

НОВИ КОРЕЛАЦИИ ЗА ПРИБЛИЗИТЕЛНО РЕШАВАНЕ НА ИНТЕГРАЛА НА ARRHENIUS И ПРИЛАГАНЕТО ИМ ПРИ ИЗСЛЕДВАНЕ НА КИНЕТИКАТА НА НЕИЗОТЕРМИЧНА ДЕСТРУКЦИЯ. ЧАСТ 1. КОРЕЛАЦИОННИ ЗАВИСИМОСТИ

Н. М. Неделчев, Д. Т. Звездова

Университет "Проф. д-р Асен Златаров, бул. "Проф. Я. Якимов", №1, 8010 Бургас, България

NEW CORRELATIONS FOR APPROXIMATELY SOLVING ARRHENIUS INTEGRALS AND THEIR APPLICATION IN THE STUDY OF THE KINETICS OF NEIZOTERMICHNA DESTRUCTION. PART 1. NEW CORRELATION

N. M. Nedelchev¹, D. T. Zvezdova²

*Prof. Assen Zlatarov University, Prof. Jakimov str.1, 8010 Burgas, Bulgaria, Department of
¹Computer and Information Science ²Department of Organic Chemistry*

ABSTRACT

A new correlations for the Arrhenius integral has been proposed using the regression analysis, which is both reliable and accurate. Compared with several most often used Arrhenius integral approximations, the newly proposed correlations are superior to the others and are an ideal solution or the estimation of kinetic parameters from nonisothermal thermogravimetric analysis data.

Keywords: *Arrhenius integral; Nonisothermal kinetics; Kinetic parameters; Regression correlation formulas*

ВЪВЕДЕНИЕ

Кинетичният анализ на топлинните процеси на разпадане е обект на голям брой изследвания. Интересът е напълно оправдан. От една страна, кинетичните данни са от основно значение за всеки вид устройство, в което се осъществява термично разлагане, а от друга - кинетиката е неразривно свързана с механизмите на разлагане. Познаването на механизмите позволява да се постулират кинетични уравнения и обратно - кинетиката е отправна точка да се постулират механизми за термично разлагане [1].

Кинетичният анализ се извършва чрез обработка на експериментални данни от деструкцията на изследвания обект при постоянна температура (изотермични методи) или с променлива (най-често изменяща се с постоянна скорост) температура (неизотермични методи). Експерименталните данни включват последователното изменение на масата на пробата (TG-данни) и на температурата (T) във времето (τ), данни за диференциално-сканираща калориметрия (DSC), вид и дебит на продухвания газов поток, чувствителност и др. Резултатите от кинетичния анализ са активиращата енергия E , предекспоненциалния коефициент (коефициент на *Arrhenius*) A и кинетичния модел, представен в диференциална $f(\alpha)$ или в интегрална $g(\alpha)$ форма и др.

Обобщеното кинетично уравнение на процесите на деструкция на твърди вещества най-често се дава във вида [14]

$$v_{\alpha} \equiv \frac{d\alpha}{d\tau} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) h(p), \quad (1)$$

където α е степен на конверсия за съответния процес или подпроцес и се изчислява по формулата

$$\alpha_{\tau} = \frac{m_i - m_{\tau}}{m_i - m_f}, \quad (2)$$

където: m_i , m_f и m_τ са съответно началната, крайната и текущата (в момент τ) маси на пробите;

$f(\alpha)$ е диференциална кинетична функция, която най-често се дава с уравнението на Šesták - Berggren (SB) [12]

$$f(\alpha) = \alpha^m (1 - \alpha)^n [-\ln(1 - \alpha)]^p; \quad (3)$$

$h(p)$ - функция, която отчита влиянието на налягането върху v_α . При експериментални данни, получени при налягане, близко до атмосферното, $h(p) \approx 1$. При по-нататъшните изследвания ще се приема $h(p) = 1$.

Съпътстващите грешки в TG-данните се отразяват по-силно върху v_α , отколкото върху α . Поради това по-често се използват интегралните методи за кинетичен анализ. Ако скоростта на нагриване по $\beta = dT/d\tau = \text{const}$, то след преобразуване на уравнение (1) ще се получи

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (4)$$

Левият интеграл на (4) е решим за частни случаи на $f(\alpha)$, при които един или два от степенните показателя на уравнение (3) са нули.

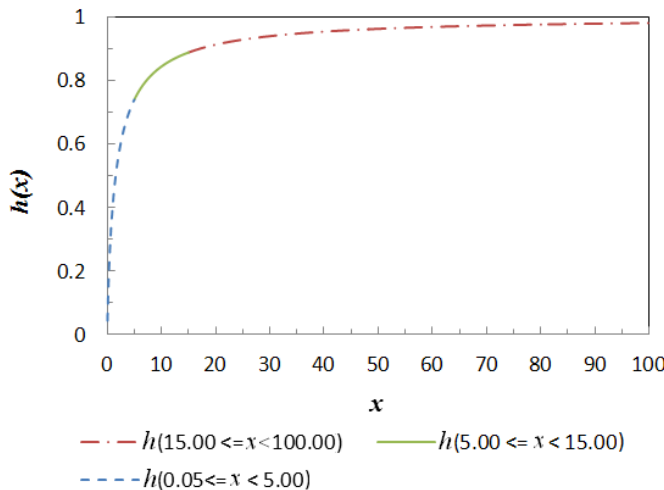
Десният (интеграл на Arrhenius) е аналитично нерешим. При определени приближения са получени аналитични зависимости, които се прилагат при кинетични разчети.

Ако в интеграл на Arrhenius се направи субституцията $x = E/RT$, уравнение (4) ще добие вида

$$g(\alpha) = \frac{AE}{\beta R} \int_x^\infty \frac{\exp(-x)}{x^2} dx \quad (5)$$

или, в съкратен вид

$$g(\alpha) = \frac{AE}{\beta R} p(x) \quad (6)$$



Функцията $p(x)$ също няма аналитично решение. Най-често тя се представя във вида

$$p(x) = \frac{\exp(-x)}{x^2} h(x) \quad (7)$$

От уравнения (6) и (7) следва, че

$$h(x) = \frac{x^2}{\exp(-x)} \int_x^\infty \frac{\exp(-x)}{x^2} dx \quad (8)$$

Фиг.1. Зависимост на $h(x)$ от x (данни от числено интегриране)

Разработени са голям брой корелационни зависимости за изчисляване на функцията $h(x)$ [3-5]. Те се основават на числени данни и регресионни уравнения [2, 6, 2, 15, 17], на сходимост на редове (Schlomilch, Lion [13], Paterson [10], Chebishev [5]) или на включване на

определен брой членове от тях [11], на многократно диференциране на функция (7) [2] и др. Най-известните апроксимации са дадени в табл.1.

Таблица 1. Някои апроксимации на интеграла на Arrhenius за $0.5 \leq x \leq 100$

№	Автори	$p(x)$				
1	Murray & White [4]	$\frac{\exp(-x)}{x^2}$				
2	Gorbachev [10]	$\frac{\exp(-x)}{x} \frac{1}{x+2}$				
3	Coats & Redfern [11]	$\frac{\exp(-x)}{x^2} \left(1 - \frac{2}{x}\right)$				
4	Zsakó [12]	$\frac{\exp(-x)}{[x - (16/(x^2 - 4x + 84))](x + 2)}$				
5	Junmeng et al.[9]	$\frac{\exp(-x)}{x^2} \frac{x + 0.25403 \ln x + .036665}{x + 0.24598 \ln x + 2.41457}$				
6	Wanjun et al [16]	$\frac{\exp(-x)}{x} \frac{1}{1.00198882x + 1.87391198}$				
7	Wang and Hsu-1 [13]	$\frac{\exp(-x)}{x^2} \frac{1 - 2/x}{1 - \lambda/x^2}$, $\lambda = 0.33 \ln(x) + 4.48$				
8	Wang and Hsu-2 [15]	$-\ln p(x) = a + b \ln(x) + cx$	a	b	c	Range
			0.69038	1.71975	1.01249	$1 \leq x < 20$
			0.45891	1.75915	1.00275	$20 \leq x < 35$
			0.27341	1.93235	1.00060	$35 \leq x \leq 100$
9	Senum and Yang [18]	$\frac{\exp(-x)}{x^2} \frac{x^4 + 18x^3 + 86x^2 + 96x}{x^4 + 20x^3 + 120x^2 + 240x + 120}$				

Във формулата на Murray & White [8] $h(x)=1$. Точността на тази формула нараства с увеличаване на x . Въз основа на нея е разработен метода на *Kissinger-Akahira-Sinose* (KAS) [7] който е най-често използвания метод за интегрален кинетичен разчет.

По аналогия с апроксимацията на Senum - Yang от 4^{та} степен, са изведени корелации от 1^{ва} до 8^{ма} степени [10].

Всеки от моделите се характеризира с обхват и точност, дадени в табл. 3.

Кинетичният анализ на топлинните процеси на разпадане на твърди вещества се провежда чрез диференциални или интегрални методи. Диференциалните методи се основават на уравнение (1) а интегралните – на уравнение (6), като $p(x)$ е избрана апроксимация на интеграла на Arrhenius. При повечето изследвания резултатите от двата подхода се различават значително. Това най-често се обяснява с по-ниската точност на данните за v_α , външни смущения, влиянието на предходните стойности при интегралните методи и др. Недостатък на интегралните методи е зависимостта на точността на резултатите от точността на използваната апроксимация на интеграла на Arrhenius. Поради тези и други причини при всички кинетични изследвания се посочва конкретния подход на изследване.

Целта на настоящата разработка е да се намерят апроксимации на интеграла на Arrhenius за обхват $0.5 \leq x \leq 100$ с точност, близка до теоретичната. С получените корелации да се изследват някои от причините за несъответствието на резултатите между диференциалните и интегрални методи.

ЕКСПЕРИМЕНТ

Експерименталните данни за стойността на функцията $p(x)$ са получени със собствен специализиран софтуер. Проведени са 9950 числени решения на интеграла на Arrhenius за $0.5 x \leq 100$ със стъпка $\Delta x = 0.01$. Всяко решение включва числено изчисляване на подинтегралната функция $\exp(-x)/x^2$ в 70000 точки, квадратична корелация между всеки 5 съседни точки и аналитично определяне на площта за съответния интервал Δx . Получените данни напълно съвпадат с използваните от други автори данни от Американското бюро по стандарти [19]. Съвпадението се потвърждава с литературните данни за грешките на някои корелации от табл. 3 и преизчислени от нас за съответните точки.

От получените експерименталните данни за $p(x)$ чрез уравнение (7) са изчислени стойностите за $h(x)$, които подлежат на корелиране.

Изследвани са повече от 100 корелационни модела. Най-адекватна се оказва структурата на $h(x)$, получена от апроксимацията на Senum & Yang [11]:

$$h(x) = \frac{Ax^4 + Bx^3 + Cx^2 + Dx}{Ex^4 + Fx^3 + Gx^2 + Kx + L} \quad (9)$$

Обхватът на x за всяка от зависимостите и техния вид са избрани с цел получаване на минимална грешка. Намирането на коефициентите на уравнение (9) е реализирано чрез регресионен анализ.

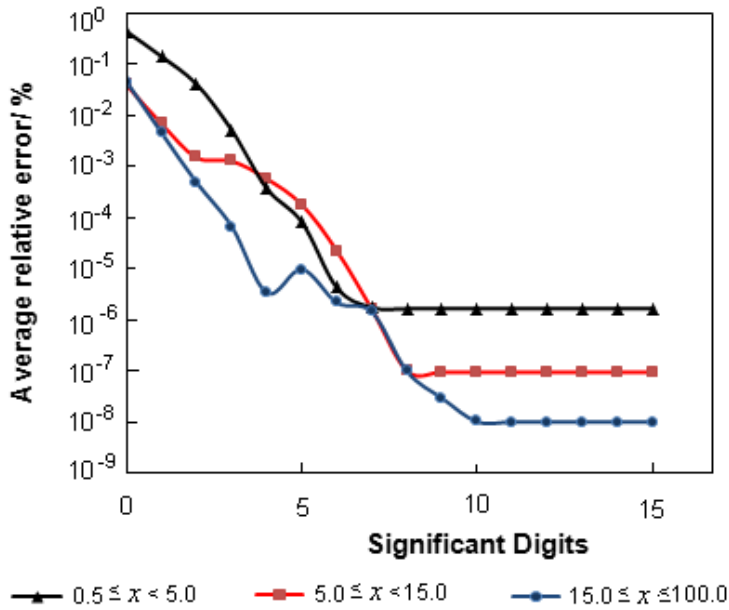
РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

Най-добри резултати са получени при разделяне на областта на изследване на x на три области, посочени в табл. 2. Коефициентите на регресия са дадени с 15 значещи цифри след десетичната запетая. Коефициентите със стойност нула означават, че полином (9) е от трета степен. Всички коефициенти (без нулевите) са значими.

Таблица 2. Коефициенти на регресия за избраните области на параметъра x и корелационен модел – уравнение (9)

Коефициенти на регресия	Обхват на изменение на x		
	$0.05 \leq x < 5.00$	$5.00 \leq x < 15.00$	$15.00 \leq x \leq 100.00$
A	1.000000000000000	0	0
B	5.32416436812294	1.000000000000000	1.000000000000000
C	5.70911772841545	6.15918911077896	8.33557764943247
D	1.05104143683664	5.92984669558581	11.91857955109670
E	1.00031715659901	0	0
F	7.31526852748365	1.00001356914942	1.00000001867659
G	14.48403290509860	8.15827979004751	10.33557240459040
K	8.51465586981325	16.27547010775080	26.59032030204950
L	1.10053453768791	7.04282528799109	15.13194867309800

Влиянието на броя на значещите цифри върху средната относителна грешка за избраната област на x е показана на фиг.2. Зависимостта е дадена в логаритмичен вид. Тя позволява чрез избор на подходящ брой значещи цифри да се прогнозира кинетични изследвания по интегрални методи с желана точност. Например при 7 значещи цифри относителната грешка от апроксимацията на интеграла на Arrhenius е по-малка от $10^{-7}\%$.



В таблица 3 са дадени относителните грешки на някои апроксимации на интеграла на Arrhenius в зависимост от стойността на променливата x .

От таблицата се вижда, че най-близко до предлаганите нови корелации е апроксимацията на Senum & Yang [11]. За областта $0.5 \leq x \leq 50.0$, в която протичат

Ф

Фиг.3. Влиянието на броя на значещите цифри върху средната относителна грешка при изчисляване на интеграла на Arrhenius

повечето процеси на неизотермична деструкция, предимството на предлаганите корелации е най-силно изразено. Още по-силно е предимството в сравнение с останалите корелации.

Таблица 3. Относителни грешки на някои апроксимации на интеграла на Arrhenius(%)

x	Murray & White	Gorbachev	Coats & Redfern	Zsakó	Wanjun et al	Wang & Hsu-1	Wang & Hsu-2	Junneng et al.	Senum & Yang	New Correlations
0.5	2.71.10 ⁺⁰²	-2.57.10 ⁺¹	-1.21.10 ⁺⁰³	2.16.10 ⁺¹	-2.18.10 ⁺¹	-3.67.10 ⁺¹	5.24.10 ⁺¹	-6.54.10 ⁺⁰	-2.15.10 ⁺⁰	-2.41.10 ⁻⁵
1.0	1.48.10 ⁺⁰²	-1.74.10 ⁺¹	-3.48.10 ⁺⁰²	2.91.10 ⁺⁰	-1.39.10 ⁺¹	-3.62.10 ⁺¹	2.27.10 ⁺¹	-8.45.10 ⁻¹	-6.08.10 ⁻¹	2.92.10 ⁻⁶
2.5	6.58.10 ⁺¹	-7.86.10 ⁺⁰	-6.68.10 ⁺¹	1.22.10 ⁻¹	-5.31.10 ⁺⁰	9.42.10 ⁺¹	4.19.10 ⁺⁰	6.69.10 ⁻³	-4.76.10 ⁻²	1.61.10 ⁻⁶
5.0	3.52.10 ⁺¹	-3.40.10 ⁺⁰	-1.89.10 ⁺¹	2.00.10 ⁻¹	-1.77.10 ⁺⁰	3.56.10 ⁺⁰	6.95.10 ⁻³	1.48.10 ⁻³	-3.13.10 ⁻³	-1.72.10 ⁻⁶
10.0	1.85.10 ⁺¹	-1.22.10 ⁺⁰	-5.18.10 ⁺⁰	-1.15.10 ⁻¹	-3.43.10 ⁻¹	4.92.10 ⁻¹	1.74.10 ⁻³	-2.44.10 ⁻⁴	-9.93.10 ⁻⁵	-4.51.10 ⁻⁸
15.0	1.26.10 ⁺¹	-6.29.10 ⁻¹	-2.40.10 ⁺⁰	-2.01.10 ⁻¹	-6.30.10 ⁻²	1.75.10 ⁻¹	5.53.10 ⁻³	3.32.10 ⁻⁴	-9.58.10 ⁻⁶	-4.51.10 ⁻⁸
20.0	9.58.10 ⁺⁰	-3.83.10 ⁻¹	-1.38.10 ⁺⁰	-1.85.10 ⁻¹	9.83.10 ⁻³	8.98.10 ⁻²	-6.03.10 ⁻²	2.58.10 ⁻⁴	-1.60.10 ⁻⁶	-1.63.10 ⁻⁸
30.0	6.47.10 ⁺⁰	-1.85.10 ⁻¹	-6.28.10 ⁻¹	-1.23.10 ⁻¹	2.29.10 ⁻²	3.88.10 ⁻²	2.02.10 ⁻²	-1.13.10 ⁻⁴	-1.11.10 ⁻⁷	1.39.10 ⁻⁸
40.0	4.89.10 ⁺⁰	-1.09.10 ⁻¹	-3.58.10 ⁻¹	-8.23.10 ⁻²	2.25.10 ⁻³	2.29.10 ⁻²	-1.53.10 ⁻²	-2.63.10 ⁻⁴	-1.51.10 ⁻⁸	7.05.10 ⁻⁹
50.0	3.93.10 ⁺⁰	-7.14.10 ⁻²	-2.31.10 ⁻¹	-5.80.10 ⁻²	-2.01.10 ⁻²	1.56.10 ⁻²	-2.55.10 ⁻²	-2.47.10 ⁻⁴	-3.08.10 ⁻⁹	-9.00.10 ⁻⁹
60.0	3.28.10 ⁺⁰	-5.05.10 ⁻²	-1.62.10 ⁻¹	-4.27.10 ⁻²	-3.96.10 ⁻²	1.16.10 ⁻²	-1.43.10 ⁻²	-1.54.10 ⁻⁴	-8.23.10 ⁻¹⁰	-6.39.10 ⁻¹⁰
70.0	2.82.10 ⁺⁰	-3.76.10 ⁻²	-1.19.10 ⁻¹	-3.27.10 ⁻²	-5.58.10 ⁻²	9.04.10 ⁻³	-2.04.10 ⁻²	-3.15.10 ⁻⁵	-2.67.10 ⁻¹⁰	-6.39.10 ⁻¹⁰
80.0	2.47.10 ⁺⁰	-2.91.10 ⁻²	-9.15.10 ⁻²	-2.58.10 ⁻²	-6.93.10 ⁻²	7.31.10 ⁻³	-5.64.10 ⁻²	9.65.10 ⁻⁵	-1.02.10 ⁻¹⁰	6.08.10 ⁻⁹
90.0	2.20.10 ⁺⁰	-2.31.10 ⁻²	-7.25.10 ⁻²	-2.09.10 ⁻²	-8.06.10 ⁻²	6.07.10 ⁻³	-1.25.10 ⁻¹	2.19.10 ⁻⁴	-4.11.10 ⁻¹¹	2.09.10 ⁻⁹
100.0	1.98.10 ⁺⁰	-1.89.10 ⁻²	-5.89.10 ⁻²	-1.72.10 ⁻²	-9.02.10 ⁻²	5.14.10 ⁻³	-2.25.10 ⁻¹	3.33.10 ⁻⁴	-2.08.10 ⁻¹¹	-1.02.10 ⁻⁹

ИЗВОДИ

1. Направен е обзор на апроксимациите на интеграла на Arrhenius. Доказана е необходимостта от по-точни апроксимации.

2. Разработен е метод за числено изчисляване на функцията $h(x)$ за областта. $0.5 \leq x \leq 100.0$. Точността на резултатите е съизмерима с точността на данните на Американското бюро по стандарти.
3. Направено е обосновано разделяне на областта на изследване на параметъра x на три подобласти. За всяка подобласти е изведена корелационна зависимост.
4. Показано е влиянието на значещите цифри на корелационните коефициенти върху грешката в определянето на функцията $h(x)$.
5. Направен е сравнителен анализ между предлаганите корелационни зависимости и най-известните корелации за апроксимация на интеграла на Arrhenius.

ЛИТЕРАТУРА

1. Caballero, J. A. & J. A. Conessa, *Termochimica Acta*, 2011, **525**, p.40-49.
2. Chen, H. & N. Liu, *AIChE Journal*, December 2006, **52**, p.12
3. Coats, A.W. & J. P. Redfern, *Nature*, 1964, **201**, p.68.
4. Gorbachev, V.M., *J. Therm. Anal.*, 1975, **8**, p.349.
5. Heal, G.R., *Termochimica Acta*, Volumes, 1999, **340–341**, p. 69–76.
6. Junmeng, C., H. Fang, Y. Weiming, Y. Fusheng, *Chemical Engineering Journal* 2006, **124**, p.15–18.
7. Kissinger H. E., *Anal.Chem.*, 1957, **29**, p.1702-1706.
8. Murray, P. & J. White, *Trans. Brot. Ceram. Soc.*, 1955, **54** , p. 204.
9. National Bureau of Standards, *Tables of Sine, Cosine and Exponential Integrals*, vol. II, US Govt. Printing Office, 1940, Table III.
10. Pérez-Maqueda, L. A & J. M. Criado, *ournal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2000, **60**, p.909-915
11. Senum, G. & R. Yang, *J. Thermal Anal*, 1977, **11**, p.446.
12. Šesták, J. & G. Berggren , *Thermochim Acta*, 1971, **3**, p.1–12.
13. Starink, M. J., *Thermochimica Acta* 2003, **404**, p.163–176.
14. Vyazovkin, S., A. K. Burnham, J. M. Criado., L. A. Pérez-Maqueda, C. Popescu, N. Sbirrazzuoli, *Thermochim. Acta*, 2011, **520** (1), p.1-19.
15. Wanjun, T., L. Yuwen, Z. Hen, W. Zhiyong, W. Cunxin, *J. Therm. Anal. Calorim.* 2003, **74**, p.309.
16. Wang, C. & C.H. Hsu, *Environmental Engineering Science*, October 2012, **29**(10), p.964-971.
17. Wang, Ch. & C.H. Hsu, *Journal of the Chinese Institute of Engineers* , 2013, **36** ,(7), p.951-963.
18. Zsakó, J., *J. Therm. Anal.*1975, **8**, p.593.