

**НОВИ КОРЕЛАЦИИ ЗА ПРИБЛИЗИТЕЛНО РЕШАВАНЕ НА ИНТЕГРАЛА НА
ARRHENIUS И ПРИЛАГАНЕТО ИМ ПРИ ИЗСЛЕДВАНЕ НА КИНЕТИКАТА НА
НЕИЗОТЕРМИЧНА ДЕСТРУКЦИЯ
ЧАСТ 2. КИНЕТИЧЕНА ДЕКОМПОЗИЦИЯ НА КОМПЛЕКСНИ ПРОЦЕСИ**

Д. Т. Звездова, Н. М. Неделчев

Университет "Проф. д-р Асен Златаров, бул. "Проф. Я. Якимов", №1, 8010 Бургас, България

**NEW CORRELATIONS FOR APPROXIMATE SOLUTION OF ARRHENIUS INTEGRAL
AND THEIR APPLICATION TO THE STUDY OF KINETICS OF NON-ISOTHERMIC
DESTRUCTION
PART 2: KINETIC DECOMPOSITION OF COMPLEX PROCESSES**

D. T. Zvezdova¹, N. M. Nedelchev²

Prof. Assen Zlatarov University, Prof. Jakimov str.1, 8010 Burgas, Bulgaria,

¹Department of Organic Chemistry ²Computer and Information Science

ABSTRACT

The correlation dependencies for approximate solution of Arrhenius integral, developed in Part 1, were applied to the study of kinetics of destruction of simple and complex processes. A multivariate test example, which includes from one to three sub-processes was developed. The advantages of the suggested approximations were proved. An approach to determine the number of sub-processes in a complex process was developed. The method was applied to decompositional identification of chitin from sea crabs. Kinetic models with high level of adequacy were obtained.

Key words: *Arrhenius integral; Nonisothermal kinetics; Complex processes; Chitin; Kinetic decomposition*

ВЪВЕДЕНИЕ

Разработени са корелационни зависимости за апроксимация на интеграла на Arrhenius [Н. М. Неделчев, Д. Т. Звездова, Нови корелации за приблизително решаване на интеграла на Arrhenius и прилагането им при изследване на кинетиката на неизотермична деструкция. Част 1. Корелационни зависимости, International Scientific on-line Journal "Science & Technologies", Vol. II; No 4; 2014.] от вида:

Таблица 1. Коefициенти на регресия за избраните области на параметъра x и корелационна структура – уравнение (1)

Коefициенти на регресия	Обхват на изменение на x		
	$0.05 \leq x < 5.00$	$5.00 \leq x < 15.00$	$15.00 \leq x \leq 100.00$
A	1.0000000	0	0
B	5.3241644	1.0000000	1.0000000
C	5.7091177	6.1591891	8.3355776
D	1.0510414	5.9298467	11.9185796
E	1.0003172	0	0
F	7.3152685	1.0000136	1.0000000
G	14.4840329	8.1582798	10.3355724
K	8.51465589	16.275470	26.5903203
L	1.1005345	7.0428253	15.1319487

$$h(x) = \frac{Ax^4 + Bx^3 + Cx^2 + Dx}{Ex^4 + Fx^3 + Gx^2 + Kx + L}; \quad x=E/(RT), \quad (1)$$

с коефициенти, дадени в табл.1.

Разработените корелации ще бъдат приложени към тестови и реални TG-данни.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

1. Тестова симулационна система

За изследване на възможностите на разработените корелационни зависимости за изследване на кинетиката на деструкция на единични и сложни процеси е разработена многовариантна тестова симулационна система, вариант на която е представен в табл.2. Системата може да включва от един до три кинетични модела (подпроцеси) с модели от колекцията от 27 модела [5] и 3 обобщени модела [1]. Броят и теглото на процесите в комплексния процес се определя според зададените тегловни коефициенти w_i ($\sum w_i = 1.0000$). Според зададените стойности на активиращите енергии E_i и предекспоненциалните коефициенти A_i , процесите могат да се проявяват като протичащи паралелно, последователно и от смесен тип. Последователните процеси се реализират от паралелните със подходящ закъснителен аргумент.

Таблица 2. Характеристики на тестов пример с три подпроцеса

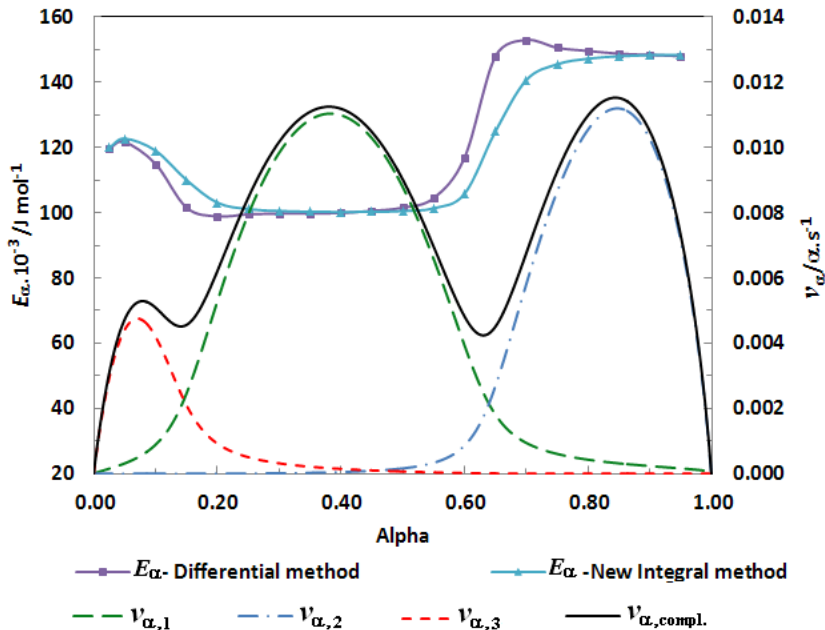
Параметри	Подпроцес 1	Подпроцес 2	Подпроцес 3
Диференциална форма на кинетичния модел, $f(\alpha)$	$F_2(\alpha) = (1 - \alpha)^2$	$F_{1,2}(\alpha) = (1 - \alpha)^{1,2}$	$F_{2,4}(\alpha) = (1 - \alpha)^{2,4}$
Активираща енергия, $E / \text{J mol}^{-1}$	100000	150000	125000
Коефициент на Arrhenius, A / min^{-1}	1.00×10^{12}	1.1×10^{15}	1.00×10^{18}
Тегловен коефициент, w	0.50	0.35	0.15
Скорости на нагриване, $\beta / \text{deg min}^{-1}$		0.60; 0.65; 0.75; 0.90; 1.10.	
Общ брой точки от всеки експеримент, N		4700	
Стъпка между точките $\Delta\tau / \text{s}$		0.08	

Определянето на активиращата енергия е провеждано с псевдо-изоконверсионни диференциални (d) и интегрални (i) методи [5, 11].

При изследване на **единични процеси**, активиращата енергия, получени чрез диференциални и интегрални подходи, както в различни псевдоточки α_j в обхвата $0.0025 \leq \alpha_j \leq 0.9975$, така и в целия посочен обхват, практически съвпадат ($\Delta E < 0.1 / \text{J mol}^{-1}$), където $\Delta E = |E_i - E_d|$. При изследване на целия обхват, симулационните модели се идентифицират с коефициент на корелация $R^2 > 0.9999999$. Това потвърждава коректността на предлаганите корелации и технология на изследване.

При изследване на **комплексни процеси**, състоящи се от два или повече подпроцеса, обединени в обща степен на деструкция, активиращата енергия, получени по диференциални ($E_{d,j}$) и интегрални ($E_{i,j}$) подходи, в общия случай се различават в псевдоточки α_j . (Фиг.1). Тенденцията е линиите на активиращата енергия, получена чрез диференциални подходи да се изменят с по-голяма скорост (изпреварващо), отколкото получената при интегрални подходи. От фиг. 1 се вижда, че в зоните на α с най-силно смесване на подпроцесите, разликата между активиращите енергии, получени по двата основни подхода е най-голяма. При $\alpha = 0.4 \pm 0.1$, влиянието на подпроцес 1 е доминиращо, поради което разликата между

двете определени активиращи енергии е незначителна. Аналогично е поведението на активиращите енергии при $\alpha \leq 0.05$ и $\alpha \geq 0.9$.



Подобни изследвания са проведени и при други тестови примери. Ходографите на активиращи енергии винаги зависят от смесването между отделните подпроцеси. Следователно, те могат да се използват като надеждно средство за предсказване на броя на подпроцесите на деструкция в комплексните процеси.

Фиг.1. Зависимости на линиите на активиращата енергия E и скоростите на v_{α} от степента на конверсия α при $\beta=1.1 / \text{deg min}^{-1}$ за тестов пример от табл. 1

Декомпозицията и идентификацията на комплексните тестови процеси се реализира с коефициент на корелация $R^2 > 0.9999999$.

2. Декомпозиционна идентификация на процесите на термична деструкция на хитин

Разработените корелационни зависимости и подход, обсъден при анализ на резултатите от тестовия симулационен пример, са приложени при кинетично изследване на термична деструкция на хитин. Хитинът е втория по разпространение полизахарид в природата след целулозата, с годишна продукция от 10^{10} – 10^{12} t [10]. Той представлява линейна верига от свързани β -(1-4)-свързани 2-ацетоамидо-2-деокси-D-гликопиранозни звена. Обикновено се изолира от екзоскелети на ракообразни, мекотели, насекоми и някои гъбички. Чрез деацетилирането му се получава хитозан, който намира приложение в различни области на медицината, козметиката, като биоадсорбент и др. [9,10].

На термичното му разлагане на хитин са посветени редица публикации. *Stawski* и колектив [6] определят по метода на *Friedman* средната активираща енергия на хитин от морски ракообразни, като за хитин от раци те получават $E=72 \pm 1 / \text{KJ mol}^{-1}$. *Stolarek* и колектив [7] декомпозират процеса на пиролиз на хитин на четири подпроцеса, като за всеки подпроцес определят активиращата енергия и коефициента на Arrhenius. В [2] е изследвана конетиката на деградация на хитин, получен от черупки от раци на фирма „Sigma-Aldrich“. Изследването е проведено при приемане, че деградацията се състои от две независими единични степени, като се приема, че кинетичните модели на процесите са от тип F_n и са определени степенните показатели на моделите. В [4] е проведено сравнително изследване на термична деструкция между хитин и хитозан, като са обсъдени процесите и междинните продукти на деструкция. *Wanjun* и колектив [8] изследват процеса на пиролиз на хитин и хитозан в азотна атмосфера и използване на метода DAEM. При тези условия активиращата енергия на хитин се изменя много по-малко отколкото на хитозан по отношение на степента на конверсия.

ЕКСПЕРИМЕНТ

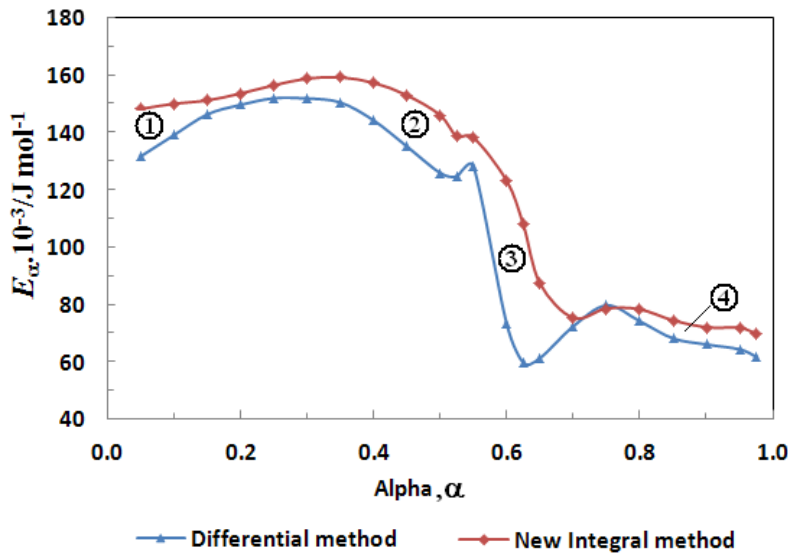
Хитинът, използван за термична деструкция е получен от черупки от раци. Той е търговски продукт на фирма Sigma-Aldrich (кат. № C9752).

Термогравиметричните експериментите са проведени на апарат за комплексен термичен анализ STA 449 F3 Jupiter (NETZSCH – Germany). Получени са експериментални данни за температурния интервал 293-1073 К при скорости на нагриване $\beta = 3.0, 6.0, 9.0, 12.0, 15.0$ и $18.0 \text{ deg min}^{-1}$. Масите на пробите са около 7 mg. Продухването се осъществява с изкуствен въздух със скорост 25 ml min^{-1} .

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

Тук са представени изследванията след етапа на изпарение на водата, който не представлява интерес за настоящото изследване.

Получени са стойностите за активиращата енергия, с използване на псевдо-изоконверсионни диференциални и интегрални подходи в различни псевдоточки от обхвата $0.025 \leq \alpha \leq 0.975$. Резултатите са представени на Фиг.2.



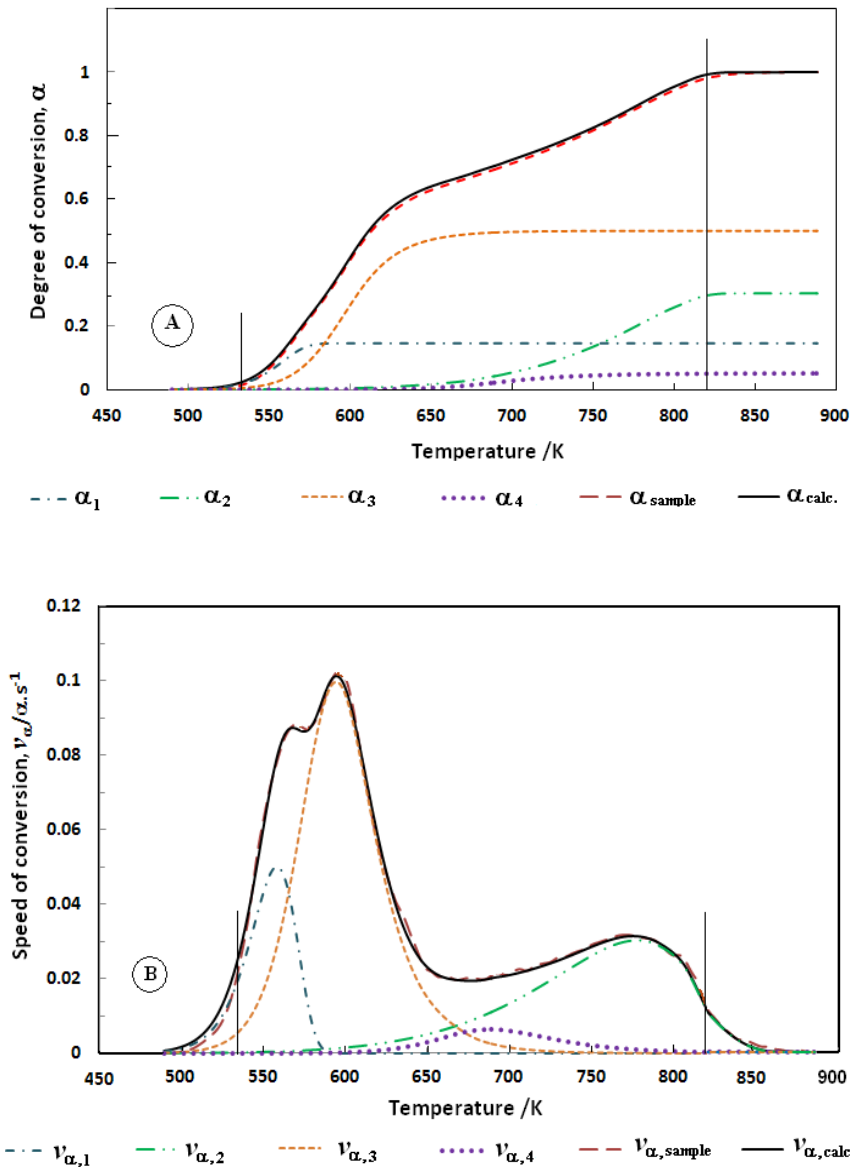
Между линиите, отразяващи измененията на активиращата енергия, получени по двата подхода, са оформени четири полета. Това е основание сложния процес на деструкция на хитин да бъде декомпозиран на четири подпроцеса.

Фиг.2. Зависимости на линиите на активиращата енергия E от степента на конверсия α на хитин, получени чрез псевдо-изоконверсионни диференциален и нов интегрален метод

Идентификацията на комплексния процес е проведена за обхвата $0.025 \leq \alpha \leq 0.975$. От общо 5403 експериментални TG-точки, съдържащи се в този обхват, са селектирани 216 равномерно разпределени точки чрез подход, описан в [1]. Идентификацията включва избор

Таблица 3. Резултати от идентификация на хитин от раци на фирма Sigma-Aldrich

Parameter \ Subprocess, i	1	2	3	4
Type of Model	Fn	Fn	Fn	Fn
Activate Energy/ $E_i / \text{J mol}^{-1}$	209270.2	219657.4	214659.6	91786.3
Arrhenius Coef., A_i / min^{-1}	$5.69479 \cdot 10^{15}$	$1.67874 \cdot 10^{20}$	$7.51904 \cdot 10^{18}$	$5.3119 \cdot 10^4$
Exponent, n_i	2.35189	1.50650	2.51486	0.85651
Weight Coefficient, w_i	0.03946	0.18573	0.45870	0.31611
$x = E/RT$	27÷57	28÷60	27÷58	10÷13
R_α^2	0.9983	Residual st. deviation, σ_α		$9.299 \cdot 10^{-3}$
$R_{v\alpha}^2$	0.9982	Residual st. deviation, $\sigma_{v\alpha}$		$1.438 \cdot 10^{-3}$



Фиг.3. Зависимост на степента на конверсия и скоростта на конверсия от температурата – изчислени стойности на подпроцесите, на комплексния процес и на данните от TG-анализа за проба $\beta=12/ \text{deg min}^{-1}$

A- Степен на конверсия; B- Скорост на конверсия.

и $\sigma_{v_{\alpha}}$ потвърждават перспективата на метода за изследване кинетиката на деструкция на единични и комплексни процеси.

ИЗВОДИ

1. Разработен е многовариантна тестова TG-система, с която могат да се изследват получените корелационни зависимости за интеграла на Arrhenius.
2. Доказано е, че при единични процеси на конверсия, активиращата енергия, както и цялостната идентификация, получени чрез диференциален и интегрален подход, съвпадат.
3. Показано е, че различията между активиращите енергии, получени чрез диференциален

на модел от колекцията от 27 модела [5] и 3 обобщени модела [1], активиращата енергия E , предекспоненциалния коефициент на Arrhenius A , и тегловния коефициент w за всеки подпроцес. Критерий за идентификацията е обобщен критерий, съчетаващ максималните стойности на корелационните коефициенти по отношение на α , R_{α}^2 и по отношение на v_{α} , $R_{v_{\alpha}}^2$ и близостта между тях.

Резултатите от идентификацията на хитин са дадени в табл.3. Въз основа на тях са изчислени стойностите на α_j и $v_{\alpha, j}$ на отделните подпроцеси ($j=1 \div 4$), и на комплексния процес α_{calc} и $v_{\alpha, calc}$. Изчислените стойности за $\beta=12/ \text{deg min}^{-1}$ са представени на фиг.3. За сравнение са показани и изчислените въз основа на експерименталните TG-данни на пробата α_{sample} и $v_{\alpha, sample}$. С вертикални линии е лимитирана изследваната област.

Малката разлика както между α_{sample} и α_{calc} , така и между $v_{\alpha, sample}$ и $v_{\alpha, calc}$, изразена числово и чрез остатъчните дисперсии σ_{α}

и интегрален подход се дължат на подпроцесите, които протичат в комплексния процес. Разработен е подход за определяне на броя на подпроцесите в комплексните процеси.

4. Проведена и декомпозиция и параметрична идентификация на термична деструкция на хитин. Доказано е, че сложния процес на деструкция може да се разглежда като съставен от четири подпроцеса.
5. Получените резултати за декомпозицията на хитин са с висока степен на адекватност и могат да се използват за кинетични разчети.
6. Проведените изследвания показват значимостта на предлаганите корелационни зависимости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Неделчев, Н. М., Съюз на учените в България, Годишник на секция “Информатика”, 2013, **6**, p.134–149.
2. Georgieva, V., D. Zvezdova, L. Vlaev, J. Therm. Anal. Calorim., 2013, **111** (1), p.763-771.
3. Georgieva, V., D. Zvezdova, L. Vlaev, Chemistry Central Journal, 2012, **6** (81), p.2-10.
4. Georgieva V., D. Zvezdova, L. Vlaev, Oxidation Communications, 2012, **35**, (3), p.611-618.
5. Nedelchev, N. M., D. T. Zvezdova, Oxidation Communications 2013, **36** (4), p.1175–1194.
6. Stawski, D., S. Rabiej, L. Herczynska, Z. Draczynski, J. Therm. Anal. Calorim., 2008, **93** (2), p. 489–494.
7. Stolarek, P., S. Ledakowicz, Thermochim. Acta, 2005, **433**, p.200–208.
8. Wanjun, T., W. Cunxin, C. Donghua, Polymer Degradation and Stability, 2005, **87**, p.389-394.
9. Zvezdova, D. T., N. M. Nedelchev, International scientific on-line journal “Science & Technologies”, Technical studies, Volume II, Number 4, 2012. p.15-21.
10. Zvezdova, D. T, Annual Assen Zlatarov University, Bulgaria Bourgas, 2012, **41**(1), p.31-41.
11. Zvezdova, D. T., N. M. Nedelchev, International scientific on-line journal "Science & Technologies”, 2012, **2** (4), p.15-21.