

АНАЛИЗ ФОРМЫ КРИВЫХ ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННОГО ГАЗОВЫДЕЛЕНИЯ МЕТОДОМ МОМЕНТОВ

И. Н. Бекман, А. В. Железнов

(кафедра радиохимии)

В настоящее время метод термодесорбционной спектроскопии все шире используется для диагностики адсорбентов. В ходе эксперимента образец сначала выдерживают в атмосфере исследуемого газа, а затем измеряют кинетику термостимулирующего выделения адсорбата в режиме линейного нагревания. Кривые зависимости потока газа от времени (температуры) называют термодесорбционными спектрами. ТД-спектры часто имеют сложную структуру и их анализ представляет серьезную проблему [1]. В настоящее время существуют различные способы исследования формы линий ТД-спектра: подгонка к теоретической модели с помощью нелинейного МНК, использование функциональных масштабов, диаграмм температура — ширина пика, многократное дифференцирование, спектральный анализ и др. [2].

В настоящей статье рассмотрены перспективы использования метода параметрических моментов и карты Пирсона для анализа формы кривых термостимулированного газовыделения. Основное внимание уделено проблеме применения метода термостимулированного газовыделения к исследованию неоднородных поверхностей, характеризующихся дискретными или непрерывными спектрами энергий активации десорбции. Отладку методики проводили методом математического моделирования.

В методе моментов линию ТД-спектра, пронормированную на ее площадь, рассматривают формально как функцию распределения плотности вероятности некоторой случайной величины [3]. Тогда, исходя из измеренной кривой зависимости потока адсорбата от времени в режиме линейного нагревания $J(T)$, найдем начальные моменты [4]

$$\mu_k = \int_0^{\infty} J(\tau) \tau^k d\tau \quad (1)$$

центральные моменты

$$M_1 = 0 \quad (2a)$$

$$M_2 = \mu_2 + \mu_1^2, \quad (2б)$$

$$M_3 = \mu_3 - 3\mu_1\mu_2 + \mu_1^3, \quad (2в)$$

$$M_4 = \mu_4 - 4\mu_1\mu_3 + 6\mu_1^2\mu_2 - 3\mu_1^4 \quad (2г)$$

и, наконец, основные моменты (показатели асимметрии и эксцесса)

$$\beta_1 = M_3/M_2^{3/2}, \quad (3a)$$

$$\beta_2 = M_4/M_2^2 \quad (3б)$$

Построив графики зависимости β_1 — β_2 , получим некоторую карту (аналогичную карте Пирсона), на которой разные механизмы термодесорбции будут представлены в виде точек, кривых или областей.

В методе ТДС предполагают, что перед началом нагрева адсорбат располагается в потенциальных ямах различной глубины, функция распределения которых $N(E)$. Тогда спектр энергетических состояний адсорбата описывается функцией $n(E)$. Соотношение между функциями $N(E)$ и $n(E)$ в общем виде зависит от типа изотермы сорбции и парциального давления адсорбируемого газа: в случае если система подчиняется лэнгмюровской изотерме сорбции, то при больших давлениях $N(E) = n(E)$. В безразмерной форме спектр энергетических состояний адсорбата записывается в виде $\theta(E) = n(E)/n_{\infty}(E)$, где $n_{\infty}(E)$ — предельная емкость потенциальных ям глубиной E , E — энергия активации десорбции.

В случае дискретного спектра $\theta(E)$ поток адсорбата из образца определяется выражением:

$$J(T) = \sum_{i=1}^n \Phi_i J_i \quad (4)$$

где $J(T)$ — поток газа из образца (ТД-спектр), J_i — поток газа из потенциальных ям i -го типа, n — число типов потенциальных ям, Φ_i — атомная доля i -го типа адсорбционных центров.

Как известно, для отдельной линии ТД-спектра, формально описываемой кинетикой химической реакции 1-го порядка:

$$J_i = -\frac{d\theta}{dt} = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \theta_i, \quad (5)$$

где k_0 — частотный множитель, R — газовая постоянная.

В режиме линейного увеличения температуры $T=T_0+bt$ где T_0 — начальная температура нагрева, b — скорость нагревания:

$$J_i = \theta_{0i} k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \exp(\tau) \quad (6)$$

где θ_{0i} — заселенность адсорбционных центров адсорбатом перед началом нагревания, а τ — интегральное время:

$$\tau = \frac{Ek_0}{Rb} \left[-\frac{\exp \xi}{\xi} + E_i(\xi) \right] \quad \begin{matrix} \xi = -\frac{E}{R(T_0 + bt)} \\ \xi = -\frac{E}{RT_0} \end{matrix} \quad (7)$$

$E_i(\xi) = \int_{-\infty}^{\xi} \frac{\exp t}{t} dt$ - интегрально-показательная функция.

В случае непрерывного спектра энергий активации десорбции

$$J(T) = -\frac{d\theta}{dt} = \int_0^1 k_0(\Phi) \exp\left(-\frac{E(\theta)}{RT}\right) \theta(\Phi) d\Phi \quad (8)$$

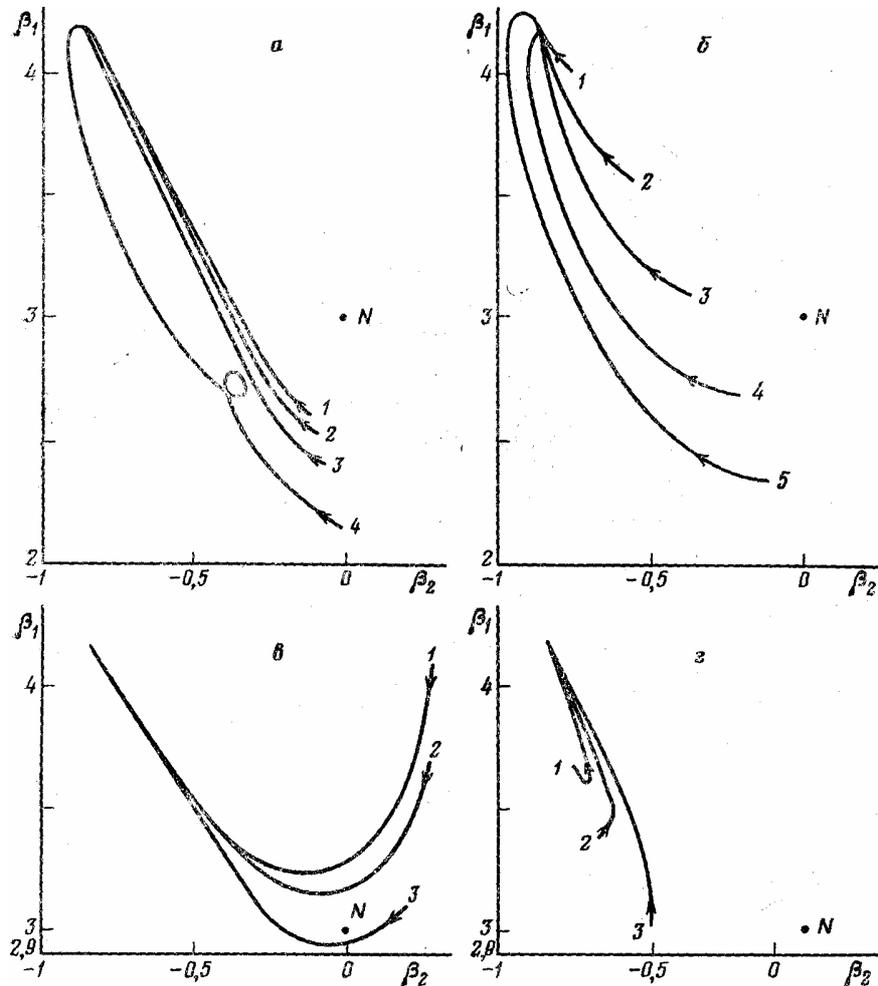
Математическое моделирование проводили с помощью программы GETS (газовыделение термостимулированное), написанной на языке ФОРТРАН и адаптированной к микроЭВМ МЕРА-60. Вычисления осуществляли в несколько этапов. На первом этапе задавали спектр потенциальных ям $N(E)$, тип изотермы сорбции (изотерма Генри или Лэнгмюра), парциальное давление адсорбата и рассчитывали функцию $\theta(E)$. На втором этапе задавали начальную температуру, режим нагревания, механизм термодесорбции и рассчитывали «экспериментальные» кривые термостимулированной десорбции, $J(T)$ — ТД-спектры. На третьем проводили анализ формы полученных кривых путем сравнения значений μ_k , M_k , β_1 и β_2 .

Прежде всего было изучено влияние на форму одиночной линии ТД-спектра (в кинетическом режиме) таких параметров, как скорость нагревания, энергия активации десорбции. В частности, показано, что в случае $E=10^4$ кал/моль, $k_0=10^{13}$ с⁻¹, $\theta=1$, и при изменении скорости нагрева на четыре порядка (от 0,1 до 100 Кс⁻¹) β_1 изменяется от -0,856 до -0,804, а β_2 от 4,244 до 4,071, а при $b=2$ Кс⁻¹, $k_0=10^{13}$ с⁻¹, $\theta=1$ увеличение E от 10000 до 13000 кал/моль приводит к изменению β_1 от — 0,836 до — 0,838, а β_2 — от 4,175 до 4,181. Слабое влияние b и E на параметры β_1 и β_2 позволяет не учитывать эти эффекты при анализе сложных ситуаций термодесорбции с неоднородных поверхностей.

В работе изучено влияние на форму ТД-спектров экспоненциальной (возрастающей и убывающей) и равномерной функций распределения энергии активации десорбции.

Помимо изучения роли функции распределения адсорбата, полученной непосредственно после окончания стадии адсорбции, исследовали влияние парциального заполнения адсорбционных

центров, которое контролируется длительностью (температурой) предварительного отжига, Δt . Насыщенный адсорбатом образец перед началом нагрева выдерживали в течение времени Δt при температуре T_0 , что приводило к частичной дегазации образца (в первую очередь опустошались «мелкие» потенциальные ямы, в результате чего спектр $\theta(E)$ закономерно изменялся, что в свою очередь могло привести к изменению формы кривой $J(T)$).



Карта основных моментов β_1 и β_2 для кинетической кривой термостимулированного газовыделения в режиме линейного нагрева: а — зависимость основных моментов от шага дискретизации равномерного спектра энергий активации: 1 — $\Delta E=37,5$, 2 — 200, 3 — 450, 4 — 900 кал/моль; б — зависимость основных моментов от времени предварительной дегазации образца, Δt , для случая дискретного спектра энергий активации, состоящего из двух линий одинаковой амплитуды ($\theta_1 = \theta_2 = 0,5$). Положение первой линии спектра $E_1=10,0$ ккал/моль, положение второй линии: 1 — $E_2=10,2$, 2 — 10,4, 3 — 10,6, 4 — 10,8, 5 — 11 ккал/моль; в — диаграмма β_1 — β_2 при различных значениях Δt для случая ниспадающей экспоненциальной зависимости $\theta(E)$ (уравнение (9)): 1 — $a=-0,9$, 2 — $-0,4$, 3 — $-0,1$; г — диаграмма β_1 — β_2 при различных значениях Δt для случая возрастающей экспоненциальной зависимости $\theta(E)$ (уравнение (9)): 1 — $a=0,9$, 2 — $0,4$, 3 — $0,1$, N — нормальное (гауссовское) распределение. Стрелкой отмечено направление движения при увеличении времени предварительного отжига образца, Δt

Поскольку в ходе вычислений непрерывные спектры аппроксимировались дискретными, состоящими из близкорасположенных линий, амплитуда которых изменялась как функция $\theta(E)$, то было изучено влияние шага дискретизации на форму ТД-кривых. С этой целью представляли равномерное распределение энергий активации от $E_{\min}=10$ ккал/моль до $E_{\max}=10,8$ ккал/моль

$\left(\theta = \sum_{i=1}^n \theta_i = 1 \right)$ наборами дискретных линий: 1 — 50 линий ($\Delta E = 0,0375$ ккал/моль, $\theta_i = 0,02$); 2 — 10

линий ($\Delta E = 0,2$ ккал/моль, $\theta_i = 0,1$); 3 — 5 линий ($\Delta E = 0,45$ ккал/моль, $\theta_i = 0,2$) и 4 — 3 линии, отстоящие друг от друга на $\Delta E = 0,9$ ккал/моль и имеющие одинаковую амплитуду $\theta_i = 0,333$. Полученные результаты представлены на диаграмме β_1 — β_2 (рисунок, а). Видно, что в случае малых интервалов E (когда кривая $J(T)$ имеет один максимум) асимметрия и эксцесс монотонно изменяются (кривые 1, 2 и 3), стремясь к точке, характерной для «классической» ТДС-линии, описываемой кинетикой десорбции 1-го порядка с единственной энергией активации. Для существенно дискретных спектров $\theta(E)$, когда на кривой $J(T)$ уже отчетливо видны три максимума, на графике появляются характерные петли (кривая 4).

На рисунке, б представлена карта основных моментов для дискретного спектра энергий активации, состоящего из двух линий: $\theta_1 = \theta_2 = 0,5$. Рассмотрена ситуация, когда положение первой энергетической линии остается неизменным ($E_1 = 10$ ккал/моль), а вторая линия постепенно отодвигается в сторону больших энергий (от $E_{2, \text{мин}} = 10,2$ до $E_{2, \text{макс}} = 11$ ккал/моль). Видно, что по мере увеличения времени предварительного отжига образца, Δt (изменения начального заполнения θ_0) форма кривой ТД-линии стремится к классической. Если для малых различий энергий активации (один пик на кривой ТДС) такое стремление монотонно, то при больших различиях (два пика на кривой ТДС) тенденция изменения формы линии $J(T)$ при некоторых значениях Δt изменяется на обратную.

Экспоненциальную функцию распределения энергии активации представляли в виде

$$\theta_i = c \exp \left[\frac{(E - E_0)}{\Delta E} \right] \quad (9)$$

где $a = -1$ или $+1$, ΔE — шаг дискретизации, c — нормирующий множитель, так чтобы $\sum_{i=1}^n \theta_i = 1$.

Влияние на форму линий ТД-спектра в случае ниспадающей экспоненциальной зависимости $\theta(E)$ представлено на рисунке, в. Видно, что на графике β_1 — β_2 при изменении Δt представлены кривые с ярко-выраженным минимумом, причем чем ниже значение показателя экспоненты, тем четче выражен минимум. На рисунке, г аналогичные данные представлены для возрастающей зависимости $\theta(E)$. Здесь также по мере увеличения времени предварительной десорбции, Δt , значения показателей асимметрии и эксцесса стремятся к значениям для классической формы $J(T)$.

Таким образом, результаты математического моделирования показывают, что метод параметрических моментов совместно с картой Пирсона, ранее использовавшийся только для решения задач математической статистики, может быть успешно применен для анализа формы различных типов кинетических кривых, в том числе и кривых термодесорбционной спектроскопии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Бекман И. Н., Швыряев А. А. //Радиохимия. 1987. **29**. С. 384. [2] Beckman I. N., Shviryaev A. A., Balek V. //Synthetic Polymeric Membranes. Berlin; N. Y., 1987. P. 355. [3] Beckman I. N., Balek V. //The 1987 International congress on membrane and membrane process. Tokyo. Jule 8—12. 1987. P. 06-[4] Felder R. M., Perrel J. K. //AIChE. 1976. **22**. P. 724.