УДК 519.6:544.43

КИНЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДЕСТРУКЦИИ ТВЕРДОПЛАВКОГО ПАРАФИНА

KINETIC MODELING OF THE PROCESS OF DESTRUCTION OF SOLID PARAFFIN

Корнилова Алия Адиповна
кандидат химических наук,
доцент кафедры математического
и компьютерного моделирования,
Уфимский университет науки и технологий
a.a.sultanova@yandex.ru

Гиззатова Эльвира Раисовна
доктор физико-математических наук,
профессор кафедры математического
и компьютерного моделирования,
Уфимский университет науки и технологий
makella@rambler.ru

Мустафин Ахат Газизьянович
доктор химических наук,
профессор,
заведующий кафедрой физической химии
и химической экологии,
Уфимский университет науки и технологий
agmustafin@gmail.com

Галиахметов Раил Нигаматьянович
доктор технических наук,
профессор,
профессор кафедры процессов
и аппаратов нефтегазовой отрасли,
Уфимский университет науки и технологий
rail007@mail.ru

Корнилов Дмитрий Анатольевич
кандидат химических наук,
доцент кафедры физической химии и химической экологии,
Уфимский университет науки и технологий
dima_himik2@mail.ru

Аннотация. Настоящая работа посвящена изучению кинетики процесса деструкции парафина. Выявлены три стадии протекания процесса, каждой из которых соответствует своя кинетическая модель. Решением обратной задачи найдены значения предэкпоненциального множителя и энергии активации констант скоростей трех реакции. Приведением графических результатов показано, что расчетные данные хорошо согласуются с экспериментальными.

Ключевые слова: моделирование, кинетика, твердоплавкий парафин, константа скорости реакции.

Kornilova Aliya Adipovna
Candidate of Chemical Sciences,
Associate Professor of the Department
of Mathematical and Computer Modeling,
Ufa University of Science and Technologies
a.a.sultanova@yandex.ru

Gizzatova Elvira Raisovna
Doctor of Physics and Mathematics,
Professor of the Department of Mathematical
and Computer Modeling,
Ufa University of Science and Technologies
makella@rambler.ru

Mustafin Akhat Gazizyanovich
Doctor of Chemical Sciences,
Professor,
Head of the Department
of Physical Chemistry and Chemical Ecology,
Ufa University of Science and Technology
agmustafin@gmail.com

Galiakhmetov Rail Nigamatyanovich
Doctor of Technical Sciences,
Professor,
Professor of the Department of Processes
and Apparatuses of the Oil and Gas Industry,
Ufa University of Science and Technology
rail007@mail.ru

Kornilov Dmitry Anatolyevich
Candidate of Chemical Sciences,
Associate Professor of the Department
of Physical Chemistry and Chemical Ecology,
Ufa University of Science and Technologies
dima_himik2@mail.ru

Annotation. This work is devoted to the study of the kinetics of the paraffin degradation process. Three stages of the process have been identified, each of which has its own kinetic model. By solving the inverse problem, the values of the pre-exponential multiplier and the activation energy of the rate constants of the three reactions are found. The graphical results show that the calculated data are in good agreement with the experimental data.

Keywords: modeling, kinetics, hard-melting paraffin, reaction rate constant.

Введение

Одной из актуальных экологических задач является утилизация полимерных отходов, в связи с чем создаются различные технологические схемы деструкции полимерного материала с дальнейшим выводом из него углеродного нанокомпонента [1]. При протекании процесса деструкции

образуются низкомолекулярные полимерные остатки, которые в дальнейшем могут вновь наращивать массу, образовывая новые укрупненные макромолекулы. В ряде работ [2–3] указаны предпосылки к обоснованию физико-химического механизма процесса распада молекулы парафина и образования новых глобул молекул. Возникающая задача установления пути разрыва связи С-С может иметь множественное решение, так как определить единственность механизма разрыва не удается в силу сложности внутренних взаимосвязей, при этом имеющиеся экспериментальные работы [4] показывают процесс накопления углеродных структур в определенном диапазоне масс, однако кинетических характеристик не дают. В связи с чем, вопрос выявления механизма образования глобул полимера с позиций кинетического моделирования, вывода кинетической схемы и составления математической модели становится востребованным в исследуемых процессах.

Кинетическое моделирование процесса деструкции парафина

Изучение процесса деструкции парафина в аспекте кинетического моделирования предполагает анализ экспериментальных зависимостей потери массы образца от температуры. Поскольку температурный диапазон достаточно широк, то можно полагать, что кинетика процесса неустойчива и обладает точками динамического перехода из одного состояния в другое. В связи с чем, важной задачей является поиск и определение таких точек, возможно, характеризующих критические состояния системы. Анализ работ [2, 5] показывает, что для экспериментальной кривой процесса деструкции парафина выделяют три участка смены режимов работы процесса. На рисунке 1 показано распределение диапазонов температурных участков смены режимов процесса по кривой зависимости потери массы.

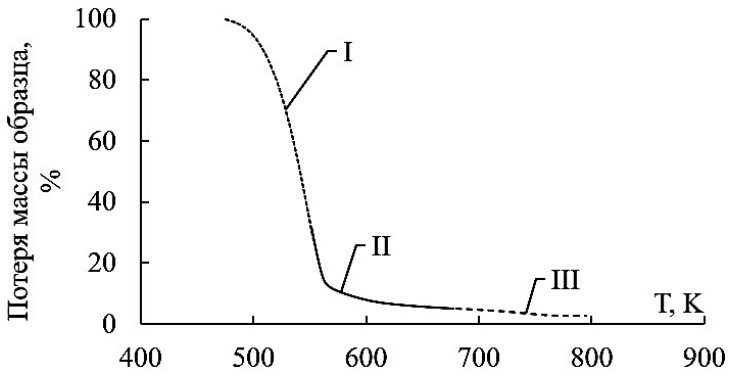

Рисунок 1 – Графики по зависимости потери массы при термической деструкции твердоплавкого парафина от температуры: точечная линия – I участок кривой, диапазон температур от 480 до 550 К; сплошная линия – II участок, диапазон температур от 550 до 680 К; пунктирная линия – III участок, диапазон температур от 680 до 800 К

Из рисунка 1 видно, что участок I характеризуется резким падением массы образца (более 60%) при малом диапазоне температур, что связано с выделением тепла и протеканием процесса плавления. Участок II имеет вогнутый вид и свидетельствует о начале спекания парафина, поскольку уже основная масса парафина к этому времени (и температуре) потеряна, то дальнейшее изменение массы незначительно, что видно по поведению кривой на III участке. Можно отметить, что указанное поведение кривой должно быть согласовано с механизмом процесса и здесь важен корректный переход к кинетическому моделированию и кинетической модели. Именно кинетическая модель позволит выйти на математические соотношения и, выявить возможные допущения модели.

Для более детального изучения процесса необходимо проанализировать дополнительные зависимости, такие как, изменение скорость разложения парафина от температуры (dM/dT) (рис. 2) и ускорение процесса деструкции от температуры (d2M/dT2) (рис. 3).

Зависимость скорости разложения парафина от температуры представляет собой явную квадратичную параболу с точкой минимума характерной для I участка, следовательно, длину I стадии можно определить путем наложения двух графиков (рис. 2). При этом начало второго участка совпадает с ее выходом на плато около нуля (в пределах допущенной погрешности). III область в данной зависимости не представляет интереса.

Исследование второй производной показало, что резкий перегиб экспериментальной зависимости вызывает не дифференцируемость второй производной в этой точке (рис. 3). Это позволяет предположить наличие некой точки перехода на участке II, и как следствие, разделить второй участок на два под участка (до точки перегиба и после нее), при этом, изолировав точку перехода.

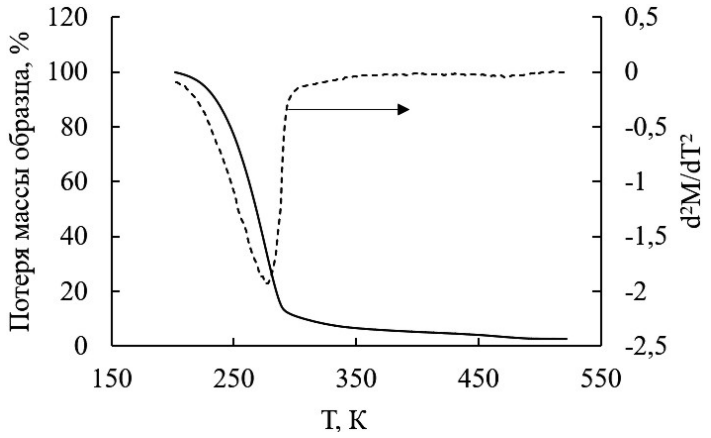

Рисунок 2 – Графики по зависимости потери массы образца (сплошная линия) и дифференциальной кривой (пунктирная линия) от температуры

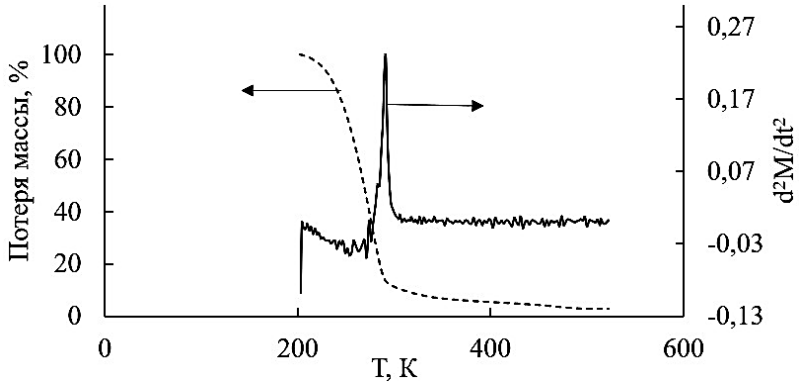

Рисунок 3 – Графики по зависимости потери массы образца твердоплавкого парафина (пунктирная линия) и дважды дифференциальной кривой (сплошная линия) от температуры

Вычислительный эксперимент проводился на основе экспериментальных данных по деструкции твердоплавкого парафина марки П-1. В предположении, что процесс деструкции парафина описывается тремя дифференциальными уравнениями (ДУ) вида (1) – (3):

$$\text{I стадия: } \frac{dM}{dt} = -k \cdot M \,, \tag{1}$$

$$\text{II стадия: } \frac{dM}{dt} = -k \cdot \mathrm{T} \,, \tag{2}$$

$$\text{III стадия: } \frac{dM}{dt} = -k \,. \tag{3}$$

Получены значения кинетических констант в виде аррениусовой зависимости, для которой найден значения предэкспоненциального множителя и отношения энергии активации на универсальную газовую постоянную. Данные приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Соответствие участков на кривой (рис. 1) и математического описания (1) – (3) с числовыми значениями кинетических параметров

№ участка	k_0	E/R	Вид ДУ
I	exp (22.428)	15733	(1)
II	exp(–58.83)	–26734	(2)
III	exp(–23.37)	–9748.3	(3)

Анализ таблицы показывает, что участок I характеризуется весомым количественным значением константы скорости, но участки II и III имеют слишком малое значение предэкспоненциального множителя A, что переводит значение константы скорости реакции (k) в «почти ноль».

Математически это означает, что правая часть ДУ (2) равна нулю, то есть потеря массы образца на этом промежутке незначительная. Возможно, этот участок стоит описывать не одним множителем справа, а несколькими уравнениями и предполагать, что на этом промежутке происходит сравнение скоростей расхода и образования массы.

Расчет по данным, приведенными в таблице 1, показал достаточно хорошее совпадение экспериментальных и расчетных кривых, показанных на рисунке 4.

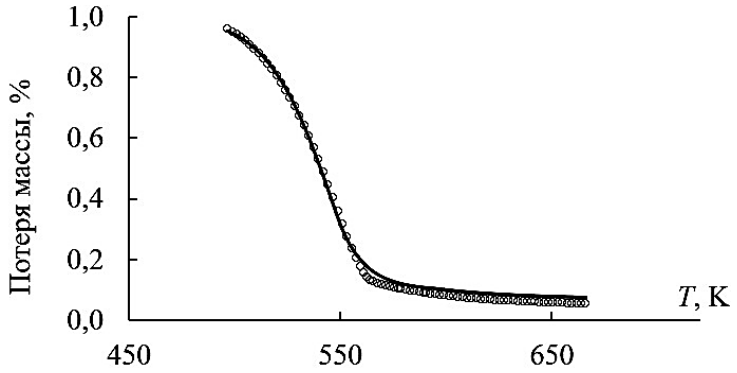

Рисунок 4 – Графики зависимостей массы образца парафина:
кружки – эксперимент; сплошная линия – расчет

Вывод

Таким образом, исследование процесса деструкции парафина показало, что не всегда возможно однозначное описание кинетической кривой на всем протяжении процесса. Применение кинетического подхода к моделированию дает возможность получить неизвестные кинетические константы и выйти на обоснованные кинетические закономерности, в условиях которых согласуются расчетные и экспериментальные данные.

Список литературы:

1. Термическая деструкция и горение полипропиленового нанокомпозита на основе органомодифицированного слоистого алюмосиликата / С.М. Ломакин [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2006. – Т. 48. – № 1. – С. 90–105.

2. Кинетические особенности термодеструкции поливинилового спирта в композициях с полиоксидом бора // С.М. Ломакин [и др.] // Химическая физика. – Ч. 1: Кинетика термодеструкции. – 2019. – Т. 38. – № 4. – С. 74–83.

3. Компьютерное моделирование радикальной полимеризации стирола с обратимой передачей цепи: связь молекулярно-массовых характеристик полимера с условиями процесса / Н.В. Улитин [и др.] // Известия Академии наук. – 2014. – Т. 456. – № 4. – С. 107–109.

4. Особенности комплексно-радикальной полимеризации стирола в присутствии металлоценовых инициирующих систем / С.В. Колесов [и др.] // Вестник Башкирского университета. – 2009. – Т. 14. – № 3. – С. 746–748.

5. Опферманн Дж. Кинетический анализ с использованием многомерной нелинейной регрессии // Журнал термического анализа и калориметрии. – 2000. – Т. 60. – С. 641–658.

List of references:

1. Thermal destruction and combustion of polypropylene nanocomposite based on organomodified laminated aluminosilicate / S.M. Lomakin [et al.] // High molecular weight compounds. Series A. – 2006. – Vol. 48. – № 1. – P. 90–105.

2. Kinetic features of thermodestruction of polyvinyl alcohol in compositions with boron polyoxide // S.M. Lomakin [et al.] // Chemical physics. – Part 1: Thermodestruction kinetics. – 2019. – Vol. 38. – № 4. – P. 74–83.

3. Computer simulation of radical polymerization of styrene with reversible chain transfer: relationship of molecular mass characteristics of the polymer with process conditions / N.V. Ulitin [et al.] // Proceedings of the Academy of Sciences. – 2014. – Vol. 456. – № 4. – P. 107–109.

4. Features of complex-radical polymerization of styrene in the presence of metallocene initiating systems / S.V. Kolesov [et al.] // Bulletin of the Bashkir University. – 2009. – Vol. 14. – № 3. – P. 746–748.

5. Opfermann J. Kinetic analysis using multivariate non-linear regression // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2000. – Vol. 60. – P. 641–658.