ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 10, с. 1398–1405

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 544.431:519.876.5

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГИДРИРОВАНИЯ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

© 2023 г. К. Ф. Коледина[a,b,*], И. М. Губайдуллин[a], Ш. Г. Загидуллин[a], С. Н. Коледин[b], Д. Ш. Сабиров[a]

[a] *Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Уфа, 450075, Россия*

[b] *Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, 450062, Россия*

**e-mail: koledinakamila@mail.ru*

Поступила в редакцию 26.03.2023 г.
После доработки 26.03.2023 г.
Принята к публикации 05.04.2023 г.

Проведен математический анализ процесса получения высокоплотных реактивных топлив марок Т-6 и Т-8В, основанный на гидрировании полициклических ароматических (по большей части бициклических) углеводородов. Процесс проводился на пилотной лабораторной установке с использованием двух никелевых катализаторов – никеля Ренея и никеля на кизельгуре. Экспериментальные данные, полученные для температур 200–400°С, разных объемных скоростей подачи сырья, использованы для построения математической модели процесса каталитического гидрирования углеводородов, учитывающей изменение объема реакционной смеси. Наблюдается хорошее согласие полученных в рамках математической модели и измеренных концентраций моно- и бициклических ароматических углеводородов (исходные и промежуточные соединения) и нафтенов (целевые продукты процесса). Решение обратной кинетической задачи позволило оценить кинетические параметры основных химических превращений процесса гидрирования ароматических углеводородов.

Ключевые слова: гидрирование полициклических ароматических углеводородов, никель на кизельгуре, никель Ренея, кинетические параметры, обратная задача, изменение объема реакционной смеси

DOI: 10.31857/S004445372309008X, **EDN:** XJOUEM

ВВЕДЕНИЕ

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) – класс органических соединений, молекулы которых содержат два и более бензольных колец [1]. ПАУ являются компонентами тяжелых фракций нефти [2, 3], продуктами лазерного облучения углеродных материалов [4, 5], распространенными соединениями межзвездной среды [6]. С фундаментальной точки зрения, такие ароматические углеводороды интересны в аспекте поиска корреляций между химическим строением и их физико-химическими свойствами (см., например, [7–9]), а также получения новых органических и гибридных соединений с жестким углеродным каркасом, которые являются перспективными строительными блоками для наноархитектоники [10–13].

В прикладном отношении, содержание ПАУ в углеводородном сырье может быть желательным, например, при его использовании в получении кокса регулируемой структуры [2], или наоборот – при получении различных топлив наличие ПАУ в сырье приводит к ухудшению эксплуатационных характеристик. Например, одним из основных требований к высокоплотным топливам являются высокие значения плотности (но не выше плотности керосиновой фракции) и низкое содержание ароматических углеводородов. Эти требования обусловливают сложность и дороговизну технологии получения топлив [14–16].

Существующие методы получения высокоплотных топлив [14–16] основаны на гидрировании легкого каталитического газойля на никелевом катализаторе при давлении 30 МПа и димеризации циклопентадиена и этилена с последующей конверсией продуктов реакции (процесс включает в себя множество стадий, большинство из которых представляют собой периодические процессы).

Получением реактивного топлива для сверхзвуковой авиации обычно занимаются на крупных нефтеперерабатывающих заводах посредством гидрокрекинга фракций вторичного происхождения при высоких давлениях, при этом

наблюдаются высокие эксплуатационные затраты, расходуется большое количество водорода. Выработка реактивных топлив для сверхзвуковой авиации в России на сегодняшний день ограничена и составляет порядка 10 тыс. т в год. Следовательно, дополнительный способ выработки данного вида топлива, и детальное изучение альтернативных методов получения, является актуальной задачей.

Процесс каталитического гидрирования ПАУ (т.н. деароматизация) для получения высокоплотных компонентов реактивных топлив исследован на лабораторной установке с никелевыми катализаторами: никель Ренея, Kt-Ni на кизельгуре [14, 15]. Процесс показал высокий выход до 99% высокоплотных компонентов с характеристиками, удовлетворяющими требованиям к реактивным топливам. В частности, продукт характеризуется высокой плотностью (до 870 кг/м^3), низким содержанием ароматических углеводородов и отсутствием серы. Основные реакции каталитического гидрирования ПАУ – гидрирование (а) моно- и (б) бициклических ароматических углеводородов. Гидрирование более тяжелых ПАУ не вносит существенного вклада в процесс, поскольку уже трициклические ароматические углеводороды в используемых фракциях нефти содержатся в следовых количествах. В дальнейшем в математических моделях такие ПАУ не учитываются. Каждый из упомянутых выше процессов гидрирования включает несколько характерных реакций. Процесс каталитического гидрирования ПАУ изучался на пилотной лабораторной установке [14, 15]. Для промышленной реализации процесса на начальном этапе необходимо создать его детализированную кинетическую модель, которая в дальнейшем будет использоваться для поиска оптимальных условий.

В настоящей работе на основе полученных ранее экспериментальных данных разработана кинетическая схема процесса каталитического гидрирования ароматических углеводородов и оценены кинетические параметры ключевых химических превращений.

АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Для определения оптимальных технологических параметров процесса гидрирования концентратов ароматических углеводородов необходимо знать влияние каждого из них на конверсию сырья. В отдельную группу технологических параметров выделяют кинетические факторы – температуру и объемную скорость подачи сырья. Данные, полученные при исследовании этих зависимостей, позволяют рассчитывать кинетику самого процесса и необходимый объем катализатора в реакторах.

Влияние кинетических факторов на процесс гидрирования сырья изучался для двух никельсодержащих катализаторов в следующих режимах [14]:

(1) Катализатор – никель на кизельгуре: температура – 225, 250, 275, 300°C; объемная скорость подачи сырья – 0.5, 1, 1.5 ч$^{-1}$; давление – 6 МПа; объемное соотношение [H_2] : [сырье] = 1200.

(2) Катализатор – никель Ренея: температура – 200, 250, 275, 300, 325, 350, 400°C; объемная скорость подачи сырья – 0.5, 1, 2, 4 ч$^{-1}$; давление – 6 МПа; объемное соотношение [H_2] : [сырье] = = 1500.

Сырьем реакции является фракция нефти с температурой кипения 220–300°C, выделенная из концентрата ароматических углеводородов C_{10+}. Продукт гидрирования исследовался на содержание ПАУ, и рассчитывалась степень гидрирования. Содержание моно-, би- и полициклических ароматических углеводородов проводилось методом жидкостной хроматографии [15].

Исходя из экспериментальных данных [14, 15], основные химические реакции процесса деароматизации – это гидрирование моноциклических ароматических углеводородов (бутилбензола) и гидрирование бициклических ароматических углеводородов (нафталина и дифенила). Данные реакции необходимо детализировать и определить кинетические параметры методом решения обратной кинетической задачи для последующего оптимального управления процессом.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Экспериментальные исследования каталитического гидрирования ароматических углеводородов проводились в реакторе непрерывного типа с различной объемной скоростью подачи сырья и при разных температурах. Изменение концентраций компонентов рассматривается относительно условного времени контакта реакционной смеси с катализатором. Уравнения химической кинетики, составленные для описания реакций образуют систему обыкновенных нелинейных дифференциальных уравнений (СОНДУ) в закрытой системе по закону действующих масс:

$$\frac{dy_i}{d\tau} = \sum_{j=1}^{J} v_{ij} w_j, \quad i = 1,\ldots I; \tag{1}$$

$$w_j = k_j \prod_{i=1}^{I} (y_i)^{|\alpha_{ij}|} - k_{-j} \prod_{i=1}^{I} (y_i)^{\beta_{ij}};$$
$$k_j = A_j \exp\left(-\frac{E_j^+}{RT}\right); \quad k_{-j} = A_{-j} \exp\left(-\frac{E_j^-}{RT}\right); \tag{2}$$

с начальными условиями: при $\tau = 0$, $y_i(0) = y_i^0$; $\tau \in [0, \tau^*]$. Здесь y_i – концентрации реагентов реакции, мол. доли; τ – условное время контакта реакционной смеси с катализатором, (кг мин)/моль; J – количество стадий; I – количество веществ; v_{ij} – стехиометрическая матрица; w_j – скорость j-й стадии, 1/мин или моль/(кг мин); k_j, k_{-j} – константы скоростей стадий (приведенные), 1/мин; α_{ij} – отрицательные элементы матрицы v_{ij}, β_{ij} – положительные элементы v_{ij}, A_j, A_{-j} – предэкспоненциальные множители, 1/мин; E_j^+, E_j^- – энергии активации прямой и обратной реакций, ккал/моль; R – газовая постоянная, 2 кал/(моль K); T – температура, K, τ^* – продолжительность реакции, (кг мин)/моль.

В основе предлагаемой модели (уравнения (1) и (2)) лежит допущение выполнения уравнения Аррениуса для химических реакций, не являющихся элементарными.

В процессе гидрирования происходит изменение мольного состава – в математической модели каталитического гидрирования ПАУ учитывается это изменение [17]. Изменение объема реакционной смеси вызвано изменением количества молей. Мольный расход реакционный смеси формируется из мольных расходов компонентов. Уравнение, учитывающее изменение количества молей реакционной смеси Q, имеет вид:

$$\begin{gathered} \frac{dQ}{d\tau} = \sum_{i=1}^{I} \frac{dy_i}{d\tau}; \quad Q(0) = Q^0; \\ w_j = k_j \prod_{i=1}^{I} \left(\frac{y_i}{Q}\right)^{|\alpha_{ij}|} - k_{-j} \prod_{i=1}^{I} \left(\frac{y_i}{Q}\right)^{\beta_{ij}}. \end{gathered} \tag{3}$$

Уравнение (3) позволяет учитывать разбавление или концентрирование компонентов в каждый момент времени.

Математическое описание нестационарной реакции, протекающей с изменением объема реакционной смеси, описывается уравнениями (1)–(3).

Прямая кинетическая задача представляет собой решение СОНДУ (1)–(3) [18–20]. Для данного процесса СОНДУ имеет большую размерность и не поддается аналитическому решению. Кроме того, наличие в химических реакциях быстро и медленно протекающих химических реакций обуславливает жесткость решения прямой кинетической задачи [20, 21]. В связи с этим, необходим выбор численных методов решения прямой кинетической задачи, обеспечивающих адекватность найденного решения. Наряду с этим необходима разработка методов оценки адекватности численных решений СОНДУ для задач химической кинетики.

При решении прямой задачи химической кинетики применялся численный метод Гира переменного порядка, положительно зарекомендовавший себя для решения жестких задач, в том числе в программной среде Matlab. Сходимость и устойчивость численного метода доказана в работах [22, 23].

Для численного решения задач химической кинетики необходимо соблюдение закона сохранения вещества или неизменности общей массы системы. При решении СОНДУ закон сохранения должен выполняться в любой момент времени, то есть в любой точке дискретизации – это необходимое условие корректности решения. Выполнение закона сохранения вещества и сходимость численного метода обеспечивается выполнением балансных соотношений. Выполнение данного условия обеспечивает сходимость решения прямой кинетической задачи в целом.

Обратная задача представляет собой задачу однокритериальной оптимизации, в которой критерием оптимальности является функционал минимизации отклонения расчетных значений от экспериментальных данных по концентрациям компонентов. Функционал невязки имеет вид:

$$Z_Y = \sum_{i=1}^{I} \sum_{l=1}^{L} \frac{\left|(y_{il}^e - y_{il}^c)^2\right|}{y_{il}^e}; \tag{4}$$

здесь Z_y – функционал невязки; y_{il}^e и y_{il}^c – экспериментальные и расчетные значения концентраций компонентов, L – количество точек замера по времени наблюдаемых веществ в ходе реакции.

Обратная кинетическая задача не имеет единственного решения [24, 25], поэтому численные методы решения предполагают комбинацию алгоритмов глобального и локального поисков [26, 27]. В данном исследовании применялись методы прямого поиска и генетического алгоритма при решении обратной задачи.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основные химические реакции процесса гидрирования моно- и бициклических ароматических углеводородов детализированы с выделением промежуточных соединений. Детализированная схема химических превращений каталитического процесса гидрирования полициклических ароматических углеводородов приведена в табл. 1.

Согласно схеме (табл. 1) математическая модель каталитического гидрирования ароматических углеводородов представляет собой систему из 21 дифференциального уравнения с 40 кинетическими параметрами: 20 уравнений изменения концентраций веществ по формулам (1), (2) и уравнение изменения количества вещества (3).

Таблица 1. Химические превращения в процессе каталитического гидрирования ароматических углеводородов

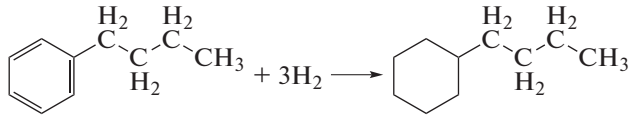
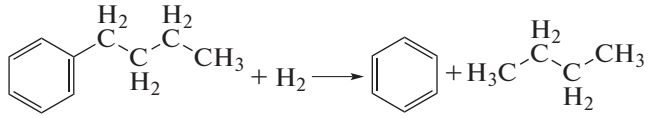
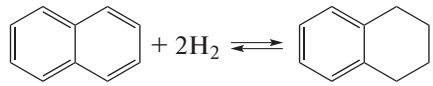
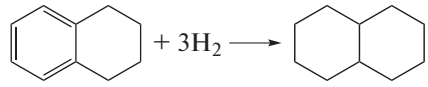
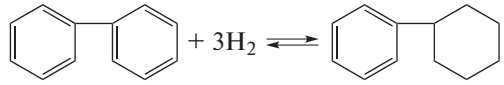
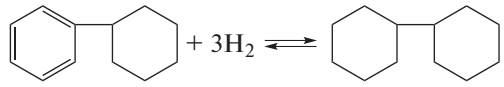
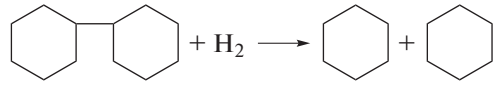
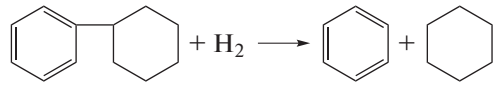
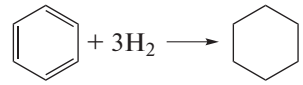
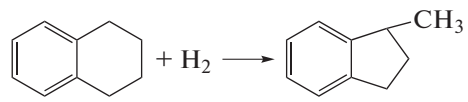
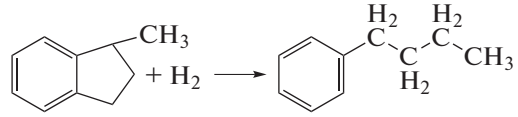
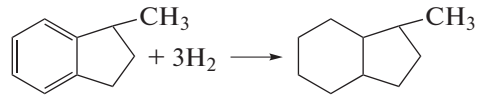
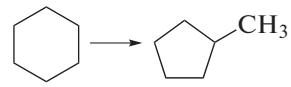
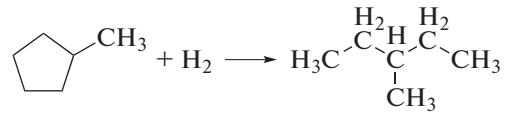
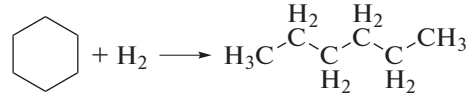
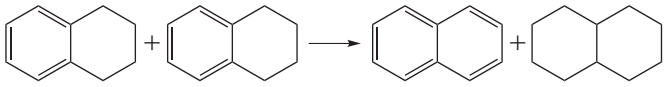
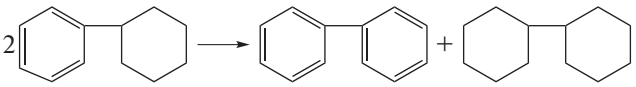
k_j	Химическая реакция	Обозначения
k_1		$Y_1 + 3Y_2 \rightarrow Y_3$
k_2		$Y_1 + Y_2 \rightarrow Y_4 + Y_5$
k_3, k_{18}		$Y_6 + 2Y_2 \leftrightharpoons Y_7$
k_4		$Y_7 + 3Y_2 \rightarrow Y_8$
k_5, k_{19}		$Y_9 + 3Y_2 \leftrightharpoons Y_{10}$
k_6, k_{20}		$Y_{10} + 3Y_2 \leftrightharpoons Y_{11}$
k_7		$Y_{11} + Y_2 \rightarrow Y_{12} + Y_{12}$
k_8		$Y_{10} + Y_2 \rightarrow Y_4 + Y_{12}$
k_9		$Y_4 + 3Y_2 \rightarrow Y_{12}$
k_{10}		$Y_7 + Y_2 \rightarrow Y_{16}$
k_{11}		$Y_{16} + Y_2 \rightarrow Y_1$
k_{12}		$Y_{16} + Y_2 \rightarrow Y_{17}$
k_{13}		$Y_{12} \rightarrow Y_{18}$
k_{14}		$Y_{18} + Y_2 \rightarrow Y_{19}$
k_{15}		$Y_{12} + Y_2 \rightarrow Y_{20}$

Таблица 1. Окончание

k_j	Химическая реакция	Обозначения
k_{16}		$2Y_7 \rightarrow Y_6 + Y_8$
k_{17}		$2Y_9 \rightarrow Y_9 + Y_{11}$

Обозначения: Y_1 – бутилбензол, Y_2 – водород, Y_3 – бутилциклогексан, Y_4 – бензол, Y_5 – бутан, Y_6 – нафталин, Y_7 – тетралин, Y_8 – декалин, Y_9 – бифенил, Y_{10} – циклогексилбензол, Y_{11} – бициклогексил, Y_{12} – циклогексан, Y_{16} – метилиндан, Y_{17} – 1-метилоктагидро-1-инден, Y_{18} – метилциклопентан, Y_{19} – 3-метилпентан, Y_{20} – гексан.

Решение прямой и обратной кинетической задачи для каталитического гидрирования полициклических ароматических углеводородов с катализатором никель на кизельгуре и никель Ренея проводилось для всех указанных режимов.

Рассчитанные значения кинетических параметров приведены в табл. 2 и 3. Расчетные кривые изменения концентраций веществ по времени по (1) и соответствующие им экспериментальные данные приводятся на рис. 1–4.

Были рассчитаны кинетические параметры каталитического гидрирования ароматических углеводородов на катализаторе никель на кизельгуре (табл. 2). Их использование в модели позволяет получить расчетные концентрации наблюдаемых групповых компонентов смеси, хорошо согласующиеся с экспериментальными данными (см., например, для температуры 225°C – на рис. 1).

На рис. 1 наблюдается расход бициклических ПАУ (Y_6 – нафталин и Y_9 – бифенил) в стадиях 3 и 5 предложенной схемы превращений (табл. 1). В то же время, наблюдается накопление целевых продуктов процесса – нафтенов, к которым относятся бутилциклогексан (Y_3), декалин (Y_8), бициклогексил (Y_{11}), циклогексан (Y_{12}), пергидроантрацен (Y_{15}), гексагедрокси-1-метилиндан (Y_{17}), метилциклопентан (Y_{18}). В процессе с использованием в качестве катализатора никеля на кизельгуре концентрация моноциклических ароматических углеводородов с увеличением времени контакта стремится к нулю.

Расчетные оценки кинетических параметров каталитического процесса гидрирования ПАУ на никеле Ренея (табл. 3) также позволяют получать расчетные концентрации наблюдаемых групповых компонентов, хорошо согласующиеся с экспериментальными данными при различных температурах (приведены на рис. 2–4).

В частности, наблюдается увеличение концентрации моноциклических ароматических углеводородов (рис. 2) за счет химической реакции 11 (табл. 1), которые далее расходуются в стадиях 1 и 2, что соответствует экспериментальным данным.

С увеличением температуры до 300°C гидрирование происходит интенсивнее, чем при 200°C, соответственно происходит более быстрое уменьшение концентраций бициклических ПАУ.

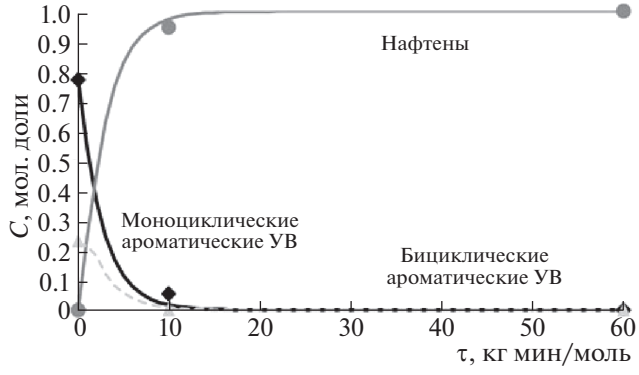


Рис. 1. Экспериментальные (точки) и расчетные (кривые) изменения концентраций соединений, наблюдаемых в процессе гидрирования ароматических углеводородов, катализатор – никель на кизельгуре, T = 225 °C.

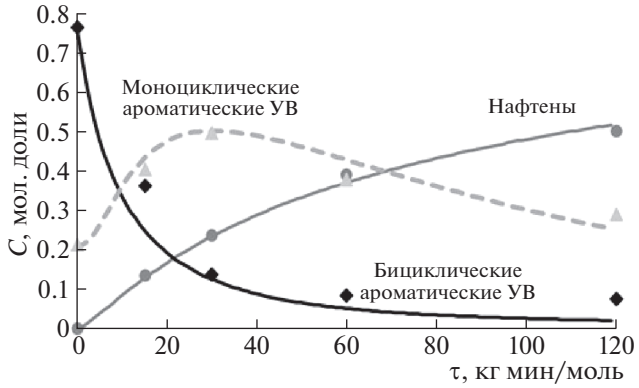


Рис. 2. Экспериментальные (точки) и расчетные (кривые) изменения концентраций соединений, наблюдаемых в процессе гидрирования ароматических углеводородов, катализатор – никель Ренея, T = 200°C.

Таблица 2. Оценочные кинетические параметры процесса гидрирования ароматических углеводородов, катализатор – никель на кизельгуре

Параметры	225°C	250°C	300°C	E_j	$\ln A_j^0$
k_1	9.13×10^{-1}	9.22×10^{-1}	9.38×10^{-1}	0.21	0.12
k_2	1.15×10^{1}	2.70×10^{1}	1.18×10^{2}	17.71	20.23
k_3, k_{18}	2.79×10^{-1}	3.33×10^{-1}	4.54×10^{-1}	3.70	2.44
	5.67×10^{0}	1.55×10^{1}	8.97×10^{1}	21.01	22.83
k_4	1.90×10^{0}	3.22×10^{0}	8.00×10^{0}	10.91	11.60
k_5, k_{19}	8.12×10^{0}	2.23×10^{1}	1.30×10^{2}	21.12	23.30
	2.63×10^{0}	4.27×10^{0}	9.89×10^{0}	10.06	11.07
k_6, k_{20}	7.80×10^{0}	2.16×10^{1}	1.27×10^{2}	21.23	23.37
	7.34×10^{0}	2.30×10^{1}	1.69×10^{2}	23.87	25.96
k_7	3.44×10^{-1}	8.46×10^{-1}	4.03×10^{0}	18.72	17.73
k_8	6.78×10^{-1}	1.20×10^{0}	3.27×10^{0}	11.97	11.63
k_9	6.51×10^{0}	1.42×10^{1}	5.50×10^{1}	16.24	18.18
k_{10}	6.83×10^{0}	1.35×10^{1}	4.48×10^{1}	14.31	16.29
k_{11}	7.49×10^{0}	1.85×10^{1}	8.95×10^{1}	18.88	20.97
k_{12}	1.16×10^{0}	1.47×10^{0}	2.23×10^{0}	4.97	5.14
k_{13}	4.31×10^{0}	1.58×10^{1}	1.52×10^{2}	27.15	28.72
k_{14}	4.34×10^{0}	8.02×10^{0}	2.33×10^{1}	12.79	14.31
k_{15}	8.15×10^{-1}	1.37×10^{0}	3.38×10^{0}	10.83	10.67
k_{16}	9.42×10^{0}	2.08×10^{1}	8.24×10^{1}	16.50	18.81
k_{17}	4.26×10^{0}	1.39×10^{1}	1.09×10^{2}	24.71	26.26

Таблица 3. Оценочные кинетические параметры процесса гидрирования ароматических углеводородов, катализатор – никель Ренея

Параметры	200°C	250°C	300°C	325°C	400°C	E_j	$\ln A_j^0$
k_1	3.46×10^{-3}	1.05×10^{-2}	1.58×10^{-1}	1.65×10^{-1}	1.45×10^{-1}	15.42	10.52
k_2	4.50×10^{-2}	4.92×10^{-2}	1.85×10^{-1}	1.85×10^{-1}	1.75×10^{-1}	6.75	3.68
k_3, k_{18}	7.51×10^{-1}	9.69×10^{-1}	8.43×10^{-1}	9.75×10^{-1}	9.97×10^{-1}	0.59	0.45
	4.34×10^{-1}	6.47×10^{-1}	1.00×10^{1}	1.00×10^{1}	1.00×10^{1}	16.30	15.26
k_4	8.37×10^{-3}	7.90×10^{-2}	1.11×10^{-1}	9.99×10^{-1}	1.10×10^{0}	19.43	15.14
k_5, k_{19}	8.97×10^{-1}	9.78×10^{-1}	5.69×10^{0}	5.69×10^{0}	5.79×10^{0}	10.18	9.82
	1.02×10^{-1}	2.73×10^{-1}	2.00×10^{1}	2.10×10^{1}	2.20×10^{1}	26.60	24.23
k_6, k_{20}	4.07×10^{-2}	7.85×10^{-2}	9.86×10^{-1}	1.99×10^{0}	3.21×10^{1}	31.60	27.72
	9.40×10^{-1}	2.51×10^{-1}	2.33×10^{1}	2.40×10^{1}	2.42×10^{1}	26.52	24.33
k_7	2.16×10^{-2}	2.77×10^{-2}	2.57×10^{0}	5.06×10^{0}	1.73×10^{1}	36.08	31.00
k_8	1.74×10^{-2}	2.94×10^{-1}	9.00×10^{0}	1.02×10^{1}	1.02×10^{1}	25.99	23.04
k_9	2.69×10^{-1}	3.47×10^{-1}	2.51×10^{0}	3.51×10^{0}	3.51×10^{0}	12.16	10.95
k_{10}	4.49×10^{-1}	6.62×10^{-1}	9.00×10^{1}	1.53×10^{2}	1.81×10^{2}	32.51	30.89
k_{11}	6.05×10^{-2}	1.96×10^{-1}	8.80×10^{1}	9.15×10^{1}	9.80×10^{1}	36.17	33.26
k_{12}	1.83×10^{-2}	6.14×10^{-2}	7.87×10^{-1}	1.95×10^{0}	2.95×10^{0}	24.44	20.25
k_{13}	8.89×10^{-2}	2.57×10^{-1}	1.54×10^{0}	2.64×10^{1}	2.64×10^{1}	28.54	25.59
k_{14}	1.86×10^{-1}	4.89×10^{-1}	7.00×10^{1}	7.00×10^{1}	1.63×10^{2}	34.42	32.16
k_{15}	2.39×10^{-2}	2.51×10^{-2}	1.10×10^{1}	1.10×10^{1}	1.95×10^{1}	37.18	32.42
k_{16}	2.21×10^{-1}	5.67×10^{-1}	6.48×10^{1}	1.61×10^{2}	1.91×10^{2}	34.78	32.72
k_{17}	2.26×10^{-2}	6.31×10^{-2}	9.00×10^{0}	9.00×10^{0}	1.80×10^{1}	32.48	28.53

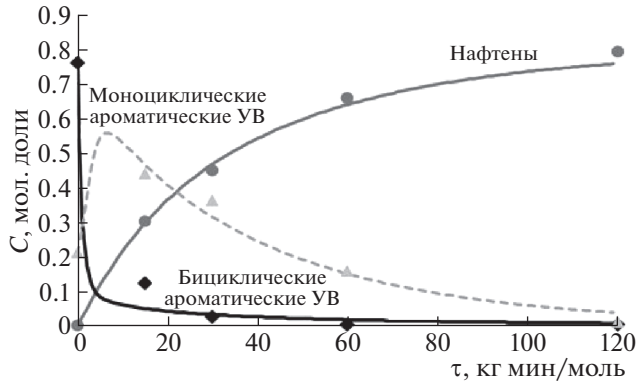


Рис. 3. Экспериментальные (точки) и расчетные (кривые) изменения концентраций соединений, наблюдаемых в процессе гидрирования ароматических углеводородов, катализатор – никель Ренея, T = 300°C.

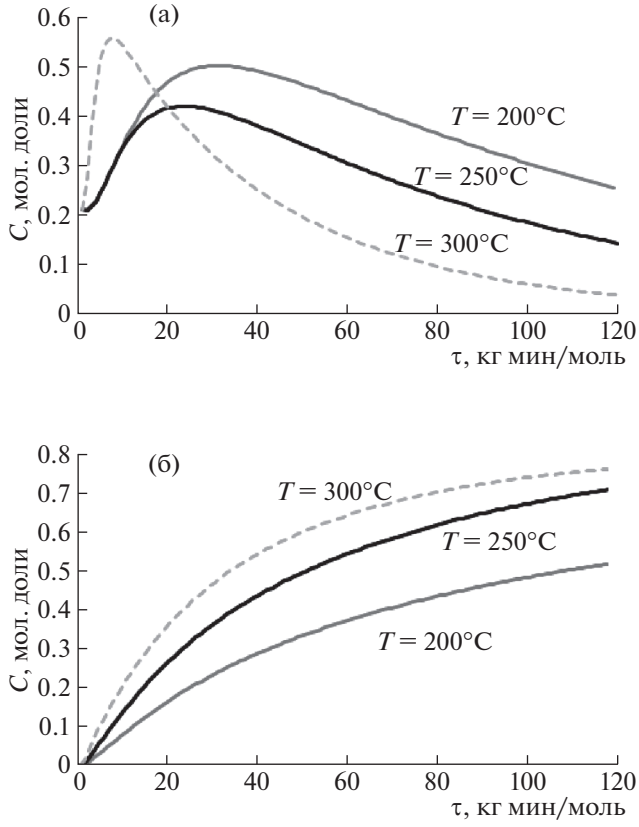


Рис. 4. Изменение концентраций компонентов реакционной смеси в процессе гидрирования ароматических углеводородов на никеле Ренея при 200, 250 и 300°C: исходные вещества – моноциклические ароматические углеводороды (а); целевые продукты – нафтены (б).

Из рис. 4а следует, что моноциклические углеводороды накапливаются в системе и затем расходуются быстрее. Их накопление характерно для начального времени процесса, а скорость конверсии может быть повышена за счет увеличения времени контакта или уменьшения объемной скорости подачи сырья. В этих случаях удается достигнуть полного гидрирования ароматических углеводородов до нафтенов (рис. 4б).

Отметим, что химические реакции, использованные для построения кинетической модели, не являются элементарными; в схеме также не учитываются в явном виде химические превращения с участием катализатора. Полученные оценки констант и энергий активации отдельных превращений являются некоторыми эффективными величинами, характеризующими процесс с использованием данного катализатора. Эти расчетные величины используются для описания экспериментальных данных, а также для сравнительного анализа химических превращений, лежащих в основе процесса, при использовании разных катализаторов. Например, из сопоставления расчетных констант и энергий активации видно, что никель на кизельгуре и никель Ренея по-разному влияют на химические реакции (k_1, k_2, k_3). В то же время, их влияние на стадии (k_9, k_{13}) приблизительно одинаково.

Таким образом, разработана детализированная кинетическая модель процесса гидрирования полициклических ароматических углеводородов на никельсодержащих катализаторах (никеле на кизельгуре и никеле Ренея) с учетом изменения объема реакционной смеси. Математическая модель корректно описывает наблюдаемые экспериментальные закономерности и может быть использована для оценки изменения концентраций моно- и бициклических ароматических углеводородов и продуктов их гидрирования – нафтенов при разных температурах и объемных скоростях подачи сырья.

Работа выполнена в рамках темы госзадания ИНК УФИЦ РАН “Новые подходы и алгоритмы в компьютерном моделировании строения, физико-химических свойств и сложных химических реакций органических и элементоорганических соединений” (FMRS-2022-0078).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Slayden S.W., Liebman J.F.* // Chem. Rev. 2001. 101. P. 1541.
2. *Li M., Liu D., Du H. et al.* // Appl. Petrochem. Res. 2015. 5. P. 339.
3. *Dolomatov M.Y., Burangulov D.Z., Dolomatova M.M. et al.* // C – J. Carbon Res. 2022. № 8. P. 19.
4. *Pascal R.A.* // Chem. Rev. 2006. 106. 12. P. 4809.
5. *Mojica M., Alonso J.A., Mendez F.* // J. Phys. Org. Chem. 2013. V. 26. P. 526.
6. *Sabirov D.Sh., Garipova R.R., Cataldo F.* // Mol. Astrophys. 2018. 12. P. 10.

7. *Portella G., Poater J., Bofill J.M. et al.* // J. Org. Chem. 2005. 70. P. 2509.
8. *Lukmanov T., Akhmetov A.F., Sabirov D.S.* // C – J. Carbon Res. 2022. № 8. P. 61.
9. *Sabirov D.Sh.* // Comput. Theor. Chem. 2014. 1030. P. 81.
10. *Cataldo F., García-Hernández D.A., Manchado A.* // Fullerene Nanotube Carbon Nanostruct. 2015. 23. P. 760.
11. *Cataldo F., García-Hernández D.A., Manchado A.* // Fullerene Nanotube Carbon Nanostruct. 2015. 23. P. 818.
12. *Sabirov D.Sh., Terentyev A.O., Cataldo F.* // Comput. Theor. Chem. 2016. 1081. P. 44.
13. *Hossain M.M., Thakur Kh., Talipov M.R. et al.* // Org. Lett. 2021. 23. 13. P. 5170.
14. *Ахметов А.Ф., Ахметов А.В., Загидуллин Ш.Г., Шайжанов Н.С.* // Башкирский химический журнал. 2018. Т. 25. № 1. С. 96.
15. *Шайжанов Н.С., Загидуллин Ш.Г., Ахметов А.В.* // Башкирский хим. журн. 2014. Т. 21. № 2. С. 94.
16. *Ахметов А.Ф., Ахметов А.В., Шайжанов Н.С., Загидуллин Ш.Г.* // Там же. 2017. Т. 24. № 1. С. 29.
17. *Зайнуллин Р.З., Коледина К.Ф., Ахметов А.Ф., Губайдуллин И.М.* // Кинетика и катализ. 2017. Т. 58. № 3. С. 292.
18. *Коледина К.Ф., Губайдуллин И.М.* // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 5. С. 671.
19. *Коледина К.Ф., Коледин С.Н., Щаднева Н.А., Губайдуллин И.М.* // Там же. 2017. Т. 91. № 3. С. 422.
20. *Коледина К.Ф., Губайдуллин И.М., Коледин С.Н. и др.* // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 11. С. 1668.
21. *Димитров В.И.* Простая кинетика. Новосибирск: Наука. 1982. С. 379.
22. *Полак Л.С., Гольденберг М.Я., Левицкий А.А.* Вычислительные методы в химической кинетике. М.: Наука, 1984. С. 280.
23. *Холл Дж., Уатт Дж.* Современные численные методы решения обыкновенных дифференциальных уравнений. М.: Мир, 1979. С. 312.
24. *Raymond F.M., Bradley T.C.* // Medical Physics. 2006. V. 33. № 2. P. 342.
25. *Turanyi T., Nagy T., GyZsely I. et al.* // Int. J. Chem. Kinet. 2012. V. 44. № 5. P. 284.
26. *Зайнуллин Р.З., Коледина К.Ф., Губайдуллин И.М. и др.* // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 4. С. 550.
27. *Koledina K., Koledin S., Karpenko A. et al.* // J. Math. Chem. 2019. V. 57. I. 2. P. 484.