

Каталитическая деструкция модельной полиароматической системы (бензотиофен-фенантрен) с использованием полимерного донора водорода

А. Түсіпхан, К.К. Есенбаева*,
А.Ж. Сарсенбекова, З.Б. Аканова,
Н.Ж. Балпанова, М.И. Байкенов

Карагандинский университет имени
академика Е.А. Букетова,
Караганда, Казахстан

*E-mail: kyzgaldak87@mail.ru

В работе изучено влияние каталитических добавок, содержащих железо и титан, полученных из шлака конвертерного цеха АО «Qarmet», при термической деструкции модельной смеси. В качестве донора водорода использовался полимерный материал – полиэтилен. Термическую деструкцию смеси, состоящей из фенантрена и бензотиофена, в присутствии полиэтилена и каталитических добавок на основе железа и титана исследовали методом термогравиметрического анализа. Показано, что разложение указанных органических систем, моделируемое по методу Коатса-Редферна, достоверно отражает их термокинетическое поведение и обеспечивает устойчивые результаты при статистической обработке экспериментальных данных.

Каталитические добавки оказывают существенное влияние на кинетику процессов термического разложения и деструкции исследуемых систем. Показано, что титансодержащий катализатор способствует заметному снижению энергетического барьера реакции и энергии активации, тогда как железосодержащий катализатор обеспечивает высокую воспроизводимость и стабильность кинетических параметров. Установлена применимость модели D3 (трехмерной диффузии) для корректного описания процесса термодеструкции, а также подтверждена надежность метода Монте-Карло при учёте экспериментальных флуктуаций.

Дополнительно установлено, что введение катализаторов существенно изменяет кинетику деструкции: титансодержащий катализатор приводит к снижению энергии активации, тогда как железосодержащий катализатор обеспечивает максимальную воспроизводимость определяемых кинетических параметров в серии независимых экспериментов.

Ключевые слова: катализатор; фенантрен; бензотиофен; полиэтилен; энергия активации.

Сутегінің полимерлік донорын пайдалана отырып модельді полиароматтық жүйенің (бензотиофен-фенантрен) каталитикалық деструкциясы

А.Түсіпхан, К.К. Есенбаева*,
А.Ж. Сарсенбекова, З.Б. Аканова,
Н.Ж. Балпанова, М.И. Байкенов

Академик Е.А. Бөкетов атындағы
Қарағанды университеті,
Қарағанды, Қазақстан

*E-mail: kyzgaldak87@mail.ru

Жұмыста «Qarmet» АҚ конвертер цехының шлағынан алынған темір және титан құрамды каталитік қоспалардың модельдік қоспаның термиялық деструкциясына әсері зерттелді. Сутек доноры ретінде полимерлі материал – полиэтилен қолданылды. Фенантрен мен бензотиофеннен тұратын қоспаның полиэтилен және темір мен титан негізіндегі каталитік қоспалар қатысында термиялық деструкциясы термогравиметриялық талдау әдісімен зерттелді.

Коутс–Редферн әдісі бойынша модельденген аталған органикалық жүйелердің ыдырауы олардың термокинетикалық сипатын дәл көрсететіні және тәжірибелік деректерді статистикалық өңдеу кезінде тұрақты нәтижелер беретіні көрсетілді.

Каталитік қоспалар зерттелген жүйелердің термиялық ыдырау және деструкция процестерінің кинетикасына елеулі әсер етеді. Титан құрамды катализатор реакцияның энергетикалық тосқауылын, яғни белсендіру энергиясын айтарлықтай төмендететіні, ал темір құрамды катализатор кинетикалық параметрлердің жоғары қайталанғыштығы мен тұрақтылығын қамтамасыз ететіні анықталды.

Термодеструкция процесін дұрыс сипаттау үшін D3 (үш өлшемді диффузия) моделін қолдануға жарамдылығы анықталды, сондай-ақ эксперименттік флуктуацияларды есепке алуда Монте-Карло әдісінің сенімділігі дәлелденді.

Сонымен қатар, катализаторларды енгізу деструкция кинетикасын айтарлықтай өзгертетіні анықталды: титан құрамды катализатор белсендіру энергиясын төмендетсе, темір құрамды катализатор тәуелсіз тәжірибелер қатарында анықталатын кинетикалық параметрлердің ең жоғары қайталануын қамтамасыз етеді.

Түйін сөздер: катализатор; фенантрен; бензотиофен; полиэтилен; белсендіру энергиясы.

Catalytic destruction of a model polyaromatic system (benzothiophene–phenanthrene) using a polymeric hydrogen donor

A. Tusipkhan, K.K. Yessenbayeva,
A.Zh. Sarsenbekova, Z.B. Akanova,
N.Zh. Balpanova, M.I. Baikenov

Karaganda Buketov University,
Karaganda, Kazakhstan

*E-mail: kyzgaldak87@mail.ru

The study investigates the effect of catalytic additives containing iron and titanium, derived from converter shop slag of Qarmet JSC, on the thermal destruction of a model mixture. A polymeric material, polyethylene, was used as a hydrogen donor. The thermal decomposition of a mixture consisting of phenanthrene and benzothiophene, in the presence of polyethylene and iron- and titanium-based catalytic additives, was examined using thermogravimetric analysis. It is shown that the decomposition of these organic systems, modeled using the Coats–Redfern method, reliably reflects their thermokinetic behavior and provides consistent results under statistical processing of experimental data.

Catalytic additives exert a significant influence on the kinetics of thermal decomposition and degradation processes in the studied systems. It is demonstrated that the titanium-containing catalyst promotes a noticeable reduction in the reaction energy barrier and activation energy, whereas the iron-containing catalyst ensures high reproducibility and stability of the kinetic parameters. The applicability of the D3 model (three-dimensional diffusion) for the accurate description of the thermodestruction process has been established, and the reliability of the Monte Carlo method has been confirmed when accounting for experimental fluctuations.

Additionally, it has been established that the introduction of catalysts substantially alters the degradation kinetics: the titanium-containing catalyst leads to a decrease in activation energy, while the iron-containing catalyst ensures maximum reproducibility of the determined kinetic parameters across a series of independent experiments.

Keywords: catalyst; phenanthrene; benzothiophene; polyethylene; activation energy.



Статья (Article)

Каталитическая деструкция модельной полиароматической системы (бензотиофен-фенантрен) с использованием полимерного донора водорода

А. Тусипхан , К.К. Есенбаева* , А.Ж. Сарсенбекова , З.Б. Аканова ,
Н.Ж. Балпанова , М.И. Байкенов 

Карагандинский университет имени академика Е.А. Букетова,
ул. Университетская 28, Караганда 100002, Казахстан

*E-mail: kyzgaldak87@mail.ru

1. Введение

Полиароматические углеводороды, такие как фенантрен, антрацен, бензотиофен и др., благодаря высокой термической устойчивости при температурах выше 400-450°C широко применяются в качестве модельных соединений при изучении процессов термической деструкции и деструктивной гидрогенизации тяжёлого и твёрдого углеводородного сырья [1-4]. Одной из ключевых задач таких процессов остаётся подбор эффективного донора водорода. На сегодняшний день наиболее распространённым соединением является тетралин, однако его донорная способность ограничена (~30%), а высокая стоимость делает его применение в промышленном масштабе экономически нецелесообразным. В этом контексте полимерные материалы рассматриваются как перспективная альтернатива — они потенциально способны выступать в качестве доноров водорода, особенно в составе катализируемых систем термической переработки [5-10].

Современные термохимические методы утилизации полимеров (захоронение, сжигание, пиролиз) сталкиваются с рядом ограничений, включая высокие энергозатраты и образование трудноутилизуемых смолистых остатков. В связи с этим актуальны подходы, предполагающие каталитическое направление деструкции с возможностью целенаправленного получения жидких и газообразных продуктов, пригодных для дальнейшего использования в топливной и нефтехимической промышленности [11-12].

Цель настоящего исследования — экспериментально оценить каталитическое влияние техногенных отходов,

содержащих железо и титан (АО «Qarmet»), на кинетику термической деструкции модельной полиароматической системы на основе фенантрена, бензотиофена и полиэтилена. В работе проводится сравнительный анализ активности железо- и титансодержащих катализаторов, определяются соответствующие кинетические параметры (энергия активации и предэкспоненциальный множитель) с использованием модели трёхмерной диффузии (D3) и интегрального уравнения Коатса-Редферна.

Особенностью данного исследования является применение статистического подхода на основе метода Монте-Карло для оценки воспроизводимости и устойчивости полученных кинетических характеристик к флуктуациям экспериментальных данных. Такой подход обеспечивает не только более надёжную интерпретацию результатов, но и позволяет обосновать применимость выбранной кинетической модели с учётом неоднородного состава катализаторов вторичного происхождения.

В отличие от ранее опубликованных нами работ [13-14], где рассматривались отдельные аспекты термической деструкции полимеров или использование катализаторов в реакциях гидрогенизации, в данном исследовании впервые:

- проведён сравнительный анализ действия катализаторов на основе отходов (Fe и Ti) с учётом их элементного состава;
- применён статистический подход методом Монте-Карло к оценке стабильности кинетических параметров;
- проанализирована устойчивость модели трёхмерной диффузии (D3) к стохастическим флуктуациям экспериментальных данных;

— получены новые статистически обоснованные значения энергии активации и предэкспоненциального множителя, подтверждённые гистограммами, Q–Q графиками и диаграммами размаха.

Эти подходы расширяют понимание механизма действия катализаторов в условиях термической деструкции.

2. Эксперимент

В качестве объектов исследования использовали модельные соединения: фенантрен (х.ч.) и бензотиофен (х.ч.).

Роль каталитических добавок выполняли титансодержащие (Образец №1) и железосодержащие (Образец №2) отходы компании АО «Qarmet». Титансодержащие (Образец №1) и железосодержащие (Образец №2) отходы были измельчены на истирателе (Stegler LM-250 (250 г, 28000 об./мин) и пропускали через сито размером 0,1 мм. Элементный состав каталитических добавок с размером частиц меньше или равно 0,1 мм приведен в таблице 1.

Анализ элементного состава показал, что образец №1 содержит умеренное количество железа (2,20%) и титана (0,26%) при низком содержании других элементов. В образце №2 зафиксировано значительно более высокое содержание железа (28,3%), а также существенные количества магния (3,16%), марганца (2,01%), алюминия (0,57%) и ванадия (0,42%), что может оказывать влияние на каталитическую активность и селективность данной добавки.

Термическое разложение модельных смесей исследовали методом термогравиметрический анализ с использованием дериватографа LabsysEvo TG-DTA/DSC (SETARAM, Франция) в корундовых тиглях при 30-800°C в атмосфере аргона. ТГА – это метод, основанный на непрерывной регистрации изменения массы образца в процессе нагревания, позволяющий определить температурные интервалы и этапы термического разложения вещества. Дифференциальный термогравиметрический анализ (ДТГ) представляет собой первую производную ТГА-кривой и используется для определения температур, соответствующих максимальной скорости потери массы, что позволяет более точно охарактеризовать стадии разложения.

Скорости подачи защитного и продувочного газа составляли соответственно 20 и 50 мл/мин. Обработка экспериментальных данных проводилась с использованием программного обеспечения OriginLab и вычислительной среды Python Anaconda3.

В рамках исследования были проанализированы следующие композиционные системы:

система №1: смесь фенантрена, бензотиофена и полиэтилена (1%);

система №2: система №1 с добавлением 1% железосодержащего катализатора;

система №3: система №1 с добавлением 1% титансодержащего катализатора.

Для каждой исследуемой системы была проведена симуляция случайных флуктуаций степени превращения (α) путём генерации 100 наборов данных с отклонениями $\pm 1\%$. На основе этих данных были построены аппроксимационные кривые с использованием уравнения Коатса-Редферна и модели трёхмерной диффузии (D3) для оценки устойчивости и воспроизводимости рассчитанных кинетических параметров.

3. Результаты и обсуждение

3.1 Анализ термогравиметрических данных (ТГА/ДТГ)

На рисунке 1 представлены результаты ТГА и ДТГ для трёх исследуемых систем: (а) фенантрен + бензотиофен + полиэтилен (1%); (b) та же смесь с добавлением 1% железного катализатора; (с) аналогичная смесь с добавлением 1% титанового катализатора.

Исследования проводились при различных скоростях нагрева (2,5; 5,0; 7,5; 12,5°C/мин) с целью оценки термостойкости и влияния катализаторов на кинетику термической деструкции.

Для системы (а) наблюдается двухстадийный характер деградации по данным ТГА. С увеличением скорости нагрева температурные интервалы смещаются в сторону более высоких значений, что указывает на кинетическую природу процесса. ДТГ-кривые (рисунок 1а) демонстрируют два чётко выраженных максимума, соответствующих разложению органических компонентов и полиэтилена. Пики имеют относительно низкую интенсивность, а температура разложения выше, чем в катализируемых системах, что указывает на отсутствие ускорения реакции.

Таблица 1 – Элементный состав титансодержащих и железосодержащих отходов компании АО «Qarmet»

№	Единица измерения, %									
	Al	Co	Cr	Fe	Ti	P	Mg	Mn	V	S
Образец №1	0,04	2·10 ⁻³	0,05	2,20	0,26	0,02	0,02	0,05	2·10 ⁻³	0,01
Образец №2	0,57	2·10 ⁻⁴	0,2	28,3	0,12	1,00	3,16	2,01	0,42	0,12

Добавление железосодержащего катализатора (1%) заметно влияет на форму и положение ТГА/ДТГ-кривых (рисунок 1b). Наблюдается смещение начала термической деструкции в область более низких температур и увеличение интенсивности основного ДТГ-пика. Это свидетельствует об активном участии железа в процессе разложения, ускоряя первую стадию деградации. ДТГ-кривые (рисунок 1b) становятся более дифференцированными, появляются дополнительные пики, что указывает на образование промежуточных соединений и изменение механизма термического распада.

Смесь с добавлением титаносодержащего катализатора (1%) демонстрирует наиболее выраженное каталитическое поведение (рисунок 1c). ТГА-кривые указывают на более раннее начало разложения и расширение температурного диапазона деструкции. ДТГ-кривые (рисунок 1c) характеризуются высокой амплитудой основного пика и наличием плеча или вторичного максимума. Это свидетельствует о многостадийной деградации и высокой активности Ti-компонента в расщеплении как ароматических соединений, так и полимерной матрицы.

Сравнительный анализ кривых подтверждает, что титан обладает более выраженным каталитическим эффектом по сравнению с железом, обеспечивая более глубокую и быструю деградацию компонентов смеси. Это согласуется с литературными данными. Как показано в [6], температура начала термолиты полиэтилена без катализаторов составляет около 390-400°C, тогда как в нашем исследовании с применением Ti-содержащего катализатора разложение начинается уже при ~360°C. Кроме того, значения энергии активации, рассчитанные нами (17,3 кДж/моль), значительно ниже приведённых в [7] (до 220 кДж/моль), что подтверждает высокую каталитическую активность исследуемых добавок.

3.2 Каталитическое влияние и возможные механизмы
Полученные термогравиметрические данные (рисунок 1) указывают на выраженное влияние железо- и титаносодержащих катализаторов на температурные характеристики и форму ДТГ-кривых. Это свидетельствует о вовлечённости катализаторов не только в теплоперенос, но и в химическое взаимодействие с компонентами реакционной смеси.

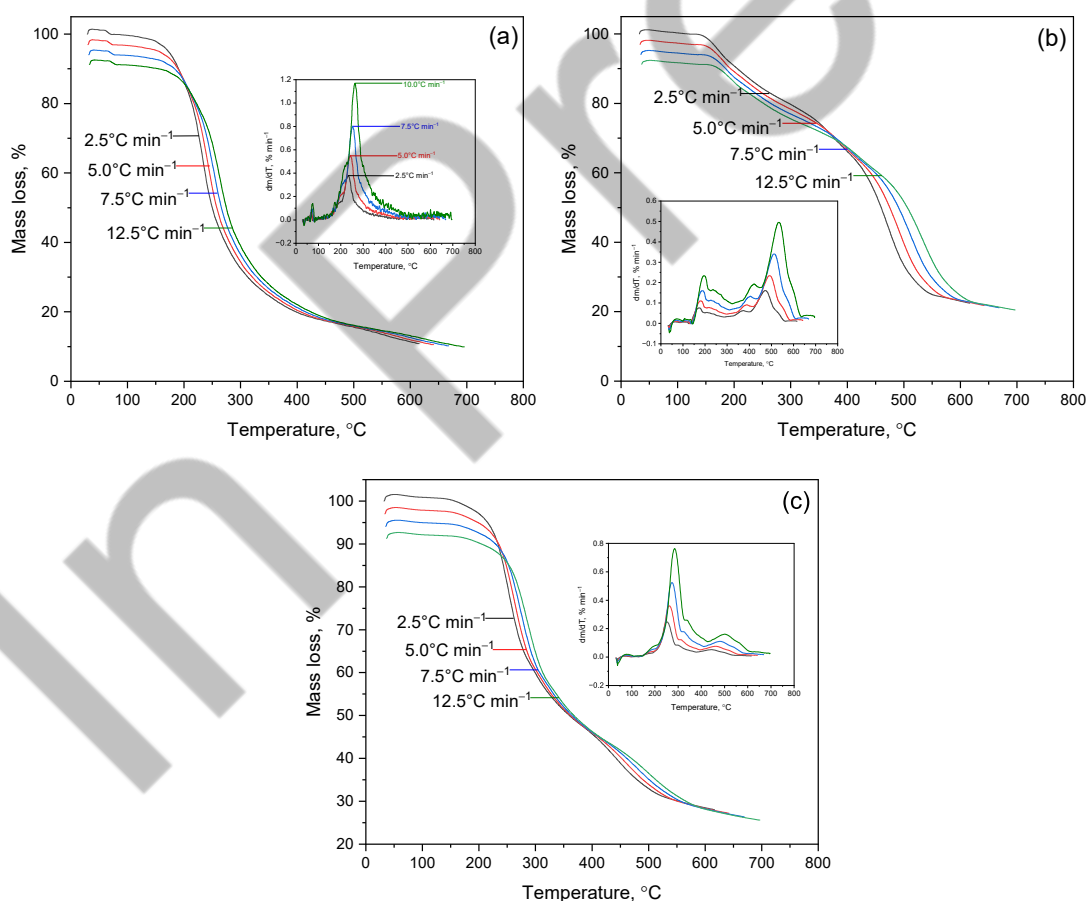
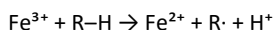


Рисунок 1 – ТГА и ДТГ-кривые для систем: (а) – фенантрен+бензотиофен+ полиэтилен 1%; (b) – фенантрен+бензотиофен + полиэтилен 1%+ железный катализатор1%; (c) – фенантрен+бензотиофен+полиэтилен 1%+титановый катализатор 1% при различных скоростях нагрева (2,5; 5,0; 7,5; 12,5°C/мин)

Согласно элементному анализу, катализаторы содержат железо преимущественно в трёхвалентной форме (Fe^{3+}), а титан – в виде Ti^{4+} . При температурах выше 300°C ионы металлов могут участвовать в окислительно-восстановительных превращениях. В частности, Fe^{3+} восстанавливается до Fe^{2+} с одновременным иницированием радикальных реакций:



Аналогично, Ti^{4+} способен активировать процессы дегидрирования, облегчая расщепление связей C–C и C–H:



В присутствии полиэтилена указанные катализаторы также способствуют образованию водородсодержащих радикалов, которые могут участвовать в донорной передаче водорода к полиароматическим соединениям (например, фенантрено и бензотиофену). Это повышает степень их насыщения и инициирует последующее разложение [6, 7, 12].

Таким образом, полиэтилен в исследуемых системах выполняет функцию донора водорода, а металлы – активных центров, способствующих переносу. Наблюдаемое снижение температуры начала разложения и энергии активации в системах с катализаторами подтверждает участие этих механизмов. Изменения в форме ДТГ-кривых (смещение, увеличение амплитуды, появление новых максимумов) указывают на модификацию путей термической деструкции под действием активных центров.

Таким образом, эффект применения катализаторов заключается не только в их физико-химических свойствах, но и в непосредственном участии в механизмах термодеструкции, что подтверждается снижением температуры разложения и увеличением скорости потери массы.

В условиях термолитической деструкции существенную роль играют ионы Fe^{3+} и Ti^{4+} , обладающие выраженными окислительно-восстановительными свойствами. Эти центры способны инициировать радикальные процессы и участвовать в реакциях переноса электрона, что приводит к активации C–C и C–H связей. Присутствие Fe^{3+} может способствовать образованию радикальных интермедиатов за счёт одноэлектронного окисления органических фрагментов, тогда как Ti^{4+} проявляет склонность к координационному взаимодействию с функциональными группами, облегчая протекание реакций дегидратации.

Анализ ДТГ-кривых показывает, что для системы с титаносодержащим катализатором характерно появление плеча или вторичного максимума, что свидетельствует о наложении нескольких стадий термического разложения. Данный эффект может быть обусловлен последовательной дегградацией алифатических и ароматических компонентов,

протекающей в различных температурных интервалах. Такое поведение указывает на многостадийный механизм термической деструкции сложных органических систем [8].

Оценка точности и устойчивости кинетических моделей в условиях неопределённости исходных данных является важным этапом термогравиметрического анализа. Даже незначительные колебания степени превращения (α) способны оказывать влияние на расчётные параметры, особенно при применении численных методов. В связи с этим в настоящем исследовании была проведена симуляция методом Монте-Карло, включающая внесение стохастических отклонений в пределах $\pm 1\%$ к экспериментальным значениям α . Это позволило количественно оценить чувствительность используемой модели к флуктуациям и подтвердить воспроизводимость расчётных данных.

На рисунке 2 представлены результаты аппроксимации экспериментальных термогравиметрических данных с учётом стохастических искажений. Сплошные линии отображают экспериментальные кривые, пунктирные – результаты первых пяти итераций численного моделирования. Цветные маркеры обозначают соответствующие смоделированные траектории.

Анализ поведения кривых α в различных системах позволил оценить чувствительность моделей к шуму.

В системе (а), содержащей фенантрен, бензотиофен и полиэтилен (1%), наблюдается равномерное и одностадийное разложение. Внесённые флуктуации практически не повлияли на форму кривой – аппроксимации совпадают с экспериментальными данными, что свидетельствует о высокой надёжности параметров и устойчивости модели.

Для системы (b), дополненной 1% железосодержащего катализатора, отмечается небольшое увеличение разброса данных в диапазоне $\alpha = 0,3-0,7$, что может быть связано с более сложным, разветвлённым характером дегградации под действием катализатора. Тем не менее, степень отклонений невелика, а аппроксимированные кривые сохраняют согласованность с экспериментальной, что указывает на умеренную чувствительность модели к стохастическим искажениям.

В системе (c), содержащей 1% титанового катализатора, наибольшие расхождения наблюдаются на начальной стадии превращения ($\alpha < 0,3$), вероятно, вследствие влияния титана на начальные пути разложения. Однако с продвижением реакции ($\alpha > 0,7$) все кривые вновь сближаются, подтверждая воспроизводимость общей термокинетической зависимости.

Кроме того, следует отметить исследования повторного использования катализаторов не проводилось. Однако, учитывая минеральную природу катализаторов и возможные изменения в их фазовом составе и активности при высокотемпературной обработке, предполагается, что повторное применение без предварительной регенерации может быть затруднено. Данный вопрос требует

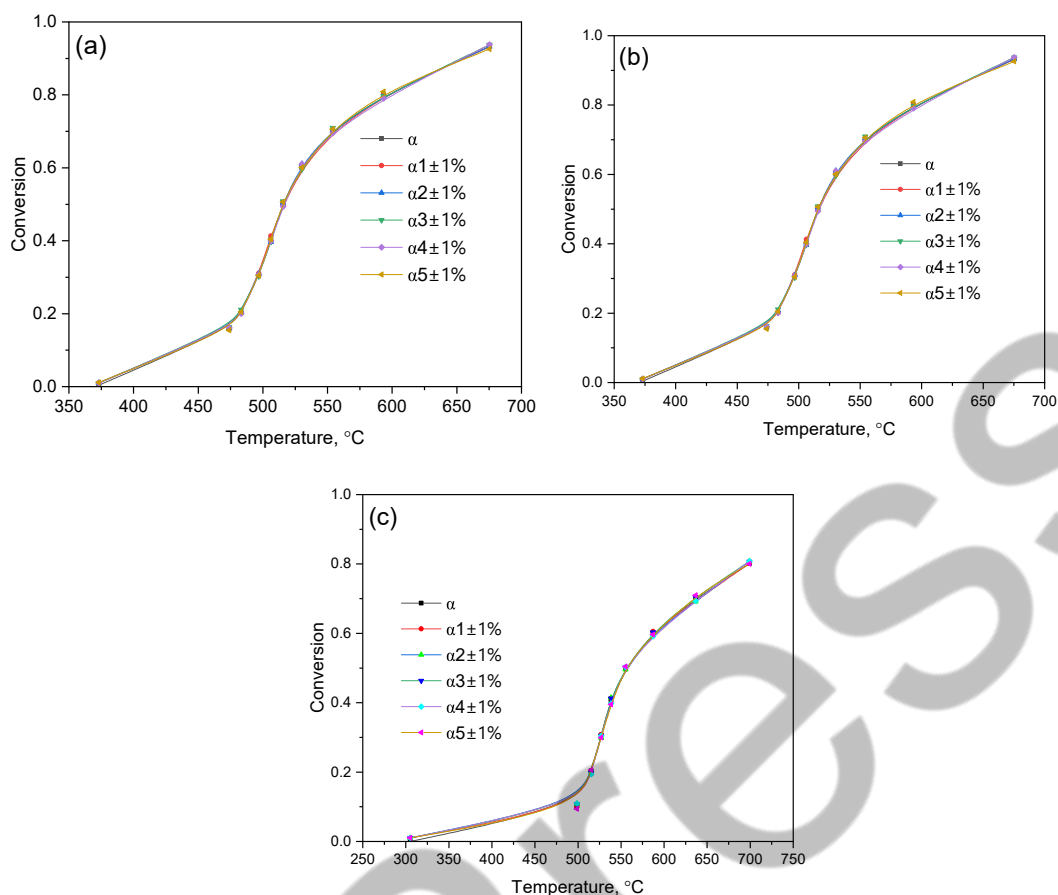


Рисунок 2 – Сравнение экспериментальных и зашумлённых значений степени превращения (α) при моделировании термической деградации полимерных систем. Чёрные линии и маркеры — исходные значения α из ТГА-экспериментов; цветные точки (красные, голубые, зелёные, фиолетовые, жёлтые) – значения α с добавленным случайным шумом $\pm 1\%$. (a) – фенантрен+бензотиофен+ полиэтилен 1%; (b) – фенантрен+бензотиофен+ полиэтилен 1%+ железный катализатор 1%; (c) – фенантрен+бензотиофен+ полиэтилен 1%+ титановый катализатор 1% г

дополнительного изучения и будет включён в перспективы дальнейших исследований.

Таким образом, несмотря на различие в составе исследуемых систем, все они продемонстрировали устойчивость к внесённым флуктуациям. Это подтверждает применимость модели D3 для описания их термического поведения и надёжность полученных кинетических характеристик.

Для расчёта кинетических параметров была выбрана интегральная модель Коатса-Редферна, широко применяемая при анализе термогравиметрических данных. Её преимуществом является возможность применения к реакциям различного порядка без необходимости точного знания механизма, при условии выполнения линейной зависимости вида $\ln[g(\alpha)/T^2]$ от $1/T$. Модель особенно эффективна для описания процессов в твёрдых фазах с участием сложных органических соединений. В настоящем исследовании соответствие расчётных кривых экспериментальным данным ($R^2 > 0,98$)

подтверждает применимость модели Коатса-Редферна для анализа выбранных полиароматических и полимерных систем.

На рисунке 3 представлено линейное аппроксимационное представление, построенное по методу Коатса-Редферна, применяемому для расчёта кинетических параметров термического разложения исследуемых смесей. По оси абсцисс отложена величина, обратная температуре ($1/T$), выраженная в единицах $K^{-1} \times 10^3$, по оси ординат — логарифмическое выражение интегральной формы уравнения Коатса-Редферна. В график (рисунок 3) включены экспериментальные значения, полученные с использованием метода Монте-Карло (5/100 итераций) с введением стохастического шума на уровне $\pm 1\%$ к степени превращения (α). Цветные маркеры отображают отдельные итерации моделирования, а красные линии отражают соответствующие линейные аппроксимации. Углы наклона аппроксимирующей прямых (рисунок 3) остаются практически неизменными, что указывает на высокой

повторяемости значений энергии активации и стабильности кинетических параметров. Независимо от внесённых флуктуаций в α , метод Коатса-Редферна показывает высокую устойчивость и воспроизводимость расчётов. Незначительные отклонения точек (рисунок 3) в области высоких температур отражают допустимые экспериментальные погрешности на поздних стадиях термической деструкции, не оказывая влияния на итоговые параметры модели.

Таким образом, представленная аппроксимация свидетельствует о корректности применения модели D3 (трёхмерной диффузии) для описания процесса разложения исследуемых органических систем. Метод Коатса-Редферна надёжно отражает термокинетическое поведение вещества и обеспечивает устойчивые результаты при статистической обработке экспериментальных данных.

На рисунке 4 представлены Q-Q графики, иллюстрирующие нормальность распределений параметров энергии активации (E_a) и логарифма предэкспоненциального множителя ($\ln A$), рассчитанных на

основе 100 итераций метода Монте-Карло с использованием уравнения Коатса-Редферна. Моделирование выполнено для трёх кинетических моделей: A2 (реакция второго порядка), A3 (реакция третьего порядка) и D3 (трёхмерная диффузия), применительно к следующим системам: (а) фенантрен + бензотиофен + полиэтилен (1%); (b) та же смесь с добавлением 1% железного катализатора; (с) та же смесь с добавлением 1% титанового катализатора.

Q-Q графики демонстрируют соответствие эмпирических распределений нормальному закону, что подтверждает корректность статистической интерпретации полученных параметров. На графиках энергии активации (рисунки 4а, 4с, 4е) наблюдается плотное расположение точек вдоль биссектрисы, что свидетельствует о нормальном характере распределения. Незначительные отклонения на краевых участках обусловлены влиянием граничных значений степени превращения (α), возникающих в процессе численного аппроксимирования экспериментальных термогравиметрических данных.

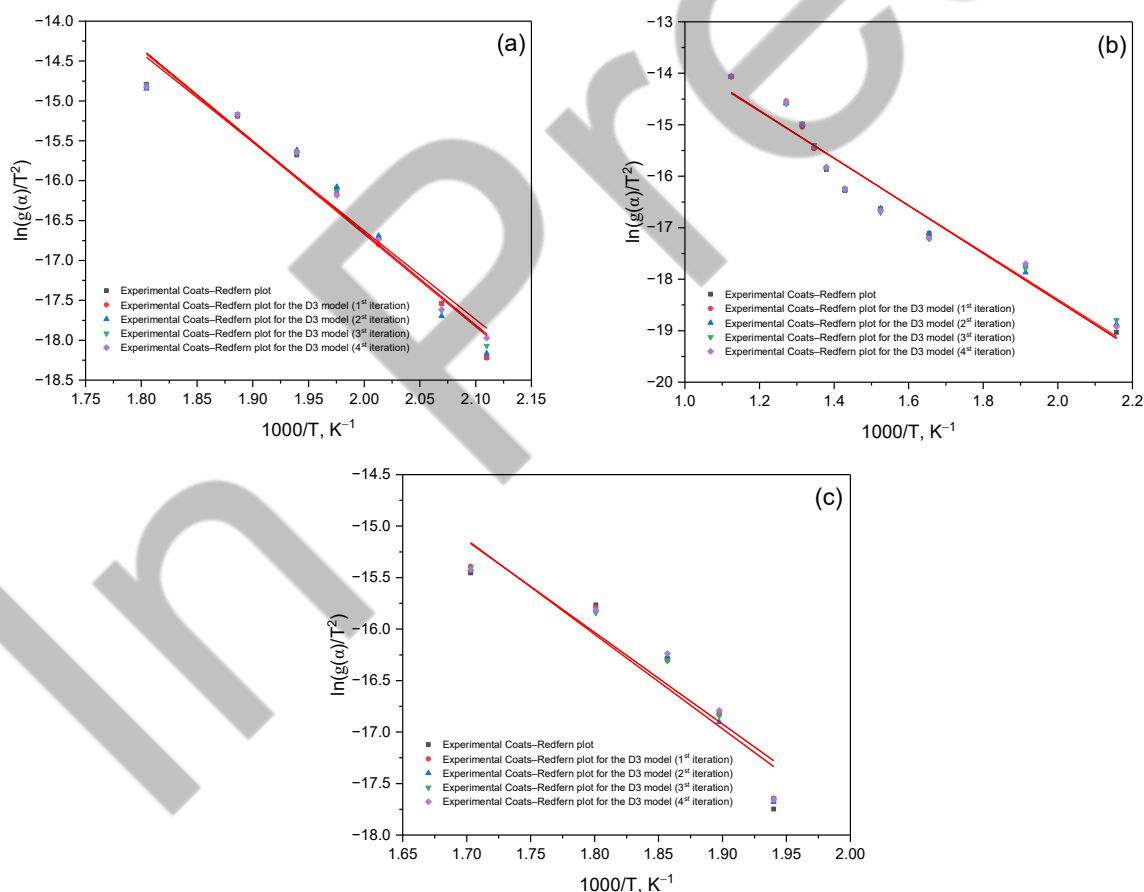


Рисунок 3 – Кривые Коатса-Редферна для модели диффузии D3, полученные методом Монте-Карло: экспериментальная кривая и результаты пяти независимых итераций моделирования. Рассмотрены три системы: (а) фенантрен + бензотиофен + полиэтилен (1%); (b) фенантрен + бензотиофен + полиэтилен (1%) + железный катализатор (1%); (с) фенантрен + бензотиофен + полиэтилен (1%) + титановый катализатор (1%)

Графики для $\ln A$ (рисунки 4b, 4d, 4f) демонстрируют ещё более выраженное соответствие теоретическим квантилям, что свидетельствует об устойчивости и воспроизводимости оценок предэкспоненциального множителя. Подобное распределение гарантирует надёжность параметров, используемых для прогноза кинетического поведения и термостойкости исследуемых систем.

Таким образом, полученные результаты однозначно подтверждают применимость метода Монте-Карло для статистической обработки кинетических данных, а также корректность заложенных статистических предпосылок. Высокая степень нормальности распределений параметров обеспечивает достоверность и воспроизводимость оценок для всех исследуемых композиций.

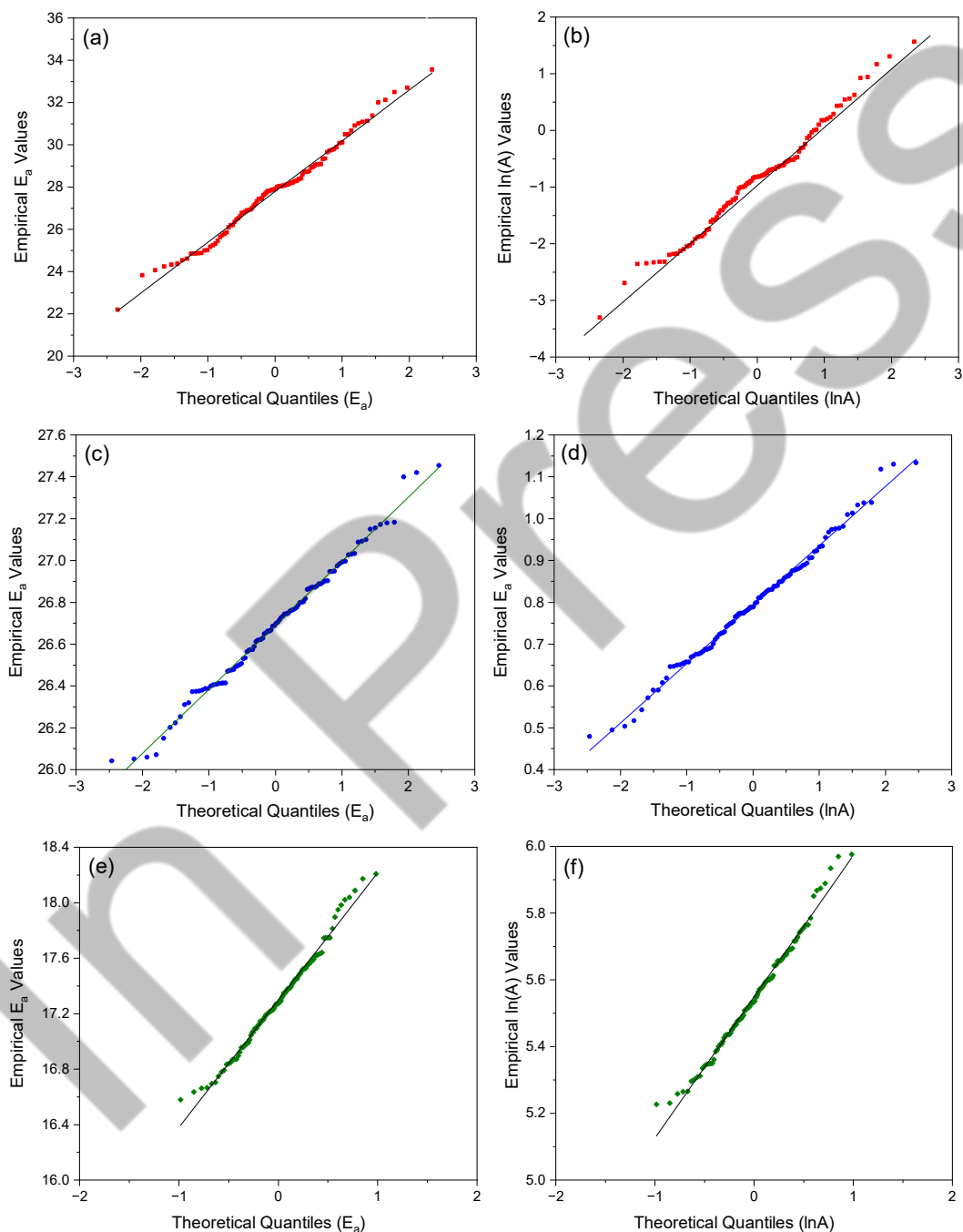


Рисунок 4 – Q–Q графики параметров E_a и $\ln A$, рассчитанных методом Монте-Карло (100 итераций) по уравнению Коатса-Редферна для моделей A2 (a, b), A3 (c, d), D3 (e, f); системы: (a) ФЕН + БТ + ПЭ (1%), (b) + Fe-катализатор (1%), (c) + Ti-катализатор (1%)

Для оценки стабильности и достоверности расчётных кинетических параметров, таких как энергия активации (E_a) и логарифм предэкспоненциального множителя ($\ln A$), были построены гистограммы их распределений на основе 100 итераций метода Монте-Карло (рисунок 5). Анализ проведён для трёх исследуемых систем: (а) фенантрен + бензотиофен + полиэтилен (1%), (b) та же смесь с добавлением 1% железосодержащего катализатора (Fe), (c)

аналогичная смесь с добавлением 1% титанового катализатора (Ti).

Как видно из левой панели, значения энергии активации демонстрируют распределение, близкое к нормальному, с выраженным максимумом и незначительной асимметрией, что указывает на высокую устойчивость расчётов и низкий уровень статистической неопределённости. Правая панель отражает аналогичное

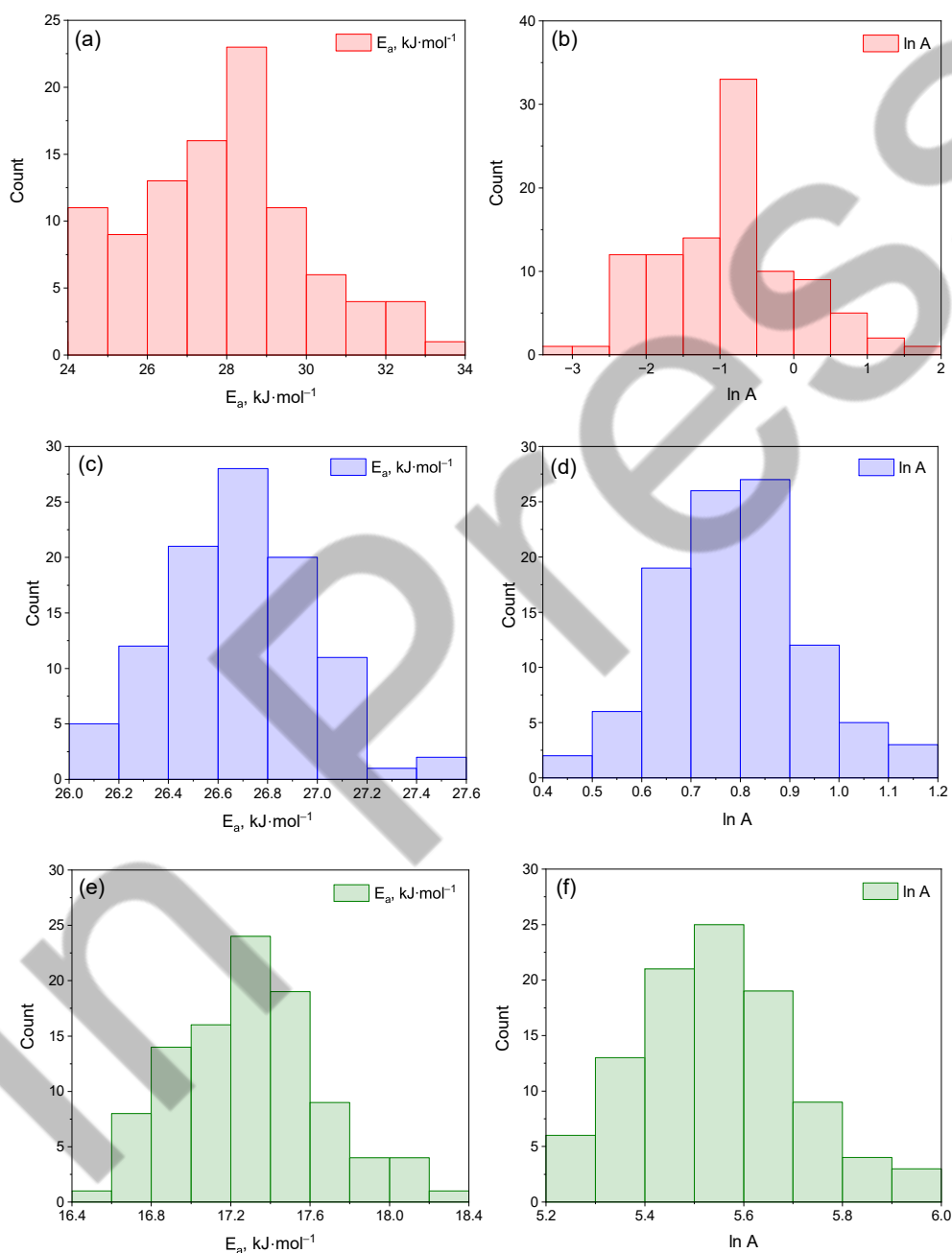


Рисунок 5 – Гистограммы распределений энергии активации (E_a) и логарифма предэкспоненциального множителя ($\ln A$), полученные методом Монте-Карло (100 итераций) с использованием уравнения Коатса-Редферна для трёх кинетических моделей: А2 (а, b), А3 (с, d), D3 (е, f). Ось X: для левых диаграмм – E_a , кДж·моль⁻¹; для правых – $\ln A$. Ось Y: частота (Count). Рассмотрены системы: (а) ФЕН + БТ + ПЭ (1%), (b) + Fe-катализатор (1%), (с) + Ti-катализатор (1%)

распределение для параметра $\ln A$, характеризующееся симметрией и малой дисперсией.

Таким образом, полученные распределения подтверждают воспроизводимость результатов и корректность применённого подхода, что позволяет использовать средние значения E_a и $\ln A$ в качестве надёжных кинетических характеристик для всех рассмотренных систем.

Сводные статистические данные по значениям энергии активации (E_a) и логарифма предэкспоненциального множителя ($\ln A$), рассчитанным на основе 100 итераций метода Монте-Карло с использованием уравнения Коатса-Редферна для диффузионной модели D3, представлены в таблице 1. Анализ охватывает три исследуемые системы: (а) фенантрен + бензотиофен + полиэтилен (1%); (б) та же композиция с добавлением 1% железосодержащего катализатора (Fe); (с) аналогичный состав с добавлением 1% титанового катализатора (Ti).

Для системы (а), не содержащей катализаторов, значения энергии активации демонстрируют значительный разброс – от 22,20 до 33,56 кДж·моль⁻¹ при среднем значении 27,78 кДж·моль⁻¹ и стандартном отклонении 2,19. Это указывает на высокую чувствительность расчётов к колебаниям степени превращения (α) и возможное влияние неоднородности структуры полимера. Распределение $\ln A$ характеризуется выраженной асимметрией в сторону

отрицательных значений (медиана -0,82), что может свидетельствовать о нестабильности модели на начальных стадиях термодеструкции.

Система (б) с добавлением Fe-катализатора демонстрирует более стабильные кинетические характеристики: стандартное отклонение энергии активации составляет всего 0,30 кДж/моль, а $\ln A$ – 0,14. Диапазон варьирования параметров значительно сужается по сравнению с системой без катализатора, что свидетельствует о высокой воспроизводимости расчётов. Среднее значение энергии активации составляет 26,68 кДж/моль, а предэкспоненциального множителя – 0,7942. Низкие значения коэффициентов асимметрии и эксцесса подтверждают соответствие нормальному распределению и достоверность полученных результатов.

В системе (с), содержащей Ti-катализатор, наблюдается наиболее выраженное снижение значения энергии активации – до 17,30 кДж/моль, что указывает на высокую каталитическую активность титановых компонентов. При этом $\ln A$ существенно возрастает (в среднем 5,55 мин⁻¹), что может быть связано с интенсификацией элементарных реакций. Распределения обоих параметров характеризуются умеренной дисперсией и близки к нормальному, что подтверждается низкими значениями коэффициентов асимметрии и эксцесса.

Таблица 2 – Сводная статистика значений энергии активации (E_a) и логарифма предэкспоненциального множителя ($\ln A$), полученных по методу Коатса-Редферна на основе 100 итераций Монте-Карло для модели: D3

Параметр	Среднее значение	Стандартное отклонение	Минимум	Максимум	Медиана	Коэффициент асимметрии	Эксцесс
(а) ФЕН + БТ + ПЭ (1%)							
E_a , кДж·моль ⁻¹	27,78	2,19	22,20	33,56	27,90	0,15	-0,11
$\ln A$, мин ⁻¹	0,88	0,94	-3,30	1,57	-0,82	0,16	-0,07
(б) ФЕН + БТ + ПЭ (1%) + Fe-катализатор (1%)							
E_a , кДж·моль ⁻¹	26,68	0,30	26,04	27,45	26,69	0,10	-0,15
$\ln A$, мин ⁻¹	0,7942	0,14	0,48	1,13	0,78	0,10	-0,10
(с) ФЕН + БТ + ПЭ (1%) + Ti-катализатор (1%)							
E_a , кДж·моль ⁻¹	17,30	0,36	16,58	18,21	17,27	0,29	-0,23
$\ln A$, мин ⁻¹	5,55	0,17	5,23	5,98	5,53	0,33	-0,17

Из таблицы 2, видно, что данные подтверждают эффективность метода Монте-Карло для статистической оценки кинетических параметров; каталитическое влияние железа и титана на процесс термодеструкции; различие в механизмах действия катализаторов: железо способствует стабилизации кинетических характеристик, а титан значительно снижает энергетический барьер реакции.

На рисунке 6 представлены графики размаха (Box Plot), иллюстрирующие распределение значений энергии активации (E_a , кДж·моль⁻¹) и логарифма предэкспонен-

циального множителя ($\ln A$, мин⁻¹), полученных по результатам 100 итераций метода Монте-Карло с использованием уравнения Коатса-Редферна для моделей A2, A3 и D3.

Анализ охватывает три исследуемые системы: (а) фенантрен + бензотиофен + полиэтилен (1%), (б) система с добавлением 1% железного катализатора (Fe), (с) система с добавлением 1% титанового катализатора (Ti).

Верхняя панель рисунка показывает распределение энергии активации (E_a). Для системы (а) характерен

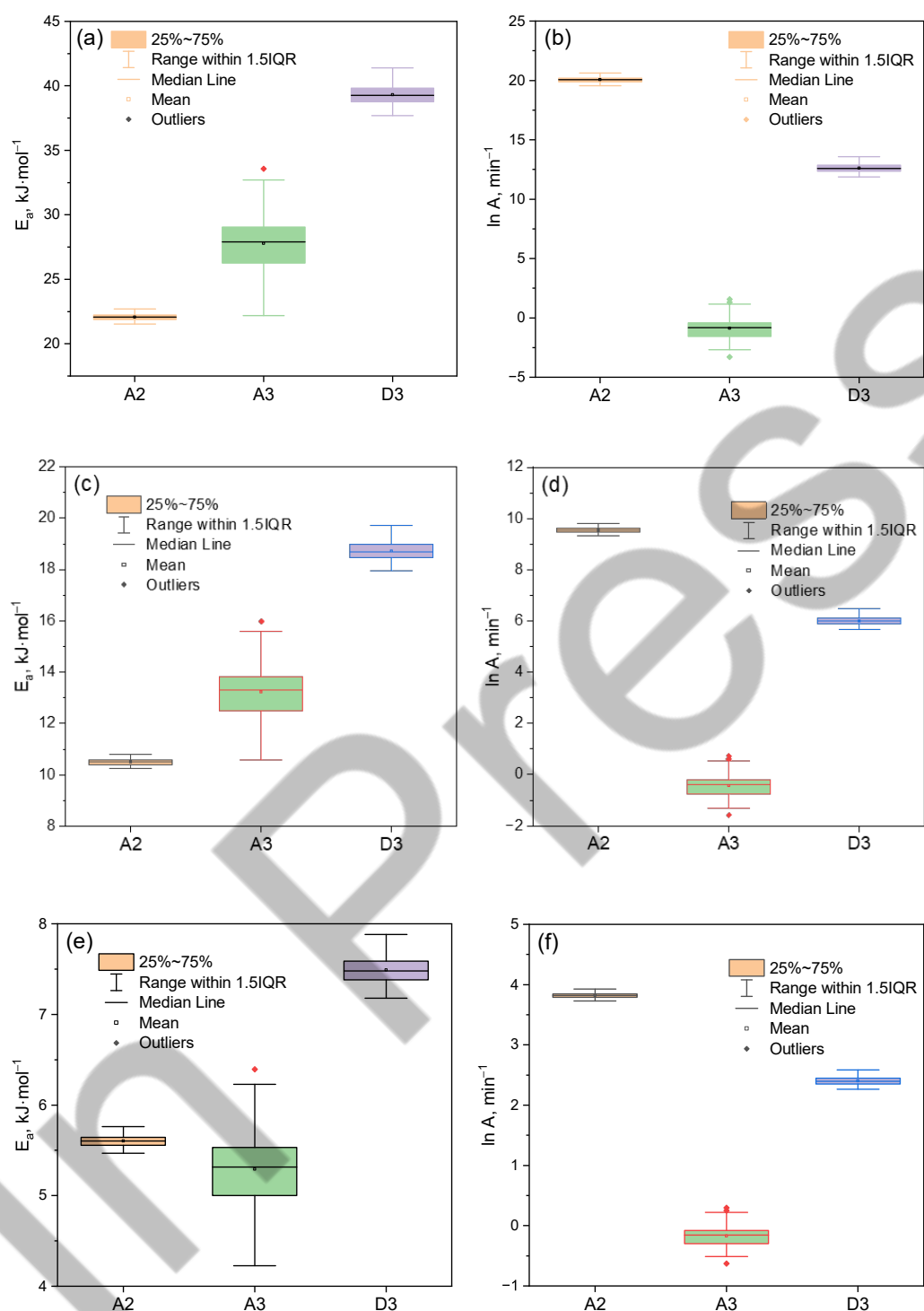


Рисунок 6 – Сравнение распределений энергии активации (E_a), полученных методом Монте-Карло (100 итераций) с использованием уравнения Коатса-Редферна для различных кинетических моделей: A2 (реакция второго порядка), A3 (реакция третьего порядка), D3 (трёхмерная диффузия). Представлены результаты для трёх исследуемых систем: (a) фенантрен + бензотиофен + полиэтилен (1%); (b) та же смесь с добавлением 1% железного катализатора; (c) та же смесь с добавлением 1% титанового катализатора.

наибольший интерквартильный размах и наличие выбросов, что указывает на высокую степень вариативности и нестабильность значений энергии активации в условиях отсутствия катализатора. Система (b), содержащая Fe-катализатор, демонстрирует резкое снижение разброса значений: «ящик» узкий, выбросы отсутствуют. Это свидетельствует о высокой воспроизводимости и надёжности расчётов в присутствии железа. Для системы (c) с Ti-катализатором значения E_a смещены в область существенно меньших значений по сравнению с другими системами, что свидетельствует о выраженном каталитическом действии добавки, содержащей титан, снижающей энергетический барьер процесса. При этом диапазон значений остаётся узким, что указывает на устойчивость параметра.

Нижняя панель рисунка иллюстрирует распределения логарифма предэкспоненциального множителя ($\ln A$). В случае системы (a) наблюдаются отрицательные значения $\ln A$, а также выраженные выбросы, что указывает на нестабильность кинетической модели на начальных этапах деградации. Для системы (b) значения $\ln A$ выше, чем в системе без катализатора, и распределены с минимальной дисперсией, что свидетельствует о стабилизирующем действии добавки, содержащей железо. Система (c) характеризуется самым высоким уровнем $\ln A$, отражающим интенсификацию элементарных реакций в присутствии Ti-катализатора. Распределение также стабильно, с умеренным разбросом и без выраженных выбросов.

Таким образом, представленные графики дополняют данные табличного анализа и подтверждают: стабилизирующее влияние Fe-катализатора, проявляющееся в минимизации разброса параметров; высокую каталитическую эффективность Ti, выражающуюся в снижении энергии активации и повышении частоты элементарных актов; высокую степень вариативности значений в отсутствие катализаторов, что ограничивает надёжность расчётов.

4. Заключение

В настоящей работе проведена оценка кинетических параметров термической деструкции модельных полимерных систем на основе фенантрена, бензотиофена и полиэтилена (1%) с использованием уравнения Коатса-Редферна и метода Монте-Карло. Анализ охватывает три состава: без катализатора, с добавлением железосодержащего и титаносодержащего катализаторов (по 1%). Полученные значения энергии активации (E_a) и логарифма предэкспоненциального множителя ($\ln A$) продемонстрировали высокую устойчивость при статистическом моделировании, что подтверждается гистограммами, Q-Q-графиками и диаграммами размаха.

Установлено, что каталитические добавки оказывают существенное влияние на кинетику термического

разложения: титановый катализатор значительно снижает энергетический барьер реакции, тогда как железосодержащий катализатор обеспечивает максимальную воспроизводимую кинетических параметров. Сравнение с литературными источниками подтверждает эффективность предложенных добавок. В частности, температура начала термолиза полиэтилена в исследуемых смесях оказалась на 30-40°C ниже, а значения энергии активации существенно меньше (17,3 кДж/моль против 220 кДж/моль в [6,7]), что свидетельствует о высокой каталитической активности исследуемых систем.

Проведённое моделирование также подтвердило применимость модели D3 (трёхмерной диффузии) для описания процесса термодеструкции, а также надёжность метода Монте-Карло при учёте экспериментальных флуктуаций.

С практической точки зрения полученные данные свидетельствуют о высокой эффективности катализаторов, полученных на основе техногенных отходов, содержащих железо и титан. Их использование в промышленных процессах термохимической переработки углеродсодержащих материалов (включая отходы пластмасс и тяжёлые нефтяные остатки) может способствовать снижению температуры переработки, повышению выхода целевых продуктов и снижению себестоимости за счёт утилизации промышленных побочных продуктов (например, металлургических шлаков).

В дальнейшем планируется расширение анализа с применением других кинетических моделей, увеличением температурного диапазона и изучением каталитической активности других типов вторичных материалов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Благодарности

Работа выполнена в рамках гранта № AP23488758, финансируемого Министерством науки и высшего образования Республики Казахстан.

Описание вклада авторов CRediT

А. Тусипхан: концептуализация, методология, рецензирование и редактирование рукописи, научное руководство. *К.К. Есенбаева:* концептуализация, методология, рецензирование и редактирование рукописи. *А.Ж. Сарсенбекова:* проведение исследований, визуализация. *З.Б. Аканова:* визуализация, проведение исследований. *Н.Ж. Балпанова:* обработка данных, подготовка первоначального варианта рукописи, проведение исследований. *М.И. Байкенов:* методология, проведение исследований.

Литература

- 1 Yang H, Wang Y, Jiang H et al. (2014) *Ind Eng Chem Res* 53:12264-12269. <https://doi.org/10.1021/ie501397n>
- 2 Zhang D, Zhao J, Zhang Y et al. (2016) *Int J Hydrogen Energ* 41:11675-11681. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.11.173>
- 3 Nishimura Sh (2011) *Handbook of Heterogeneous Catalytic Hydrogenation for Organic Synthesis*. John Wiley & Sons, Inc., New York, USA. 747 p.
- 4 Baikenov M, Izbastenova D, Zhang Y, et al. (2025) *Fuels* 6(2):47. <https://doi.org/10.3390/fuels6020047>
- 5 Кузнецов БН, Шендрик ТГ, Щипко МЛ и др. (2012) Глубокая переработка бурых углей с получением жидких топлив и углеродных материалов. Изд-во СО РАН, Новосибирск, Россия. 212 с.
- 6 Siddiqui MN, Redhwi HH (2009) *J Anal Appl Pyrol* 86:141-147. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2009.05.002>
- 7 Ali MF, Qureshi MS (2013) *Petrol Sci Technol* 31:1665-1673. <https://doi.org/10.1080/10916466.2010.551239>
- 8 Ali MF, Siddiqui MD (2005) *J Anal Appl Pyrol* 74:282-289. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2004.12.010>
- 9 Balpanova NZh, Baikenov MI, Gyulmaliev AM, et al. (2021) *Bulletin of the Karaganda University. Chemistry series* 2:86-95. <https://doi.org/10.31489/2021Ch2/86-95>
- 10 Грингольц МЛ, Дементьев КИ, Кадиев ХМ и др. (2020) *Нефтехимия* 60(4):464-475.
- 11 Zhou J, Gui B, Qiao Y, et al. (2016) *Fuel* 166: 526. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.11.034>
- 12 Zeaiter J (2014) *Fuel* 133:276. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.05.028>
- 13 Baikenov MI, Aitbekova DE, Balpanova NZh, et al. (2021) *Bulletin of the Karaganda University. Chemistry series* 103(3):74-82. <https://doi.org/10.31489/2021Ch3/74-82>
- 14 Yedrissov AT, Aitbekova DE, Tusipkhan A, et al. (2021) *Petroleum Chemistry* 61:319-327. <https://doi.org/10.1134/S0965544121050157>

Сведения об авторах

А. Тусипхан – PhD, ассоциированный профессор кафедры химической технологии и нефтехимии, химического факультета Карагандинского университета имени академика Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан; e-mail: almas_kz_22@mail.ru;

К.К. Есенбаева – докторант химического факультета Карагандинского университета имени академика Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан; e-mail: kzygaldak87@mail.ru;

А.Ж. Сарсенбекова – PhD, ассоциированный профессор кафедры физической и аналитической химии, химического факультета Карагандинского университета имени академика Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан; e-mail: chem_akmaral@mail.ru;

З.Б. Аканова – преподаватель кафедры химической технологии и нефтехимии, химического факультета Карагандинского университета имени академика Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан; e-mail: akanova01@mail.ru;

Н.Ж. Балпанова – PhD, старший преподаватель кафедры химической технологии и нефтехимии, химического факультета Карагандинского университета имени академика Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан; e-mail: nazerke_90@mail.ru;

М.И. Байкенов – доктор химических наук, профессор кафедры химической технологии и нефтехимии, химического факультета Карагандинского университета имени академика Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан; e-mail: murzabek_b@mail.ru.