A.A., Frosin S.B. // Solid fuel chemistry, 2005, 42, 67-70 (in Rus.).

### Резюме

*В. А. Хрупов, Ж. С. Ахметкәрімова, З. М. Молдахметов,  
Г. Ш. Жақсыбаева, А. Т. Ордабаева, М. И. Байкенов, Г. Г. Байкенов*

### ПИРЕН ГИДРОГИДРЛЕУІНІҢ КИНЕТИКАЛЫҚ ҮЛГІСІ

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 полиароматикалық көмірсутегі қоспасының 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. Пиренді катализатор қатысында, 4 МПа сутегі қысымында, 648–698 К температура диапазонындағы гидрлеу реакциясының нәтижесінде тура және кері жылдамдық константасы, белсендіру энергиясы мен жылу эффектісі анықталып, есептелінді.

**Тірек сөздер:** гидрогенизация, пирен, энтальпия, энтропия, Гиббс энергиясы.

### Summary

*V. A. Khrupov, Zh. S. Akhmetkarimova, Z. M. Muldakhmetov,  
G. Sh. Zhaksybaeva, A. T. Ordabaeva, M. I. Baikenov, G. G. Baikenova*

#### KINETIC MODEL OF HYDROGENATION PYREN

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 polyaromatic hydrocarbon compound, 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 pyrenein the presence of iron-containing catalyst in the temperature range 623–698 K, with an initial hydrogen pressure of 4MPa.

**Key words:**hydrogenation, pyren, enthalpy, entropy, Gibbs energy.