

**ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА НА ХРОМ- И ГАЛЛИЙОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ ПО НЕЛИНЕЙНЫМ ВРЕМЕНАМ РЕЛАКСАЦИИ****Н.И. Кольцов**

Николай Иванович Кольцов

Кафедра физической химии и высокомолекулярных соединений, Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова, Московский пр., 15, Чебоксары, Российская Федерация, 428015

E-mail: koltsovni@mail.ru

*В последнее время все больше внимания уделяется анализу нестационарных режимов химических реакций. Это вызвано тем, что нестационарные релаксационные режимы, предшествующие достижению стационарных состояний, несут важную информацию об особенностях протекания реакций. В ходе нестационарного режима наблюдаются изменения концентраций реагентов и скорости реакции во времени. Такие изменения обусловлены собственными релаксационными процессами, зависящими от структуры механизма реакции. Полное изучение механизма реакции включает исследования релаксационных характеристик как вблизи, так и вдали от стационарного состояния. Линейное время релаксации характеризует локальные нестационарные режимы вблизи стационарного состояния и рассчитывается как время уменьшения отклонений концентраций реагентов от стационарных значений. Нелинейное время релаксации характеризует общее поведение реакции и может быть оценено через время протекания реакции от начального состояния к стационарному. В зависимости от структурных особенностей механизмов реакций соотношения для определения нелинейного времени релаксации через параметры реакций (константы скоростей стадий и концентраций реагентов) существенно различаются. Установление таких соотношений для конкретной реакции позволяет получить дополнительную информацию для идентификации механизма и констант скоростей составляющих его стадий. Механизм любой каталитической реакции включает стадии адсорбции одного или более исходных веществ на поверхности катализатора. Эти стадии, как правило, являются начальными, за которыми следуют остальные стадии химического превращения адсорбированных форм реагирующих веществ. Поэтому необходимо иметь данные об этих стадиях и константах скоростей адсорбции реагентов на поверхности катализатора. Ранее автором был разработан метод оценки значений констант скоростей адсорбции и десорбции по линейным временам релаксации. По этому методу был установлен механизм и определены кинетические параметры процесса адсорбции диоксида углерода на хром- и галлийоксидных катализаторах. В данной статье изложен метод оценки значений констант скоростей адсорбции и десорбции по нелинейным временам релаксации для этого процесса. Получены результаты, подтверждающие ранее установленный диссоциативный механизм адсорбции  $\text{CO}_2$ . Определены интервалы изменения значений констант скоростей адсорбции и десорбции диоксида углерода на хром- и галлийоксидных катализаторах.*

**Ключевые слова:** константы скоростей адсорбции и десорбции, диоксид углерода, хром- и галлийоксидные катализаторы, нелинейные времена релаксации

## STUDY OF CARBON DIOXIDE ADSORPTION ON CHROMIUM OXIDE AND GALLIUM OXIDE CATALYSTS ON BASIS OF NON-LINEAR RELAXATION TIMES

N.I. Kol'tsov

Nikolay I. Kol'tsov

Department of Physical Chemistry and Macromolecular Compounds, Chuvash State University named after I.N. Ulyanov, Moskovskiy ave., 15, Cheboksary, 428015, Russia  
E-mail: koltsovni@mail.ru

*Recently the analysis of transient regimes of chemical reactions is paid much attention. This is due to the fact that the time-dependent relaxation modes prior to achieving steady states contain important information about the features of the reactions. During unsteady mode the changes in reactant concentrations and rate of the reaction in time are observed. These changes are due to their own relaxation processes, depending on the structure of the reaction mechanism. A complete study of the reaction mechanism involves the study of the relaxation characteristics both near and away from the stationary state. Linear relaxation time describes the local transient modes near the steady state and it is calculated as the time decrease deviations of reactant concentrations from steady-state values in the  $e$ -times. Non-linear relaxation time describes the overall behavior reactions and it can be evaluated through the reaction time from the initial state to a stationary. Depending on the structural features of reactions ratio to determine the non-linear relaxation time through of reactions parameters (rate constants stages and reactant concentrations) differ significantly. The establishment of such ratio for a particular reaction allows getting more information to identify the mechanism and the constituent rate constants of its stages. The mechanism of any catalytic reaction involves stages adsorption of one or more of the starting materials on the catalyst surface. As a rule these stages are initial remaining stages of chemical transformation of reactants adsorbed forms follow them. Therefore, it is necessary to have the data on these stages and rate constants of adsorption of reagents on the catalyst surface. Earlier by author the method for estimating the values of the rate constants of adsorption and desorption by linear relaxation times was described. This method was used for determine of mechanism and kinetic parameters of process of adsorption of carbon dioxide on the chromium oxide and gallium oxide catalysts. In this article the method for estimating the values of the rate constants of adsorption and desorption by non-linear relaxation times for this process is described. The previously found CO<sub>2</sub> dissociative adsorption mechanism was proved by the obtained results. The intervals of values changes of the rate constants of adsorption and desorption of carbon dioxide on the gallium oxide and chromium oxide catalysts were defined.*

**Key words:** rate constants adsorption and desorption, carbon dioxide, chromium oxide and gallium oxide catalysts, nonlinear relaxation times

### Для цитирования:

Кольцов Н.И. Исследование адсорбции диоксида углерода на хром- и галлийоксидных катализаторах по нелинейным временам релаксации. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2018. Т. 61. Вып. 2. С. 46–52

### For citation:

Kol'tsov N.I. Study of carbon dioxide adsorption on chromium oxide and gallium oxide catalysts on basis of non-linear relaxation times. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 2. P. 46–52

### ВВЕДЕНИЕ

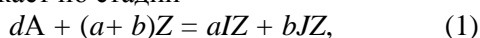
Известно [1-2], что данные нестационарных экспериментов по сравнению с результатами стационарных экспериментов позволяют получать более полную информацию о механизмах химических реакций и численных значениях кинетических параметров. В [3] приведен метод расчета

констант скоростей адсорбции и десорбции веществ на катализаторах по линейным временам релаксации, а в [4] он применен для установления механизма и кинетических параметров процесса адсорбции диоксида углерода на хром- и галлийоксидных катализаторах. Однако, этот метод предполагает использование экспериментальных данных

вблизи стационарного состояния (с.с.), т.к. они применяются для определения только линейных времен релаксации [5,6]. Для адекватного решения обратной задачи по восстановлению механизма и кинетических параметров реакций целесообразно использовать также экспериментальные данные вне окрестности с.с. Это можно сделать с применением нелинейного времени релаксации, которое в отличие от линейного времени релаксации характеризует длительность переходного процесса как вблизи, так и вдали от с.с. В [7] приведено определение нелинейного времени релаксации, позволяющее связать время протекания реакции с её кинетическими параметрами. Данное определение нелинейного времени релаксации положено в основу изложенного ниже метода оценки значений констант скоростей одностадийной адсорбции и десорбции веществ на катализаторах по нестационарным экспериментальным данным. Этот метод применен для исследования процесса адсорбции  $\text{CO}_2$  на хром- и галлийоксидных катализаторах по экспериментальным данным, приведенным в работе [4].

#### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТИ

Пусть адсорбция вещества А на катализаторе Z протекает по стадии



где Z – свободные активные центры катализатора; IZ и JZ – адсорбированные формы вещества А на поверхности катализатора; a, b, d – стехиометрические коэффициенты. Значения  $a = 1, b = 0, d = 1$  соответствуют линейной,  $a = 1, b = 1, d = 1$  – диссоциативной и  $a = 2, b = 0, d = 2$  – бимолекулярной адсорбции. В стадии (1) участвует только два независимых реагента – основное вещество и одно (любое из трех) промежуточное вещество. Соответственно динамика этой реакции в изотермическом реакторе описывается системой дифференциальных уравнений:

$$x'_t = a(r_1 - r_2),$$

$$C'_t = d(r_2 - r_1)L/N + (C_0 - C)V/N \equiv f(k_1, k_2, x, C), \quad (2)$$

где  $r_1 = k_1 C^d z^{a+b}$  и  $r_2 = k_2 x^a y^b$  – скорости адсорбции и десорбции ( $\text{с}^{-1}$ );  $k_1$  и  $k_2$  – константы скоростей адсорбции и десорбции ( $\text{с}^{-1}$ );  $x, y = bx/a$  и  $z = 1 - x - y$  – доли покрытия поверхности катализатора веществами IZ, JZ и свободными центрами Z;  $C_0$  и  $C$  – концентрации А на входе и выходе из реактора (мол. доли);  $t$  – время (с);  $L$  – число центров (атомов) на поверхности катализатора;  $N$  – число молекул в газовом объеме реактора;  $V$  – скорость газового потока на выходе из реактора (молек/с).

Начальные условия (н.у.) для взаимосвязанных нестационарных экспериментов по адсорбции и десорбции А на катализаторе имеют вид

$$\text{адсорбция: } x(0) = 0, \quad C(0) = 0, \quad (3)$$

$$\text{десорбция: } x(0) = x_\infty, \quad C(0) = C_\infty, \quad (4)$$

где  $x_\infty, C_\infty$  – стационарные значения IZ и А для режима адсорбции:

$$x_\infty = k_1 C_\infty^{d(a+b)} / [(1+b/a)k_1 C_\infty^{d(a+b)} + k_2 (b/a)^{b(a+b)}], \quad C_\infty = C_0. \quad (5)$$

При этом стационарные значения IZ и А для режима десорбции запишутся

$$x_{\infty, \text{дес}} = x(0) = 0, \quad C_{\infty, \text{дес}} = C(0) = 0. \quad (6)$$

Согласно [8], для стадии (1) нелинейное время релаксации  $\tau$ , приближенно характеризующее по основному веществу А длительность переходного процесса от начала эксперимента до момента измерения (для любого момента времени), запишется

$$\tau(t) \approx t = [C(t) - C(0)] / C'_t. \quad (7)$$

Отметим, что погрешность определения  $\tau$  по уравнению (7) тем меньше, чем ближе зависимость  $C(t)$  к линейной. Из (7) с учетом (2) следует

$$t \approx [C(t) - C(0)] / f(k_1, k_2, x(t), C(t)). \quad (8)$$

Соотношение (8) связывает константы скоростей адсорбции-десорбции реакции (1) с длительностью переходного процесса для любого момента времени. Выберем два различных момента времени  $t_1$  и  $t_2$  вне окрестности с.с. (например, в середине и в конце процесса) в нестационарном эксперименте (адсорбция или десорбция) и измерим соответствующие концентрации  $C_1 = C(t_1)$  и  $C_2 = C(t_2)$  вещества А. Подставляя эти значения в (8), получим два уравнения для определения двух неизвестных констант  $k_1$  и  $k_2$

$$t_1 = [C_1 - C(0)] / f(k_1, k_2, x_1, C_1),$$

$$t_2 = [C_2 - C(0)] / f(k_1, k_2, x_2, C_2). \quad (9)$$

Для решения системы (9) требуются нестационарные концентрации  $x_1 = x(t_1)$  и  $x_2 = x(t_2)$  промежуточного вещества IZ, которые вычислим через концентрации вещества А следующим образом. Умножим первое из уравнений (2) на  $dL/N$ , а второе на  $a$ , затем сложим их и получим  $x'dL/N + aC' = a(C_0 - C)V/N$ . Проинтегрируем полученное дифференциальное уравнение  $xL/N + C = \int (C_0 - C(t))V/N dt$  на интервале  $h = [t_1, t_2]$  и запишем результат в дискретной форме (аналог численного интегрирования)

$$x_n \approx x_{n-1} + ah\varepsilon [(C_0 - C)V - (C_n - C_{n-1})N] / (dL), \quad (10)$$

$$n = 1, 2, 3, \dots,$$

где  $\varepsilon$  – коэффициент устойчивости приближенной формулы (10), обеспечивающий физически обоснованные значения  $x \in [0, 1]$  и уточняемый опытным путем (начальное значение  $\varepsilon = 1$ ). Выбирая из вычисленных по формулам (10) два значения концен-

траций  $x_1$  и  $x_2$  промежуточного вещества  $IZ$  и подставляя их в (9), получим линейную по константам  $k_1$  и  $k_2$  систему уравнений, которая легко решается. Физически реализованным решением этой системы, а, следовательно, и обратной задачи, является пара положительных значений констант скоростей адсорбции  $k_1$  и десорбции  $k_2$ . Совокупность интервалов времени, соответствующих таким парам  $k_1, k_2$ , образует область определенности решения обратной задачи. Для контроля точности решения можно использовать различные упрощающие гипотезы. Например, при преобладании адсорбции  $k_2 \ll k_1$  из (5) следует  $x_1 \approx x(0), x_2 \approx x(t_\infty) = 0,5(1+b/a)$  и из (9) получим:

для режима адсорбции

$$k_1 = [t_1(C_0 - C_1)V - C_1N] / (dL t_1 C_1^d),$$

$$k_2 = [(t_1 C_1^d C_2 - t_2 C_1 C_2^d D)N + t_1 t_2 (C_0 C_2^d D - C_1 C_2^d D - C_0 C_1^d + C_1^d C_2)V] / (\Delta C_1^d),$$

где  $D = 2^{-(a+b)}, \Delta = Dd(a/(a+b))^a(b/(a+b))^b L t_1 t_2$ ;

для режима десорбции

$$k_1 = [t_2 V(C_0 - C_2) + N(C_\infty - C_2)] / (dL t_2 C_2^d),$$

$$k_2 = [t_2 N C_2^d (C_1 - C_\infty) + t_1 D N C_1^d (C_\infty - C_2) + t_1 t_2 (C_1^d C_0 D - C_1^d C_2 D - C_0 C_2^d + C_1 C_2^d)V] / (\Delta C_2^d).$$

Если система уравнений (9)-(10) не имеет физически обоснованных решений для выбранной пары точек  $t_1$  и  $t_2$  (область неопределенности решения обратной задачи), то эту пару следует заменить другой парой временных точек.

Рассмотрим алгоритм расчетов  $k_1$  и  $k_2$  для данных нестационарного эксперимента вне окрестности с.с., представленных в виде таблицы значений концентраций основного вещества  $C(t_n)$ , где  $n = 1, 2, 3, \dots$  – номер измерения: 1) выбирается предполагаемый механизм адсорбции (линейный, диссоциативный, бимолекулярный), т.е. задаются значения коэффициентов  $a, b$  и  $d$  в стадии (1); 2) для повышения точности расчетов таблица  $C(t_n)$  интерполируется с шагом  $h$ ; 3) из значений  $C(t_n)$  выбирается любая пара точек вне окрестности с.с.; 4) по выбранной паре точек по формулам (9)-(10) определяются константы скоростей  $k_1$  и  $k_2$ ; 5) варьируются выбранные пары точек, т.е. необходимое

число раз (устанавливается опытным путем) повторяются пункты 1-5; 6) по окончании варьирования находятся нижняя и верхняя границы физического решения обратной задачи, т.е. интервал значений  $k_{1min} \div k_{1max}$  и  $k_{2min} \div k_{2max}$ ; 7) найденные значения констант (минимальные и максимальные) подставляются в уравнения (2) и рассчитываются соответствующие значения концентраций основных веществ  $C_{min}$  и  $C_{max}$ , т.е. решаются прямые задачи для двух граничных наборов констант  $k_{1min}, k_{2min}$  и  $k_{1max}, k_{2max}$ ; 8) вычисляются соответствующие среднеквадратичные отклонения  $R_{min}, R_{max}$  экспериментальных и расчетных величин концентраций вещества А; 9) пункты 1-8 выполняются для каждого механизма адсорбции; 10) механизм с наименьшей средней ошибкой  $R = (R_{min} + R_{max})/2$  считается наиболее вероятным. Результатом рассмотренного метода является установление наиболее вероятного механизма адсорбции вещества А и соответствующего интервала значений констант скоростей адсорбции и десорбции, описывающих данные нестационарных экспериментов с минимальной среднеквадратичной ошибкой.

Описанный выше метод был использован для уточнения механизма и определения интервалов изменения значений констант скоростей адсорбции и десорбции диоксида углерода на хром- и галлийоксидных катализаторах по данным нестационарных экспериментов, приведенных в [4]. Характеристики катализаторов и условия проведения экспериментов приведены в табл. 1.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для приведенных в работе [4] кривых отклика по уравнению (7) были определены нелинейные времена релаксации, на основании которых по уравнениям (9)-(10) найдены границы интервалов изменения значений констант  $k_1$  и  $k_2$ , а также соответствующие средние погрешности  $R$  для трех механизмов адсорбции диоксида углерода на катализаторах I-IV (см. табл. 2).

**Таблица 1**

**Характеристики катализаторов I-IV и условия экспериментов ( $T=600$  °C,  $V_{\text{реактора}} = 5,3 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ ) [4]**  
**Table 1. Characteristics of catalysts I-IV and experimental conditions ( $T = 600$  °C,  $V_{\text{reactor}} = 5.3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$ ) [4]**

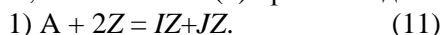
Номер катализатора	Катализатор		S, м <sup>2</sup> ·г <sup>-1</sup>	L·10 <sup>-19</sup> , атомов	V·10 <sup>-19</sup> , молек/с	N·10 <sup>-19</sup> , молек
	Состав	Масса, г				
I	1,0% CrO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub>	1,20	307	13,60	2,98	11,02
II	1,0 % CrO <sub>x</sub> /MCM-41	0,42	910	4,78	2,98	11,99
III	2,0% CrO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub>	1,00	289	22,83	1,50	11,56
IV	2,0 % GaO <sub>x</sub> /MCM-41	0,82	1014	14,40	2,98	9,84
IV	2,0 % GaO <sub>x</sub> /MCM-41	0,82	1014	14,40	1,50	9,84

Таблица 2

Оценки констант скоростей адсорбции и десорбции CO<sub>2</sub> на катализаторах I-IV  
Table 2. Estimations of the rate constants of adsorption and desorption of CO<sub>2</sub> on the catalysts I-IV

Механизм	Адсорбция			Десорбция		
	$k_{1min} \div k_{1max}, c^{-1}$	$k_{2min} \div k_{2max}, c^{-1}$	R, %	$k_{1min} \div k_{1max}, c^{-1}$	$k_{2min} \div k_{2max}, c^{-1}$	R, %
Катализатор I						
Линейный	0,0507-17,2763	0,0211-7,2659	8,17	0,0132- 3,1442	0,0116-64,1172	8,12
Диссоц.	13,498-216,7422	0,0195-3,5929	6,44	0,0421-0,5142	0,6525-91,0634	7,11
Бимолек.	1,8628-154,911	0,0221-1,5504	8,55	0,0337-5,6294	0,0843-85,5321	9,23
Катализатор II						
Линейный	6,2151-48,5557	0,0373-0,1623	7,82	0,0608-98,5737	0,1375-71,0625	8,31
Диссоц.	6,0868-19,3095	2,3559-5,4961	7,11	0,0546-52,6967	1,3817-68,2105	6,12
Бимолек.	0,0915-195,4365	0,0136-0,0390	8,23	0,0579-10,4367	0,1519-88,3509	8,24
Катализатор III						
Линейный	0,0286- 0,9361	0,0981-12,2081	7,04	0,0036-33,8061	0,0046-33,8061	7,31
Диссоц.	0,0372-0,5050	1,3286-303,381	6,10	0,0097-0,6921	0,1583-34,4565	6,12
Бимолек.	0,0597-2,8241	0,6066-139,051	7,03	0,0045-796,127	0,0614-313,8045	7,24
Катализатор IV						
Линейный	0,5388-0,7246	0,1706-0,1937	7,21	0,0160-207,2025	0,0231-320,090	7,97
Диссоц.	1,3676-21,554	0,0154-0,3359	6,98	0,0104-22,6729	0,2620-1636,2	7,10
Бимолек.	0,8287-1,9049	0,0839-0,1007	7,34	0,0166-201,30	0,0355-256,63	8,22
Катализатор IV						
Линейный	0,0032-0,0268	0,9970-1,1370	7,11	0,0124-0,5177	0,2537-34,6525	7,33
Диссоц.	0,0028-33,5443	0,0338-0,6304	6,02	0,0068-0,4743	4,0047-584,9748	6,01
Бимолек.	0,0909-3,5210	0,0169-2,3061	7,44	0,0051-0,2840	2,1317-1288,0	8,11

В качестве примера поясним результаты табл. 2 для диссоциативной адсорбции CO<sub>2</sub> на катализаторе IV при  $V \cdot 10^{-19} = 2,98$  молек/с. В этом случае  $a = 1, b = 1, d = 1$  и схема (1) примет вид



Для нее уравнения (2) запишутся

$$x' = k_1 C^2 z^2 - k_2 x^2, \quad C' = (k_2 x^2 - k_1 C^2 z^2) L/N + (C_0 - C) V/N, \\ z \approx 1 - x. \quad (12)$$

Соответственно соотношения (10) с учетом н.у. (3) для адсорбции примут вид

$$x_n \approx x_{n-1} + h \epsilon [(C_0 - C) V - (C_n - C_{n-1}) N] / L, \quad n = 1, 2, 3, \dots, x_1 = 0. \quad (13)$$

Система уравнений (9) запишется

$$t_1 = C_1 / [(k_2 x_1^2 - k_1 C_1^2 z_1^2) L/N + (C_0 - C_1) V/N], \\ t_2 = C_2 / [(k_2 x_2^2 - k_1 C_2^2 z_2^2) L/N + (C_0 - C_2) V/N]. \quad (14)$$

Определим из (13) нестационарные концентрации промежуточных веществ, затем подставим их в (14) и решим полученную линейную систему уравнений с использованием данных [4] на катализаторе IV для разных пар временных точек  $t_1$  и  $t_2$  при шаге линейной интерполяции  $h = 0,1$  с и коэффициенте устойчивости  $\epsilon = 1/2$ , постепенно удаляясь от с.с. к началу эксперимента. Полученные результаты приведены в табл. 3.

Как видно из табл. 3, при удалении от с.с. к началу эксперимента наблюдаются два интервала времени  $t_1 \in [3,7-3,8 \text{ с}]$ ,  $t_2 \in [3,8-3,9 \text{ с}]$  и  $t_1 \in [1,0-1,4 \text{ с}]$ ,  $t_2 \in [1,3-1,5 \text{ с}]$ , дающие положительные значения

констант  $k_1$  и  $k_2$  и образующие область определенности решения обратной задачи для рассмотренного примера. Выбирая из этой области минимальное и максимальное значения констант  $k_1, k_2$  находим решение обратной задачи в виде интервала значений  $k_{1 \in [1,3676-21,5540 \text{ с}^{-1}]}$ ,  $k_{2 \in [0,0154-0,3359 \text{ с}^{-1}]}$ . На рисунке приведены траектории изменения концентрации CO<sub>2</sub> для реакции (11),

Таблица 3

Зависимость значений  $k_1$  и  $k_2$  от выбора разных пар временных точек при диссоциативной адсорбции CO<sub>2</sub> на катализаторе IV

Table 3. The dependence of the values of  $k_1$  and  $k_2$  on the selection of different pairs of time points at the dissociative adsorption of CO<sub>2</sub> on catalyst IV

$k_1, c^{-1}$	$k_2, c^{-1}$	$t_1, c$	$t_2, c$	R, %
1,4908	0,3359	3,8	3,9	6,96
1,4197	0,3266	3,7	3,9	6,96
1,3676	0,3199	3,7	3,8	6,96
-2,7331	-0,2132	3,6	3,9	
-2,8518	-0,2283	3,6	3,8	
-0,5146	0,0631	3,0	3,5	
...	...	...	...	...
6,4667	0,0154	1,4	1,5	6,98
10,8115	0,0155	1,0	1,5	6,99
11,3904	0,0162	1,0	1,4	7,00
21,5540	0,0277	1,0	1,3	7,01
-33,1225	-0,0345	1,0	1,2	
-7,1484	-0,0049	1,0	1,1	
Нет решений	Нет решений	<0,9	<1,4	

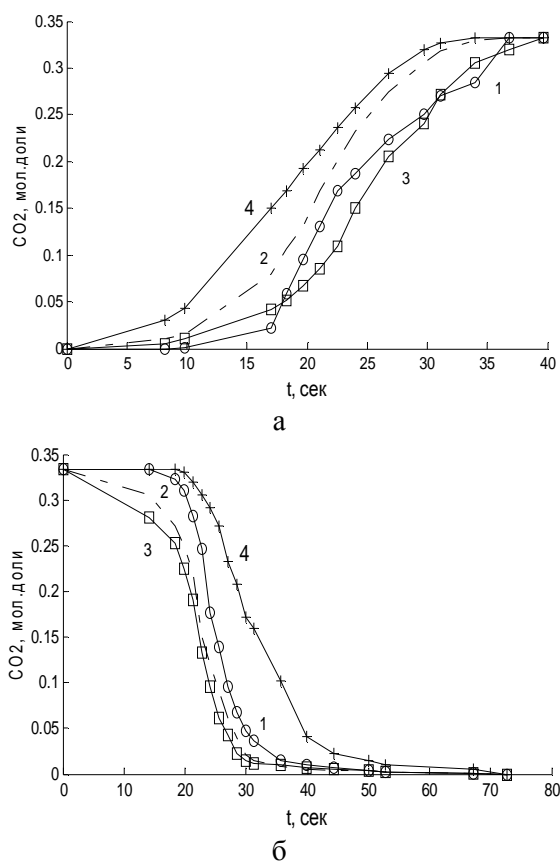


Рис. Временные зависимости концентрации  $\text{CO}_2$  (экспериментальные (1), рассчитанные по линейным (2) и нелинейным (3 - min и 4 - max) временам релаксации) на IV катализаторе при диссоциативной адсорбции в режимах: а – адсорбции; б – десорбции

Fig. The time dependences of the concentration of  $\text{CO}_2$  (experimental (1), calculated on the linear (2) and non-linear (3 - min and 4 - max) relaxation times) on the IV catalyst at dissociative adsorption in regimes: а - adsorption; б - desorption

рассчитанные по модели (12)-(13) с минимальными  $k_{1\min} = 1,3676 \text{ c}^{-1}$ ,  $k_{2\min} = 0,0154 \text{ c}^{-1}$  и максимальными  $k_{1\max} = 21,5540 \text{ c}^{-1}$ ,  $k_{2\max} = 0,3359 \text{ c}^{-1}$  значениями констант скоростей адсорбции и десорбции, найденными по нелинейным временам релаксации на основе экспериментальных данных снятых в режиме адсорбции. Здесь же приведены экспери-

ментальная и расчетная кривые адсорбции  $\text{CO}_2$ , полученные в [4] с использованием значений констант скоростей  $k_1 = 6,2091 \text{ c}^{-1}$ ,  $k_2 = 0,8711 \text{ c}^{-1}$ , найденных по линейным временам релаксации для диссоциативной десорбции  $\text{CO}_2$  на катализаторе IV. На рисунке 1б представлены результаты аналогичных расчетов для режима диссоциативной десорбции  $\text{CO}_2$  на катализаторе IV с использованием тех же значений констант скоростей  $k_{1\min} = 1,3676 \text{ c}^{-1}$ ,  $k_{2\min} = 0,0154 \text{ c}^{-1}$  и  $k_{1\max} = 21,5540 \text{ c}^{-1}$ ,  $k_{2\max} = 0,3359 \text{ c}^{-1}$ .

Как видно, расчетные кривые, полученные с использованием значений констант  $k_1$  и  $k_2$ , найденных по линейным и нелинейным временам релаксации, достаточно близки друг к другу. При этом нелинейные времена релаксации, в отличие от линейных времен релаксации, позволяют определить интервалы изменения значений констант скоростей адсорбции и десорбции  $\text{CO}_2$  на катализаторе IV. Аналогичные результаты были получены и при исследовании процесса адсорбции  $\text{CO}_2$  на других катализаторах.

#### ВЫВОДЫ

Таким образом, проведенный анализ позволил по нелинейным временам релаксации определить совокупность значений констант скоростей процесса адсорбции  $\text{CO}_2$  на хром- и галлийоксидных катализаторах, которая более объективно характеризует этот процесс. Полученные результаты подтверждают установленный в [4] диссоциативный механизм адсорбции диоксида углерода на этих катализаторах.

*Автор выражает благодарность Н.А. Гайдай, Ю.А. Агафонову, М.А. Ботавиной, А.Л. Лapidусу за предоставленные экспериментальные данные, а также Федотову В.Х. за полезные обсуждения результатов работы.*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Исмагилова А.С., Спивак С.И.** Обратные задачи химической кинетики. Saarbrücken: Lap Lambert Academic Publishing. 2013. 118 с.
2. **Быков В.И., Цыбенкова С.Б.** Нелинейные модели химической кинетики. М.: Красанд. 2011. 400 с.
3. **Кольцов Н.И.** Математическое моделирование каталитических реакций. Чебоксары: Изд-во Чувашского университета. 2007. 294 с.

#### REFERENCES

1. **Ismagilova A.S., Spivak S.I.** Inverse problems of chemical kinetics. Saarbrücken: Lap Lambert Academic Publishing, 2013. 118 p.
2. **Bykov V.I., Tsybenova S.B.** Non-linear models of chemical kinetics. M.: Krasand. 2011. 400 p. (in Russian).
3. **Kol'tsov N.I.** Mathematical Modeling of Catalytic Reactions. Cheboksary: Publishing House of Chuvash University. 2007. 294 p. (in Russian).

4. **Федотов В.Х., Кольцов Н.И., Гайдай Н.А., Агафонов Ю.А., Ботавина М.А., Лapidус А.Л.** Исследование адсорбции диоксида углерода на хром и галлий оксидных катализаторах по линейным временам релаксации. *Журн. прикл. хим.* 2016. Т. 89. № 5. С. 582-591.
5. **Кольцов Н.И., Федотов В.Х., Алексеев Б.В.** Релаксация, множественность и автоколебания в кинетике каталитических реакций. *Кинетика и катализ.* 1995. Т. 36. № 1. С. 51-59.
6. **Федотов В.Х., Кольцов Н.И.** Оценки времен релаксации многомаршрутных каталитических реакций. *Хим. физика.* 2014. Т. 33. № 6. С. 18-26.
7. **Федотов В.Х., Кольцов Н.И.** Оценки нелинейных времен релаксации каталитических реакций. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2014. Т. 57. Вып. 2. С. 63-66.
4. **Fedotov V.Kh., Kol'tsov N.I., Gaidai N.A., Agafonov Yu.A., Botavina M.A., Lapidus A.L.** Study of carbon dioxide adsorption on chromium oxide and gallium oxide catalysts on the basis of linear relaxation times. *Russ. J. Appl. Chem.* 2016. V. 89. N 5. P. 719-726.
5. **Kol'tsov N.I., Fedotov V.Kh., Alekseev B.V.** Relaxation, multiplicity and self-oscillations in the kinetics of catalytic reactions. *Kinetics and Catalysis.* 1995. V. 36. N 1. P. 51-59 (in Russian).
6. **Fedotov V.K., Kol'tsov N.I.** Relaxation time estimates for multipath catalytic reactions. *Russ. J. Phys. Chem. B.* 2014. V. 8. N 3. P. 309-316.
7. **Fedotov V.Kh., Koltsov N.I.** Estimates of non-linear relaxation times of catalytic reactions. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2014. V. 57. N 2. P. 63-66 (in Russian).

*Поступила в редакцию 27.03.2017*

*Принята к опубликованию 27.11.2017*

*Received 27.03.2017*

*Accepted 27.11.2017*