

Раздел 5. «Химические и фармацевтические технологии. Безопасность жизнедеятельности»

МРНТИ 31.31.35
УДК: 66.095.2

DOI [10.53002/059](https://doi.org/10.53002/059)

С.Д.Макашева¹, А.Б.Советбекова¹, А.Ж.Кан¹, А.Ж. Сарсенбекова¹, Ф.С.Керуенбаева²,
Г.М.Жуманазарова²

¹ *Карагандинский университет имени Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан
(E-mail: chem_akmaral@mail.ru)*

² *Карагандинский индустриальный университет, Телмиртау, Казахстан
(E-mail: g.zhumanazarova@tttu.edu.kz)*

Кинетика и моделирование термического разложения: метод ABS и полиномиальная аппроксимация

В данной работе проведён кинетический анализ термического разложения вещества при различных скоростях нагрева ($q = 2.5; 5.0$ и $7.5 \text{ К}\cdot\text{мин}^{-1}$). На рисунке 1 представлены зависимости степени превращения α от времени, полученные экспериментально и расчётным путём. Для определения порядка реакции n использован метод ABS при значениях $n = 0.5; 0.75$ и 1.1 . Для верификации модели рассчитанные термограммы (ТГ) сопоставлены с экспериментальными данными с использованием полиномиального приближения (уравнение 5), и показано, что аппроксимация удовлетворительно воспроизводит поведение текущей массы образца. Полученные результаты подтверждают применимость выбранного кинетического подхода и адекватность описания экспериментальных данных, особенно при $n = 0.5$.

Ключевые слова: термическое разложение, кинетический анализ, порядок реакции, метод ABS, скорость нагрева, термограмма, аппроксимация, степень превращения, энергия активации, полиномиальное уравнение.

Введение

Химическая кинетика представляет собой раздел физической химии, изучающий скорость химических реакций, их механизм и влияние различных факторов на протекание этих процессов. В современном научно-техническом контексте данная область имеет ключевое значение для повышения эффективности производства, контроля качества продукции, соблюдения требований безопасности и экологической устойчивости. Особенно актуальной она становится в таких сферах, как переработка полимеров, нефтехимия, фармацевтика и охрана окружающей среды.

Для описания сложных и многостадийных реакций широко применяются методы математического моделирования и регрессионного анализа. С их помощью определяются важнейшие кинетические параметры: константа скорости реакции, энергия активации, порядок реакции и предэкспоненциальный фактор. В данной работе рассматривается методика регрессионного анализа как инструмент исследования процесса термической деструкции полимерных систем.

Настоящее исследование представляет собой научно-практическую работу, направленную на описание термических свойств полимеров с использованием современных методов химической кинетики.

Методы исследования

На рисунке 1 представлены кривые зависимости α от t при различных скоростях нагрева ($q=2.5; 5.0$ и $7.5 \text{ К}\cdot\text{мин}^{-1}$). Для определения параметра n использовался метод ABS, который был применен для значений $0.5; 0.75$ и 1.1 . С целью проверки корректности полученных данных была предпринята попытка сопоставить экспериментальные кривые термограммы (ТГ) с расчетными, используя уравнение:

Раздел 5. «Химические и фармацевтические технологии. Безопасность жизнедеятельности»

$$y = a_0 + a_1x + a_2x^2 + \dots + a_{n-1}x^{n-1} \quad (5)$$

Как видно из рисунка 1, значения текущей массы образца, рассчитанные по формуле (5), имеют удовлетворительное соответствие с экспериментальными данными. Аналогичная картина наблюдается и для других значений скоростей нагрева.

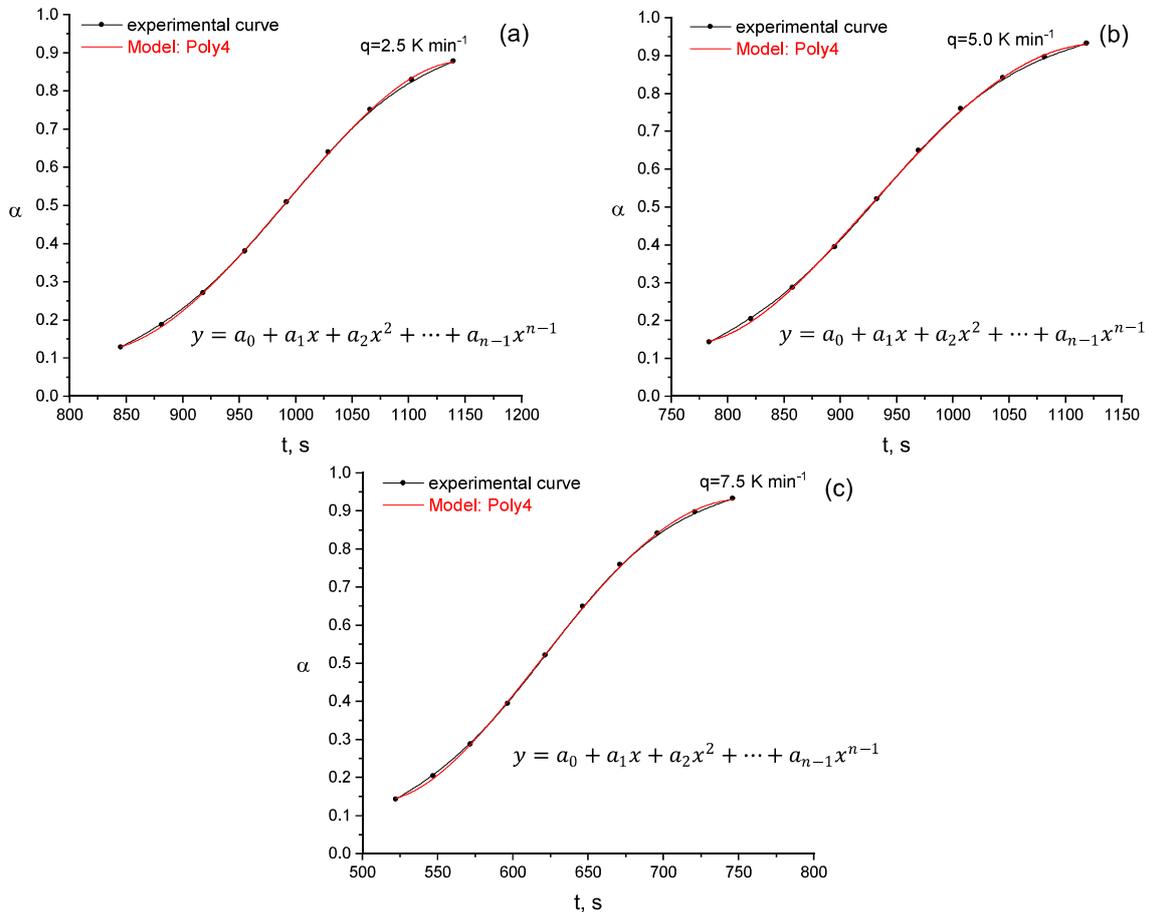


Рисунок 1—Зависимости α от t при различных скоростях нагрева $q=2.5$ (a); 5.0 (b) и 7.5 (c) K min^{-1} для сополимера п-ПГФФ:АК (6.77:93.23)

На рисунке 2 представлена графическая зависимость величины X от температуры при различных значениях степени n (0.5, 0.75 и 1.1) с использованием расчетных методов АВС. Величина X определяется уравнением $X = \log\left(\frac{d\alpha}{dT} \cdot \frac{1}{(1-\alpha)^n}\right)$, где $\frac{d\alpha}{dT}$ — производная степени превращения α по температуре T . Как видно из рисунка 1, при низких значениях n ($n=0.5$) кривая становится более полой, что говорит о более медленном процессе деструкции с ростом температуры и, следовательно, требует большего времени. При $n=0.75$ ($n \rightarrow 1$) эффект выражения $(1-\alpha)^n$ начинает проявляться более явно. Увеличение температуры приводит к заметному изменению параметра X (рисунок 2). Это связано с тем, что при данном значении n производная $\frac{d\alpha}{dT}$ становится значительной по сравнению с тем, как быстро $(1-\alpha)$ стремится к нулю. Следовательно, реакция демонстрирует повышенную чувствительность к изменениям условий.

Раздел 5. «Химические и фармацевтические технологии. Безопасность жизнедеятельности»

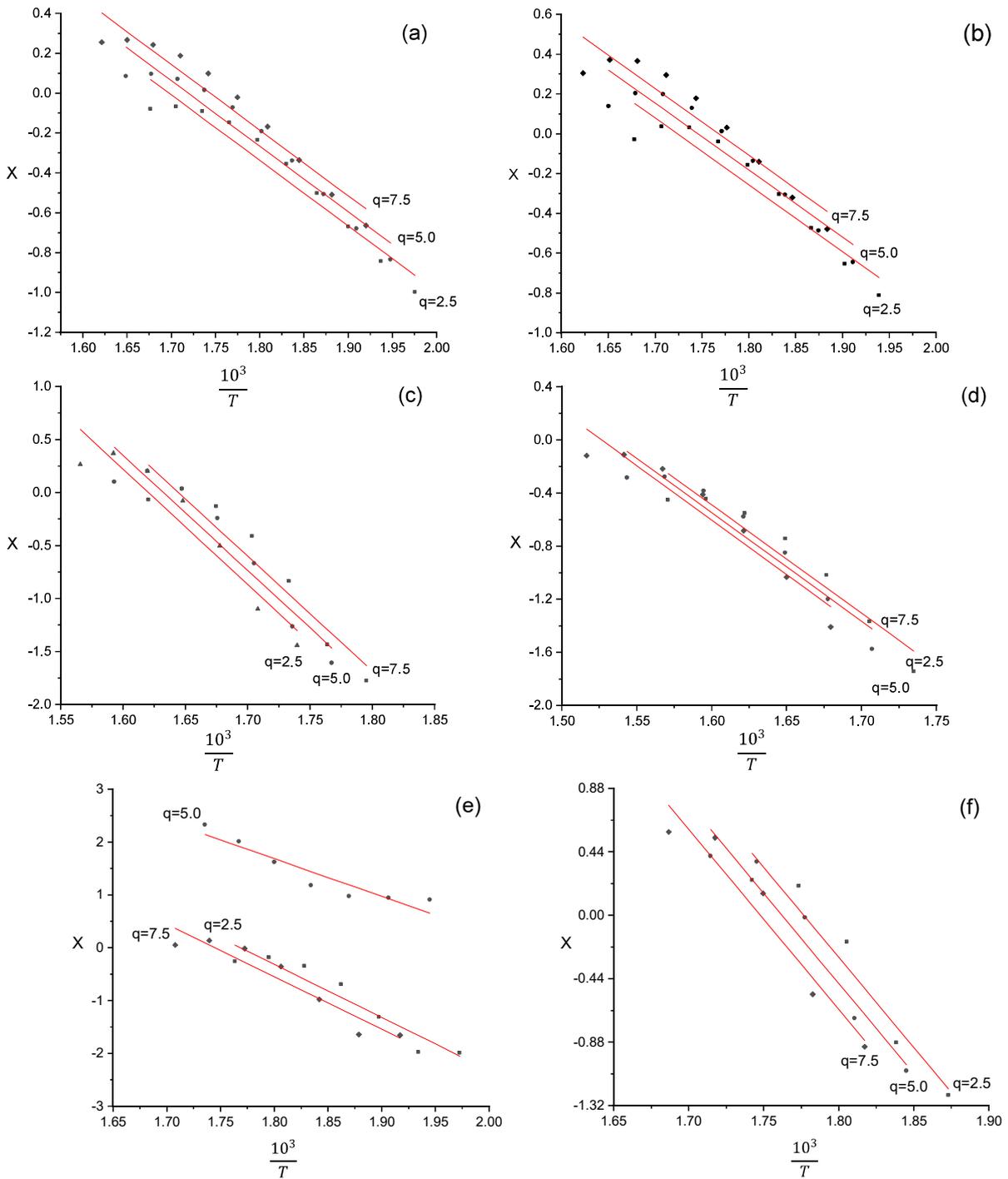


Рисунок 2 – Графическая зависимость X от температуры при различных значениях n (0.5; 0.75 и 1.1), расчетные методы ABC

Рисунок 3 описывает графическую зависимость параметра Y от температуры T при различных значениях n , а именно 0.5, 0.75 и 1.1, с использованием расчетных методов CR. Параметр Y определяется как

$$Y = \log \frac{1 - (1 - \alpha)^n}{T^2/2} \quad \text{или} \quad Y = \log \left[- \frac{\log(1 - \alpha)}{T^2} \right]$$

Раздел 5. «Химические и фармацевтические технологии. Безопасность жизнедеятельности»

Для значений $n=0.5$, $n=0.75$ и $n=1.1$ наблюдаются различные тренды, отражающие характер зависимости параметра Y от температуры T при различных $q=2.5$; 5.0 и 7.5 К мин⁻¹ (рисунок 3).

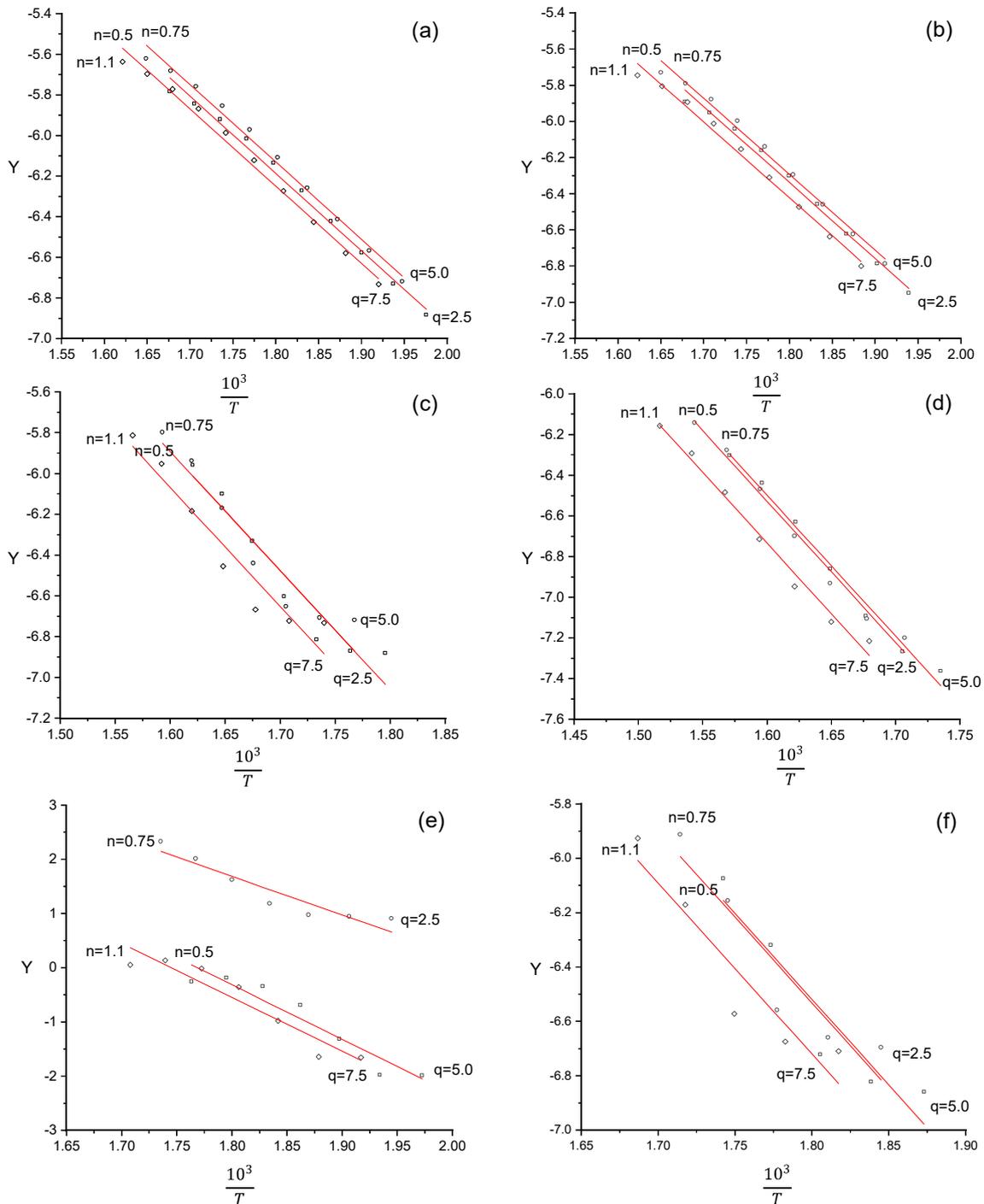


Рисунок 3 – Графическая зависимость Y от температуры при различных значениях n (0.5; 0.75 и 1.1), расчетные методы CR

В таблице 1 приведены значения энергии активации и предэкспоненциального множителя, полученные с использованием метода линейной регрессии для прямых линий, представленных на рисунке 2. Метод CR также был применён для тех же значений n . Наблюдалось, что экспериментальные данные соответствуют порядку $n=0.5$, в то время как для $n=0.75$ и 1.1 полученные кривые имеют другие характеристики (в качестве примера, результаты для скоростей нагрева $q=2.5$;

Раздел 5. «Химические и фармацевтические технологии. Безопасность жизнедеятельности»

5.0 и 7.5 К·мин⁻¹ представлены на рисунке 3). Как видно из таблицы 1, энергия активации хорошо соответствует значениям полученными с помощью изоконверсионных методов.

Таблица 1

Результаты деструкции, полученные при различных значениях степени превращения (пределах 0.10 $\leq \alpha \leq 0.90$) для сополимера п-ПГФФ:АК (6.77:93.23)

Метод	$q/K \text{ мин}^{-1}$	T_0/K	n	$E/кДж \text{ моль}^{-1}$	$Z/\text{мин}^{-1}$
ABS	2.5	506.20	1/2	62.84±0.28	2.65·10 ² ±0.51
	5.0	513.42	1/2	62.88±0.28	2.85·10 ² ±0.50
	7.5	520.85	1/2	62.94±0.28	3.11·10 ² ±0.50
CR	2.5	506.20	1/2	72.77±0.12	1.94± 0.22
	5.0	513.42	1/2	72.66±0.12	2.03± 0.22
	7.5	520.85	1/2	72.58±0.12	1.79± 0.21
Isothermal				60.47± 0.15	3.45·10 ² ± 0.56

Заключение

Анализ экспериментальных данных показал, что термическое разложение вещества наилучшим образом описывается при порядке реакции $n = 0.5$, что указывает на замедленное протекание процесса с ростом температуры. При этом рассчитанные значения энергии активации хорошо согласуются с результатами изоконверсионных методов, подтверждая корректность выбранной модели. При более высоких значениях порядка реакции ($n = 0.75$ и 1.1) наблюдается выраженная температурная чувствительность, связанная с увеличением значения производной da/dT . Это говорит о более резком изменении скорости реакции при изменении температуры, что усложняет её контроль. Таким образом, реакция с $n = 0.5$ отличается большей стабильностью и предсказуемостью в условиях термического воздействия.

Список литературы

8. Аткинс П., Де Паула Дж. Физическая химия. – 10-е изд. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2020. – 1100 с.
9. Кузнецов В.А., Жолтовский Б.Д. Курс химической кинетики. – М.: Химия, 2018. – 456 с.
10. Wiley-Interscience. – 1998. – 706 с.
11. Ролингс Дж., Пантула С.Г., Дики Д.А. Прикладной регрессионный анализ: инструмент исследования. – Springer, 2001. – 440 с.
12. Seber G.A.F., Wild C.J. Нелинейная регрессия. – Wiley, 2003. – 800 с.
13. Джеймс Г., Виттен Д., Хасты Т., Тибширани Р. Введение в статистическое обучение. – Springer, 2013. – 426 с.
14. Монтгомери Д.С., Рангер Дж.С. Прикладная статистика и теория вероятностей для инженеров. – 7-е изд. – Wiley, 2018. – 816 с.

С.Д.Макашева, А.Б. Советбекова, А.Ж. Кан, А.Ж.Сарсенбекова, Ф.С.Керуенбаева,
Г.М.Жуманазарова

Термиялық ыдыраудың кинетикасы мен модельдеуі: ABS әдісі және полиномиалдық аппроксимация

Бұл жұмыста заттың әртүрлі қыздыру жылдамдығында ($q = 2.5; 5.0$ және 7.5 К·мин^{-1}) термикалық ыдырауының кинетикалық талдауы жүргізілді. 1-суретте түрлену дәрежесі α -ның уақытқа тәуелділігі эксперименттік және есептік түрде көрсетілген. Реакция реті n -ді

Раздел 5. «Химические и фармацевтические технологии. Безопасность жизнедеятельности»

анықтау үшін ABS әдісі қолданылып, $n = 0.5$; 0.75 және 1.1 мәндерінде талдау жүргізілді. Модельдің дұрыстығын тексеру мақсатында есептелген термограммалар (ТГ) полиномиалдық жуықтау (5-теңдеу) арқылы эксперименттік деректермен салыстырылды және үлгінің ағымдағы массасының өзгерісімен жақсы сәйкестік көрсетілді. Алынған нәтижелер таңдалған кинетикалық тәсілдің қолдануға жарамдылығын және әсіресе $n = 0.5$ кезінде деректерді дәл сипаттайтынын дәлелдейді.

Түйіндеме сөздер: термикалық ыдырау, кинетикалық талдау, реакция реті, ABS әдісі, қыздыру жылдамдығы, термограмма, аппроксимация, түрлену дәрежесі, активтену энергиясы, полиномиалдық теңдеу.

S.D.Makasheva, A.B.Sovetbekova, A.Zh. Kan, A.Zh.Sarsenbekova, Keruenbayeva, F.S., G.M.Zhumanazarova

Kinetics and Modeling of Thermal Decomposition: ABS Method and Polynomial Approximation

This study presents a kinetic analysis of thermal decomposition of a substance at different heating rates ($q = 2.5$; 5.0 and $7.5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$). Figure 1 shows the dependencies of the conversion degree α on time, obtained both experimentally and computationally. The ABS method was applied to determine the reaction order n , with values $n = 0.5$, 0.75 , and 1.1 . To verify the model, calculated thermograms (TG) were compared with experimental data using polynomial approximation (equation 5), showing good agreement in the behavior of the sample's mass loss. The results confirm the applicability of the chosen kinetic approach and its adequacy in describing the experimental data, particularly at $n = 0.5$.

Keywords: thermal decomposition, kinetic analysis, reaction order, ABS method, heating rate, thermogram, approximation, conversion degree, activation energy, polynomial equation.

References

1. Atkins P., De Paula Dzh. Fizicheskaya khimiya. – 10-e izd. – M.: BINOM. Laboratoriya znanii, 2020. – 1100 s.
2. Kuznetsov V.A., Zholtovskii B.D. Kurs khimicheskoi kinetiki. – M.: Khimiya, 2018. – 456 s.
3. Wiley-Interscience. – 1998. – 706 s.
4. Rollings Dzh., Pantula S.G., Diki D.A. Prikladnoi regressyonnyi analiz: instrument issledovaniya. – Springer, 2001. – 440 s.
5. Seber G.A.F., Wild C.J. Nelineinaya regressiya. – Wiley, 2003. – 800 s.
6. Dzheims G., Vitten D., Khasti T., Tibshirani R. Vvedenie v statisticheskoe obuchenie. – Springer, 2013. – 426 s.
7. Montgomeri D.S., Ranger Dzh.S. Prikladnaya statistika i teoriya veroyatnostei dlya inzhenerov. – 7-e izd. – Wiley, 2018. – 816 s.