

УДК 542.943.7

## РЕАКЦИЯ ОКИСЛЕНИЯ СО И ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН В МОЛЕКУЛАХ СО НА ДИОКСИДЕ ЦЕРИЯ

Н.В. Бреева<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВПО «Российский химико-технологический университет имени  
Д. И. Менделеева», г. Москва

<sup>2</sup>ООО «Химвэй Лимитед», г. Москва

Методом изотопного обмена  $^{12}\text{C}^{18}\text{O} + ^{13}\text{C}^{16}\text{O} \leftrightarrow ^{12}\text{C}^{16}\text{O} + ^{13}\text{C}^{18}\text{O}$  было исследовано взаимодействие СО с поверхностью катализатора  $\text{CeO}_2$  в интервале температур от  $-162$  до  $+450$  °С. Было найдено существование двух областей обмена: низкотемпературная (от  $-162$  до  $+25$  °С) с энергией активации  $18$  кДж/моль и высокотемпературная (от  $+150$  до  $+450$  °С) с энергией активации порядка  $55$  кДж/моль. В интервале температур от  $+25$  до  $+150$  °С наблюдалась переходная область, в которой скорость обмена уменьшается с ростом температуры. Было найдено, что во всем исследованном интервале температур обмен в молекулах СО протекает без участия кислорода катализатора. Предполагается, что в интервале температур от  $-162$  до  $+25$  °С изотопный обмен протекает по ассоциативному механизму Ленгмюра–Хиншельвуда. Объемным методом исследована адсорбция СО на диоксиде церия в интервале температур от  $-196$  до  $+420$  °С. Сделан вывод, что в интервале температур от  $-196$  до  $+25$  °С происходит хемосорбция на катионах церия, с повышением температуры хемосорбция упрочняется, дополнительными адсорбционными центрами становятся анионные кислородные вакансии. Исследована каталитическая активность  $\text{CeO}_2$  в реакции окисления СО:  $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$  в интервале температур от  $+100$  до  $450$  °С. Энергия активации окисления СО составила  $25$  кДж/моль. Порядок реакции по кислороду наблюдался первым, а по монооксиду углерода нулевым.

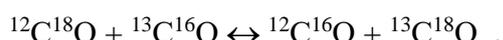
**Ключевые слова:** окисление СО, изотопный обмен, катализ, адсорбция монооксида углерода.

**DOI:** 10.26456/vtchem4

Разработка эффективных каталитических систем для окисления СО в газовых выбросах промышленности, автомобильного транспорта и водородсодержащих смесях для топливных элементов является одной из актуальных проблем. В настоящее время в состав используемых трехфункциональных катализаторов для очистки выхлопов от СО, углеводородов и  $\text{NO}_x$  входят металлы платиновой группы, что с учетом ограниченности их ресурсов и высокой стоимости активизирует исследования, направленные на поиск более дешевых катализаторов. Введение оксида церия в качестве носителя позволяет значительно

улучшить и стабилизировать их работу в условиях колебаний состава выхлопной смеси, а также снизить содержание благородных металлов.

Кроме того, диоксид церия благодаря своим окислительно-восстановительным свойствам и высокой кислородной емкости находит широкое практическое применение в качестве катализатора химических процессов (окисление СО, парциальное окисление углеводородов для получения синтез-газа, синтез Фишера–Тронша, фотокаталитическое окисление и др.). В данной работе приводятся результаты исследования каталитических свойств диоксида церия на примере модельных реакций окисления СО и гомомолекулярного изотопного обмена в молекулах СО:



### **Материалы и методы исследования**

В качестве объекта исследования был выбран образец диоксида церия, полученный карбонатным методом, который был предоставлен кафедрой ТНВ РХТУ им. Д.И. Менделеева. Он готовился осаждением из раствора нитрата церия раствором карбоната аммония с последующей сушкой и прокаливанием на воздухе [5]. Перед началом исследования порошок диоксида церия таблетировали. Удельная поверхность, измеренная низкотемпературной адсорбцией криптона, составила  $75 \text{ м}^2/\text{г}$ . Методика измерения поверхности описана в работе [3].

Известно, что оксиды обладают рядом свойств, которые позволяют в какой-то мере оценить роль геометрических и структурных свойств поверхности в явлениях катализа. К таким свойствам принадлежит, в частности, существование оксидов в различных кристаллографических формах в зависимости от температуры и метода получения [6]. Согласно рентгенофазовому анализу, выполненному на дифрактометре Дрон-2, диоксид церия представлял собой кубическую модификацию. Для изучения текстуры поверхности использовали сканирующий электронный микроскоп BS Tesla-440. По данным электронной микроскопии, средний размер пор ( $D_{cp}$ ) составляет  $0.8 \text{ мкм}$ , а сам образец  $\text{CeO}_2$  состоит в основном из агрегатов неправильной формы, средний размер частиц которых  $12 \text{ мкм}$ , большая часть пор представлена переходными порами, доля микропор и макропор в общем объеме составляет менее  $1 \%$ .

### **Результаты и их обсуждение**

#### **1. Адсорбция СО**

Методика проведения опытов и обработки экспериментальных результатов приведена в [3]. На образцах  $\text{CeO}_2$  была измерена адсорбция СО при  $-196$ ,  $-162$ ,  $-60$ ,  $-50$ ,  $-20$ ,  $0$ ,  $+20$ ,  $+25$ ,  $+85$ ,  $+140$ ,

+300, +420 °С в интервале давлений  $10^{-3}$  – 4 мм рт.ст. При каждой из исследованных температур проводилась откачка образца в течение 30 мин и измерялась повторная адсорбция. Величина этой адсорбции характеризовала ту часть адсорбированных молекул, которая связана с поверхностью более слабо. Изотермы адсорбции при –196, –50, +300, +450 °С представлены на рис. 1.

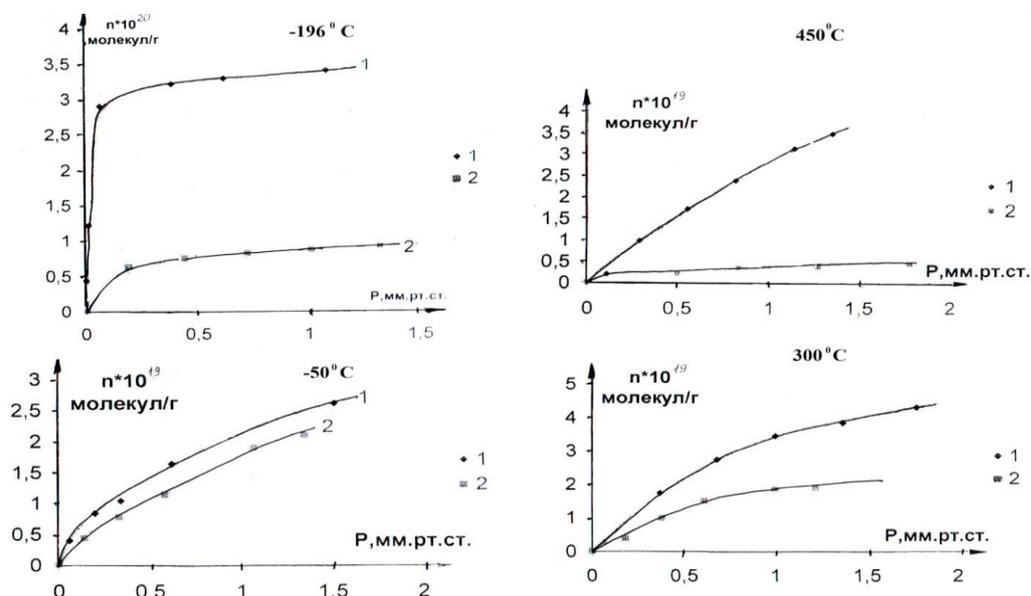


Рис. 1. Изотермы адсорбции CO на CeO<sub>2</sub>: 1 – первоначальная адсорбция, 2 – повторная адсорбция

На основании уравнения Лэнгмюра рассчитаны значения констант адсорбционного равновесия и по их зависимости от температуры – теплоты адсорбции. В интервале температур от –196 до +420 °С теплота первоначальной адсорбции составила  $\Delta H_{\text{перв}} = 16$  кДж/моль, теплота повторной адсорбции меньше и составляет  $\Delta H_{\text{повт}} = 1,2$  кДж/моль.

По Гарнеру [7–10], первая стадия хемосорбции CO на оксидах – это переход электронов от молекул CO к катионам решетки или в обратном направлении, что приводит к образованию адсорбционной связи. Эта связь при низких температурах будет более устойчивой, чем при высоких, при которых возникают вторичные эффекты: реакция CO с кислородными ионами решетки или создание (уничтожение) в ней вакантных мест. В соответствии с этим предполагается, что необратимая хемосорбция CO происходит на ионах кислорода, а обратимая на ионах металла кристаллической решетки оксида. Ранее, в работе [4], нами была исследована адсорбция пиридина. Имеются два типа адсорбционных

центров, ответственных за быструю (в течение 15 мин) адсорбцию и более медленную. Рассчитанная скорость быстрой адсорбции составляет  $7.6 \cdot 10^{20}$  молекул пиридина/см<sup>2</sup>с, а медленной адсорбции  $7.6 \cdot 10^{18}$  молекул пиридина/см<sup>2</sup>с. Предполагается, что быстрая адсорбция соответствует центрам, образующимся в результате потери кислорода в ходе термовакuumной обработки CeO<sub>2</sub>, и включают в себя частично восстановленные катионы церия. Адсорбированные молекулы пиридина взаимодействуют с катионами церия с образованием координационной связи. Слабая адсорбция соответствует молекулам пиридина, образовавшимся с гидроксильными группами поверхности водородную связь.

В интервале температур от -196 до -50 °С происходит хемосорбция СО на катионах церия, с повышением же температуры хемосорбция упрочняется, дополнительными адсорбционными центрами становятся анионные кислородные вакансии, количество же слабосвязанного СО падает, так как десорбция в виде СО<sub>2</sub> при этих температурах невозможна. Адсорбция СО на анионных кислородных вакансиях требует значительной энергии активации, поэтому она возможна лишь при температурах выше 150 °С.

## **2. Окисление СО**

Исследование реакции окисления СО проводили на образцах CeO<sub>2</sub>, подвергнутых стандартной обработке: прогрев в кислороде при 300 °С с последующей откачкой при 400 °С в течение 4 ч вакуумным насосом до остаточного давления 10<sup>-6</sup> мм рт.ст. После вакуумной обработки исследуемый образец охлаждали до температуры опыта, выдерживали при этой температуре в течение 1 – 1.5 ч, напускали в реакционный контур из калиброванного объема смесь СО+О<sub>2</sub>, включали циркуляционный насос и проводили окисление СО. За ходом реакции следили по изменению давления в реакционном контуре с помощью манометра, заполненного дибутилфталатом. В большинстве опытов использовалась стехиометрическая смесь СО+О<sub>2</sub> с P<sub>общ</sub>=30 мм рт.ст.

В соответствии с уравнением реакции  $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$  изменение парциального давления СО (dP<sub>со</sub>) в ходе реакции связано с изменением общего давления реакционной смеси (dP) соотношением dP<sub>со</sub>=2dP. Таким образом, для скорости реакции имеем выражение

$$W = -\frac{2n}{S} \frac{dP}{dt}$$

Интегрируя данное уравнение для случая первого порядка по общему давлению и стехиометрическому составу смеси, получим уравнение

$$W = \frac{2n P_0}{S t} \ln \frac{(P_0 - P_k)}{(P - P_k)}$$

где P<sub>0</sub> – начальное давление смеси, мм рт.ст,

$P_k$  – давление в реакционном контуре в конце реакции, равное  $P_{CO_2}$  мм рт.ст.

Исследование реакции окисления CO осуществляли в интервале температур от +100 до +450 °С без вымораживания образующейся  $CO_2$ . За меру удельной каталитической активности принимали скорость (W) окисления CO, выражаемую в  $\frac{\text{молекул CO}}{\text{см}^2 \text{сек}}$ .

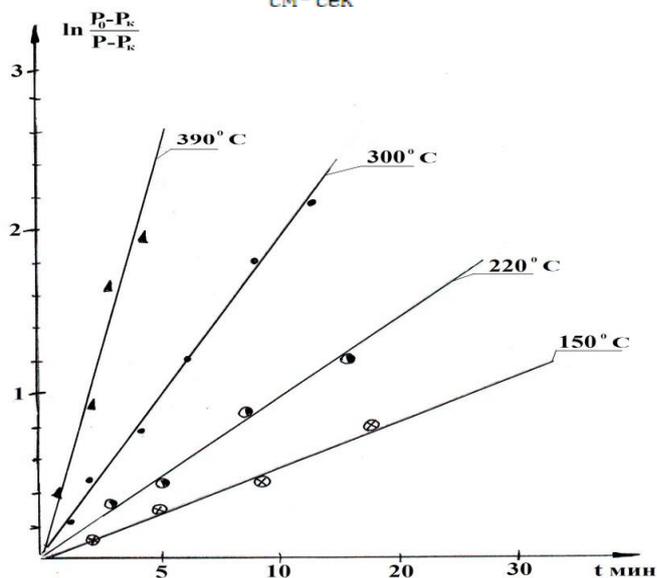


Рис. 2. Кинетические кривые окисления CO на  $CeO_2$

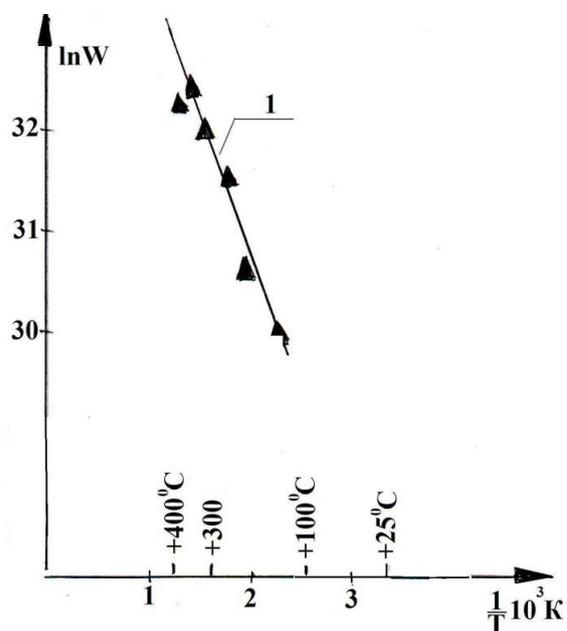
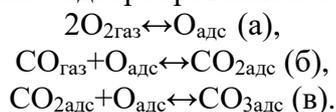


Рис. 3. Зависимость скорости окисления CO на  $CeO_2$  от температуры

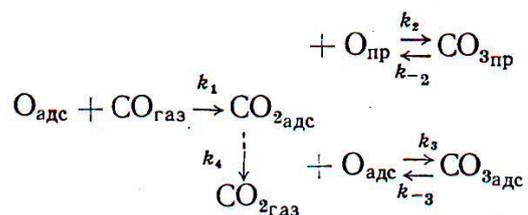
Опыты, проведенные при температуре ниже 100 °С, показали, что выделение CO<sub>2</sub> с поверхности катализатора не наблюдается. Типичные кинетические кривые для температур выше 100 °С приведены на рис. 2. Зависимость скорости окисления СО (W) от температуры в координатах уравнения Аррениуса представлена на рис. 3.

Энергия активации окисления СО составила 25 кДж/моль. Порядок реакции по кислороду наблюдался первым, а по монооксиду углерода нулевым. Реакция окисления СО сопровождается адсорбцией образующейся СО<sub>2</sub> на поверхности оксида, по-видимому, в трех различных формах:

- 1) в виде СО<sub>2адс</sub>, которая обладает наименьшей энергией связи с поверхностью;
- 2) в виде комплекса СО<sub>3пр</sub>, аналогичного карбонатному иону. В состав этого соединения входит один ион прочно связанного кислорода поверхности. Это наиболее прочное поверхностное соединение, и последние следы его удаляются с поверхности оксидов при прогреве в вакууме при 700–750 °С [1]. Поэтому на начальной стадии реакции окисления СО происходит образование этого комплекса на поверхности, и десорбция СО<sub>2</sub> наблюдается только по достижении вполне определенного при данной температуре заполнения СО<sub>3пр</sub>;
- 3) в виде комплекса СО<sub>3адс</sub>, который по энергии связи с поверхностью оксида занимает промежуточное положение между СО<sub>2адс</sub> и СО<sub>3пр</sub>. В состав этого комплекса входят два атома адсорбированного кислорода при образовании комплекса в реакции окисления и один атом при взаимодействии с адсорбированной СО<sub>2</sub>:



На основании приведенных экспериментальных результатов можно предположить, что СО из газовой фазы реагирует с адсорбированным кислородом поверхности, и предложить следующую схему протекания реакции окисления СО на диоксиде церия:



В первые моменты после впуска реакционной смеси скорость образования СО<sub>2</sub> велика вследствие достаточно высокой концентрации

$O_{адс}$ . Образующаяся  $CO_2$  адсорбируется на поверхности преимущественно в виде  $CO_{3пр}$ , что приводит к блокировке поверхности и снижению заполнения поверхности  $O_{адс}$ . При больших суммарных заполнениях поверхности  $CO_2$  концентрация  $O_{адс}$  снижается в результате непосредственного взаимодействия адсорбированного кислорода с  $CO_{2адс}$ . ( $CO_{2адс} + O_{адс} \leftrightarrow CO_{3адс}$ ). Увеличение концентрации  $O_{адс}$  приводит как к росту скорости образования  $CO_2$ , так и к увеличению концентрации  $CO_{3адс}$  и  $CO_{3пр}$ , связанных с поверхностью более прочно, чем  $CO_{2адс}$ .

### 3. Изотопный обмен в молекулах CO

Исследование изотопного обмена проводили на прогретых в вакууме с откачкой при  $400^\circ C$  образцах и на образцах, выдержанных в среде CO при давлении 20 мм рт.ст. с принудительной циркуляцией газа. Максимальный интервал температур, при которых проводилось исследование – от  $-162$  до  $+400^\circ C$ . Результаты исследования показали, что кинетика обмена хорошо описывается уравнением первого порядка

$$K = -\frac{N_r}{St} \ln(1 - F),$$

где  $F$  – степень обмена  $F = \frac{c - c^0}{c^\infty - c^0}$  и  $1 - F = \frac{c^\infty - c}{c^\infty - c^0}$ ,  $c^0$  – доля молекул  $^{16}O^{18}O(C_{34})$  или  $^{13}C^{18}O(C_{31})$  в начальный момент времени.

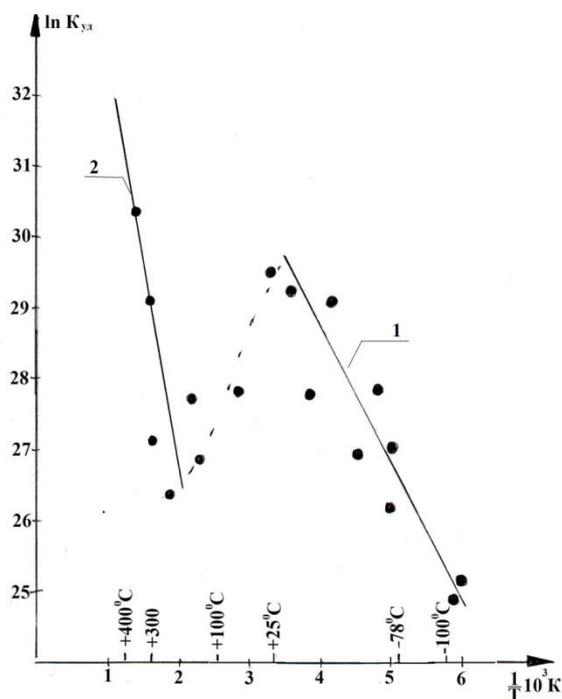
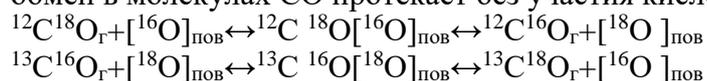


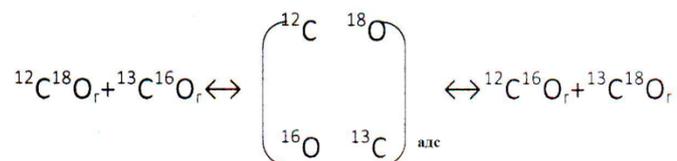
Рис. 4. Зависимость удельной каталитической активности ( $K_{уд}$ ) от температуры

Было найдено существование двух областей обмена: низкотемпературная (от -162 до +25 °С) с энергией активации 18 кДж/моль и высокотемпературная (от +150 до +450 °С) с энергией активации порядка 55кДж/моль. В интервале температур от +25 до +150 °С наблюдалась переходная область, в которой скорость обмена уменьшается с ростом температуры. (рис. 4).

Во всем исследованном интервале температур (-162—+25 °С) обмен в молекулах СО протекает без участия кислорода катализатора:



Сопоставляя полученные нами экспериментальные результаты с литературными данными, можно предположить, что в интервале температур -162—+25°С гомомолекулярный изотопный обмен СО протекает через образование на поверхности ассоциативных комплексов из двух (или более) адсорбированных молекул СО, распад которых приводит к изменению изотопного состава в газовой фазе:



В области температур выше 100 °С, обмен между молекулами СО протекает через более прочно связанную форму адсорбированной СО. Минимум на кривой температурной зависимости скорости гомомолекулярного обмена объясняется увеличивающейся с ростом температуры блокировкой поверхности для протекания реакции по низкотемпературному механизму.

### Список литературы

1. Артамонов Е.В., Сазонов А.А. // Кинетика и катализ. 1971. Т. 12, вып.4. С. 961–968.
2. Бреева Н.В. Адсорбция СО на оксиде церия (IV) // Сб. ст. 10-й междунар. конф. «Проблемы и перспективы современной науки». 2016. Вып. № 10. С.49–53.
3. Бреева Н.В. Подбор катализатора реакции изотопного уравнивания в молекулах СО как стадии процесса получения <sup>13</sup>С высокой концентрации методом низкотемпературной ректификации СО: дис. канд. хим. наук. М., 2004. 197 с.
4. Бреева Н.В. Кинетика адсорбции пиридина на диоксиде церия // «Современные тенденции развития науки и технологий»: Периодический научный сборник. 2016. № 7–1. С. 19–23.

5. Проценко Н.В. Получение оксида церия IV с высокой удельной поверхностью: дис...канд.техн.наук. М., 2000. 130 с.
6. Сазонов Л.А., Логвиненко М.Г. // Кинетика и катализ. 1962. Том 3, вып. 5. С. 761–766.
7. Garner W.E., Kingman F.E. // Trans. Faraday Soc. 1931. V. 37. P. 322.
8. Garner W.E., Veal F.J. // J. Chem. Soc. 1935. P. 1489.
9. Garner W.E., Maggs J. // Trans Faraday Soc. 1936. V. 32. P. 1744.
10. Garner W.E. // J. Chem. Soc. 1947. P. 1239.

## **CARBON MONOXIDE OXIDATION REACTION AND ISOTOPIC EXCHANGE REACTION OVER CeO<sub>2</sub> CATALYST**

**N.V. Breeva<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow

<sup>2</sup> Chemway limited Co.ltd, Moscow

The isotopic exchange reaction:  $^{12}\text{C}^{18}\text{O} + ^{13}\text{C}^{16}\text{O} \leftrightarrow ^{12}\text{C}^{16}\text{O} + ^{13}\text{C}^{18}\text{O}$  has been studied over CeO<sub>2</sub> catalyst between -162 and +450 °C. There are two temperature areas of course of exchange differing in activation energy size. In the field of temperatures from + 25 °C to +150 °C the speed of exchange goes down with body height of temperature. The isotopic exchange reaction occurs with an activation energy of 55 kJ/mol in the measured temperature range from + 150 to +450°C. In the same temperature range, both CO dissociation and CO disproportionation reactions are absent. The low-temperature exchange proceeds an activation energy of 18 kJ/mol in the measured temperature range from -162 to +25°C. A concerted «four-center» mechanism was proposed for the exchange process. The volume method investigated adsorption CO on cerium dioxide in the range of temperatures from -196 to +420 °C. The conclusion is drawn that in the range of temperatures from -196 to +25 °C there is a chemisorption on cerium cations, with temperature increase the chemisorption is strengthened, anionic oxygen vacancies become the padding adsorption centers. The catalytic activity of CeO<sub>2</sub> in oxidation reaction:  $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$  is investigated in the range of temperatures from +100 to 450 °C. Activation energy of oxidation carbon monoxide made 25 kJ/mol. Order of reaction on oxygen was observed by the first and on carbon monoxide by zero.

**Keywords:** carbon monoxide oxidation reaction, isotope exchange, catalysis, CO adsorption.

*Об авторе*

БРееВА Надежда Владимировна – кандидат химических наук, генеральный директор ООО «Химвэй Лимитед» ,г. Москва.e-mail: n\_breeva@mail.ru

Поступила в редакцию 27 сентября 2017 г.