

КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ТЕМПЕРАТУРНО-ПРОГРАММИРУЕМОЙ ДЕСОРБЦИИ АММИАКА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ КИСЛОТНОСТИ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

А.И. Лысиков^{a,b,*}, В.А. Вдовиченко^{a,b}, Е.Е. Воробьева^{a,b}, И.А. Шаманаева^{a,b},
Е.В. Лузина^{a,b}, Л.В. Пирютко^a, Ж.В. Веселовская^{a,b}, Е. В. Пархомчук^{a,b}

^a Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (ИК СО РАН), 630090,
Новосибирск, Россия,

^b Новосибирский национальный исследовательский государственный
университет (НГУ), 630090, Новосибирск, Россия

* e-mail: lyanig@catalysis.ru

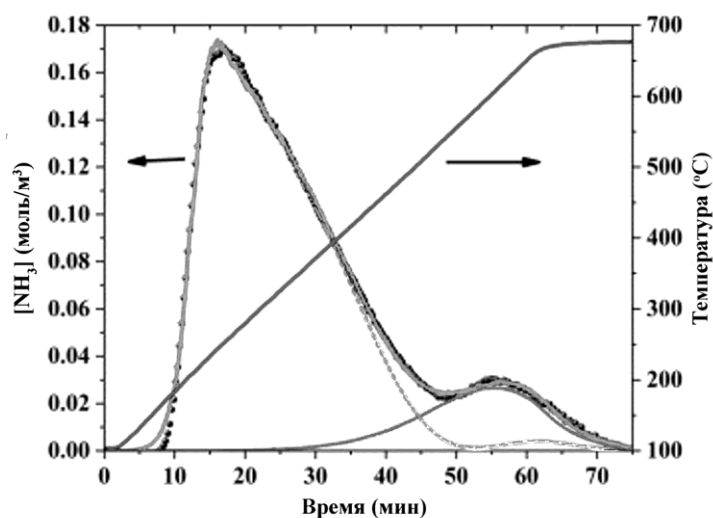


Рис. 1. Кривая температурно-программируемой десорбции (ТПД) аммиака и деконволюция посредством предложенной авторами модели для образца 2NS из [1].

Таблица 1. Значения параметров кинетической модели для обратимой десорбции аммиака в потоке азота ($U = 19$ мл/мин) с центров первого типа образца оксида алюминия 2NS (200 мг) из [1].

Параметр	Предэкспонент константы адсорбции $k_{0A,1}$, $\text{атм}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$	Энергия активации адсорбции $E_{A,1}$, кДж/моль	Предэкспонент константы десорбции $k_{0D,1}$, мин^{-1}	Энергия активации десорбции $E_{D,1}$, кДж/моль	Концентрация центров первого типа N_1 , ммоль/г	Насыпная плотность образца ρ , г/см ³
Значение	0.0488	73.05	88.23	113.1	0.696	0.96

Для оценки ΔG для процесса десорбции аммиака с низкотемпературных центров оксида алюминия из работы [1] (рис. 1, табл. 1) были последовательно проведены следующие расчёты. В формулах ниже: $R = 8,314463$ Дж/(моль \cdot К) – универсальная газовая постоянная, T – температура, $m_{\text{образца}} = 200$ мг – масса навески исследованного образца.

- 1) Рассчитана константа адсорбции по уравнению Аррениуса для всего интервала температур:

$$k_{A,1}(T) = k_{0A,1} \cdot \exp\left(-\frac{E_{A,1}}{RT}\right).$$

- 2) Рассчитана константа десорбции по уравнению Аррениуса для всего интервала температур:

$$k_{D,1}(T) = k_{0D,1} \cdot \exp\left(-\frac{E_{D,1}}{RT}\right).$$

- 3) Рассчитана константа равновесия десорбции с низкотемпературных центров для всего интервала температур:

$$K_{p,1}(T) = \frac{k_{D,1}(T)}{k_{A,1}(T)}.$$

- 4) Рассчитано изменение стандартного потенциала Гиббса для процесса десорбции:

$$\Delta G^o(T) = -RT \ln K_p(T).$$

- 5) По данным рис.1 ($C_{NH_3}(t)$ и $T(t)$) (рис.1) рассчитана зависимость $C_{NH_3}(T)$.

- 6) По зависимости $C_{NH_3}(T)$ рассчитано давление аммиака над поверхностью при каждой температуре из предположения идеальности газов:

$$p_{NH_3}(T) = C_{NH_3}(T) \cdot RT$$

7) Полученная зависимость $C_{NH_3}(T)$ была преобразована в десорбционный поток:

$$J_D(T) = C_{NH_3}(T) \cdot U.$$

8) Десорбционный поток был отнормирован на объём катализатора:

$$J_{D,уд}(T) = \frac{J_D(T)}{m_{образца} \cdot \rho}.$$

9) Из зависимости удельного десорбционного потока от температуры $J_{D,уд}(T)$ посредством интегрирования была рассчитана концентрация аммиака на поверхности центров первого типа в зависимости от температуры $N_{кум}(T)$.

10) Рассчитаны степени заполнения поверхности аммиаком во всём температурном диапазоне по формуле:

$$\theta_{NH_3}(T) = \frac{N_{кум}(T)}{N_1}.$$

11) По уравнению изотермы Вант-Гоффа рассчитано искомое изменение потенциала Гиббса для процесса десорбции:

$$\Delta G(T) = \Delta G^o(T) + RT \ln \frac{p_{NH_3}(T) \cdot (1 - \theta_{NH_3}(T))}{\theta_{NH_3}(T)}.$$

Результаты расчёта представлены в табл. 2.

Таблица 2. Оценка изменения потенциала Гиббса для процесса обратимой десорбции аммиака с низкотемпературных центров оксида алюминия для образца оксида алюминия 2NS (200 мг) из [1]

$T, ^\circ\text{C}$	$\Delta G, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$T, ^\circ\text{C}$	$\Delta G, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$T, ^\circ\text{C}$	$\Delta G, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$T, ^\circ\text{C}$	$\Delta G, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$
165.7	-75.27	255.1	-41.96	340.5	-50.77	430.1	-64.63
167.6	-70.06	259.1	-42.30	343.7	-51.20	433.3	-65.22
170.6	-65.19	266.0	-43.02	346.9	-51.63	436.5	-65.82
175.5	-61.99	270.9	-43.50	350.1	-52.06	439.7	-66.43
177.5	-58.49	273.8	-43.77	353.3	-52.50	442.9	-67.06
178.5	-55.24	266.8	-42.60	356.5	-52.94	446.1	-67.69
181.4	-53.59	270.0	-42.84	359.7	-53.39	449.3	-68.34
185.3	-51.78	273.2	-43.08	362.9	-53.84	452.5	-69.00
188.3	-50.30	276.4	-43.38	366.1	-54.30	455.7	-69.68
189.3	-48.50	279.6	-43.65	369.3	-54.76	458.9	-70.37

193.2	-47.33	282.8	-43.97	372.5	-55.23	462.1	-71.08
194.2	-45.82	286.0	-44.30	375.7	-55.70	465.3	-71.80
197.1	-44.97	289.2	-44.63	378.9	-56.18	468.5	-72.55
200.1	-44.07	292.4	-44.98	382.1	-56.66	471.7	-73.32
203.0	-43.41	295.6	-45.32	385.3	-57.15	474.9	-74.12
214.3	-42.62	298.8	-45.68	388.5	-57.64	478.1	-74.94
208.0	-41.91	302.1	-46.04	391.7	-58.14	481.3	-75.80
209.9	-41.34	305.3	-46.41	394.9	-58.65	484.5	-76.45
213.9	-40.89	308.5	-46.78	398.1	-59.16	487.7	-77.12
216.8	-40.63	311.7	-47.15	401.3	-59.67	490.9	-77.79
220.7	-40.55	314.9	-47.54	404.5	-60.19	494.1	-78.48
222.7	-40.16	318.1	-47.92	407.7	-60.72	497.3	-79.18
226.6	-40.21	321.3	-48.32	410.9	-61.26	500.5	-79.89
228.6	-40.02	324.5	-48.71	414.1	-61.80	503.7	-80.62
231.6	-40.01	327.7	-49.12	417.3	-62.35	506.9	-81.36
235.5	-40.18	330.9	-49.52	420.5	-62.91	510.1	-82.12
243.3	-40.95	334.1	-49.94	423.7	-63.47	513.3	-82.73
246.3	-41.01	337.3	-50.35	426.9	-64.05	516.5	-83.35

Продолжение Таблицы 2

$T, ^\circ\text{C}$	$\Delta G, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$
519.7	-83.97
522.9	-84.60
526.1	-85.24
529.3	-85.88
532.5	-86.53
535.7	-87.19
538.9	-87.86
542.1	-88.53
545.3	-89.22
548.5	-89.92
551.7	-90.62
554.9	-91.34
558.1	-92.07
561.3	-92.82
564.5	-93.57
567.7	-94.35
570.9	-95.14
574.1	-95.95
577.3	-96.78
580.5	-97.63
583.7	-98.51

Список литературы

[1] *Schwaab M., Barbosa-Coutinho E., Fernandes N.R.C., Pinto J.C.* // J. Ind. Eng. Chem. 2021. V. 94. P. 425.