

文章编号: 1006-9941(1999)04-0162-04

# 硝化棉一级自催化分解反应动力学参数数值模拟

宁斌科<sup>1,2</sup>, 刘蓉<sup>3</sup>, 杨正权<sup>2</sup>, 胡荣祖<sup>2</sup>, 俞庆森<sup>1</sup>

(1. 浙江大学化学系, 浙江 杭州 310027; 2. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065;

3. 南昌大学食品工程系, 江西 南昌 330047)

**摘要:** 提出了计算硝化棉(NC)一级自催化分解反应动力学参数的数值模拟方法。根据热重(TG)曲线分析结果,建立了描述NC失重50%前、后随时间变化的一级自催化反应微分动力学方程和一级反应微分动力学方程。

**关键词:** 硝化棉(NC); 自催化反应; 动力学参数; 数值模拟

**中图分类号:** O643; TQ 564.2

**文献标识码:** A

## 1 引言

硝化棉(NC)作为火炸药常用组分之一,其热分解动力学的研究至今方兴未艾<sup>[1]</sup>。许多资料<sup>[2-4]</sup>证实,NC热分解遵循一级自催化反应的规律,由于自催化反应本身的复杂性,求解其动力学参数较为复杂。作者提出了计算NC一级自催化分解反应动力学参数的数值模拟方法,利用Powell最优化法<sup>[5]</sup>编制了相应的计算机程序。该方法利用一条热重(TG)曲线,同时计算描述NC热分解过程的七个动力学参数。

## 2 数学模型

### 2.1 NC一级自催化热分解反应动力学

NC的热分析曲线由间断点(不连续点)分成两部分,前一部分用热解反应的自催化方程(1)描述。

$$\beta \frac{dy}{dT} = -[k_1(T) + k_2(T)]y + k_2(T)y^2 \quad (1)$$

式中,线性升温速率 $\beta = dT/dt$ , $y$ 是未反应物质的分数, $T$ 为温度, $t$ 为时间。 $k_1(T)$ 和 $k_2(T)$ 是一阶自催化方程在温度 $T$ 时的速率常数,其定义分别为:

$$k_1(T) = A_1 \cdot \exp(-E_1/RT)$$

$$k_2(T) = A_2 \cdot \exp(-E_2/RT)$$

式中, $A$ 为指前因子, $E$ 为活化能。

求解(1)式得:

$$y = \frac{\exp\left\{-\left[\frac{A_1}{\beta} S_1(T) + \frac{A_2}{\beta} S_2(T)\right]\right\}}{1 - \frac{1}{\beta} \int_{T_0}^T k_2(T) \cdot \exp\left\{-\left[\frac{A_1}{\beta} S_1(T) + \frac{A_2}{\beta} S_2(T)\right]\right\} dT} \quad (2)$$

式中,

$$S_1(T) = \int_{T_0}^T \exp(-E_1/RT) dT$$

$$S_2(T) = \int_{T_0}^T \exp(-E_2/RT) dT$$

方程(2)描述了一阶自催化反应深度与温度的关系,利用它可分析NC的热分析实验曲线的前半部分。

令:

$$Q(T) = \frac{A_1}{\beta} S_1(T) + \frac{A_2}{\beta} S_2(T)$$

$$\begin{aligned} W(T) &= \frac{1}{\beta} \int_{T_0}^T k_2(T) \cdot \exp[-Q(T)] dT \\ &= \frac{A_2}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left\{-\left[\frac{E_2}{RT} + Q(T)\right]\right\} dT \end{aligned}$$

代入(2)式得:

$$y(T) = \frac{\exp[-Q(T)]}{1 - W(T)}$$

由热分解曲线 $y_i = y(T_i)$ 可得数据 $(T_i, y_i)$  ( $i = 1, 2, \dots, N$ ),其中曲线拐点前一段包括 $M$ 个数据点,后一段包括 $N - M$ 个数据点。前 $M$ 个数据点代入误差平方和函数,得:

收稿日期: 1999-09-06 修回日期: 1999-11-08

作者简介: 宁斌科(1968-),男,副研,博士,从事含能材料合成和物化性能研究。

$$F_1(E_1, A_1, E_2, A_2) = \sum_{i=1}^M \left\{ y_i - \frac{\exp[-Q(T_i)]}{1 - W(T_i)} \right\}^2 \quad (4)$$

式中:

$$Q(T_i) = \frac{A_1}{\beta} S_1(T_i) + \frac{A_2}{\beta} S_2(T_i)$$

$$W(T_i) = \frac{A_2}{\beta} \int_{T_0}^{T_i} \exp\left\{-\left[\frac{E_2}{RT} + Q(T_i)\right]\right\} dT$$

方程(4)就是求 NC 热分解动力学参数  $E_1, A_1, E_2, A_2$  的计算模型。

## 2.2 简单 $n$ 阶反应动力学

NC 热分析曲线的后一部分用简单动力学分析,其  $n$  阶速率方程为:

$$\frac{dy}{dt} = -A_3 \cdot \exp(-E_3/RT) y^n \quad (5)$$

下面分  $n=1$  与  $n \neq 1$  两种情况考虑。

### 2.2.1 $n=1$ 时的数学模型

当  $n=1$  时, (5) 式变为

$$\frac{dy}{dt} = -A_3 \cdot \exp(-E_3/RT) y \quad (6)$$

分离变量并积分,再代入数据点,得到求动力学参数  $E_3, A_3$  的计算模型

$$F_2(E_3, A_3) = \sum_{i=M+1}^N \left\{ y_i - y_M \cdot \exp\left[-\frac{A_3}{\beta} S_3(T_i)\right] \right\}^2 \quad (7)$$

$$S_3(T_i) = \int_{T_M}^{T_i} \exp(-E_3/RT) dT, \quad i = M+1, \dots, N \quad (8)$$

### 2.2.2 当 $n \neq 1$ 时的数学模型

当  $n \neq 1$  时,将  $\beta = dT/dt$  代入(5),得:

$$\beta \frac{dy}{dT} = -k_3(T) y^n \quad (9)$$

分离变量后积分,再代入数据点,得到求动力学参数  $E_3, A_3, n$  的计算模型

$$F_3(E_3, A_3, n) = \sum_{i=M+1}^N \left\{ y_i - \left[ y_M^{1-n} + \frac{(n-1)A_3}{\beta} S_3(T_i) \right]^{\frac{1}{1-n}} \right\}^2 \quad (10)$$

## 3 计算方法及计算实例

### 3.1 计算方法

Powell 算法属于共轭方向法的范围,它不需要计

算目标函数的导数,使用起来准备时间少,并且收敛速度也比较快。我们利用 Powell 最优化方法求目标函数  $F_1, F_2, F_3$  的极小值,从而计算出热分解动力学参数。函数值计算中涉及到的有关积分用半收敛级数逼近,或者用 Simpson 求积公式计算。在 Powell 最优化方法中,一维搜索采用三点二次抛物线方法。

### 3.2 计算实例

#### 3.2.1 数据来源

计算用数据 ( $T_i, Y_i, i=1, 2, \dots, N$ ) 来自非等温条件下 NC 的热分解实验。该实验在美国 TA 仪器公司产的 2100 型 TGA-DTA 仪上进行。操作条件为: 试样量, 小于 1mg; 升温速率,  $18\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ ; 气氛, 流动氮气 ( $100\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ; 纯度 99.0%)。

#### 3.2.2 原始数据

用于计算  $E_1, E_2, A_1, A_2, E_3$  和  $A_3$  的原始数据列在表 1 中。这些数据取自相应 NC 的 TG 曲线。

### 3.3 计算结果

将表 1 原始数据代入计算模型(4)、(7)、(8)和(10), 则得如表 2 所示的动力学参数。

## 4 结论

(1) 提出了计算 NC 一级自催化分解反应动力学参数的数值模拟方法, 利用 Powell 最优化法编制了相应的计算机程序。该方法利用一条热重(TG)曲线, 同时计算描述 NC 热分解过程的七个动力学参数, 计算结果令人满意。

(2) NC 热分解反应动力学参数与其含氮量在所研究的范围内不敏感。

(3) 非等温条件下 NC (含氮量为 12.02% ~ 13.88%) 失重 50% 前 TG 曲线可用一级自催化方程描述:

$$\frac{dy}{dt} = -10^{16.4 \pm 0.1} e^{-\frac{180890 \pm 2890}{RT}} y - 10^{16.8 \pm 0.2} e^{-\frac{173518 \pm 1790}{RT}} y(1-y)$$

失重 50% 后的 TG 曲线可用如下方程描述:

$$\frac{dy}{dt} = -10^{16.7 \pm 0.5} e^{-\frac{155200 \pm 1760}{RT}} y \quad (n=1)$$

$$\frac{dy}{dt} = -10^{16.8 \pm 0.1} e^{-\frac{153500 \pm 1460}{RT}} y^{-1.68 \pm 1.25} \quad (n \neq 1)$$

表 1 用 TGA-DTA 法得到的 NC 的热分解数据  
Table 1 Thermal decomposition data of NC determined by TGA-DTA

No.	$T_i/K$	$Y_i$	No.	$T_i/K$	$Y_i$	No.	$T_i/K$	$Y_i$	No.	$T_i/K$	$Y_i$
NC(13.88% N)											
1	423.15	0.9983	11	460.65	0.9882	21	477.45	0.07070	31	498.15	0.00995
2	427.65	0.9982	12	463.65	0.9840	22	477.65	0.02083	32	501.15	0.00956
3	436.65	0.9979	13	466.65	0.9777	23	477.85	0.01892	33	504.15	0.00902
4	439.65	0.9976	14	469.65	0.9680	24	477.95	0.01797	34	507.15	0.00878
5	442.65	0.9973	15	472.65	0.9517	25	480.15	0.01635	35	510.15	0.00839
6	445.65	0.9968	16	475.65	0.9293	26	483.15	0.01496	36	513.15	0.00799
7	448.65	0.9961	17	476.65	0.8045	27	486.15	0.01365	37	516.15	0.00777
8	451.65	0.9950	18	476.95	0.5076	28	489.15	0.01245	38	522.15	0.00715
9	454.65	0.9934	19	477.05	0.3385	29	492.15	0.01152	39	534.15	0.00616
10	457.65	0.9912	20	477.25	0.1896	30	495.15	0.01069	40	552.15	0.00504
NC(13.61% N)											
1	423.15	0.9915	11	453.15	0.9809	21	477.15	0.9062	31	492.15	0.00913
2	426.15	0.9910	12	456.15	0.9788	22	478.15	0.8480	32	495.15	0.00837
3	429.15	0.9903	13	459.15	0.9760	23	478.65	0.6693	33	498.15	0.00763
4	432.15	0.9894	14	462.15	0.9725	24	478.75	0.4868	34	501.15	0.00706
5	435.15	0.9887	15	465.15	0.9679	25	478.95	0.3216	35	504.15	0.00648
6	438.15	0.9877	16	468.15	0.9615	26	479.15	0.1563	36	507.15	0.00602
7	441.15	0.9867	17	471.15	0.9519	27	479.65	0.01822	37	510.15	0.00561
8	444.15	0.9855	18	474.15	0.9363	28	483.15	0.01215	38	513.15	0.00539
9	447.15	0.9844	19	475.15	0.9286	29	486.15	0.01114	39	522.15	0.00445
10	450.15	0.9827	20	476.15	0.9187	30	489.15	0.00997	40	543.15	0.00298
NC(12.82% N)											
1	423.15	0.9872	11	459.15	0.9744	21	479.55	0.5029	31	495.15	0.02260
2	426.15	0.9869	12	465.15	0.9654	22	479.65	0.4163	32	498.15	0.01861
3	429.15	0.9862	13	468.15	0.9581	23	479.85	0.2769	33	501.15	0.01528
4	432.15	0.9860	14	471.15	0.9479	24	480.15	0.1238	34	504.15	0.01262
5	435.15	0.9855	15	474.15	0.9323	25	480.35	0.05726	35	507.15	0.01038
6	438.15	0.9848	16	477.15	0.9060	26	481.65	0.04810	36	510.15	0.00883
7	441.15	0.9841	17	477.65	0.8995	27	483.15	0.04476	37	513.15	0.00695
8	444.15	0.9832	18	478.95	0.8920	28	486.15	0.03921	38	522.15	0.00307
9	447.15	0.9821	19	479.15	0.7830	29	489.15	0.03316	39	526.15	0.00149
10	453.15	0.9794	20	479.35	0.6740	30	492.15	0.02756	40	531.15	0.00018
NC(12.02% N)											
1	423.15	0.9892	11	468.15	0.9671	21	487.65	0.1224	31	516.15	0.05528
2	426.15	0.9891	12	471.15	0.9581	22	489.15	0.1160	32	519.15	0.05298
3	429.15	0.9890	13	474.15	0.9448	23	492.15	0.1037	33	525.15	0.04917
4	435.15	0.9886	14	477.15	0.9218	24	495.15	0.09265	34	531.15	0.04597
5	441.15	0.9879	15	478.65	0.9020	25	498.15	0.08314	35	537.15	0.04323
6	447.15	0.9866	16	480.15	0.8684	26	501.15	0.07530	36	540.15	0.04221
7	450.15	0.9857	17	481.65	0.8311	27	504.15	0.06944	37	546.15	0.03994
8	453.15	0.9844	18	483.15	0.7653	28	507.15	0.06483	38	555.15	0.03706
9	459.15	0.9806	19	484.65	0.1440	29	510.15	0.06112	39	561.15	0.03505
10	463.15	0.9757	20	486.15	0.1289	30	513.15	0.05808	40	573.15	0.03206

表2 NC热分解数据的计算结果  
Table 2 Calculated results by fitting Eqns. (4), (7) and (10)

NC	Eqn. (4)					Eqn. (7) ( $n=1$ )			Eqn. (10) ( $n \neq 1$ )			
	$E_1$	$E_2$	$A_1$	$A_2$	$SD^{1)}$	$E_3$	$A_3$	$SD$	$E_3$	$A_3$	$n$	$SD^{1)}$
	/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	/ $\text{s}^{-1}$	/ $\text{s}^{-1}$	/ %	/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	/ $\text{s}^{-1}$	/ %	/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	/ $\text{s}^{-1}$		/ %
13.88% N	181.86	171.73	$10^{16.4}$	$10^{16.7}$	4.53	153.45	$10^{16.8}$	1.03	152.04	$10^{16.8}$	1.23	1.20
13.61% N	184.70	174.70	$10^{16.5}$	$10^{16.9}$	2.94	155.08	$10^{16.8}$	0.86	153.60	$10^{16.8}$	1.30	1.35
12.82% N	178.00	174.00	$10^{16.4}$	$10^{17.0}$	6.54	156.38	$10^{16.8}$	1.98	155.00	$10^{16.8}$	1.25	2.07
12.02% N	179.70	173.64	$10^{16.4}$	$10^{16.7}$	1.45	155.92	$10^{16.2}$	5.90	153.36	$10^{16.7}$	2.93	3.19

注: 1)  $SD$  为标准偏差, 相应于目标函数  $F_1$ ,  $F_2$  和  $F_3$ 。

#### 参考文献:

- [1] Brill T B and Gongwer P E. Thermal decomposition of energetic materials 69. Analysis of kinetics of nitrocellulose at 50 ~ 500°C [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1997, 22: 38.
- [2] Eisenreich N and Pfeil A. Non-linear least-squares fit of non-isothermal thermoanalytical curves. Reinvestigation of the kinetics of the autocatalytic decomposition of nitrated cellulose [J]. Thermochim. Acta, 1983, 61: 13.
- [3] Eisenreich N. Beitrag zur kinetik thermischer zersetzung-seaktionen (Thermoanalytische auswertung der zersetzung von nitrocellulose) [D]. Technical University of Munich, 1978.
- [4] Jutier J J, Harrison Y, Premont S and Prud'homme R E J. A nonisothermal fourier transform infrared degradation study of nitrocelluloses derived from wood and cotton [J]. Appl. Polym. Sci., 1987, 33: 1359.
- [5] Powell M J D. An efficient method for finding minimum of several variables without calculating derivatives [J]. Comput. J., 1964, 7: 155.

## Numerical Simulation of Kinetic Parameters of the First-order Autocatalytic Decomposition of NC

NING Bin-ke<sup>1,2</sup>, LIU Rong<sup>3</sup>, YANG Zheng-quan<sup>2</sup>, HU Rong-zu<sup>2</sup>, YU Qing-sen<sup>1</sup>

(1. Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;

2. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China;

3. Department of Food Engineering, Nanchang University, Nanchang 330047, China)

#### Abstract:

A numerical simulation method is presented to compute kinetic parameters of the first-order autocatalytic decomposition (FOACD) of nitrocellulose (NC). Based on the TG analysis results, two differential kinetic equations of the FOACD and the first-order reaction are proposed to describe change before and after 50% weight loss of NC along with time.

**Key words:** nitrocellulose (NC); autocatalytic reaction; kinetic parameters; numerical simulation