Нове методе у проучавању кинетике процеса и реакција у чврстом стању

Бранислав Станковић

Основни приступ анализе кинетике процеса и реакција у чврстом стању

- Реакције и процеси у чврстом стању се уобичајено прате преко удела масе која је изреаговала (степен конверзије, α)
- Најчешће термогравиметријским методама
- Често користи и за описивање сложених процеса

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = \Phi(T, \alpha)$$

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = \Phi(T, \alpha) = k(T)\, f(\alpha)$$

Константа брзине

Функција реакционог модела (диф. облик)

$$\int_0^{\alpha} \frac{\mathrm{d}\alpha}{f(\alpha)} = \int_0^{t} k(T)dt$$

функ. реакц. модела (инт. облик) $g(\alpha) = \boxed{k(T)t}$

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t} = v_z \frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}$$

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T} = \frac{1}{v_z} k(T)\, f(\alpha)$$

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{\mathrm{d}\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{v_z} \boxed{\int_{T_0}^{T} e^{-\frac{E_a}{\mathrm{R}T}} dT}$$

температурски интеграл

Симбол	Кинетички модел	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
P1	Степени закон	$4\alpha^{3/4}$	$\alpha^{1/4}$
P2	Степени закон	$3\alpha^{2/3}$	$\alpha^{1/3}$
P3	Степени закон	$2\alpha^{1/2}$	$\alpha^{1/2}$
P4	Степени закон	$2/3\alpha^{-1/2}$	$\alpha^{3/2}$
R1	Реакција нултог реда (Полани-Вингеров модел)	1	α
R2	Реакција контролисана померањем границе фаза (промена површине)	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$[1-(1-\alpha)^{1/2}]$
R3	Реакција контролисана померањем границе фаза (промена запремине)	$3(1-\alpha)^{2/3}$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]$
F1	Реакција првог реда (Мампелов модел)	$(1-\alpha)$	$-\ln(1-\alpha)$
F2	Реакција другог реда	$(1-\alpha)^2$	$(1-\alpha)^{-1}-1$
F3	Реакција трећег реда	$(1-\alpha)^3$	$0.5[(1-\alpha)^{-2}-1]$
A2	Модел Аврами-Ерофеева	$2(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$
A3	Модел Аврами-Ерофеева	$3(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$
A4	Модел Аврами-Ерофеева	$4(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{3/4}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$
D1	Једнодимензионална дифузија	$1/2\alpha$	$\alpha 2$
D2	Дводимензионална дифузија	$1/[-\ln(1-\alpha)]$	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha) + \alpha$
D3	Тродимензионална дифузија (Јандеров модел)	$3(1-\alpha)^{2/3}/2[1-(1-\alpha)^{1/3}]$	$[1-(1-\alpha)1/3]2$
D4	Тродимензионална дифузија (Гистлинг-Броунштајнов модел)	$3/2[(1-\alpha)^{-1/3}-1]$	$(1-2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}$

Šesták-Berggen

$$f(\alpha) = \alpha^m (1-\alpha)^n [-\ln(1-\alpha)]^r$$

A. Khawam & D. Flanagan. J Phys Chem B. 110, 17315, (2006).

Појам дисперзне кинетике

- Постојање расподеле енергије активације
- Енергија активације се мења током процеса

- Локација реактанта, другачије окружење, нуклеација и денуклеација, промене у реакционом механизму, транспорт (дифузија), промене у особинама реакционе средине (диелектричне особине, вискозност)

- Приступ по коме је Еа констанантна – само у гасном стању

- Многе реакције и процеси се и даље описују класичном кинетиком

Изоконверзиони метод

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = \Phi(T,\alpha) = k(T)\, f(\alpha)$$

$$\ln\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)_{\alpha} = \ln\big(A_{\alpha} * f(\alpha)\big) - \frac{E_{a,\alpha}}{\mathrm{R}T}$$

Фридманов

$$g(\alpha) = k(T)t$$

$$\ln t_{\alpha} = \ln\frac{g(\alpha)}{A_{\alpha}} - \frac{E_{a,\alpha}}{\mathrm{R}T}$$

$$\Phi(E_a) = \sum_{i=1}^{n}\sum_{j\neq i}^{n}\frac{I\left(E_{a,\alpha}, T_j(t_{\alpha})\right)}{I\left(E_{a,\alpha}, T_i(t_{\alpha})\right)}$$

$$I\left(E_{a,\alpha}, T(t_{\alpha})\right) = \int_{t_{\alpha-\Delta\alpha}}^{t_{\alpha}} e^{-\frac{E_{a,\alpha}}{\mathrm{R}T}}\, dt$$

Вјазовкинов

$$\Phi\left(E_{a,\alpha}\right) = \sum_{i=1}^{n}\sum_{j\neq i}^{n}\frac{I\left(E_{a,\alpha}, T_{\alpha,j}\right)v_{z,j}}{I\left(E_{a,\alpha}, T_{\alpha,i}\right)v_{z,i}}$$

$$\int_{T_{\alpha-\Delta\alpha}}^{T_{\alpha}} e^{\frac{E_{a,\alpha}}{\mathrm{R}T}}\, dT = (T_{\alpha} - T_{\alpha-\Delta\alpha})e^{-\frac{E_a}{\mathrm{R}T_{\xi}}}$$

Левенберг–Маркуардов метод

- Итеративна процедура за решавање проблема најмањих квадрата
- Метод тражи локални минимум

$$f(x+\delta) = f(x) + J\delta$$

$$\left(J^{\mathsf{T}}J + \lambda diag(J^{\mathsf{T}}J)\right)\delta = J^{\mathsf{T}}[y - f(x)]$$

- Понекад је тешко добити информације о градијенту и вишим изводима и морају се користити директни алгоритми

S.Bath et al. Electr. Power Compost. Syst. 69, 311 (2004).
J. Cai & L. Ji. Math. Chem. 42, 547 (2007).

J. Cai. Ren Sustain Energ Rew, 36, 236 (2014).

Плонкин модел

- постојање процеса чија је брзина спорија или је реда брзине конверзије
- постојање процеса и реакција у систему дуж више временских скала
- постоји одређени вид обновљивости (релаксације) система

$$k = A\left(\frac{t}{\tau_0}\right)^{\beta-1} e^{-\frac{E_a^0}{RT}}$$

Ea без дисперзних ефеката

ефективно време релаксације

$$\frac{c}{c_0} = e^{-\left(\frac{t}{\tau_0}\right)^{\beta}}$$

$$\alpha = 1 - e^{-e^{\frac{\beta(E_a - E_a^0)}{(1-\beta)RT}}}$$

$$E_a = E_a^0 + (1-\beta)RT\ln\frac{t}{\tau_0}$$

$$g(E_a) = \left|\frac{d\alpha}{dE_a}\right| = \frac{\beta}{(1-\beta)RT} e^{\frac{\beta(E_a - E_a^0)}{(1-\beta)RT}} e^{-e^{\frac{\beta(E_a - E_a^0)}{(1-\beta)RT}}}$$

ф-ја расподеле Ea

A. Plonka. Prog React Kin Mech. 12, 109 (2000).

Вејбулова функција

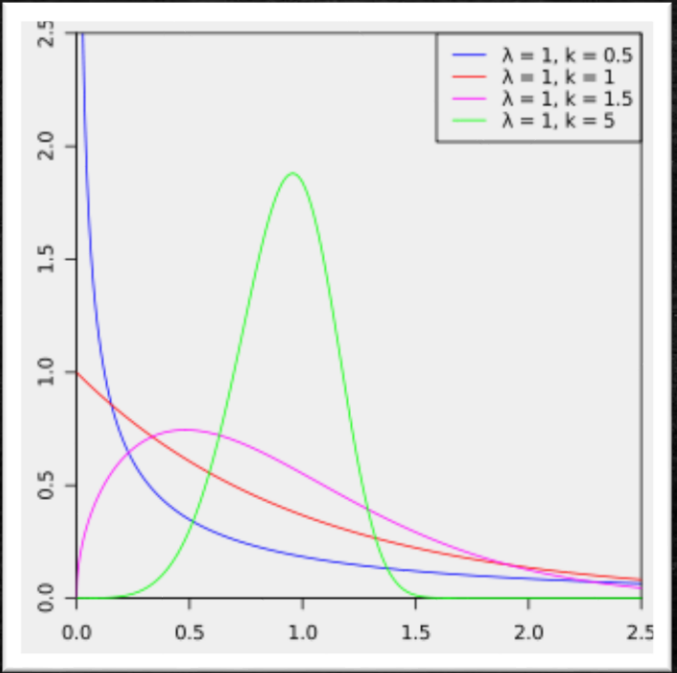
$$W(x) = \sum_{i=1}^{n} w_i \; e^{-\left(\frac{x-\gamma}{\eta_i}\right)^{\beta_i}}$$

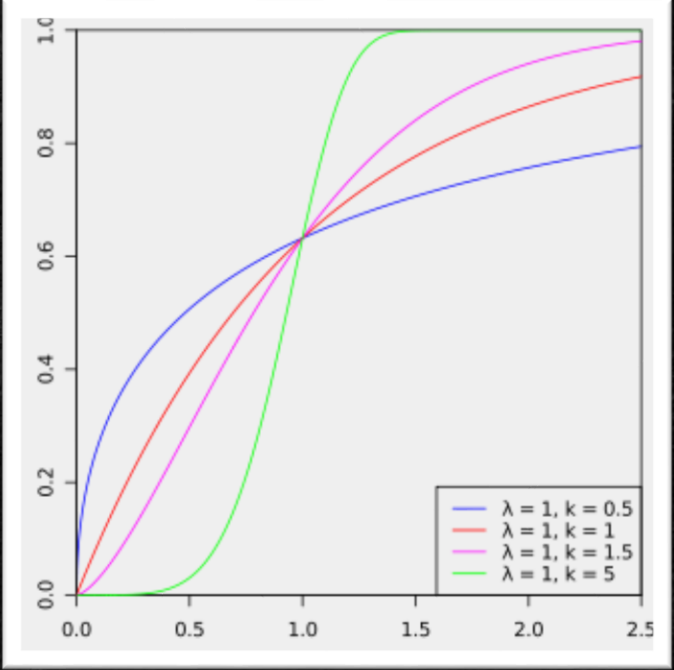
J. Cai & R. Liu. J. Phys. Chem. B **111**, 10681 (2007).

B. Adnađević et al. Chem. Eng. J. **130**, 11 (2007).

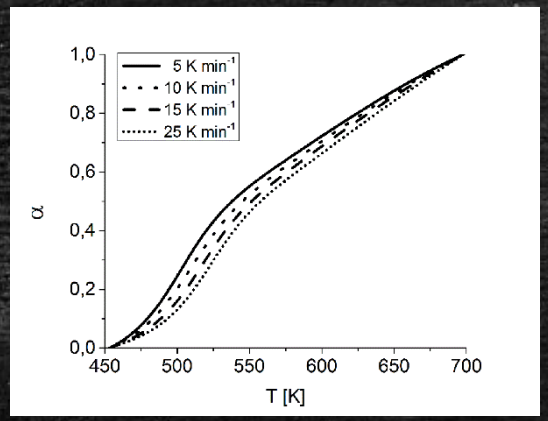
$$\alpha_i = 1 - e^{-\left(\frac{t}{\eta_i}\right)^{\beta_i - 1}}$$

$$\alpha_i = 1 - \; e^{-\left(\frac{T-T_0}{v_z \, \eta_i}\right)^{\beta_i}}$$

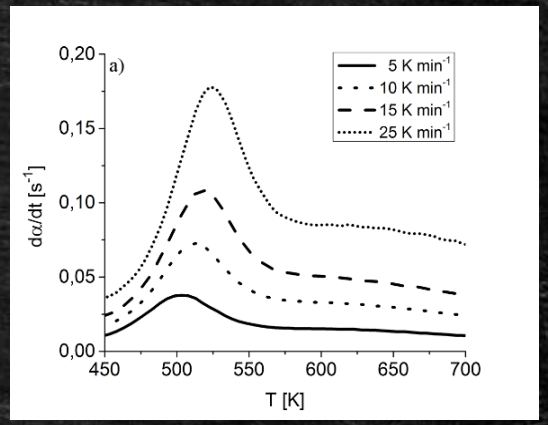


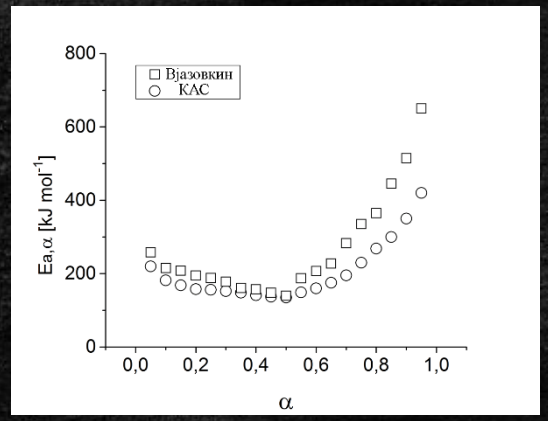


Неизотермна дехидроксилација фулерола

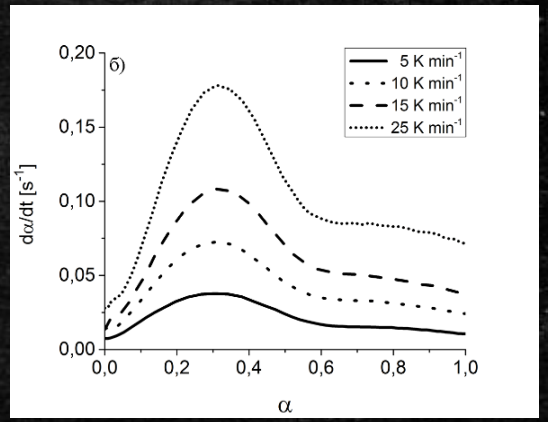


Зависност α од T

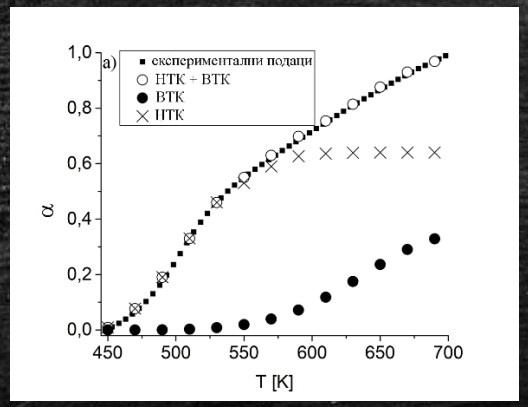




Вредности $E_{a,\alpha}$ добијене изоконверзионим методама



Зависност dα/dt од T (а) и α (б)



Фитовање са 2 Вејбулове ф-је

Параметари w_i, β_i и η_i.

v_z, (K min^{-1})	w_1	w_2	β_1	β_2	η_1 (min)	η_2 (min)	R
5	0,65±0,04	0,35±0,02	2,42±0,06	5,1±0,4	19,1±0,4	44,8±0,6	0,9995
10	0,66±0,04	0,34±0,03	2,48±0,07	5,9±0,6	10,8±0,3	23,2±0,4	0,9993
15	0,70±0,05	0,30±0,03	2,48±0,03	6,7±0,8	7,7±0,2	15,8±0,3	0,9991
25	0,72±0,05	0,28±0,03	2,52±0,08	7,7±0,9	5,0±0,2	9,7±0,1	0,9983

- Две консекутивне реакције (14 и 10 ОН група)
- $\beta_2 > \beta_1$ - код ВТК-е се дешавају веће промене у E_a
- $\eta_2 > \eta_1$ - НТК има већу брзину

Фрактална кинетика

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{dt} = k(1-\alpha)^n$$

$$\alpha = 1 - [1 + (n-1)kt]^{-\frac{1}{n-1}}$$

Tsallis-ова S

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t^\beta} = k(1-\alpha)^n$$

$$\alpha = 1 - \left[1 + (n-1)\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta\right]^{-\frac{1}{n-1}}$$

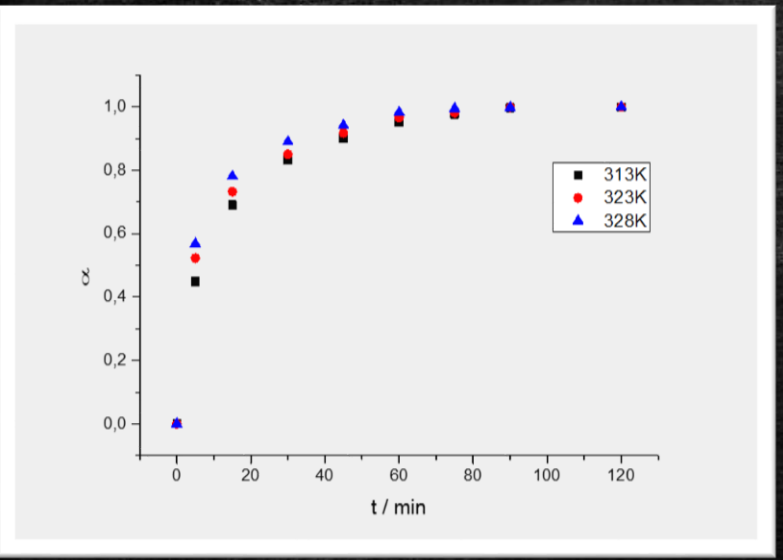
$$k_{ef} = \beta\frac{t^\beta}{\tau^\beta}\left[1 + (n-1)\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta\right]^{-1}$$

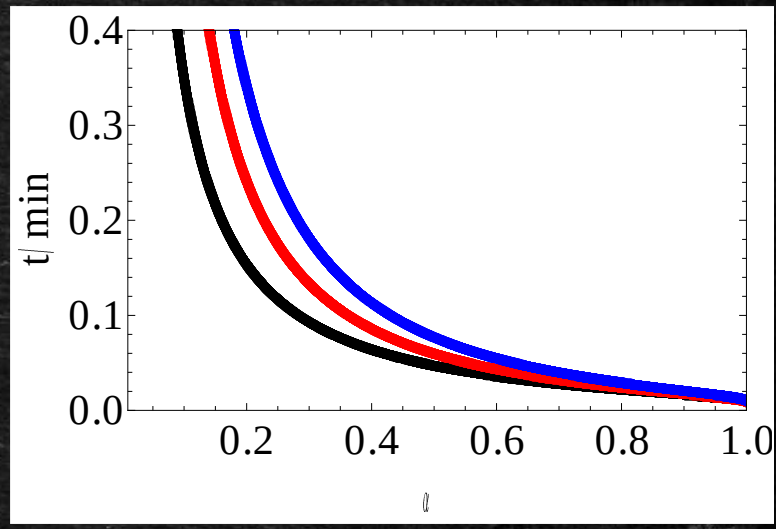
F. Brouers & O sotolongo-Costa.
Physica A. 368, 165 (2006).

$$ML_{\alpha,\mu}(\lambda) = \sum_{k=0}^{\infty}\frac{(-1)^k\Gamma(\mu+k)}{k!\,\Gamma(\mu)\Gamma[\alpha(\mu+k)]}\lambda^{\alpha(\mu+k)-1}$$

Mittag-Lefller

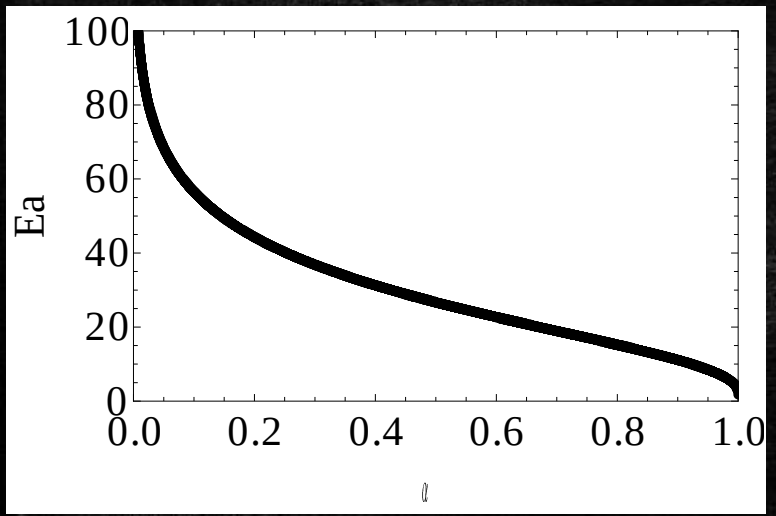
Екстракција хиперицина

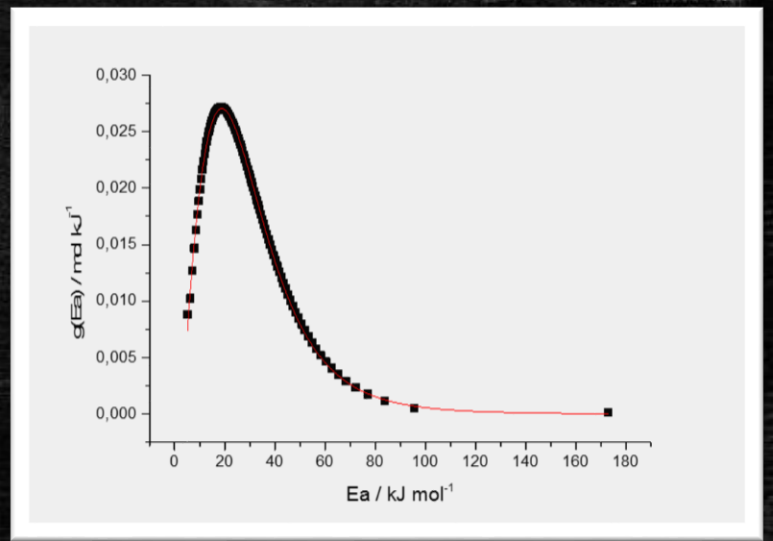




n = 0.63

T = 313	T = 323	T = 328
β = 0.47	β = 0.42854	β =0.41309;
τ= 17.4	τ = 13.85686	τ = 10.81152





J. Cai et al. / Renewable and Sustainable Energy Reviews 36 (2014) 236–246

Модел расподеле енергије активација

кинетика првог реда ; *k* променљива ; низ паралелних реакција;

$$\alpha = 1 - e^{-\int k(T,t)dt}$$

$$\alpha = 1 - \int_0^\infty e^{-\int k(T)dt} g(E_a)dE_a$$

$$\alpha = 1 - \int_0^\infty e^{-\frac{A}{v_z}\int_{T_0}^{T} e^{-\frac{E_a}{RT}}dT} g(E_a)dE_a$$

$$\int_{T_0}^{T} e^{-\frac{E_a}{RT}}dT = g(E_a,T)\text{-}g(E_a,T_0)$$

$$g(E,T) = \frac{RT^2}{E}e^{-u}\frac{0.9999936u^4 + 7.573939u^3 + 12.4648922u^2 + 3.690732u}{u^4 + 9.5733223u^3 + 25.6329561u^2 + 21.0996531u + 3.9584969}$$

J. Órfão. AIChE J. 53, 2905 (2007).

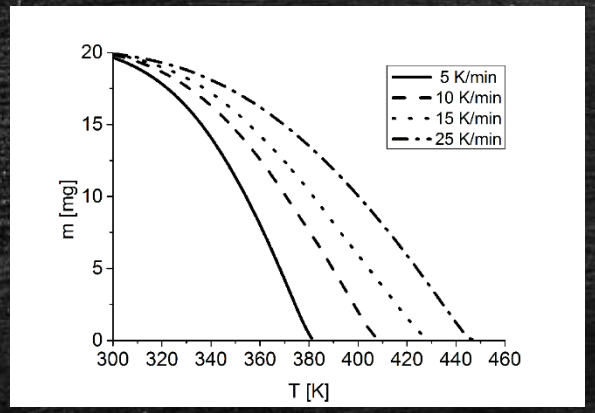
- *A* је константно јер је у корелацији са средњом E
- ln*A* = a+bE_a
- $A = A_0T^m$

$$I(E,T) = \frac{E}{R}\,\mathrm{Gamma}\left[-1, \frac{E}{RT}\right]$$

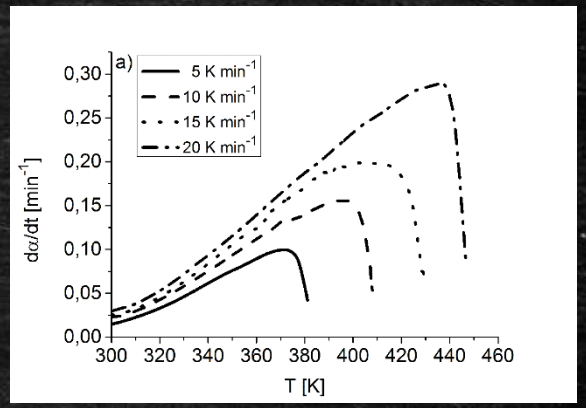
$$I_m(E,T) = \left(\frac{E}{R}\right)^{m+1}\mathrm{Gamma}\left[-1-m, \frac{E}{RT}\right]$$

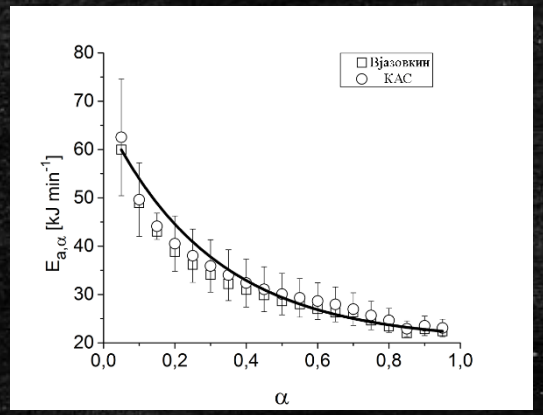
J. Cai et al. Ren Sustain Energ Rew. 36, 236, (2014).

Примена на неизотермну дехидратацију PAAG хидрогела

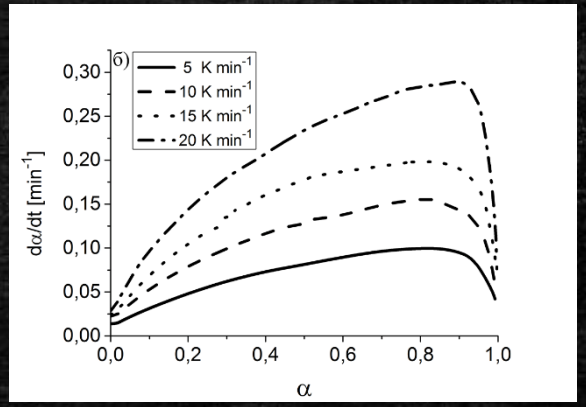


ТГ криве неизотермне дехидратације

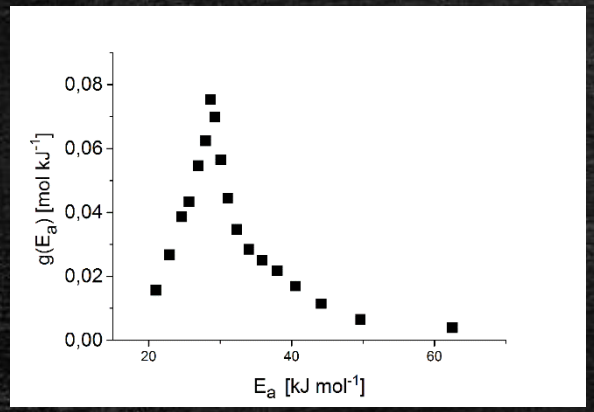




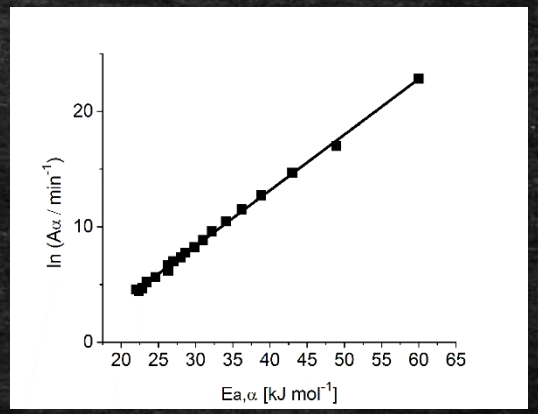
Вредности $E_{a,\alpha}$ добијене изоконверзионим методама



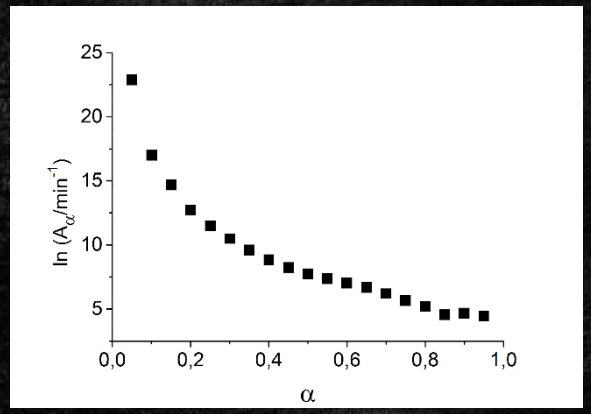
Зависност dα/dt од T (а) и α (б)



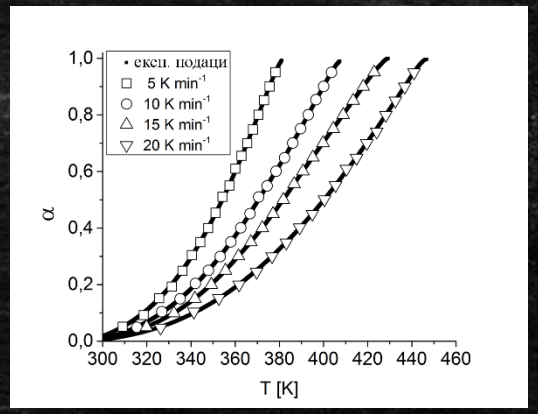
Функција расподеле енергија активације



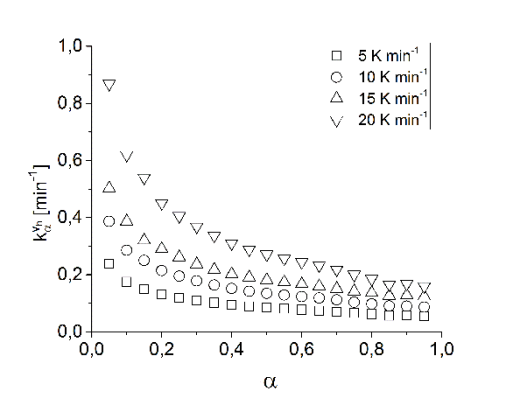
Компензациона релација

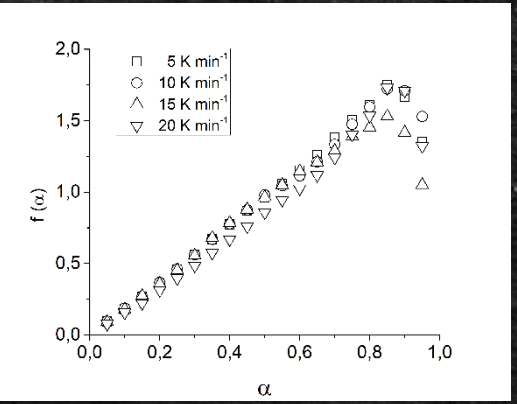


Вредности $\ln(A_\alpha / \mathrm{min}^{-1})$ Миура-Макијева метода



$$\alpha_{v_z} = 1 - \int_0^{\infty} - \exp\left[-\frac{\exp(-6{,}43 + 0{,}469E_a)}{v_z} * \int_{T_0}^{T} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT\right] g(E_a\Big) dE_a$$





$$k_{\alpha}^{v_z} = A_{\alpha} * e^{-\frac{E_{a,\alpha}}{RT_{\alpha}^{v_z}}}$$

$$f^{v_z}(\alpha) = \frac{v_z \frac{d\alpha}{dT}}{k_{\alpha}^{v_z}}$$

v_z (K min^{-1})	5	10	15	20
n	1,97±0,02	1,93±0,02	1,94±0,02	1,84±0,02
m	1,04±0,02	1,02±0,02	1,02±0,02	1,09±0,02

$$f(\alpha) = m * \alpha^n$$

Логистичка функција

$$L(x) = B + \frac{(K - B)e^{P_k(x)}}{1 + e^{P_k(x)}}$$

S. Naya et al. Thermochim. Acta **406**, 177 (2003).

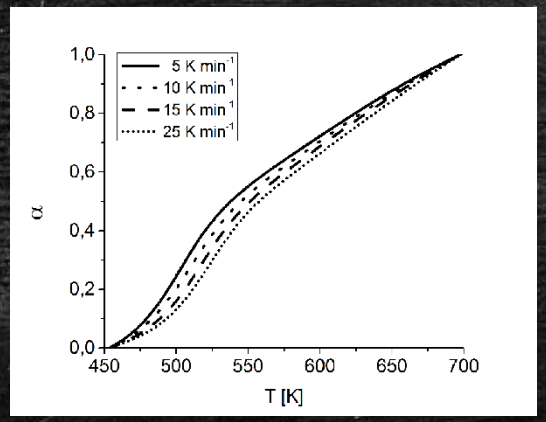
$$L(x) = B + \sum_{i=1}^{k} w_i \frac{e^{a_i + k_{p,i}x}}{1 + e^{a_i + k_{p,i}x}}$$

R. Cao et al. Polym. Degrad. Stab. **85**, 667 (2004).

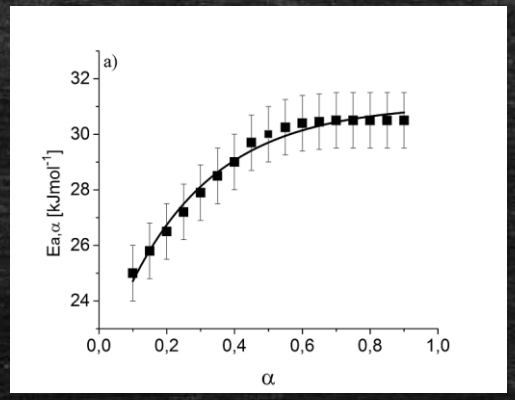
$$L_m(x) = B + \left(\frac{e^{a+bx}}{1 + e^{a+bx}}\right)^c$$

Z. Dong & J. Cai. J. Energy Inst. doi. org/10.1016/j.joei.2017.04.006 (2017)

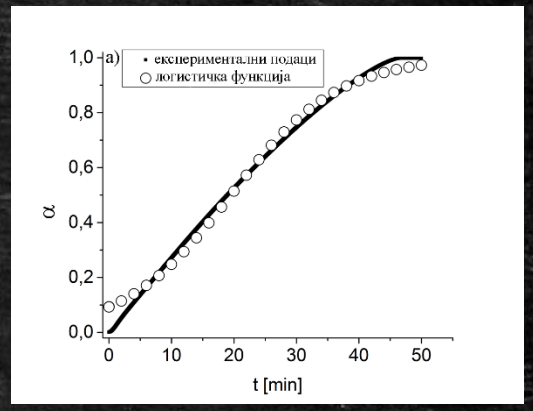
Примена на изотермну дехидратацију PAAG хидрогела



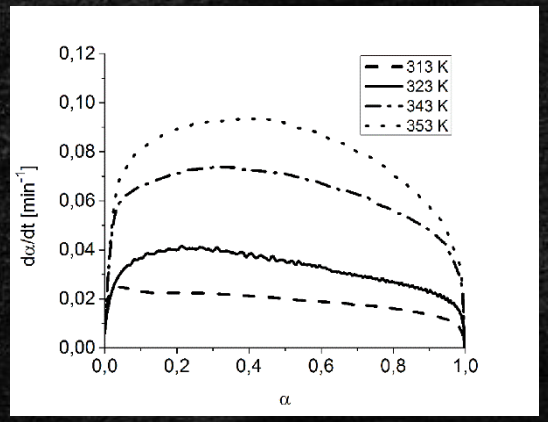
Изотермне ТГ криве



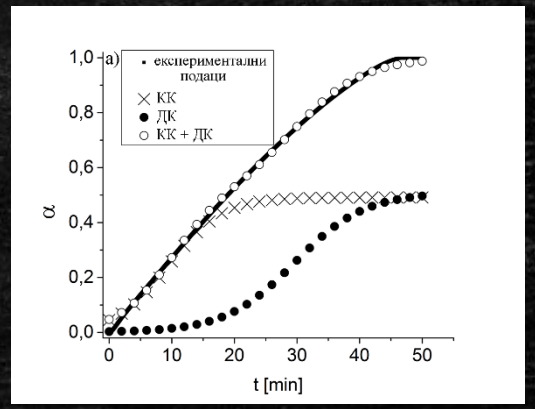
Вредности $E_{a,\alpha}$
Фридманова изок. мет.



1 логистичка ф-ја



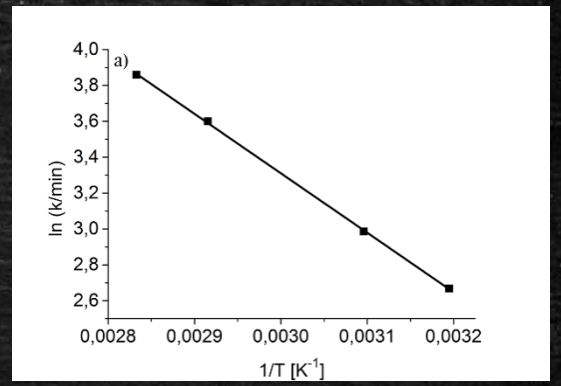
Зависност dα/dt од α

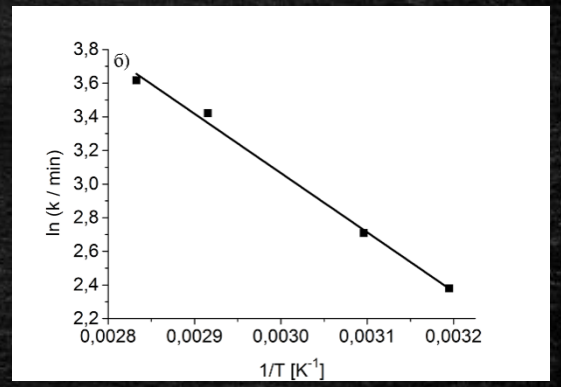


2 логистичка ф-ја

Параметри линеарне комбинације

T (K)	313	323	343	353
w_1 (%)	49,1±0,1	50,4±0,1	49,9±0,1	47,4±0,1
a_1	-2,30±0,01	-2,83±0,01	-2,85±0,01	-3,15±0,01
k_{P_1} (min^{-1})	0,24±0,01	0,33±0,01	0,61±0,01	0,79±0,01
w_2 (%)	50,9±0,1	49,6±0,1	50,1±0,1	52,6±0,1
a_2	-5,34±0,01	-5,70±0,01	-6,03±0,01	-5,92±0,01
k_{P_2} (min^{-1})	0,18±0,01	0,25±0,01	0,51±0,01	0,62±0,01
R	0,9995	0,9995	0,9995	0,9995





Графици зависности ln (k_P / min^{-1}) од $1/T$

Скрдлин модел дисперзне кинетике

- квантирана је кинетичка енергија / термалних фонона
- хомогени процеси - разлике кинетичких енергија реактаната - успоравајућа кинетика
- хетерогени процеси - разлике енергија активационог комплекса – убрзавајућа кинетика
- величина честица, геометрија система, растворљивост могу мењати МБ расподелу
- асиметрична расподела, физички смисао параметара

$$\frac{1}{N}\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}E} = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\frac{1}{(\mathrm{k_B}T)^{3/2}}\sqrt{E}e^{-E/\mathrm{k_B}T}$$

$$\alpha = 1 - e^{-\frac{a}{t}(e^{bt^2}-1)} \qquad \alpha = 1 - e^{at(e^{-bt^2}-1)}$$

$$k = 2abe^{\pm bt^2}$$

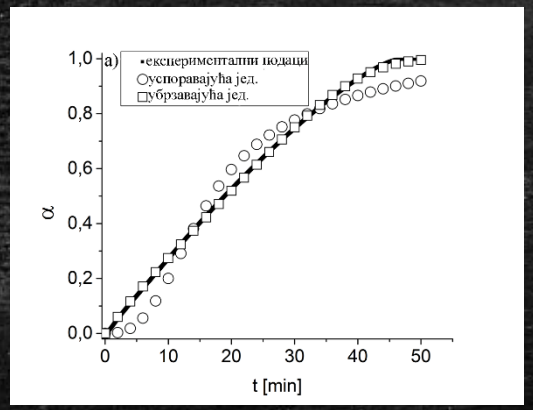
$$a = A^{n-1}e^{-\Delta H^*/\mathrm{R}T}$$

$$b = \frac{|\Delta S^*|}{\mathrm{R}t^2}$$

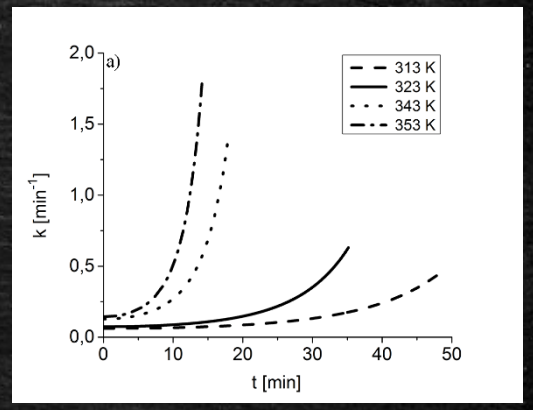
P Skrdla & R. Robinson. J Phys Chem B. 109, 10611 (2005).

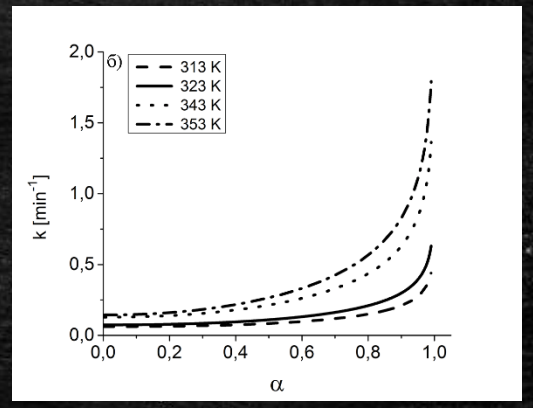
- (E_a^0) се добија из линеаризације производа параметра модела од 1/T.

Примена на изотермну дехидратацију PAAG хидрогела



Резултати моделовања

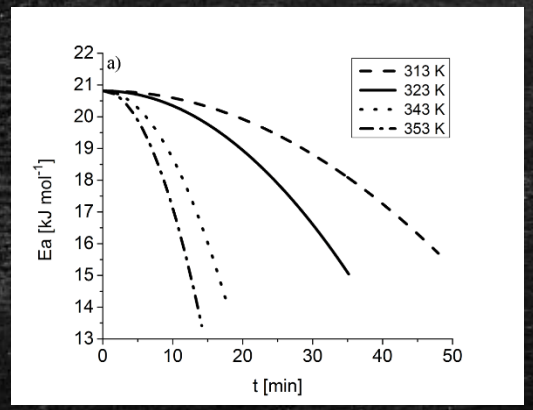


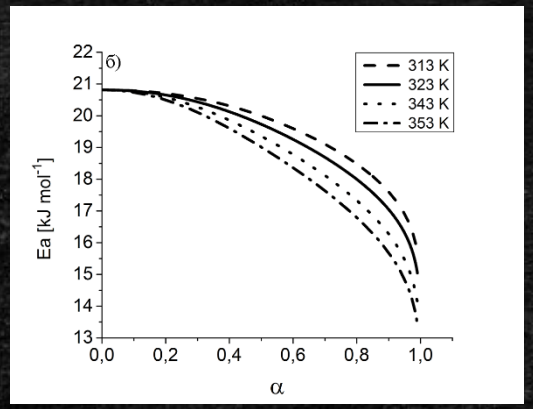


Зависност *k* од *t* (а) и *α* (б).

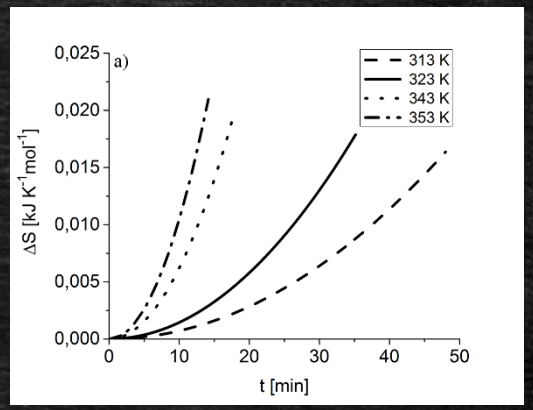
Параметри модела

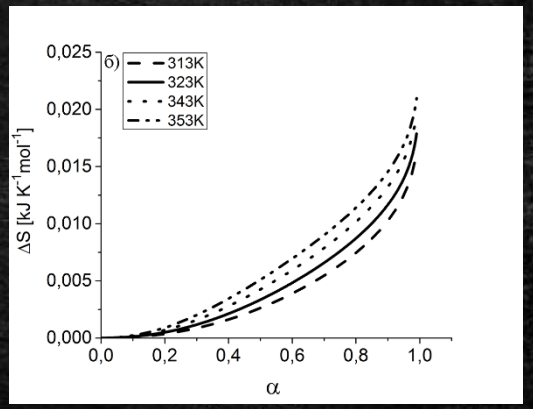
T (K)	313	323	343	353
a (min)	35,9±0,2	21,1±0,2	8,6±0,1	5,7±0,1
b (min^{-2})	$(8,55±0,04)*10^{-4}$	$(1,74±0,02)*10^{-3}$	$(7,46±0,06)*10^{-3}$	$(1,26±0,01)*10^{-2}$
R	0,996	0,994	0,994	0,999





Зависност E_a од t (а) и α (б)





Зависност ΔS од t (а) и α (б).

Питања ???