

УДК 544.431.2:546.655.4 + 546.56 + 004.942

РОЛЬ ПОВЕРХНОСТИ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛЕНИЯ СО НА CuO-CeO_2 КАТАЛИЗАТОРЕ: ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

Митричев И.И., Женса А.В., Василенко В.А., Кольцова Э.М.

*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
Москва, e-mail: imitrichev@muctr.ru*

Работа посвящена исследованию роли поверхности диоксида церия при окислении СО на перспективных CuO-CeO_2 катализаторах. С помощью компьютерного моделирования показано, что механизм с участием подложки диоксида церия в переносе кислорода значительно лучше согласуется с данными экспериментов. Это было возможным, поскольку помимо данных по каталитическому окислению СО мы привлекли данные по селективному окислению СО в смеси с H_2 . Механизм без участия подложки диоксида церия в каталитическом цикле не может объяснить селективность катализаторов. Таким образом, подчеркнута роль поверхности диоксида церия в рассматриваемой реакции. Наилучшая модель использована для поиска оптимального процентного содержания меди в катализаторе для достижения максимальной селективности при удалении СО из водородсодержащей смеси. Полученные результаты могут быть использованы при синтезе катализаторов состава CuO-CeO_2 для проведения процесса низкотемпературного и селективного окисления СО.

Ключевые слова: кинетический механизм, компьютерное моделирование, окисление СО, диоксид церия, медь, поверхность катализатора

ROLE OF CeO_2 SURFACE IN OXIDATION OF CO OVER CuO-CeO_2 CATALYST: A COMPUTATIONAL STUDY

Mitrichev I.I., Zhensa A.V., Vasilenko V.A., Koltsova E.M.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, e-mail: imitrichev@muctr.ru

This article is dedicated to the study of the role of CeO_2 surface in CO oxidation on prospective CuO-CeO_2 catalyst. It is shown with the use of computer simulation that the mechanism involving CeO_2 surface in oxygen transport agrees much better with the experimental data. It became possible because besides CO catalytic oxidation data we had used the data for selective oxidation of CO in its mixture with H_2 . The mechanism that does not involve CeO_2 support in the catalytic cycle cannot explain the selectivity of the catalysts. Thus, the role of CeO_2 surface in the reaction considered is underlined. The best model is used for the determination of optimal Cu loading in the catalyst for the maximum selectivity during CO removal from H_2 -containing mixture. The results obtained could be accounted for in the synthesis of CuO-CeO_2 catalysts for the low-temperature and selective oxidation of CO.

Keywords: kinetic mechanism, computer simulation, CO oxidation, ceria, copper, catalyst surface

В двадцать первом веке особо актуальной становится проблема альтернативного, в том числе – возобновляемого, топлива. В качестве одного из перспективных экологических видов топлива рассматривается водород. При электрохимической реакции, происходящей в топливных элементах, в качестве побочного материального продукта получается лишь вода. Основным промышленным источником водорода на сегодняшний день является ископаемое топливо, главным образом природный газ. Паровая конверсия метана, а затем образовавшегося монооксида углерода позволяет добиться высокого выхода водорода.

Однако водород, полученный таким путем, содержит остаточное количество СО (около 1%), который является каталитическим ядом низкотемпературного топливного элемента. Для удаления этой примеси можно применять каталитическое селективное окисление монооксида углерода. В качестве активного компонента катализаторов предложено использовать платину, золото

и медь. Катализаторы с добавлением меди (подложкой для них служит диоксид церия, CeO_2) наиболее дешевы и демонстрируют высокую селективность и активность [7].

К недостатку CuO-CeO_2 относится узкое «окно» одновременной высокой активности и селективности. Для минимальной потери водорода необходимо точно знать оптимальную температуру проведения процесса, которая зависит в том числе и от загрузки (содержания) меди. Для корректного предсказания селективности и выбора оптимальной температуры необходимо глубокое понимание механизма окисления монооксида углерода и H_2 , чему посвящено много работ.

Для окисления СО на CuO-CeO_2 катализаторе в 1995 году Lui и Plytzani-Stephanopoulos [6] предложили механизм с адсорбцией СО на активных центрах, стабилизированных в состоянии Cu^+ (назовем их медными). Кислород в этом механизме адсорбируется на других активных центрах (диоксида церия) и быстро мигрирует

по поверхности диоксида церия до межфазной границы, где и происходит реакция. Стабилизацию Cu^+ и отсутствие значимого переокисления до Cu^{2+} предполагали и другие авторы [4–5].

Окислительно-восстановительный механизм был предложен несколькими годами позднее группой проф. Martinez-Arias [7]. В этом механизме подчеркивалась роль межфазной границы Cu/CeO_2 , и постулировалось восстановление $\text{Cu}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Ce}^{4+}$ до $\text{Cu}^+-\text{V}-\text{Ce}^{3+}$ за счет СО и обратное переокисление активных центров за счет адсорбируемого на межфазной границе кислорода (V означает кислородную вакансию). В 2010 году Moreno и др. [9] сообщили, что окислительно-восстановительный механизм окисления СО с циклическим изменением степени окисления меди между Cu^+ и Cu^{2+} [7] лучше описывает экспериментальные данные, чем механизм Lui и Plytzani-Stephanopoulos [6].

Однако, несмотря на исследования [9], остается невыясненным источник кислорода для окисления СО: Moreno и др. [9] предполагали, что в передаче кислорода к медным активным центрам принимает участие вся поверхность диоксида церия (рис. 1, а), в то время как в [4] называли вероятным механизмом непосредственную диссоциацию O_2 на медных активных центрах (рис. 1, б), а Kydd и др. [5] рассматривали оба механизма как возможные.

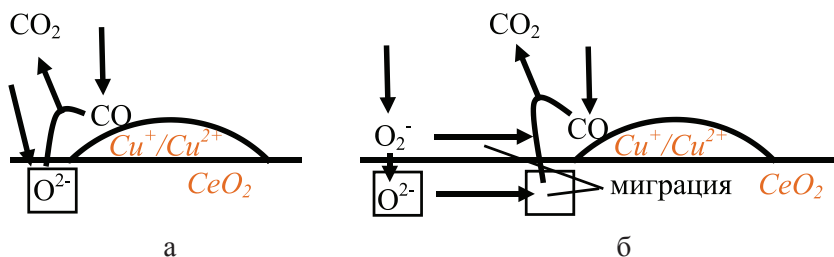


Рис. 1. Варианты механизма поступления кислорода при окислении СО на $\text{CuO}-\text{CeO}_2$ катализаторе:

а – адсорбция и диссоциация непосредственно на медных активных центрах;
б – миграция кислорода по поверхности или через решетку CeO_2 к медным активным центрам.
Квадратом обозначена кислородная вакансия в решетке CeO_2

Таким образом, установление механизма поступления кислорода при окислении СО на $\text{CuO}-\text{CeO}_2$ катализаторе является открытой задачей.

Окисление водорода для $\text{CuO}-\text{CeO}_2$, скорее всего, происходит на тех же частицах, что и СО [5]. Поэтому механизм окисления СО тесно связан с механизмом окисления водорода. При этом все исследователи соглашаются в том, что Cu^+ восстанавливается водородом до Cu^0 [4–5].

Целью данной работы было уточнение кинетического механизма окисления монооксида углерода и водорода на $\text{CuO}-\text{CeO}_2$, а именно выявление источника кислорода и определение роли подложки CeO_2 методом математического и компьютерного моделирования. Для этой цели помимо данных по каталитическому окислению СО в данной работе были использованы данные по селективному окислению СО в смеси с H_2 .

Также в работе показано, как, используя полученные результаты и знания кинетического механизма, можно установить оптимальное содержание меди в катализаторе для достижения максимальной селективности. Это обуславливает практическую значимость полученных результатов.

Материалы и методы исследования

Микрокинетическое моделирование выполняется на основе детальной кинетической схемы, состоящей из элементарных и квазиэлементарных стадий:

$$\sum_{i=1}^{N_{sp}} v'_{i,p} A_i \xrightleftharpoons[k_{b,p}]{k_{f,p}} \sum_{i=1}^{N_{sp}} v''_{i,p} A_i, \quad p = 1, K, N_p, \quad (1)$$

где A_i – обозначение газовой или поверхностной частицы; $v'_{i,p}$, $v''_{i,p}$ – стехиометрические коэффициенты для реагентов и продуктов p -й обратимой стадии соответственно, где $p = 1, \dots, N_p$; N_{sp} – число различных типов частиц; N_p – число обратимых стадий, включающих в себя прямую (индекс f , p) и обратную (индекс b , p) стадии.

Для расчета скоростей отдельных стадий используется уравнение Аррениуса, на основе этих скоростей рассчитываются мольные скорости превращения газовой фазы веществ $R_{i,mol}$. Для поверхностных частиц j используется стационарное приближение, $R_{i,mol} = 0$. Для стадий адсорбции предэкспоненциальный множитель записан как коэффициент вероятности адсорбции [1]. Состояние каталитической поверхности определяется степенью покрытия поверхности θ_j для каждого адсорбированного вещества, где

$$\sum_{i=1}^{N_{sp}} \theta_i = 1.$$

Процесс окисления СО на $\text{CuO}-\text{CeO}_2$ катализаторе производится при температурах до 270°C . При этом в газовой фазе процесс окисления СО и водорода не происходит, поэтому кинетическая схема состоит только из поверхностных реакций.

Термодинамическая непротиворечивость кинетических параметров, то есть соблюдение условия детального баланса при равновесии, обеспечивается применением специального алгоритма модификации кинетических параметров [1–2], при этом отдельно производится согласование параметров для получения непротиворечивых значений энтальпии и энтропии реакции. Подбор кинетических параметров осуществляется в разработанном ранее авторами программном пакете *mesh_optimiz* [8] путем многократного запуска процедуры оптимизационного поиска. Поиск выполняется с учетом диапазонов поиска для каждого параметра, получаемых из предварительно заполняемой пользователем по литературным данным базы данных реакций. Для каждого варианта кинетического механизма осуществляется 40–60 запусков процедуры поиска и выбирается наилучший набор кинетических параметров, который и участвует в итоговом сравнении.

Математическая модель состоит из системы одномерных уравнений изменения мольных расходов F_i для компонентов газовой смеси i (ячеечная модель реактора):

$$\frac{F_i^{(n+1)} - F_i^{(n)}}{\Delta z} = a \cdot R_{i, \text{mol}}^{(n)}, \quad (2)$$

где Δz – шаг по продольной координате реактора, м; n – номер шага, или ячейки реактора; a – коэффициент, $\text{м}^2/\text{м}^3$, рассчитывается как отношение полной поверхности катализатора и объема реактора.

Используемые литературные данные [3] содержат информацию о конверсии реагентов при низкотемпературном окислении СО в отсутствие водорода и селективном окислении СО в присутствии 50 % H_2 на катализаторах, содержащих 2,8 и 8,7 мас. % Cu [3]. Число ячеек модели (2) вычислено из значения критерия Боденштейна и колебалось в пределах 3–7 ячеек идеального смешения (длина неподвижного слоя катализатора 7 мм, средний размер частиц 120 мкм). Эксперименты [3] проводились в изотермическом режиме, поэтому модель не учитывает изменение температуры. Доля поверхности, занятая активными медными центрами, получена из данных рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с учетом данных температурно-программируемых экспериментов (ТПЭ) [3].

Отметим, что содержание активной мелкодисперсной меди на поверхности зависит от метода приготовления катализатора. В данном случае рассматривались катализаторы, приготовленные методом соосаждения по методике [3].

Результаты исследования и их обсуждение

На основе анализа публикаций было составлено два варианта кинетической схемы. Эти два варианта отражают различные предположения о роли поверхности диоксида церия в рассматриваемых реакциях каталитического окисления, или два варианта механизма реакции. Механизм с участием в адсорбции и транспорте кислорода всей поверхности диоксида церия (рис. 1, а) обозначен как $\text{CeO}_x + \text{O}_2$, в то время как механизм с диссоциацией O_2 на медных активных центрах (рис. 1, б) обозначен $\text{Cu}^x + \text{O}_2$.

Механизм окисления $\text{CeO}_x + \text{O}_2$ состоит из 9 обратимых реакций (таблица, реакции (1)–(9)).

Механизм $\text{Cu}^x + \text{O}_2$ отличается тем, что вместо реакций (6)–(9) транспорта кислорода через подложку записываются реакции диссоциативной адсорбции кислорода на медных центрах 10–12. В обоих вариантах кинетического механизма стадия адсорбции кислорода записана как суммарная или сокращенная, то есть полагается, что перекисление центров адсорбции осуществляется быстро.

Взаимодействие с водородом состоит из стадий диссоциативной адсорбции водорода на 2 атомах меди, последующего восстановления меди до Cu^0 или Cu^+ с образованием H_2O на поверхности и десорбции воды в газовую фазу. Было принято, что стадия восстановления происходит с участием того же механизма переноса кислорода, который предполагается для окисления СО. Заметим, что снятие этого допущения качественно не меняет результатов.

Механизм $\text{CeO}_x + \text{O}_2$ показывает лучшую сходимость с экспериментальными данными (рис. 2, а), чем $\text{Cu}^x + \text{O}_2$ (рис. 2, б). Последний механизм не может объяснить селективность медноцерийоксидных катализаторов с различной загрузкой меди при селективном каталитическом окислении СО. Отметим, что данные по низкотемпературному превращению СО в отсутствие водорода не позволяют осуществить выбор между двумя моделями, что совпадает с выводом Moreno и др. [9].

Элементарные реакции при окислении СО на $\text{CuO}-\text{CeO}_2$

№ п/п	Реакция	№ п/п	Реакция	№ п/п	Реакция
1	$\text{Cu}^{2+} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}\text{CO}$	5	$\text{Cu}^+ + \text{CO} \rightleftharpoons \text{Cu}^+\text{CO}$	9	$2\text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 4\text{CeO}_2$
2	$\text{Cu}^{2+}\text{CO} \rightleftharpoons \text{Cu}^+\text{CO}_2$	6	$\text{Cu}^+\text{CO} + 2\text{CeO}_2 \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}\text{CO} + \text{Ce}_2\text{O}_3$	10	$2\text{Cu}^+\text{CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{Cu}^{2+}\text{CO}$
3	$\text{Cu}^+\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + \text{CO}_2$	7	$\text{Cu}^+ + 2\text{CeO}_2 \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{Ce}_2\text{O}_3$	11	$2\text{Cu}^+ + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{Cu}^{2+}$
4	$\text{Cu}^+\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{Cu}^+\text{CO}_3$	8	$\text{Cu}^0 + 2\text{CeO}_2 \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + \text{Ce}_2\text{O}_3$	12	$2\text{Cu}^0 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{Cu}^+$

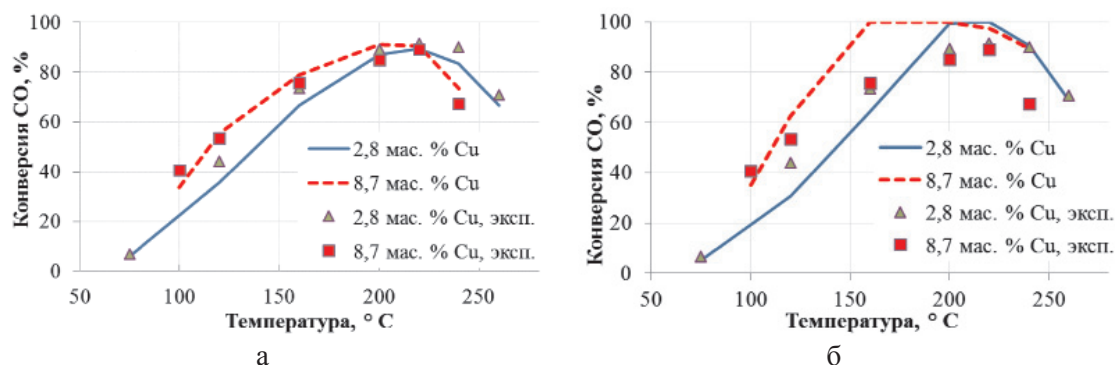


Рис. 2. Конверсия CO при селективном окислении CO:

а – механизм $\text{CeO}_x + \text{O}_2$; б – механизм $\text{Cu}^+ + \text{O}_2$.

Экспериментальные данные [3] показаны точками, результаты моделирования – кривыми

Также мы исследовали зависимость селективности от содержания активного компонента в диапазоне 2–9 мас.% меди (рис. 3). При этом мы установили требование к степени очистки H_2 : содержание CO на выходе из реактора должно быть ниже 40 ppm. Также мы изменяли количество катализатора и исследовали, как изменялась селективность по CO и конверсия CO (рис. 3). Оказалось, что увеличение количества катализатора не только благотворно влияет на конверсию CO, но и позволяет добиться более высокой селективности за счет снижения температуры проведения процесса. По данным [4–5] превращение водорода начинается при $T > 420$ К. При увеличении количества катализатора до 2,5 г это значение снизилось до 370 К. Тем не менее использование 2,5 г катализатора уже при 350 К позволяет обеспечить близкую к 100% конверсию CO (остаточная концентрация ме-

нее 40 ppm) для широкого спектра значений содержания меди в катализаторе (2,5–9%). Максимальной селективности 99,8% при этом удается достичь на наиболее активном в отношении CO катализаторе с содержанием 6,5 мас.% Cu. При этом оптимальная температура процесса равна 350 К.

Отметим, что если использовать 0,05–0,25 г катализатора, то требование по остаточному содержанию CO может быть удовлетворено только при температурах 373–433 К в зависимости от содержания меди, при этом потери водорода велики и максимальны также на самом активном катализаторе (с содержанием 6,5 мас.% Cu). Снижение температуры реакции и использование большего количества катализатора в данном случае намного эффективнее, чем попытка увеличить селективность изменением массового процента меди.

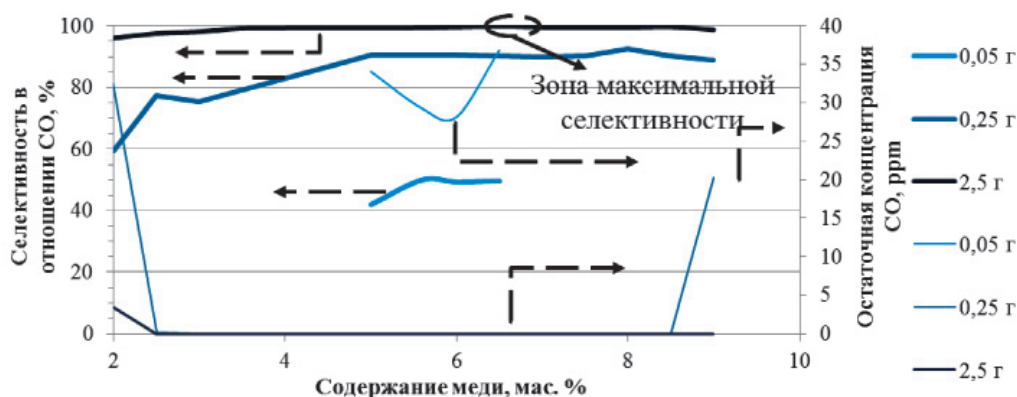


Рис. 3. Результаты моделирования максимально достижимой селективности в отношении CO в зависимости от массового содержания меди в катализаторе (диапазон 2–9 мас.% Cu) при варьируемом общем количестве катализатора (г). Максимальные значения селективности выбраны с тем условием, что остаточная концентрация CO на выходе из реактора (также приведена на рисунке) ниже 40 ppm

Выводы

В работе показано с помощью компьютерного микрокинетического моделирования, что окисление СО на CuO-CeO_2 протекает с участием кислорода, адсорбированного на поверхность диоксида церия. Итак, СО и кислород не конкурируют за активные центры, и справедлив механизм с двумя типами активных центров (в зарубежной литературе, «dual-site mechanism» [9]): медными (мелкие частицы меди в тесном контакте с диоксидом церия принимают СО) и диоксида церия (принимают O_2 и транспортируют его к медным центрам).

Для достижения максимальной селективности следует:

1) использовать пониженные температуры проведения процесса ($< 370 \text{ K}$);

2) увеличивать общее количество загружаемого катализатора (например, при $T = 350 \text{ K}$ для 100% конверсии СО требуется около 2,5 г катализатора, содержащего 2,5 или более мас. % Cu);

3) использовать наиболее активный катализатор (6,5 мас. % меди). Реализовать требования 1 и 2 одновременно можно, если эффективно рассеивать тепло реакции.

Для этого следует применять разбавление катализатора инертном и общее увеличение длины каталитического слоя.

Полученная микрокинетическая модель хорошо согласуется с данными экспериментов по конверсии и селективности CuO-CeO_2 катализаторов и может быть использована для оптимизации конструктивных и технологических параметров проведения процесса низкотемпературного окисления СО и селективного каталитического окисления СО. В работе не рассматривалось ингибирование реакций окисления

в присутствии CO_2 и H_2O , которые обычно присутствуют в потоке питания процесса селективного окисления СО. Эти вопросы будут освещены в отдельных работах.

Работа поддержана грантом РФФИ 14-07-00960.

Список литературы

1. Лисова Н.С., Митричев И.И., Кольцова Э.М. Определение кинетических параметров реакции $\text{CO} + \text{NO}$ // Успехи в химии и химической технологии. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2015. – Т. XXIX, № 4. – С. 60–62.
2. Митричев И.И., Женса А.В., Кольцова Э.М. Построение термодинамически непротиворечивых поверхностных микрокинетических механизмов // Успехи в химии и химической технологии. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014. – Т. XXVIII, № 1 (150). – С. 30–33.
3. Avgouropoulos G. Development of a catalytic process for the selective catalytic oxidation of CO in the presence of excess hydrogen. Ph.D. Thesis. – University of Patras, 2003. – 326 p.
4. Il'ichev A.N., Firsova A.A., Korchak V.N. Mechanism of CO oxidation in excess H_2 over CuO/CeO_2 catalysts: ESR and TPD studies // Kinetics and catalysis. – 2006. – Т. 47, № 4. – С. 585–592.
5. Kydd R. et al. Temperature-induced evolution of reaction sites and mechanisms during preferential oxidation of CO // Journal of catalysis. – 2011. – Vol. 277(1) – С. 64–71.
6. Liu W., Flytzani-Stephanopoulos M. Total oxidation of carbon-monoxide and methane over transition metal fluoride oxide composite catalysts II. Catalyst characterization and reaction-kinetics // Journal of Catalysis. – 1995. – Vol. 153(2). – С. 317–332.
7. Martinez-Arias A. et al. Comparative study on redox properties and catalytic behavior for CO oxidation of CuO/CeO_2 and CuO/ZrCeO_4 catalysts // Journal of Catalysis. – 2000. – Vol. 195(1). – С. 207–216.
8. mech_optimiz – software that assists in construction of microkinetic mechanisms of heterogeneous catalytic reactions [Электронный ресурс] [Загл. с экрана] Режим доступа: http://imitrichev.compresearch.ru/mech_optimiz/main.html Дата обращения 20.04.2016.
9. Moreno M. et al. Kinetics of preferential CO oxidation in H_2 excess (COPROX) over CuO/CeO_2 catalysts // International Journal of Hydrogen Energy. – 2008. – Vol. 33(13) – С. 3538–3542.