Supplementary Information for ***Acta Phys. -Chim. Sin.*****, 2009, 25(3): 470-470**

最小二乘法计算苯、噻吩和正辛烷在 NaY 上程序升温脱附活化能

刘道胜 [1,2]　　韩春玉 [2]　　段林海 [2]　　宋丽娟 [2]　　孙兆林 [1,2,*]

([1] 中国石油大学(华东)化学化工学院，山东东营 257061;

[2] 辽宁石油化工大学辽宁石油化工重点实验室，辽宁 抚顺　113001)

Activation Energy of Temperature Programmed Desorption Calculated Using Least-SquaresMethod for Benzene, Thiophene and Octane on NaY

LIU Dao-Sheng[1,2]　　HAN Chun-Yu[2]　　DUAN Lin-Hai[2]　　SONG Li-Juan[2]　　SUN Zhao-Lin[1,2,*]

([1]*College of Chemistry 驭 Chemical Engineering, China University of Petroleum (East China), Dongying 257061, Shandong Province, P. R. China;* [2]*Liaoning Key Laboratory of Petrochemical Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, Liaoning Province, P. R. China*)

*Corresponding author.　Email: Email: zlsun@lnpu.edu.cn; Tel: +86413-6860658

吸附剂脱附过程可用 Polanyi-Wingner 方程表示：

$$\frac{d\theta}{dt}=k_a(1-\theta)^n C_g - k_d\theta^n \qquad (1)$$

当脱附过程中吸附被忽略时有：

$$-\frac{d\theta}{dt}=k_d\theta^n \qquad (2)$$

由 Arrhenius 方程：

$$k_d = A\exp(-E_d / RT) \qquad (3)$$

将（3）式带入（1）式时，得：

$$-\frac{d\theta}{dt}=A\exp(-\frac{E_d}{RT})\theta^n \qquad (4)$$

如果温度是随着时间线性上升的，即：$T=T_0+\beta\cdot t$，则上式变为：

$$-\frac{d\theta}{dT}=\frac{A}{\beta}\exp(-\frac{E_d}{RT})\theta^n \qquad (5)$$

1. 传统方法理论模型

将（5）式进行微分得：

$$-\frac{d^2\theta}{dT^2}=(\frac{A}{\beta})\exp(\frac{-E_d}{RT})\frac{E_d}{RT^2}\theta^n+(\frac{A}{\beta})\exp(\frac{-E_d}{RT})n\theta^{(n-1)}\frac{d\theta}{dT} \qquad (6)$$

如果$n=1$，当吸附质的脱附速率最大时，在 TPD 曲线上表现为一个极大值，此时应有$-\frac{d^2\theta}{dT^2}=0$，将$n=1$代入上式得：

$$\frac{A}{\beta}\cdot\frac{d\theta}{dT}\exp(\frac{-E_d}{RT})+\frac{A}{\beta}\theta\cdot\frac{E_d}{R}\cdot\frac{1}{T^2}\exp(\frac{-E_d}{RT})=0 \qquad (7)$$

对应于峰值温度T_p，则有：

$$-\frac{d\theta}{dT}\Big|_{T=T_p}=\theta_p\frac{E_d}{RT_p^2} \qquad (8)$$

将上式两边取对数可得：

$$-\ln(\frac{\beta}{T_p^2})=\frac{E_d}{RT_p}+\ln(\frac{E_d}{RA}) \qquad (9)$$

式(9)即为传统 TPD 脱附活化能估算模型。

2. 最小二乘法理论模型

将式（5）整理可得：

$$-\frac{d\theta}{\theta^n}=\frac{A}{\beta}\exp(\frac{-E_d}{RT})dT \qquad (10)$$

对式(10)进行积分得：

$$\ln(\theta_0/\theta)=\frac{A}{\beta}(RT^2/E_d)(1-2RT/E_d)\exp(-E_d/RT) \qquad (n=1) \qquad (11a)$$

$$\frac{1}{\theta}(1-\frac{\theta}{\theta_0})=\frac{A}{\beta}(RT^2/E_d)(1-2RT/E_d)\exp(-E_d/RT) \qquad (n=2) \qquad (11b)$$

式(11)中有 2 个待定参数，即 A 和 E_d。如认为吸附剂表面能量均匀，则 E_d 可视为一常数，即表观平均脱附活化能，并认为 A 与温度无关。为此可选择当样品处于某一段稳定的线性升温范围内，将一系列不同温度下所对应的覆盖率 θ 代入上式，由最小二乘法得到最优化的脱附活化能 E_d 和指前因子 A。

3. TPD 微分曲线法

在程序升温脱附过程中，通常情况下 $2RT/E_d$ 远小于 1，因此（11）式可简化为：

$$\ln(\frac{\theta}{\theta_0})=-\frac{A}{\beta}(RT^2/E_d)\exp(-E_d/RT) \qquad (n=1) \qquad (12a)$$

$$\frac{1}{\theta}(1-\frac{\theta}{\theta_0})=\frac{A}{\beta}(RT^2/E_d)\exp(-E_d/RT) \qquad (n=2) \qquad (12b)$$

因此（5）式可写为：

$$-\frac{d\theta}{dT}=-\frac{E_d\theta}{RT^2}\ln(\frac{\theta}{\theta_0}) \qquad (n=1) \qquad (13a)$$

$$-\frac{d\theta}{dT}=-\frac{E_d\theta}{RT^2}(\frac{\theta}{\theta_0}-1) \qquad (n=2) \qquad (13b)$$

将式（5）代入式（6）有：

$$-\frac{d^2\theta}{dT^2}=-(\frac{d\theta}{dT})[(\frac{n}{\theta})(\frac{d\theta}{dT})+\frac{E_d}{RT^2}] \qquad (14)$$

对上式进行微分，得

$$-\frac{d^3\theta}{dT^3}=\frac{d\theta}{dT}[\frac{d^2\theta}{dT^2}(\frac{E_d}{RT^2}-\frac{2n}{\theta})+\frac{n}{\theta^2}(-\frac{d\theta}{dT})^2+\frac{2E_d}{RT^3}] \qquad (15)$$

将式（13）和（14）代入式（15）得：

$$-\frac{d^3\theta}{dT^3}=-\theta\ln(\frac{\theta}{\theta_0})\{[\ln(\frac{\theta}{\theta_0})]^2+3\ln(\frac{\theta}{\theta_0})+1\}(\frac{E_d}{RT^2})^3 \qquad (n=1) \qquad (16a)$$

$$-\frac{d^3\theta}{dT^3}=-\theta(\frac{\theta}{\theta_0}-1)[6(\frac{\theta}{\theta_0})^2-6\ln(\frac{\theta}{\theta_0})+1](\frac{E_d}{RT^2})^3 \qquad (n=2) \qquad (16b)$$

在 TPD 谱图的一阶微分曲线的两个不同峰值温度处，例如 $T=T_1$ 和 $T=T_2$，应有 $\frac{d}{dT}(-\frac{d^2\theta}{dT^2})=0$，

故:

$$[\ln(\frac{\theta}{\theta_0})]^2 + 3\ln(\frac{\theta}{\theta_0}) + 1 = 0 \qquad (n=1) \tag{17a}$$

$$6(\frac{\theta}{\theta_0})^2 - 6(\frac{\theta}{\theta_0}) + 1 = 0 \qquad (n=2) \tag{17b}$$

有上式可得：

$$\frac{\theta}{\theta_0} = 0.68, 0.073 \qquad (n=1;\ T=T_1,\ T_2) \tag{18a}$$

$$\frac{\theta}{\theta_0} = 0.79, 0.21 \qquad (n=2;\ T=T_1,\ T_2) \tag{18b}$$

若在 TPD 谱图的一阶微分曲线的极值条件下（即峰值温度处），令 $(-\frac{d^2\theta}{dT^2})_{T=T_1} = C_1$，$(-\frac{d^2\theta}{dT^2})_{T=T_2} = C_2$，由式（6）、（12）和（18）可得：

$$E_d = \frac{RT_1^2}{0.4}(\frac{C_1}{\theta_0})^{1/2} 或 E_d = \frac{RT_2^2}{0.56}(-\frac{C_2}{\theta_0})^{1/2} \qquad (n=1) \tag{19a}$$

$$E_d = \frac{RT_1^2}{0.31}(\frac{C_1}{\theta_0})^{1/2} 或 E_d = \frac{RT_2^2}{0.31}(-\frac{C_2}{\theta_0})^{1/2} \qquad (n=2) \tag{19b}$$

$$A = 0.38(\frac{\beta E_d}{RT_1^2})\exp(\frac{E_d}{RT_1}) 或 A = 2.62(\frac{\beta E_d}{RT_2^2})\exp(\frac{E_d}{RT_2}) \qquad (n=1) \tag{20a}$$

$$A = 0.27(\frac{\beta E_d}{\theta_0 RT_1^2})\exp(\frac{E_d}{RT_1}) 或 A = 3.76(\frac{\beta E_d}{\theta_0 RT_2^2})\exp(\frac{E_d}{RT_2}) \qquad (n=2) \tag{20b}$$

在 TPD 一阶微分曲线处即可由（19）-（20）计算出程序升温脱附活化能 E_d 和指前因子 A。