

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Брайнина Х.З., Нейман Е.Я., Слепушкин В.В. Инверсионные электроаналитические методы. – М.: Химия, 1988. – 280 с.
2. Нейман Е.Я. Некоторые закономерности метода инверсионной вольтамперометрии твердых фаз и его перспективы в аналитической химии // Журнал аналитической химии. – 1974. – Т. 29. – № 1. – С. 438–447.
3. Колпакова Н.А., Немова В.В., Стромберг А.Г. Возможности применения пленочной полярографии с накоплением для определения платины // Журнал аналитической химии. – 1971. – Т. 26. – № 6. – С. 1217–1219.
4. Колпакова Н.А., Борисова Н.В., Невоструев В.А. Природа положительного анодного пика тока на вольтамперной кривой в инверсионной вольтамперометрии бинарных систем платина – металл // Журнал аналитической химии. – 2001. – Т. 56. – № 8. – С. 835–839.
5. Маршаков И.К., Введенский А.В., Кондрашин В.Ю., Бокв Г.А. Анодное растворение и селективная коррозия сплавов. – Воронеж: Изд-во Воронежского ун-та, 1988. – 208 с.
6. Гамбург Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. – М.: Янус-К, 1997. – 384 с.
7. Вол А.Е., Каган И.К. Строение и свойства двойных металлических систем. – М.: Наука, 1979. – 576 с.
8. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник. Т. 1 / под общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996. – 992 с.
9. Козин Л. Ф., Нигметова Р. Ш., Дергачева М. Б. Термодинамика бинарных амальгамных систем. – Алма-Ата: Наука, 1977. – 343 с.
10. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / под ред. акад. В.Н. Кондратьева. – М.: Наука, 1974. – 351 с.
11. Лившиц В.Г., Рекинский С.М. Процессы на поверхности твердых тел. – Владивосток: Дальнаука, 2003. – 279 с.
12. Романенко С.В., Шеховцова Н.С., Карачаков Д.М. Развитие метода деления сигналов (SRRM) для разрешения перекрывающихся инверсионно-вольтамперометрических пиков // Известия Томского политехнического университета. – 2008. – Т. 312. – № 3. – С. 48–53.

Поступила 26.05.2010 г.

УДК 622.331+547.99

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И СВОЙСТВ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ТОРФА МЕСТОРОЖДЕНИЯ САИМ ТОМСКОЙ ОБЛАСТИ

Л.В. Шишмина, Н.В. Чухарева

Томский политехнический университет
E-mail: shishmina@tpu.ru

Представлены результаты сравнительного изучения гуминовых кислот торфа месторождения Саим Томской области и гуминовых кислот, извлеченных из этого же торфа после его предварительной термической модификации, экспериментальными и теоретическими методами. Показана эффективность применения метода интегральных преобразований при обработке результатов термического анализа гуминовых кислот для обнаружения изменений их химической структуры под действием кислотного гидролиза и термического воздействия на торф.

Ключевые слова:

Гуминовые кислоты, состав, свойства, химическая структура, термический анализ, термическое декарбоксилирование, термическая дегидратация, кинетика.

Key words:

Humic acids, composition, properties, chemical structure, thermal analysis, thermal decarboxylation, thermal dehydration, kinetics.

Как показано в работе [1], при нагреве торфа до 250 °С в среде собственных газов разложения наряду с термодеструкцией его компонентов происходят и реакции синтеза, приводящие к изменению выхода групповых составляющих. В частности, наблюдается увеличение выхода гуминовых кислот (ГК), зафиксировано изменение их состава: элементного, функционального. Дальнейшие исследования [2] установили закономерное изменение свойств гуминовых кислот из термообработанных торфов: увеличение степени ароматизации и конденсации, усиление парамагнитных свойств, термической устойчивости и поверхностной активности. В основе изменения свойств ГК, безусловно, лежат преобразования их химической структуры под действием предварительного нагрева торфа

при вышеуказанных условиях. Поэтому продолжение изучения ГК из термообработанных торфов комплексом традиционных методов исследования, совершенствование методов обработки полученной информации позволит выявить некоторые специфические особенности химического строения этих высокомолекулярных природных соединений, глубже понять причину изменения свойств и, в конечном итоге, установить связь между строением и свойствами ГК.

Исходным сырьем для получения гуминовых кислот была аналитическая проба торфа месторождения Саим Томской области. Тип торфа – верховой, вид – сфагново-мочажинный, степень разложения – 15 %. Результаты технического анализа показали зольность на сухое вещество – 2,4 %, вы-

ход летучих веществ на горючую массу – 77,3 %. Элементный состав включает: углерод 54,5 % на *daf*; суммарное содержание азота, серы и кислорода – 39,6 % на *daf* и водорода – 5,9 % на *daf*.

В данной работе авторы изложили результаты следующих этапов получения и изучения ГК: предварительная термическая модификация торфа, извлечение ГК по методике Института торфа АН БССР, г. Минск, из исходного и термообработанного торфов, обработка образцов ГК соляной кислотой, элементный и функциональный анализ, ЭПР-спектроскопическое исследование, термический анализ, математическое моделирование термического декарбокислирования и дегидратации ГК и остатков кислотного гидролиза ГК. Методики выполнения экспериментальных исследований приведены в [2].

Обозначим образцы: (ГК-исх) – ГК, извлеченные из исходного торфа; (Остаток ГК-исх) – остаток их кислотного гидролиза; (ГК-250) – ГК из термообработанного торфа; (Остаток ГК-250) – остаток их кислотного гидролиза.

Результаты по количеству легкогидролизуемых веществ (ЛГВ), извлеченных из ГК-исх и ГК-250, и величине остатков после гидролиза ГК, представлены в табл. 1.

Таблица 1. Результаты гидролиза гуминовых кислот 4 % HCl

Шифр образца	ЛГВ, % на <i>daf</i>	Уменьшение выхода ЛГВ, отн. %	Остаток после гидролиза, % на <i>daf</i>	Увеличение выхода остатка, отн. %
ГК-исх	10,5	6,7	89,5	0,8
ГК-250	9,8		90,2	

Предварительный нагрев торфа привел к снижению выхода ЛГВ и возрастанию содержания трудногидролизуемых веществ и негидролизуемого остатка в ГК-250 по сравнению с ГК-исх. Поскольку под действием разбавленной HCl происходит, в первую очередь, удаление структурных группировок, связанных легкогидролизуемыми связями, полученные данные указывают на меньшее содержание такого типа связей в химической структуре ГК-250, что является следствием предварительного нагрева торфа.

Результаты элементного, функционального анализов и ЭПР-спектроскопического исследования всех образцов приведены в табл. 2. Из них следует, что термическая модификация торфов приводит к увеличению в составе ГК содержания активных кислых групп, углерода, концентрации парамагнитных центров и снижению содержания водорода и кислорода (в сумме с азотом и серой).

Кислотный гидролиз приводит к значительно более сильному изменению рассмотренных параметров в том же направлении. Это может свидетельствовать о большей степени конденсированности макромолекул гидролизных остатков ГК, что находится в соответствии с изменениями показателей концентрации парамагнитных центров и атомного отношения C/H.

Таблица 2. Характеристика гуминовых кислот и остатков после гидролиза 4 % HCl

Шифр образца	Элементный состав, % на <i>daf</i>			Функциональный состав, мг-экв/г			C/H атомн.	Концентрация парамагнитных центров / 10^{-10} , спин/г
	C	H	O+N+S	COOH	OH	COOH+OH		
ГК-исх	63,5	6,5	30,0	3,5	3,8	7,3	0,81	6,5
Остаток ГК-исх	64,3	6,4	29,3	3,6	3,7	7,4	0,83	15,2
ГК-250	63,8	6,3	29,9	3,9	3,7	7,6	0,84	7,3
Остаток ГК-250	64,5	5,9	29,6	3,8	3,7	7,5	0,91	24,4

В результате исследования всех образцов методом анализа выделяющегося газа при постоянном подъеме температуры по квазилинейному закону на автоматизированной установке [3] в инертной атмосфере получены данные по скоростям образования газообразных продуктов деструкции (W) – кривые декарбокислирования (образование CO_2) и дегидратации (образование пирогенетической H_2O) (рис. 1, 2). Размер частиц, величина навески и скорость газа-носителя подобраны так, чтобы обеспечить кинетический режим процесса деструкции.

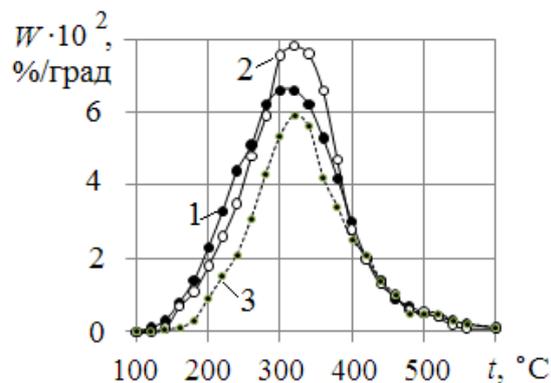


Рис. 1. Кинетические кривые образования диоксида углерода при термической деструкции образцов: 1) ГК-исх; 2) ГК-250; 3) остаток ГК-250

Сравнительный анализ кинетических кривых образования CO_2 и H_2O при термической деструкции ГК и остатков их кислотного гидролиза показал, что все образцы разлагаются в одной и той же температурной области (рис. 1, 2). Это указывает на их структурное подобие и соответствует взгляду на ГК, как на особую группу высокомолекулярных, многофункциональных соединений, характеризующихся общим принципом молекулярного строения. Однако изменения в характеристических параметрах процессов (температура и абсолютное значение максимальной скорости образования продукта), различное количество максимумов скоростей на кинетических кривых термической дегидратации, различные выходы продуктов термической деструкции указывают на отличия в составе и химическом строении исследуемых объектов (табл. 3).

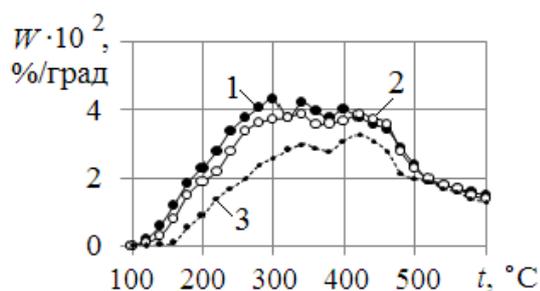


Рис. 2. Кинетические кривые образования пирогенетической воды при термической деструкции образцов: 1) ГК-исх; 2) ГК-250; 3) остаток ГК-250

Рассмотрим процесс термического декарбоксилирования ГК. В результате предварительного нагрева торфа выход CO_2 при термической деструкции ГК увеличился (табл. 3). Ранее было показано [2], что данный факт связан не только с увеличением в результате предварительного нагрева торфа количества таких реакционных центров, ответственных за образование диоксида углерода, как карбоксильные группы (табл. 2), но и с появлением сложноэфирных, внутри- и/или межмолекулярных ангидридных групп также являющихся потенциальными источниками CO_2 .

Таблица 3. Выходы диоксида углерода и пирогенетической воды при термической деструкции гуминовых кислот и остатков их кислотного гидролиза

Шифр образца ГК	Выход продуктов деструкции, абс. % на daf		Изменение выхода продуктов деструкции, абс. % на daf	
	CO_2	H_2O	CO_2	H_2O
ГК-исх	16,2	20,3	-4,4	-3,2
Остаток ГК-исх	11,8*	17,1*		
ГК-250	18,2	18,4	-4,2	-4,3
Остаток ГК-250	14,0*	14,1*		
ГК-исх	16,2	20,3	+4,0	-1,9
ГК-250	18,2	18,4		

*Выход остатков гидролиза пересчитан на исходную навеску ГК с учетом выхода гидролизующих веществ.

Выход пирогенетической воды из образца ГК-исх превышает таковой из образца ГК-250 (табл. 3). Объяснить данный факт можно, если учесть, что реакции термической дегидратации начинают протекать еще на стадии термообработки торфа.

Кислотный гидролиз привел к снижению выходов CO_2 и H_2O как для остатка ГК-исх, так и для остатка ГК-250 по сравнению с соответствующими ГК (табл. 3). Причем, сохранилась закономерность присущая ГК: выход CO_2 из остатка ГК-250 превышает выход CO_2 из остатка ГК-исх, а по выводу H_2O — соотношение обратное.

Сравнительно малая реакционная способность молекул CO_2 и H_2O препятствует их участию в промежуточных превращениях, что позволяет относиться к низкомолекулярным продуктам термической деструкции как к некоторым носителям информации о первичных превращениях в структуре

ГК. Для извлечения этой информации экспериментальные данные по термической деструкции объектов исследования, полученные на проточной кинетической установке при трех скоростях нагрева, были обработаны по методу интегральных преобразований (ИП), разработанному для решения обратной кинетической задачи в случае сложных многостадийных термохимических превращений [4].

Применение метода ИП к системе химических реакций возможно, если допустить, что реакции являются мономолекулярными и кинетически независимыми, процесс является гомогенным и протекает в кинетическом режиме; вторичные реакции отсутствуют. Тогда при низкотемпературной термодеструкции ГК образование CO_2 и H_2O , по мнению [5, 6], удовлетворяет указанным ограничениям, и кинетические кривые процессов термического декарбоксилирования и термической дегидратации могут быть описаны как:

$$W(t) = \sum_{i=1}^m C_i U(k_{0i}, E_{ai}, n_i, T_s(t)),$$

где $W(t)$ — скорость суммарного процесса; C_i — положительный коэффициент, показывающий вклад каждой реакции в суммарный процесс; U — скорость индивидуальной реакции ($U = d\alpha/dt$); k_{0i} , E_{ai} , n_i — кинетические параметры i -й реакции: предэкспоненциальный множитель, энергия активации, порядок реакции; $T_s(t)$ — температурная программа s -го эксперимента.

В результате применения метода ИП сложные процессы термического декарбоксилирования и дегидратации образцов ГК и остатков кислотного гидролиза ГК можно представить как сумму независимых реакций первого порядка. Каждая идентифицированная реакция характеризуется определенными кинетическими параметрами и оценивается по ее вкладу в суммарный процесс образования определенного продукта (табл. 4, 5). Можно полагать, что каждая идентифицированная реакция соответствует участию реакционного центра определенного типа в образовании продукта.

Достоверность полученных кинетических параметров каждой реакции была проверена с помощью решения обратной кинетической задачи. Аппроксимация экспериментальных кинетических кривых в области температур до 500 °C является удовлетворительной.

Установленная дифференциация реакционных центров по термической устойчивости может являться следствием или их разной химической природы или разного структурного положения реакционного центра одного типа.

Точно определить химическую природу реакционных центров, участвующих в образовании CO_2 и H_2O при протекании идентифицированных реакций, на базе имеющихся данных невозможно. Известно, что карбоксильные группы в структуре ГК являются одним из типов реакционных центров, ответственных за образование диоксида углерода. Структурное положение этих групп (при аромати-

Таблица 4. Кинетические параметры реакций декарбоксилирования при термической деструкции гуминовых кислот исходного и термообработанного торфа и остатка ГК-250

№	T_{\max} , °C	E_a , кДж/моль	k_0 , с ⁻¹	C_i , % на <i>daf</i>
ГК-исх / ГК-250 / остаток ГК-250				
1	151 / - / 147	90 / - / 86	$1,0 \cdot 10^8$ / - / $1,1 \cdot 10^9$	0,11 / - / 0,10
2	179 / 172 / 180	96 / 110 / 92	$4,0 \cdot 10^8$ / $2,8 \cdot 10^8$ / $2,0 \cdot 10^9$	0,18 / 0,16 / 0,18
3	205 / 200 / -	100 / 115 / -	$2,8 \cdot 10^9$ / $3,2 \cdot 10^9$ / -	0,45 / 0,38 / -
4	230 / 235 / 230	110 / 120 / 117	$1,4 \cdot 10^9$ / $1,6 \cdot 10^9$ / $3,8 \cdot 10^9$	1,22 / 1,20 / 1,4
5	260 / 260 / -	115 / 125 / -	$5,3 \cdot 10^9$ / $3,0 \cdot 10^9$ / -	1,80 / 2,49 / -
6	- / 280 / 285	- / 130 / 130	- / $5,0 \cdot 10^9$ / $1,0 \cdot 10^{10}$	- / 2,30 / 1,0
7	320 / 315 / 309	125 / 140 / 131	$3,0 \cdot 10^{10}$ / $7,0 \cdot 10^9$ / $5,0 \cdot 10^{10}$	2,00 / 2,38 / 2,08
8	350 / 345 / 340	130 / 148 / 150	$3,6 \cdot 10^{10}$ / $5,0 \cdot 10^{10}$ / $5,0 \cdot 10^{10}$	1,50 / 2,20 / 2,0
9	- / 375 / 380	- / 150 / 150	- / $7,0 \cdot 10^{10}$ / $9,3 \cdot 10^{10}$	- / 1,60 / 0,7
10	410 / 418 / 418	145 / 155 / 167	$5,3 \cdot 10^{10}$ / $9,0 \cdot 10^{10}$ / $3,0 \cdot 10^{10}$	1,30 / 1,30 / 1,32
11	445 / - / 436	165 / - / 189	$7,5 \cdot 10^{10}$ / - / $9,1 \cdot 10^{11}$	0,89 / - / 0,48
12	500 / 495 / 493	175 / 190 / 189	$1,5 \cdot 10^{11}$ / $6,0 \cdot 10^{11}$ / $4,2 \cdot 10^{12}$	0,60 / 0,70 / 0,71

Таблица 5. Кинетические параметры реакций дегидратации при термической деструкции гуминовых кислот исходного и термообработанного торфа и остатка ГК-250

№	T_{\max} , °C	E_a , кДж/моль	k_0 , с ⁻¹	C_i , % на <i>daf</i>
ГК-исх / ГК-250 / остаток ГК-250				
1	120 / - / -	80 / - / -	$3,4 \cdot 10^7$ / - / -	0,14 / - / -
2	145 / 156 / 140	80 / 75 / 95	$4,1 \cdot 10^7$ / $3,8 \cdot 10^7$ / $6,8 \cdot 10^7$	0,28 / 0,1 / 0,18
3	175 / 183 / 170	86 / 90 / 110	$4,1 \cdot 10^7$ / $4,6 \cdot 10^7$ / $9,6 \cdot 10^7$	0,75 / 0,38 / 0,29
4	205 / 200 / -	120 / 90 / -	$9,7 \cdot 10^7$ / $6,6 \cdot 10^7$ / -	1,1 / 0,80 / -
5	238 / 230 / 241	130 / 128 / 140	$2,2 \cdot 10^8$ / $8,1 \cdot 10^7$ / $6,6 \cdot 10^8$	1,48 / 0,85 / 1,00
6	267 / 270 / -	150 / 169 / -	$7,7 \cdot 10^8$ / $8,3 \cdot 10^8$ / -	1,81 / 0,80 / -
7	306 / 298 / -	185 / 200 / -	$5,9 \cdot 10^9$ / $2,2 \cdot 10^9$ / -	2,30 / 1,63 / -
8	349 / 330 / 345	190 / 225 / 200	$8,3 \cdot 10^9$ / $9,4 \cdot 10^9$ / $3,3 \cdot 10^{10}$	2,20 / 1,89 / 1,42
9	400 / 386 / 399	210 / 249 / 208	$4,2 \cdot 10^{10}$ / $1,0 \cdot 10^{10}$ / $9,2 \cdot 10^{10}$	2,20 / 1,42 / 1,15
10	450 / 442 / -	235 / 250 / -	$3,8 \cdot 10^{11}$ / $3,0 \cdot 10^{11}$ / -	1,0 / 1,15 / -
11	502 / 490 / 500	275 / 280 / 210	$9,0 \cdot 10^{11}$ / $1,0 \cdot 10^{12}$ / $1,5 \cdot 10^{12}$	0,8 / 0,6 / 0,6

ческом ядре, в боковой цепи, наличие заместителей, особенно в *орто*- или в α -положении) будет определять их термическую устойчивость и кинетические параметры процесса декарбоксилирования. Образование CO_2 возможно и из других реакционных центров: ангидридных, сложноэфирных, лактонных, хиноидных и карбонильных групп. Определенный вклад в познание механизма термической деструкции ГК вносят результаты изучения кинетики термического разложения модельных соединений, в частности, органических кислот [6–8].

Таким образом, установлено, что в образовании диоксида углерода при термической деструкции объектов исследования в интервале температур 100...500 °C принимают участие несколько типов реакционных центров: 10 – для ГК-исх, 11 – для ГК-250 и 10 – для остатков кислотного гидролиза ГК (табл. 4). Значения энергий активации (E_a) для процессов термического декарбоксилирования ГК и остатков кислотного гидролиза ГК находятся в области от 86 до 190 кДж/моль (табл. 4). Получен-

ный спектр значений E_a объясняется последовательным вовлечением в процесс образования CO_2 все более прочных химических связей. Предэкспоненциальный множитель для реакций декарбоксилирования всех исследованных образцов лежит в пределах от $1 \cdot 10^8$ до $4,2 \cdot 10^{12}$ с⁻¹, что свидетельствует о формировании «жесткого» (циклического) переходного комплекса [9].

При обработке термоаналитических кривых процесса термической дегидратации ГК-исх по методу ИП установлено 11 типов реакционных центров, для ГК-250 – 10: не зарегистрирован максимум в области 120 °C (табл. 5). Значения энергии активации идентифицированных реакций дегидратации находятся в пределах от 80 до 280 кДж/моль, а k_0 – до $1,5 \cdot 10^{12}$ с⁻¹, что также указывает на механизм реакций дегидратации через образование «жесткого» переходного комплекса.

Число идентифицированных реакций и вклад каждой из них в процесс образования диоксида углерода и пирогенетической воды наглядно пред-

ставлены в виде идентифицирующих функций A_1 [4, 6]. Изменение формы идентифицирующих функций в зависимости от вида воздействия на ГК позволяет зафиксировать изменения в процессах их термического декарбоксилирования и дегидратации, обусловленные преобразованием химической структуры ГК (рис. 3, 4).

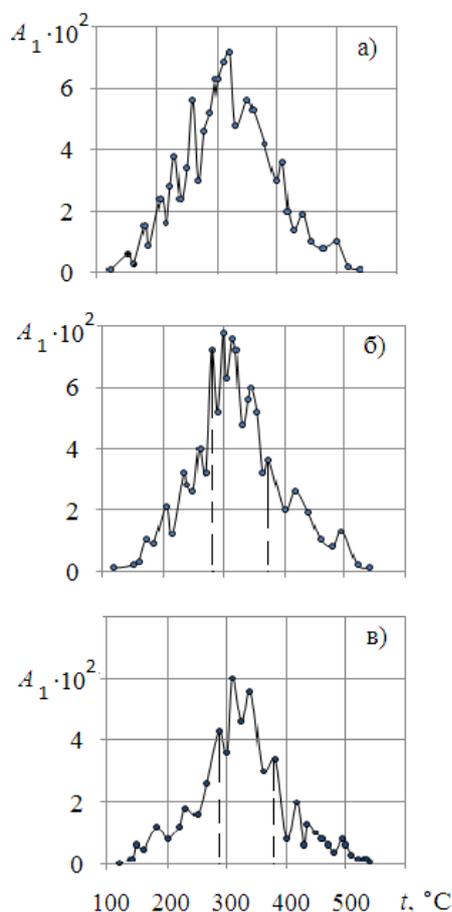


Рис. 3. Идентифицирующие функции процесса термического декарбоксилирования: а) ГК-исх; б) ГК-250; в) остаток ГК-250

Сравнение идентифицирующих функций процесса декарбоксилирования для ГК-исх и ГК-250 показало, что термообработка торфа привела к отсутствию реакции, связанной с реакционным центром типа 1 (максимум в области 150 °С) и значительному уменьшению вкладов реакционных центров типа 5, 10, 11 (рис. 3 а, б, табл. 4). Устойчивыми к термическому воздействию на торф оказались центры 2–4, 7 и 8. Значительно увеличился вклад реакционных центров типа 6 и 9. Причем, реакционные центры типа 6 и 9 оказались устойчивы к кислотному гидролизу и зафиксированы на идентифицирующей функции процесса декарбоксилирования остатка гидролиза ГК-250 (рис. 3, в). Предполагаем, что именно эти два реакционных

центра дают основное количество дополнительно-го CO_2 (табл. 3).

Сравнение идентифицирующих функций процесса дегидратации для ГК показало, что термообработка торфа привела к отсутствию реакции, связанной с реакционным центром типа 1 (максимум в области 120 °С), уменьшению вкладов реакционных центров типа 4 и 5 (рис. 4, а, б, табл. 5). Устойчивыми к термическому воздействию на торф оказались центры 6-9. Значительно увеличился вклад реакционных центров типа 10 и 11. Сравнение идентифицирующих функций процесса дегидратации для ГК-250 и остатка ГК-250 показало, что в результате гидролиза резко уменьшился вклад центров типа 6, 7, и 10 (рис. 4, б, в, табл. 5). Реакционные центры типа 5, 8, 9 и 11 оказались устойчивы к кислотному гидролизу (рис. 4, в).

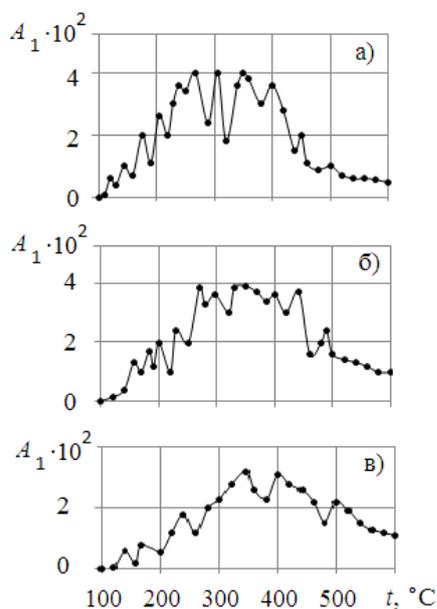


Рис. 4. Идентифицирующие функции процесса термической дегидратации: а) ГК-исх; б) ГК-250; в) остаток ГК-250

Выводы

Исследовано изменение состава и свойств гуминовых кислот торфа месторождения Саим Томской области под действием предварительной термической модификации торфа. Комплексное воздействие на гуминовые кислоты – гидролиз разбавленной соляной кислотой, термическая деструкция в инертной атмосфере – и обработка кинетических данных по методу интегральных преобразований позволили установить влияние предварительного нагрева торфа на изменение химической структуры кислот посредством идентификации реакций, отвечающих за образование диоксида углерода и пирогенетической воды при термической деструкции гуминовых кислот.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тарновская Л.И., Маслов С.Г. Изменение химического состава гуминовых кислот в процессе термолитиза торфа // Химия твердого топлива. – 1994. – № 4–5. – С. 33–39.
2. Чухарева Н.В. Исследование кинетики термически активированных изменений состава и свойств торфяных гуминовых кислот: дис. ... канд. хим. наук. – Барнаул, 2003. – 154 с.
3. Долгих С.М., Белихамер Я.А. Установка для изучения кинетики образования пирогенетической воды гумитов // Химия твердого топлива. – 1984. – № 4. – С. 137–140.
4. Бир В.А. Идентификация независимых химических реакций в неизотермической кинетике: дис. канд. хим. наук. – Иркутск, 1984. – 195 с.
5. Shishmina L.V., Chukhareva N.V., Smolyaninov S.I. Structure of Humic Acids as Indicated by Thermal Analysis // Eurasian Soil Science. – 1992. – V. 24. – № 5. – P. 109–113.
6. Чухарева Н.В., Шишмина Л.В., Новиков А.А. Исследование гуминовых кислот исходных и термообработанных торфов Томской области. – Томск: Изд-во ТПУ, 2010. – 191 с.
7. Шишмина Л.В. Исследование кинетики и механизма термического декарбоксилирования некоторых органических кислот: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Москва, 1980. – 26 с.
8. Долгих С.М. Закономерности образования пирогенетической воды и диоксида углерода при термической деструкции гумитов и их модельных соединений: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Томск, 1992. – 18 с.
9. Бенсон С. Термохимическая кинетика. – М.: Мир, 1971. – 306 с.

Поступила 30.08.2010 г.

УДК 66.01:004.422.8

РАЗРАБОТКА И ПРОГРАММНАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ АЛГОРИТМА РЕШЕНИЯ ОБРАТНОЙ КИНЕТИЧЕСКОЙ ЗАДАЧИ ДЛЯ ПРОЦЕССА АЛКИЛИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА ОЛЕФИНАМИ C₁₀–C₁₄

И.О. Долганова, В.А. Фетисова, Н.О. Шнидорова, Э.Д. Иванчина

Томский политехнический университет
E-mail: shnidorova@sibmail.com

Разработан и программно реализован в среде Borland Developer Studio на языке Delphi алгоритм для идентификации кинетических параметров процесса алкилирования бензола олефинами C₁₀–C₁₄. Произведена оценка предэкспоненциальных множителей реакций, протекающих в ходе названного процесса.

Ключевые слова:

Математическая модель, алгоритм расчета, предэкспоненциальный множитель, методы оптимизации, алкилирование, алкилбензол.

Key words:

Mathematical model, calculation algorithm, preexponential coefficient, optimization methods, alkylation, alkylbenzene.

Необходимость разработки компьютерных моделирующих систем для повышения эффективности нефтехимических процессов не вызывает сомнения. Применение программно-реализованных моделей, адекватно описывающих реальные производственные процессы, позволяет существенно повысить их качество, а именно, прогнозировать технологические показатели, проводить мониторинг, увеличить производительность за счет подбора оптимальных режимов эксплуатации и т. п. [1].

Моделирование этих процессов представляет собой достаточно трудную задачу, поскольку они являются многокомпонентными и нестационарными. Значительное количество протекающих реакций приводит к большой размерности математической модели процесса и требует определения множества кинетических параметров (предэкспоненциальных множителей и энергий активации) для всех типов реакций.

С позиций системного анализа математическая модель любого химического процесса может быть представлена системой нелинейных уравнений в

полных и частных производных, которая отражает превращения сырьевых компонентов в продукт, тепло- и массоперенос в реакторе и др. [2].

В математической форме любую систему уравнений модели химического процесса можно представить в виде

$$A\vec{K} = \vec{C},$$

где \vec{C} – вектор измеренных концентраций продуктов; \vec{K} – вектор констант скоростей реакций, протекающих в процессе; A – некоторый алгебраический или дифференциальный оператор.

Нахождение концентраций продуктов по известным кинетическим параметрам является прямой кинетической задачей.

Далее можно записать

$$\vec{K} = A^{-1}\vec{C},$$

где A^{-1} – обратный оператор A [3].

Нахождение кинетических параметров по известным концентрациям реагентов является обратной кинетической задачей.