

NGHIÊN CỨU ĐỘNG HỌC CHUYỂN PHA RẮN-LỎNG CỦA PARAPHIN BẰNG MÔ HÌNH ĐỘNG HỌC BẤT ĐẲNG NHIỆT OZAWA VỚI DỮ LIỆU NHIỆT LƯỢNG VI SAI QUÉT

Phan Thị Ngọc Bích

Viện Hoá học, Viện Hàn lâm KHCNVN, 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

Email: bich@ich.vast.ac.vn

Đến Tòa soạn: xx/x/xxxx; Chấp nhận đăng: 4/6/2013

TÓM TẮT

Các thông số động học của quá trình chuyển pha rắn-lỏng của paraffin đã được xác định dựa trên mô hình động học bất đẳng nhiệt Ozawa từ dữ liệu đo nhiệt lượng vi sai quét (DSC). Mô hình động học bất đẳng nhiệt Ozawa áp dụng với dữ liệu DSC cho phép xác định nhanh các thông số động học cơ bản của quá trình chuyển pha với sai số có thể chấp nhận được.

Từ khóa: paraffin, DSC, động học bất đẳng nhiệt, Ozawa.

1. MỞ ĐẦU

Phương pháp phân tích nhiệt nói chung, phân tích nhiệt lượng vi sai quét (Differential Scanning Calorimetry – DSC) nói riêng, được xem là một trong những công cụ đầu tay trong nghiên cứu vật liệu, không những cung cấp các thông tin trực tiếp về tính chất nhiệt mà còn gián tiếp cung cấp thông tin về các thuộc tính điện, từ, quang, cấu trúc, ... của vật liệu. Đặc biệt, từ dữ liệu thực nghiệm phân tích nhiệt, chúng ta còn có thể nhận được các thông số động học của các quá trình hay phản ứng hoá học thông qua một trong 2 cách tiếp cận là động học đẳng nhiệt và động học bất đẳng nhiệt [1, 2].

Đối với phương pháp động học đẳng nhiệt bằng DSC, phép phân tích được tiến hành đẳng nhiệt để khảo sát sự thay đổi nhiệt lượng vi sai theo thời gian. Các thông số động học phản ứng nhận được trực tiếp từ các phương trình động học tổng quát:

$$\frac{dx}{dt} = K \cdot (1-x)^n \quad (1)$$

$$K = A \cdot \exp\left(\frac{-\Delta E}{RT}\right) \quad (2)$$

trong đó: dx/dt tốc độ phản ứng; n : bậc phản ứng; K : hằng số tốc độ; A : thừa số tần suất; ΔE : năng lượng hoạt hoá; R : hằng số khí lí tưởng; T : nhiệt độ.

Đối với phương pháp động học bất đẳng nhiệt, cần thực hiện ít nhất 3 phép đo DSC với 3 vận tốc quét nhiệt khác nhau, theo phương trình:

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

trong đó: β : vận tốc quét nhiệt ($^{\circ}\text{C}/\text{phút}$); t : thời gian.

Áp dụng chương trình quét nhiệt (3) với những điều kiện biên và giới hạn gần đúng khác nhau sẽ dẫn đến các mô hình động học bất đẳng nhiệt khác nhau, trong đó có mô hình Ozawa [3], thường được áp dụng để nghiên cứu các quá trình chuyển pha.

Các biểu thức cơ bản để xác định năng lượng hoạt hóa ΔE và thừa số tần suất A và bậc phản ứng n theo mô hình Ozawa tương ứng là:

$$\text{Log}\beta = -0,4567 \cdot \frac{\Delta E}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (4)$$

$$\frac{\beta \cdot \Delta E}{RT^2} - A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cong 0 \quad (5)$$

$$1 - C_m = n^{1-n} \quad (6)$$

Trong công trình này, các tính toán theo mô hình Ozawa đối với dữ liệu bất đẳng nhiệt DSC được thực hiện trên phần mềm “DSC Ozawa Kinetics” [4], do hãng Shimadzu viết để xử lý dữ liệu thực nghiệm thu được từ thiết bị DSC-50 (Shimadzu), dựa theo các thuật toán (4), (5) và (6), có áp dụng một số bổ chính nhỏ theo tiêu chuẩn ASTM E 698-79. Mục đích đặt ra là xác định các thông số động học chuyển pha (nóng chảy) của paraffin, vừa với mục đích tìm hiểu và giới thiệu một giải pháp nghiên cứu động học bất đẳng nhiệt từ dữ liệu DSC, vừa thu thập dữ liệu động học cho paraffin như là vật liệu tích trữ nhiệt năng trong các ứng dụng sử dụng năng lượng mặt trời [5, 6].

2. THỰC NGHIỆM

Mẫu vật liệu: paraffin Trung Quốc.

Thực nghiệm DSC: Thiết bị DSC-50 (Shimadzu, Nhật Bản), khối lượng mẫu: 2,77 mg, chén đựng mẫu bằng nhôm có nắp đậy kín, được dập thành lá mỏng để tăng tiếp xúc nhiệt, vận tốc quét nhiệt tuyến tính 10 – 15 – 20 $^{\circ}\text{C}/\text{phút}$, môi trường không khí, mẫu so sánh: Al_2O_3 .

Xử lý dữ liệu DSC: phần mềm DSC Ozawa Kinetics viết cho thiết bị DSC-50, version 1.14.

Để chuẩn nhiệt độ và nhiệt lượng, một lượng nhỏ In (99,99 %) được đưa vào chén cùng với mẫu, đóng vai trò chất chuẩn trong.

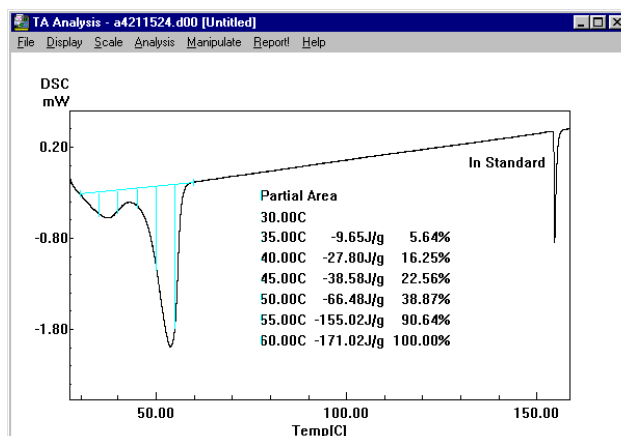
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Xác định nhiệt độ và nhiệt lượng chuyển pha

Trên giản đồ DSC của mẫu paraffin (hình 1), quá trình chuyển pha (nóng chảy) thể hiện bằng hiệu ứng thu nhiệt (endothermic), xảy ra trong một vùng nhiệt độ khá rộng, khoảng 35 $^{\circ}\text{C}$, từ 30 – 65 $^{\circ}\text{C}$, rất điển hình cho giản đồ DSC của các mẫu hỗn hợp hydrocarbon. Hiệu ứng nhiệt của chất chuẩn nội (In) ở vùng 156 $^{\circ}\text{C}$. Kết quả phân tích bằng phổ khối lượng cho thấy mẫu paraffin là hỗn hợp của các hydrocarbon no mạch thẳng trong đó chủ yếu là các hydrocarbon C23-C27 [6]. Bên cạnh hiệu ứng thu nhiệt chính ở vùng trên 50 – 60 $^{\circ}\text{C}$, còn có một hiệu ứng

thu nhiệt nhỏ, ở nhiệt độ thấp hơn, trong vùng 33 – 43 °C. Hiệu ứng nhiệt này được coi là liên quan tới một quá trình chuyển pha rắn-rắn [7].

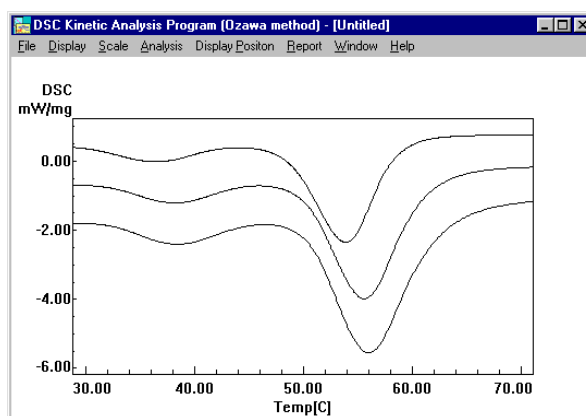
Phân tích nhiệt lượng (hình 1) xác định được tổng nhiệt chuyển pha của paraffin là 171 J/g, trong đó phần đóng góp của chuyển pha rắn - rắn ở vùng nhiệt độ thấp chỉ khoảng 20 %, còn chủ yếu là của chuyển pha rắn – lỏng quanh 55 °C. Đối với các ứng dụng tích trữ năng lượng mặt trời, một phân bố nhiệt lượng theo nhiệt độ như trên là tương đối thích hợp, cho phép quá trình trữ nhiệt xảy ra ngay khi nhiệt độ cao hơn nhiệt độ môi trường không nhiều (35 – 40 °C) và tiếp tục cho tới vùng nhiệt độ ứng với nhiệt độ không khí cực đại (khoảng 50 - 65 °C).



Hình 1. Xác định tỉ phần nhiệt lượng chuyển pha theo nhiệt độ từ giản đồ DSC.

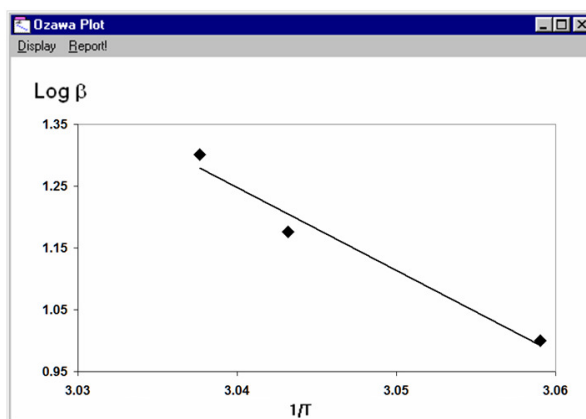
3.2. Xác định các thông số động học chuyển pha cơ bản

Trên hình 2 là giản đồ DSC với các vận tốc quét nhiệt khác nhau. Dễ dàng nhận thấy, khi tăng vận tốc quét nhiệt, các hiệu ứng thu nhiệt ứng với quá trình chuyển pha rắn – lỏng có xu hướng chuyển dịch về phía nhiệt độ cao.



Hình 2. Giản đồ DSC với vận tốc quét nhiệt khác nhau.

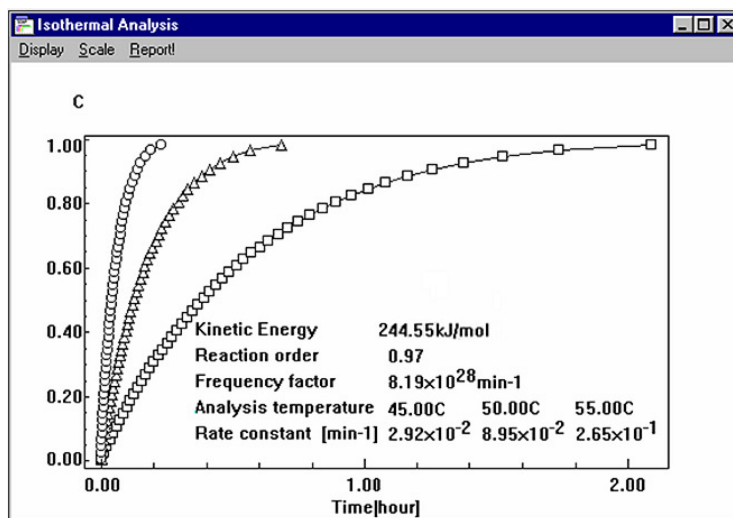
Phần mềm “DSC Ozawa Kinetics” xử lý dữ liệu trên để nhận được các thông số động học cơ bản của quá trình chuyển pha của paraffin là năng lượng hoạt hoá, bậc phản ứng và thừa số tần suất. Kết quả được đưa ra trên hình 3 và hình 4.



Hình 3. Đồ thị phụ thuộc $\log\beta - 1/T \cdot 10^{-3}$ (đồ thị Arrhenius).

Năng lượng hoạt hoá xác định trực tiếp từ đồ thị phụ thuộc của vận tốc quét nhiệt vào nhiệt độ (sự phụ thuộc $\log\beta$ vào $1/T$ - hình 3) theo công thức (4), cho giá trị 244.55 kJ/mol. Bậc phản ứng và thừa số tần xuất xác định tương ứng theo (5) và (6), cho giá trị $n = 0,97$ (quá trình chuyển pha này thông thường được xem là bậc 1 [8]), và $k = 8,19 \times 10^{28}$ /phút.

Thay giá trị 3 thông số trên vào phương trình động học cơ bản ta có thể tính được hằng số tốc độ và do đó xây dựng đường cong mô phỏng động học phản ứng tại các giá trị nhiệt độ cần quan tâm, trong vùng nhiệt độ đã khảo sát. Trên hình 4 là đường cong động học phản ứng tính cho 3 giá trị nhiệt độ: 45, 50 và 55 °C. Việc xây dựng được những đường động học chuyển pha như vậy rất có ý nghĩa khi tính toán, thiết kế một hệ tích trữ năng lượng dùng vật liệu chuyển pha.



Hình 4. Động học đẳng nhiệt mô phỏng tại các nhiệt độ 45, 50 và 55 °C.

4. KẾT LUẬN

Đã xác định được các thông số động học bao gồm năng lượng hoạt hóa, bậc phản ứng và hằng số tốc độ của quá trình chuyển pha rắn – lỏng của paraffin dựa trên dữ liệu đo DSC theo mô hình động học Ozawa.

Mô hình động học bất đẳng nhiệt Ozawa áp dụng với dữ liệu DSC cho phép xác định nhanh các thông số động học cơ bản của quá trình chuyển pha. Sai số của DSC và do đó sai số của dữ liệu động học nhận được từ mô hình Ozawa áp dụng trên dữ liệu DSC là đáng kể, nên cần phải thực hiện các bổ chính, lấy chuẩn hoặc so sánh với dữ liệu của các phương pháp khác. Dù vậy với nhiều ứng dụng công nghệ, như ứng dụng vật liệu chuyển pha cho mục đích tích trữ nhiệt năng, các số liệu động học không đòi hỏi độ chính xác cao và sai số kể trên là chấp nhận được.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Viazovkin S. and Wight C. A. - Isothermal and non-isothermal kinetics of thermally stimulated reactions of solids, *International Review in Physical Chemistry* **17** (3) (1998) 407-433.
2. Holubová J., Černošek Z., Černošková E. - Kinetic analysis of non-isothermal DSC data, *J. Thermal Analysis and Calorimetry* **62** (2000) 715-719.
3. Ozawa T. - Kinetic of non-isothermal crystallization, *Polymer* **12** (1971) 150-158.
4. DSC Ozawa Kinetic Analysis Program – Instruction Manual; Shimadzu Corporation.
5. Phan Thi Ngoc Bich, Vu Duy Hien, Dao Quoc Huong, Pham Van Lam, Nguyen Tien Tai - Improvement of the solar basin distiller using thermal energy storage, *Advances in Natural Sciences* **6** (2) (2005) 115-120.
6. Phan Thị Ngọc Bích, Vũ Duy Hiền, Đào Quốc Hương, Phạm Văn Lâm, Nguyễn Tiến Tài - Nghiên cứu chế tạo và biến tính vật liệu chuyển pha dùng cho các ứng dụng tích trữ nhiệt năng, *Tuyển tập báo cáo toàn văn hội nghị toàn quốc các đề tài NCCB về hóa vô cơ*, Hà Nội, 2005, tr. 67-75.
7. Ukrainczyk N., Kurajica S., and Šipušić J. - Thermophysical Comparison of Five Commercial Paraffin Waxes as Latent Heat Storage Materials, *Chem. Biochem. Eng. Q.* **24** (2) (2010) 129-137.
8. Vitali Tatartchenko - Some peculiarities of first order phase transition, *Rev. Adv. Mater. Sci.* **20** (2009) 58-69.

ABSTRACT

**STUDY ON PHASE TRANSITION KINETICS OF PARAFFIN
USING OZAWA NON-ISOTHERMAL KINETICS FROM DSC DATA**

Phan Thi Ngoc Bich

Institute of Chemistry, VAST, 18 Hoang Quoc Viet, Cau Giay, Hanoi, Vietnam

Email: *bich@ich.vast.ac.vn*

Kinetic parameters of solid-liquid transition of paraffin, activation energy, reaction order and rate constant were evaluated by non-isothermal kinetics method of Ozawa from Differential Scanning Calorimetry data. The Ozawa model was shown to be suitable technique for analysing kinetic data for the phase transition process.

Key words: paraffin, Ozawa, DSC, non-isothermal kinetics.

Thư ký Tòa soạn: **BỔ sung ngày nhận bài**