

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ

С. И. СМОЛЬЯНИНОВ, В. И. ЛОЗБИН

(Представлена научно-методическим семинаром ХТФ)

Существует большое число методов определения кинетических параметров пиролиза твердых веществ. Графические методы Фримена и Каррола [1], Котса и Редферна [2] очень трудоемки и требуют большого количества вычислений. Приближенные методы, предложенные Ван-Кревеленом, Ван Херденом и Кьютенсом [13], Хоровитсом и Метзнером [4], а также численный метод Дойля [5] требуют точных определений суммарного выхода летучих и выхода летучих ко времени.

Методы Дейва и Чопра [6] и Юнтгена [7] также затруднительны ввиду большого количества вычислений.

В основе предлагаемого метода лежат температуры максимума скорости выделения летучих и половины максимума скорости на кривой ДТГ (рис. 1).

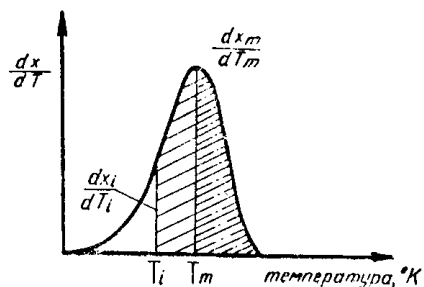


Рис. 1. Скорость термического разложения твердых веществ при нагревании с постоянной скоростью

В основе расчета лежит известное уравнение:

$$\frac{dx}{d\tau} = K(a-x)^n, \quad (1)$$

где

- x — текущая концентрация;
- τ — время;
- K — константа скорости;
- a — суммарный выход продукта;
- n — порядок реакции.

$$K = Be^{-\frac{E}{RT}}, \quad (2)$$

где B — частотный фактор;
 E — энергия активации;

R — универсальная газовая постоянная;

T — температура, °К.

При подъеме температуры с постоянной скоростью имеем:

$$\frac{dT}{dt} = b, \quad (3)$$

где b — скорость нагрева, °/мин.

Уравнение (1) с учетом (2) и (3):

$$\frac{dx}{dT} = \frac{B}{b} e^{-\frac{E}{RT}} (a-x)^n. \quad (4)$$

Для двух температур T_i и T_m имеем систему:

$$\begin{cases} \frac{dx_i}{dT_i} = \frac{B}{b} e^{-\frac{E}{RT_i}} (a-x_i)^n \\ \frac{dx_m}{dT_m} = \frac{B}{b} e^{-\frac{E}{RT_m}} (a-x_m)^n, \end{cases} \quad (5)$$

где

T_m — температура максимальной скорости газовой выделенной;

T_i — температура, при которой скорость разложения равна половине максимальной;

x_i и x_m — соответствующие концентрации при T_i и T_m .

Прологарифмируем систему уравнений

$$\begin{cases} \ln \frac{dx_i}{dT_i} = \ln B - \frac{E}{RT_i} + n \ln (a-x_i) + \ln \left(\frac{1}{b} \right) \\ \ln \frac{dx_m}{dT_m} = \ln B - \frac{E}{RT_m} + n \ln (a-x_m) + \ln \left(\frac{1}{b} \right). \end{cases} \quad (6)$$

Вычитая из уравнения (6) уравнение (6'), получим:

$$\ln \frac{\frac{dx_i}{dT_i}}{\frac{dx_m}{dT_m}} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_i} \right) + n \ln \frac{a-x_i}{a-x_m}. \quad (7)$$

Принимаем, что $\frac{dx_i}{dT_i} = \frac{1}{2} \frac{dx_m}{dT_m}$, т. е. при температуре T_i величина скорости равна половине максимальной скорости при T_m (9).

$$\ln 0,5 = -\frac{E}{R} \frac{\Delta T}{T_m T_i} + n \ln \frac{a-x_i}{a-x_m}, \quad (8)$$

где $\Delta T = T_m - T_i$.

Или для реакции 1 порядка

$$\ln 0,5 = -\frac{E}{R} \frac{\Delta T}{T_m T_i} + \ln \frac{a-x_i}{a-x_m}. \quad (9)$$

Киссингером установлено, что индекс формы кривых ДТА определяется уравнением $I = 0,63n^2$ [8]. Можно полагать, что для кривых ДТГ это отношение также справедливо (при пиролизе твердых веществ кривые ДТГ и ДТА всегда подобны). При этом можно предположить, что отношение площадей $\frac{a-x_i}{a-x_m}$ должно быть постоянным для кривой ДТГ

реакции одинакового порядка. Проверка этого предположения (рис. 2) дает следующие результаты:

$$\text{кривая 1: } \left(\frac{a-x_i}{a-x_m} \right)_1 = 2,266;$$

$$\text{кривая 2: } \left(\frac{a-x_i}{a-x_m} \right)_2 = 2,256;$$

$$\text{кривая 3: } \left(\frac{a-x_i}{a-x_m} \right)_3 = 2,264.$$

$$\left(\frac{a-x_i}{a-x_m} \right)_{\text{ср}} = \frac{\sum \frac{a-x_i}{a-x_m}}{3} = 2,262.$$

И в окончательном виде

$$E = \frac{3,0192 T_i T_m}{\Delta T}. \quad (10)$$

Для реакции второго порядка:

$$E = \frac{3,53 T_i T_m}{\Delta T},$$

т. е. изменяется лишь коэффициент в правой части уравнения (10).

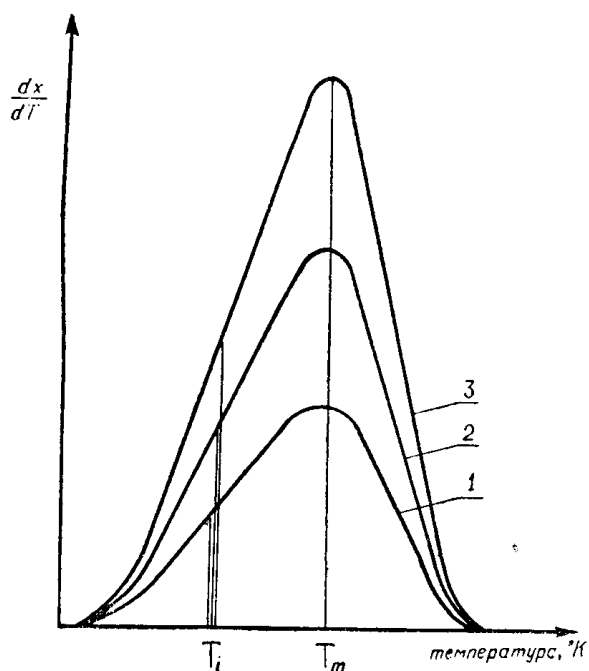


Рис. 2. К определению члена $\frac{a-x_i}{a-x_m}$ в уравнении (9)

ЛИТЕРАТУРА

1. E. S. Freeman and B. Carroll, J. Phys. Chem., 62, 1958, 394.
2. A. W. Coats and J. P. Pedfern, Nature, 4, 88, 1964.
3. W. van Krevelen, C. van Heerden, and F. Hutjens, Fuel, 253, 30, 1951.
4. H. H. Horowitz and G. Metzger, Anal. Chem., 1464, 35, 1963.
5. D. C. Doyle, J. Appl. Polymer. Sci., 285, 5, 1961.
6. N. G. Dave and S. K. Chopra, Z. für Phys. Chemie. (NF), 48, 1966.
7. H. Jüntgen, Erdöl und Kohle, 3, 1964.
8. H. E. Kissinger, Analyt. Chem., 11, 29, 1957.