

ỨNG DỤNG PHẦN MỀM ĐỘNG HỌC NHIỆT ĐỂ XÁC ĐỊNH ĐỘNG HỌC PHẢN ỨNG, GÓP PHẦN PHÂN TÍCH MỐI NGUY HIỂM PHẢN ỨNG HÓA HỌC

CN. Nguyễn Khánh Huyền
Trung tâm Khoa học An toàn lao động
Viện Nghiên cứu KHKT BHLĐ

Tóm tắt:

Để đánh giá mối nguy hiểm của phản ứng hóa học thì việc xác định mọi thông số nhiệt động và động học là cần thiết. Việc ước lượng động học bằng phần mềm động học nhiệt giúp tối ưu hóa các quá trình công nghệ qua việc cải thiện tốc độ phản ứng, giúp đánh giá các mối nguy hiểm nhiệt qua các dự báo an toàn trên phần mềm. Bằng phần mềm động học nhiệt của NETZSCH, nhóm nghiên cứu đã xác định được các thông số động học phản ứng, ước lượng mối nguy hiểm nhiệt và dự đoán sản phẩm của phản ứng đóng rắn nhựa epoxy theo thời gian.

I. ĐẶT VẤN ĐỀ

Cùng với sự phát triển của nền kinh tế, số lượng hóa chất được sản xuất và sử dụng trong các ngành nghề ngày càng nhiều, có mặt trong hầu hết các sản phẩm tiêu thụ của con người. Bên cạnh những thành quả to lớn đã mang lại thì ngành công nghiệp hóa chất cũng gây ra những ảnh hưởng bất lợi và tổn thất cho con người và môi trường như ô nhiễm, cháy nổ nhà xưởng, các sự cố hóa chất... Để giảm thiểu tối đa những tổn thất do hóa chất gây ra, bên cạnh các biện pháp vận hành thiết bị và sử dụng an toàn, xác định và phân tích các nguyên nhân thì việc nghiên cứu những nguy cơ gây ra sự cố, đánh giá mối nguy hiểm của phản ứng để đưa ra các giải pháp an toàn cũng rất quan trọng.

Thiết bị Nhiệt lượng vi sai quét DSC được xem là một công cụ hữu ích để đánh giá mối nguy hiểm nhiệt và nghiên cứu các cơ chế phân hủy của các phản ứng thoát nhiệt. Nhiệt tạo thành của phản ứng thoát nhiệt có thể đo dễ dàng bằng thiết bị DSC, nhưng tốc độ phản ứng lại không

thể đo trực tiếp trên thiết bị mà thông qua việc ước lượng động học bằng phần mềm động học nhiệt. Việc ước lượng động học giúp tối ưu hóa các quá trình công nghệ qua việc cải thiện tốc độ phản ứng, giúp đánh giá các mối nguy hiểm nhiệt qua các dự báo an toàn trên phần mềm và giúp cải thiện chức năng của các chất xúc tác hoặc chất ức chế phản ứng.

Với mục tiêu xác định các thông số động học của phản ứng để xây dựng mô hình động học bằng phần mềm động học nhiệt, bài báo này trình bày kết quả nghiên cứu sử dụng phần mềm động học nhiệt của NETZSCH để xác định các thông số động học phản ứng, ước lượng mối nguy hiểm nhiệt và dự đoán sản phẩm của phản ứng đóng rắn nhựa epoxy theo thời gian.

II. MỤC TIÊU, NỘI DUNG NGHIÊN CỨU

2.1. Mục tiêu nghiên cứu

Xác định các thông số động học của phản ứng để xây dựng mô hình động học bằng phần mềm động học nhiệt.

2.2. Nội dung nghiên cứu

- Thu thập tư liệu, hồi cứu tài liệu về một số ứng dụng phần mềm động học nhiệt trong xác định các thông số động học phản ứng.

- Thực nghiệm xác định một vài thông số ban đầu của hóa chất bằng thiết bị DSC.

- Sử dụng phần mềm động học nhiệt của NETZSCH để xác định các thông số động học phản ứng.

- Ước lượng mối nguy hiểm nhiệt của phản ứng và dự đoán sản phẩm phản ứng theo thời gian.

III. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ BÀN LUẬN

Để nghiên cứu động học của phản ứng đóng rắn nhựa epoxy, nhóm nghiên cứu đã thực hiện các bước nghiên cứu sau:

- Bước 1: thực hiện các phép đo. Thực hiện các phép đo bất đẳng nhiệt với các tốc độ gia nhiệt khác nhau hoặc các phép đo đẳng nhiệt với các nhiệt độ khác nhau trên thiết bị phân tích nhiệt lượng vi sai quét DSC và trích xuất các dữ liệu thực nghiệm sang dạng file ASCII để có thể tiến hành phân tích trên phần mềm động học nhiệt sau đó.

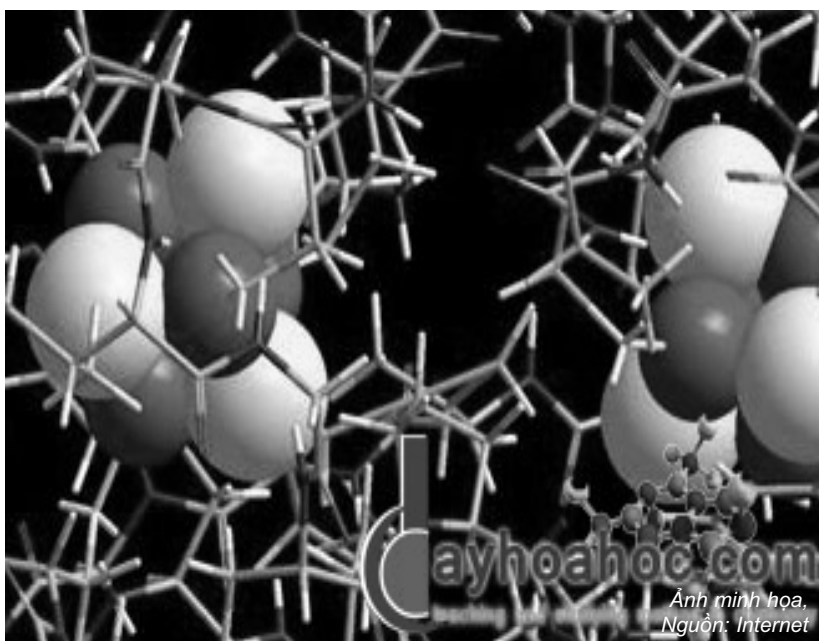
- Bước 2: Phân tích động học. Phân tích động học các quá trình hóa chất được thực hiện theo mô hình tự do và mô hình cơ sở trên phần mềm động học nhiệt.

- Bước 3: Ước lượng sơ bộ mối nguy hiểm nhiệt của phản ứng dựa trên giá trị entanpy phân hủy hoặc entanpy phản ứng thu được từ các phép đo DSC và xếp hạng độ nguy hiểm theo bảng phân loại của phần mềm CHETAH.

- Bước 4: Dự đoán.

3.1. Thực hiện phép đo để xác định thông số nhiệt động của phản ứng đóng rắn nhựa epoxy trên thiết bị DSC (Xem Bảng 1, Hình 1)

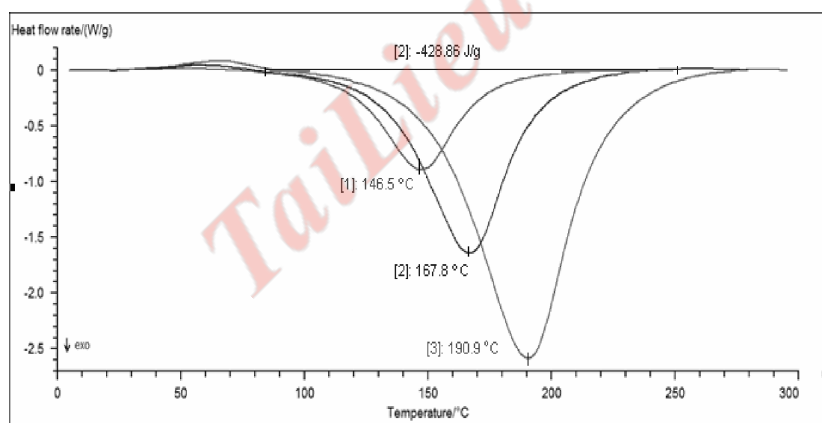
Kết quả trên Bảng 1 và Hình 1 cho thấy ứng với các tốc độ quét nhiệt 5; 10; 1; 20,4 K/phút thì phản ứng đóng rắn nhựa epoxy diễn ra trong



Ảnh minh họa,
Nguồn: Internet

Bảng 1: Kết quả phép đo để định các thông số nhiệt động của phản ứng đóng rắn nhựa epoxy bằng thiết bị DSC 204 F1

Tốc độ quét nhiệt (K/phút)	T _{bd} (°C)	T _{đỉnh} (°C)	T _{kt} (°C)	Entanpy phản ứng ΔH (J/g)
5	78,5	146,5	212,7	- 392,46
10,1	80,1	167,8	249,8	- 428,86
20,4	89,7	190,9	286,5	- 452,27



Hình 1: Đồ thị tín hiệu DSC của phản ứng đóng rắn nhựa epoxy tại các tốc độ quét nhiệt 5; 10,1 và 20,4 K/phút

khoảng khá rộng từ 78 ÷ 287°C với các entanpy phản ứng đo được từ -392 ÷ - 453 J/g. Dấu ‘-’ chứng tỏ đây là phản ứng tỏa nhiệt và với nhiệt entanpy phản ứng là khá thấp.

3.2. Xác định các thông số động học của phản ứng đóng rắn nhựa epoxy bằng phần mềm động học nhiệt

3.2.1. Xác định sơ bộ năng lượng hoạt hóa E và log A bằng mô hình tự do (Xem Bảng 2, Hình 2)

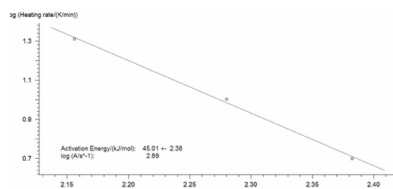
Kết quả trên Bảng 2 cho thấy E và logA của phản ứng

Bảng 2: Kết quả xác định sơ bộ E và logA của phản ứng đóng rắn nhựa epoxy bằng các mô hình tự do

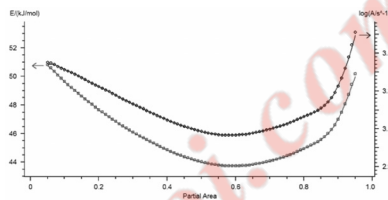
FRIEDMAN-ANALYSIS				OZAWA-FLYNN-WALL ANALYSIS			
Partial Area	Activation Energy/(kJ/mol)		log (A/s ⁻¹)	Partial Area	Activation Energy/(kJ/mol)		log (A/s ⁻¹)
0.100	49.63 ± 2.40		3.41	0.100	46.47 ± 1.50		2.70
0.200	47.68 ± 2.22		3.32	0.200	46.24 ± 1.62		2.62
0.300	46.10 ± 2.14		3.23	0.300	45.70 ± 1.57		2.65
0.400	44.86 ± 2.40		3.15	0.400	45.39 ± 1.50		2.68
0.500	44.02 ± 2.80		3.09	0.500	45.32 ± 1.49		2.94
0.600	43.73 ± 3.39		3.07	0.600	45.54 ± 1.62		3.02
0.700	44.08 ± 4.22		3.10	0.700	46.04 ± 1.93		3.14
0.800	44.95 ± 5.47		3.17	0.800	46.62 ± 2.50		3.26
0.900	47.01 ± 7.92		3.33	0.900	47.34 ± 3.60		3.38
0.950	50.17 ± 12.49		3.61	0.950	48.33 ± 5.04		3.49
0.980	56.22 ± 12.17		4.19	0.980	49.94 ± 7.10		3.67
a/ Theo Friedman				b/ Theo OFW			

đóng rắn nhựa epoxy thu được khi phân tích động học theo hai mô hình Friedman và OFW là khá tương đồng. Năng lượng hoạt hóa của phản ứng dao động trong khoảng từ 44 ÷ 56 kJ/mol với khoảng sai số khá nhỏ (sai số lớn nhất là ± 12,5 kJ/mol) và logA nằm trong khoảng 2,7 ÷ 4,2 s⁻¹. Kết quả trên Bảng 2 và Hình 2 cho thấy sự phụ thuộc của năng lượng hoạt hóa vào độ phản ứng theo mô hình OFW là nhỏ hơn so với theo mô hình Friedman. Việc năng lượng hoạt hóa phụ thuộc vào độ phản ứng như theo mô hình Friedman cũng cho thấy đây là phản ứng nhiều giai đoạn vì nếu phản ứng chỉ có một giai đoạn thì năng lượng hoạt hóa là không đổi (như xác định theo tiêu chuẩn ASTM E698). Điều này cũng cho thấy việc phân tích động học theo tiêu chuẩn

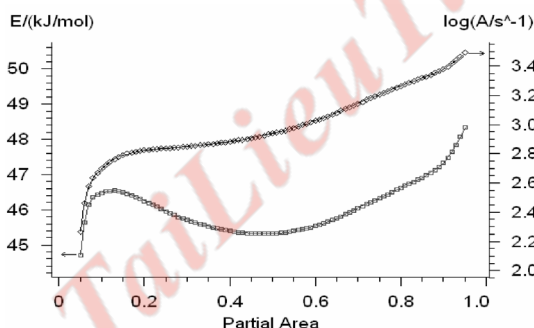
Kết quả nghiên cứu KHCN



a. Theo ASTM E698



b. Theo Friedmand



c. Theo OFW

Hình 2: Đồ thị kết quả xác định sơ bộ E và logA của phản ứng đóng rắn nhựa epoxy theo các mô hình tự do

ASTM E698 chỉ đúng trong trường hợp phản ứng có một giai đoạn, còn nếu phản ứng có từ hai giai đoạn trở lên thì phải thực hiện phân tích động học theo mô hình Friedman và mô hình OFW.

3.2.2. Xác định các thông số động học phản ứng bằng mô hình cơ sở (Xem Bảng 3, Hình 3)

Nhóm nghiên cứu đã lựa chọn 3 loại mô hình để phân tích động học của phản ứng này, đồng thời kiểm chứng và đối chiếu với mô hình phản ứng trong tài liệu tham khảo. Đó là:

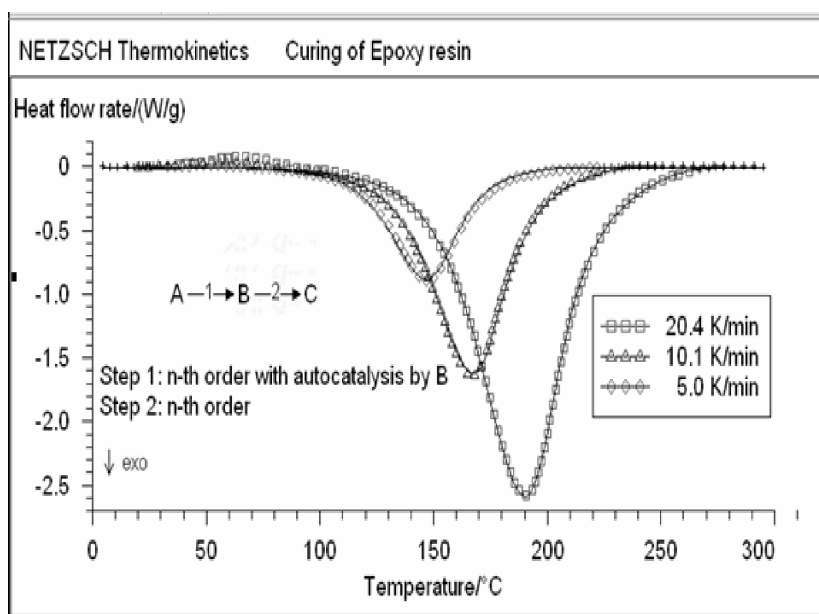
- Phản ứng hai giai đoạn nối tiếp (d:f) với giai đoạn 1 là phản ứng tự xúc tác qua chất

B ($C_n - B$) và giai đoạn 2 là phản ứng bậc n (F_n).

- Phản ứng hai giai đoạn cạnh tranh nối tiếp (d:f) với giai đoạn 1 là phản ứng tự xúc tác bậc 1 qua chất B ($C_1 - B$) và giai đoạn 2 là phản ứng bậc n (F_n).

- Phản ứng hai giai đoạn nối tiếp (d:f) với loại phản ứng mỗi giai đoạn là phản ứng bậc n (F_n).

Kết quả trên Bảng 3 cho thấy mô hình phản ứng hai giai đoạn nối tiếp (d:f) với giai đoạn 1 là phản ứng tự xúc tác qua chất B ($C_n - B$) và giai đoạn 2 là phản ứng bậc n (F_n) có hệ số tương quan cao nhất (0,9991) và $F_{exp} = 1 < F_{crit}$ (0,95) = 1,18; còn 2 mô hình còn lại có hệ số tương quan thấp hơn cũng như có F_{exp}



Hình 3: Đồ thị kết quả phân tích động học các phép đo DSC của phản ứng đóng rắn nhựa epoxy

Bảng 3. Kết quả xác định các thông số động học phản ứng đóng rắn nhựa epoxy theo mô hình cơ sở

Ký hiệu	Thông số động học	Giá trị	Hệ số tương quan	F_{exp}	$F_{crit}(0,05)$
d:f Cn (B)	$\log A_1/(s^{-1})$	2,599	0,9991	1,00	1,18
	$E_1/(kJ/mol)$	46,895			
	n_1	0,733			
	$\log K_{cat} 1$	1,302			
	Fn	$\log A_2/(s^{-1})$			
		$E_2/(kJ/mol)$			
		n_2			
d:f C1 (B)	$\log A_1/(s^{-1})$	2,581	0,9989	1,21	1,18
	$E_1/(kJ/mol)$	46,104			
	$\log K_{cat} 1$	1,194			
	Fn	$\log A_2/(s^{-1})$			
		$E_2/(kJ/mol)$			
		n_2			
	n_2	1,233			
d:f Fn	$\log A_1/(s^{-1})$	4,107	0,9969	3,57	1,18
	$E_1/(kJ/mol)$	52,449			
	n_1	0,752			
	Fn	$\log A_2/(s^{-1})$			
		$E_2/(kJ/mol)$			
		n_2			
	n_2	4,718			

Ghi chú: F_{exp} là chuẩn Fisher thực nghiệm và F_{crit} là chuẩn Fisher tiêu chuẩn. Theo lý thuyết, mô hình thích hợp nhất là mô hình có $F_{exp}=1$.

Bảng 4: Bảng phân loại độ nguy hiểm của phản ứng đóng rắn nhựa epoxy

Phản ứng nghiên cứu	Entanpy phản ứng nghiên cứu đo được ($ \Delta H $)(J/g)	Entanpy phản ứng lớn nhất theo CHETAH (J/g)	Hạng	Độ nguy hiểm
Phản ứng đóng rắn nhựa epoxy	390 ÷ 453	< 419 419 – 1256	D C	Rất thấp Thấp

cao hơn mô hình đầu tiên. Điều này có nghĩa mô hình động học phản ứng d:f với giai đoạn 1 là phản ứng tự xúc tác qua chất B ($C_n - B$), giai đoạn 2 là phản ứng bậc n (F_n) và các thông số động học của mô hình này là thích hợp nhất và tương đồng với kết quả trong tài liệu tham khảo về phân tích động học phản ứng đóng rắn nhựa epoxy. Do đó, mô hình phản ứng này được sử dụng để thực hiện bước dự đoán diễn biến của hệ phản ứng và tối ưu hóa biên dạng nhiệt độ của phản ứng tiếp theo.

Kết quả việc phân tích động học của phản ứng đóng rắn nhựa epoxy như sau:

- Loại mô hình phản ứng: phản ứng hai giai đoạn nối tiếp d:f ($A \xrightarrow{1} B \xrightarrow{2} C$) với giai đoạn 1 là phản ứng tự xúc tác qua chất B ($C_n - B$), giai đoạn 2 là phản ứng bậc n (F_n).

- Bậc phản ứng: $n_1=0,733$; $n_2=1,512$.

- Năng lượng hoạt hóa: $E_1=46,895$ (kJ/mol); $E_2=54,164$ (kJ/mol).

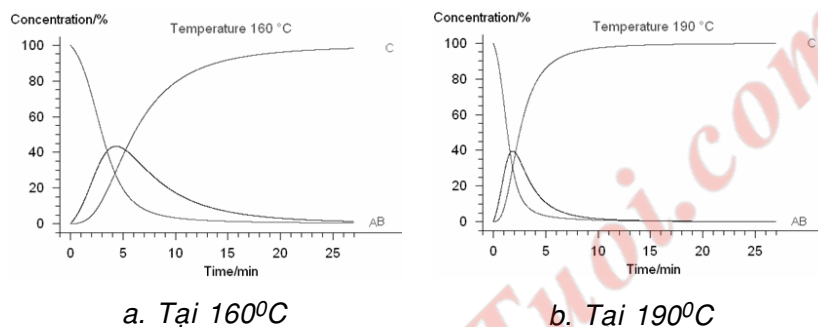
- Thừa số trước hàm mũ (thừa số tần suất): $\log A_1 = 2,599$ (s^{-1}); $\log A_2 = 4,9$ (s^{-1}).

- Hằng số tốc độ phản ứng tự xúc tác giai đoạn 1: $\log K_{cat} 1 = 1,302$.

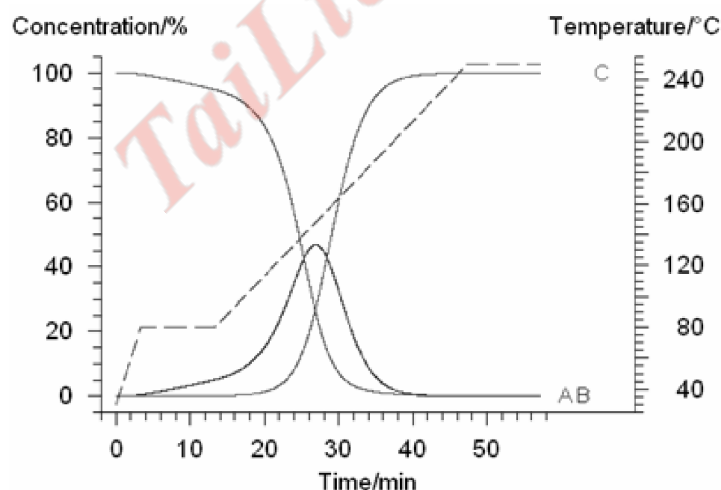
3.3. Ước lượng mối nguy hiểm của phản ứng (Xem Bảng 4)

Kết quả phân loại cho thấy độ nguy hiểm phản ứng đóng

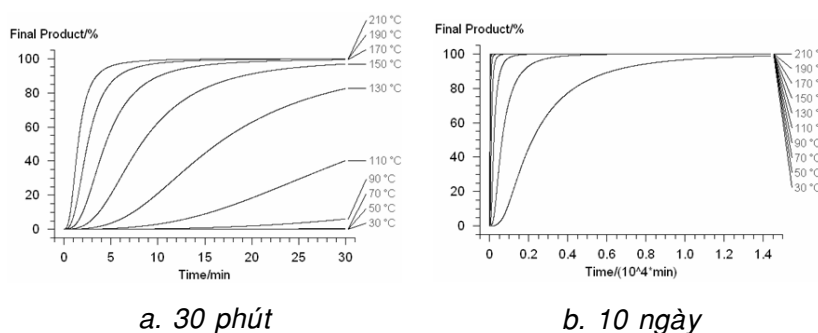
Kết quả nghiên cứu KHCN



Hình 4: Nồng độ các chất phản ứng của phản ứng đóng rắn nhựa epoxy tại các nhiệt độ theo thời gian



Hình 5: Nồng độ các chất phản ứng của phản ứng đóng rắn nhựa epoxy theo chương trình nhiệt độ đã chọn



Hình 6: Nồng độ sản phẩm cuối cùng của phản ứng đóng rắn nhựa epoxy tại các nhiệt độ theo thời gian

rắn nhựa epoxy nằm trong vùng nguy hiểm rất thấp và thấp. Đồng thời, do nhóm nghiên cứu đã thực hiện các phép đo DSC trong vùng nhiệt độ từ 30 đến 310°C, nhỏ hơn 600°C nên có thể kết luận các phản ứng này là có nguy hiểm thấp và rất thấp.

3.4. Dự đoán diễn biến của phản ứng

3.4.1. Nồng độ các chất phản ứng theo thời gian (Xem Hình 4, Hình 5)

Kết quả dự đoán nồng độ các chất phản ứng của phản ứng đóng rắn nhựa epoxy cho thấy phản ứng đóng rắn tại nhiệt độ 160°C diễn ra trong khoảng 25 phút, nhưng khi tiến hành đóng rắn nhựa epoxy tại 190°C thì phản ứng chỉ diễn ra hoàn toàn trong thời gian khoảng 10 phút. Với chương trình nhiệt độ đã lựa chọn, để có thể thu được chất C với 100% nồng độ thì sẽ mất khoảng thời gian là 40 phút.

3.4.2. Nồng độ sản phẩm cuối cùng theo thời gian (Xem Hình 6)

Nhóm nghiên cứu đã lựa chọn khoảng thời gian là 30 phút và 10 ngày để dự đoán nồng độ sản phẩm cuối cùng của phản ứng đóng rắn (Hình 6). Nhóm tác giả nhận thấy rằng trong khoảng thời gian 30 phút thì nồng độ sản phẩm cuối cùng của phản ứng đạt 100% chỉ khi phản ứng diễn ra ở 150°C trở lên (Hình 6a), còn nếu thực hiện trong 10 ngày thì phản ứng có thể diễn ra tại nhiệt độ thường là 30°C

(Hình 6b). Điều này cho thấy, nếu người sử dụng để nhựa epoxy chưa đóng rắn trong vòng 10 ngày trở lên tại nhiệt độ thường thì phản ứng hoàn toàn có thể tự diễn ra. Do đó, người sử dụng cần lưu ý và có các giải pháp lưu kho hợp lý khi chưa tiến hành đóng rắn nhựa epoxy nhằm mang lại sự an toàn và hiệu quả kinh tế cao nhất trong sản xuất.

Nhận xét: Kết quả của việc dự đoán diễn biến của phản ứng đóng rắn nhựa epoxy bằng phần mềm động học nhiệt có thể giúp người sử dụng chọn được các điều kiện tốt nhất để tiến hành phản ứng một cách nhanh chóng, tiết kiệm thời gian, công sức và tiền của để thực hiện các thí nghiệm tìm điều kiện tối ưu cho phản ứng.

IV. KẾT LUẬN

Đề tài đã xác định được các thông số động học của phản ứng đóng rắn nhựa epoxy. Việc phân tích động học phản ứng này cho kết quả tương đồng về mô hình động học phản ứng như đã công bố trong các tài liệu. Dựa trên kết quả đó, nhóm nghiên cứu đã thực hiện việc ước lượng mối nguy hiểm của phản ứng, dự đoán diễn biến của các hệ phản ứng cũng như tối ưu hóa các biên dạng nhiệt độ của phản ứng, giúp người sử dụng hiểu rõ và chọn được các điều kiện tốt nhất để tiến hành phản ứng trong sản xuất các vật liệu polyme một cách an toàn, nhanh chóng và kinh tế.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Nguyễn Khánh Huyền (2011), *Nghiên cứu xây dựng quy trình sử dụng máy nhiệt lượng vi sai quét DSC để xác định tính chất nhiệt động của một số hóa chất*, Đề tài mã số 2010/02/VBH, Viện NC KHKT Bảo hộ Lao động, Hà Nội.
- [2]. Lê Đức Ngọc (2011), *Nhập môn xử lý số liệu và kế hoạch hóa thực nghiệm*, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên – Đại học Quốc gia Hà Nội.
- [3]. Trần Văn Nhân (2011), *Hóa Lý – Tập 3*, NXB Giáo dục Việt Nam, Hà Nội.
- [4]. Đặng Quốc Nam (2010), *Nghiên cứu xây dựng phòng thí nghiệm đánh giá các nguy cơ gây cháy nổ do hóa chất gây ra trong sản xuất*, Tiểu dự án 7.1, Viện NC KHKT Bảo hộ Lao động.
- [5]. Trần Sơn (2001), *Động hóa học*, NXB Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội.
- [6]. Nguyễn Tiến Tài (2008), *Phân tích nhiệt ứng dụng trong nghiên cứu vật liệu*, NXB Khoa học Tự nhiên và Công nghệ, Hà Nội.
- [7]. Nguyễn Bá Tài (2009), *Phương pháp phân tích và nghiên cứu vật liệu*, Bài giảng môn học, Trường Đại học Bách Khoa TP Hồ Chí Minh.
- [8]. Nguyễn Thị Thu Thủy (2010), *Nghiên cứu chế tạo blend trên cơ sở cao su tự nhiên và cao su etylen propylen (EPDM)*, Luận văn Thạc sỹ khoa học, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội.

[9]. Center for Chemical Process Safety (CCPS) (1995), *Guidelines for Chemical Reactivity Evaluation and Application to Process Design*, Wiley-AIChE.

[10]. NETZSCH-Geratebau GmbH (2010), *Software Manual – NETZSCH Thermo-kinetics*, Germany.

[11]. NETZSCH-Geratebau GmbH (2009), *Instrument Manual – DSC 204 F1 Phoenix*, Germany.

[12]. Kaiserberger E., Opfermann J. (1991), *"Kinetic evaluation of exothermal reactions measured by DSC"*, *Thermochimica Acta*, 187, pp. 151-158.

[13]. Kaiserberger E., Opfermann J. (2003), *"Model-free methods of kinetic analysis and simulations"*, NETZSCH-Geratebau GmbH, Germany.

[14]. Opfermann J. (1995), *"Optimization of the Curing process of Epoxy-resin-based casting compounds using the DSC and Kinetic analysis"*, NETZSCH-Geratebau GmbH, Germany.

[15]. K.Y. Chen, C.M. Lin, C.S. Kao (2006), *"An evaluation of thermokinetic parameters for hydrogen peroxide at various concentrations by DSC"*, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 85-1, pp. 87-89.