

УДК 004.942.42:66.074.32+66.074.33

Чернова Л.Е., Митричев И.И., Женса А.В., Кольцова Э.М.

**К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА НА ПЛАТИНОВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ****Чернова Любовь Евгеньевна**, студентка 1 курса магистратуры факультета информационных технологий и управления, e-mail: flower26-04@mail.ru;**Митричев Иван Игоревич**, ведущий программист кафедры информационных компьютерных технологий;**Женса Андрей Вячеславович**, к.т.н., доцент, доцент кафедры информационных компьютерных технологий;**Кольцова Элеонора Моисеевна**, д.т.н., профессор, заведующая кафедрой информационных компьютерных технологий;Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

*Проведен поиск кинетических параметров гетерогенной каталитической реакции, а именно окисления СО на платиновом катализаторе, с использованием двух вариантов механизма протекания реакции. Первый вариант – взаимодействие с атомарным кислородом, второй – с молекулярным кислородом. Проведен сравнительный анализ полученных данных, и выявлено, что механизм взаимодействия СО с молекулярным кислородом лучше согласуется с данными эксперимента. Получены кинетические параметры для этого механизма.*

**Ключевые слова:** окись углерода; платиновый катализатор; гетерогенная каталитическая реакция; оценка кинетических параметров; окисление, атомарный кислород; молекулярный кислород.

**ON THE MECHANISM OF CO OXIDATION OF CARBON MONOXIDE ON A PLATINUM CATALYST**

Chernova L.E., Mitrichev I.I., Zhensa A.V., Koltsova E.M.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*The fitting of kinetic parameters of heterogeneous catalytic reaction, namely CO oxidation on a platinum catalyst, was conducted, using two variants of the mechanism of the reaction. The first variant of mechanism is the interaction with atomic oxygen, the second variant is the interaction with molecular oxygen. Comparative analysis of the obtained data revealed that the mechanism of CO interaction with molecular oxygen is in a better accordance with experimental data. Kinetic parameters were derived for this mechanism.*

**Keywords:** carbon monoxide; platinum catalyst; heterogeneous catalytic reaction; estimation of kinetic parameters; oxidation; atomic oxygen; molecular oxygen.

Гетерогенные катализаторы на основе благородных металлов проявляют высокую активность в окислении газообразного монооксида углерода. Механизм окисления СО на поверхности таких катализаторов является одной из самых изученных тем в гетерогенном катализе. Несмотря на это с развитием современных методов исследований, таких как in-situ и operando спектроскопия, квантовохимические вычисления, появляются новые и порой неожиданные результаты. К числу таких результатов можно отнести выводы, предложенные в работе [1], в которой исследовали окисление СО на платине с помощью теории функционала электронной плотности. Авторы обнаружили, что реакция для кластеров платины происходит по механизму, где СО взаимодействует с молекулярным кислородом.

Целью данной работы было выяснить, какой механизм – классический, с взаимодействием СО с атомарным кислородом, или предложенный в работе [1] – является отвечающим за превращение СО для поликристаллического платинового катализатора. Для этого мы применили метод микрокинетического моделирования и программный комплекс *mech\_optimiz* [2].

В качестве модели реактора использована изотермическая модель идеального вытеснения с неподвижным слоем катализатора [2], представленная уравнением:

$$v_n \frac{dc_i}{dx_i} = aR_i, \quad (1)$$

где  $v_n$  – приведенная на сечение скорость потока, м/с;

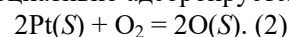
$c_i$  – концентрация  $i$ -го компонента, кмоль/м<sup>3</sup>;

$x_i$  – координата по длине реактора, м;

$R_i$  – мольная скорость реакции по  $i$ -му компоненту газовой смеси, кмоль/м<sup>2</sup>/с;

$a$  – параметр, характеризующий загрузку катализатора, м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>.

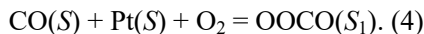
Рассматривалось, что реакция окисления СО на Pt катализаторе может протекать по двум механизмам. Первый механизм представляет собой взаимодействие СО и атомарного, то есть, продиссоциировавшего кислорода O(S) (буква S обозначает поверхность катализатора). Согласно ему, молекула кислорода сначала, отдельной стадией, диссоциативно адсорбируется на Pt:



Затем, отдельной стадией происходит взаимодействие  $O(S)$  и  $CO(S)$ :



Второй механизм был впервые предложен по результатам квантовохимических расчетов, полученных в работе [1]. Ключевая реакция – образование интермедиата  $OOCO(S_1)$  – представлена уравнением:



Обозначение  $S_1$  означает, что частица занимает два активных центра.

На основе информации из работы [1] и кинетической схемы, использованной в работе [2], были составлены кинетические схемы для обоих вариантов механизма реакции.

Экспериментальные данные по окислению  $CO$  в реакторе проточного типа представлены в таблице 1. Эксперимент проводился на катализаторе  $Pt/Al_2O_3$ .

Таблица 1. Экспериментальные данные по окислению  $CO$  в реакторе проточного типа [3]

Компонент смеси	об. %
$CO$	1%
$O_2$	1%
$N_2$	98%
Расход, мл/мин	120
Длина реактора, см	10
Массовое содержание $Pt$ , %	0.5
Удельная поверхность, $m^2/g$	100

Поиск кинетических параметров производился с использованием двух критериев: критерия согласованности с экспериментом по величине конверсии и критерия термодинамической непротиворечивости, как показано в работе [2]. Кинетические параметры для части стадий (адсорбция, десорбция  $CO$  и  $CO_2$ , взаимодействие  $CO(S)$  и  $O(S)$ ) были взяты из предыдущих работ авторов [2].

Итоговые значения критериев после поиска параметров (рис.1) говорят о хорошем совпадении с данными эксперимента по конверсии и согласованности кинетических параметров с термодинамическими принципами (критерий термодинамической непротиворечивости).

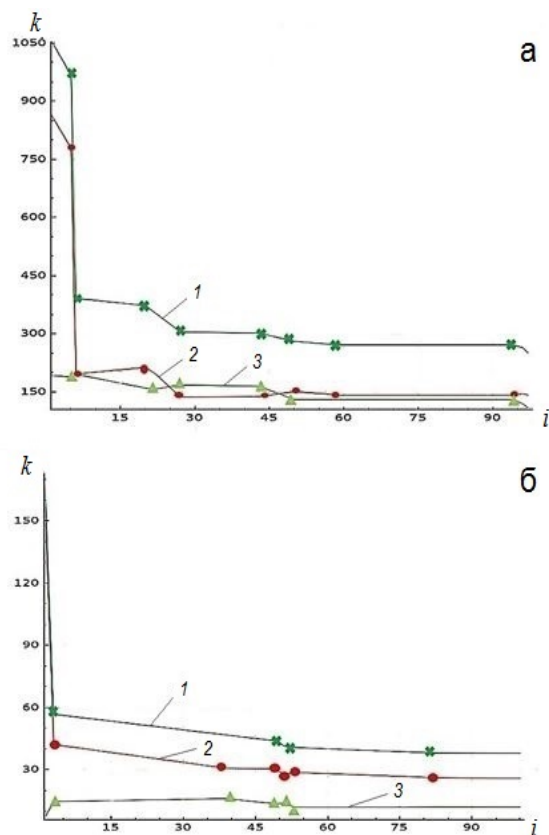


Рис.1. Значения критериев поиска параметров для механизма взаимодействия  $CO$  с атомарным кислородом (а) и с молекулярным кислородом (б): 1 – целевая функция, 2 – критерий по конверсии, 3 – критерий по термодинамической непротиворечивости,  $i$  – итерация генетического алгоритма,  $k$  – значение критерия

На рис.2 представлены графики значений конверсии вещества  $CO$  по двум механизмам.

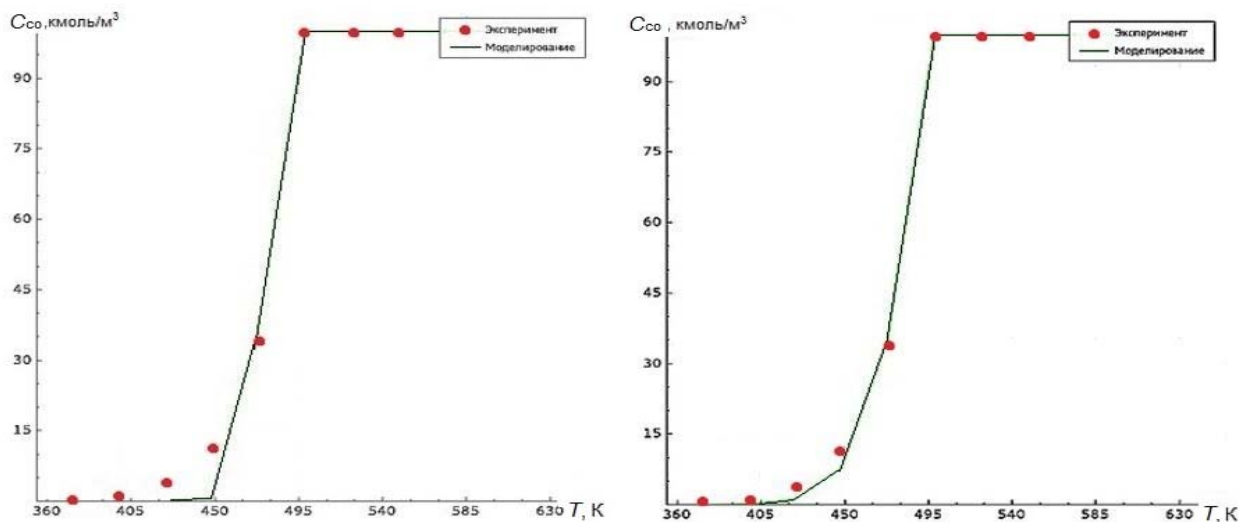


Рис.2. График значений конверсии  $CO$  для механизма взаимодействия  $CO$  с атомарным кислородом (слева) и молекулярным кислородом (справа):  $T$  – температура,  $C_{CO}$  – концентрация  $CO$

По графикам видно, что механизм взаимодействия с молекулярным кислородом имеет лучшее совпадение с экспериментом. По результатам исследования (были также построены зависимости заполнения поверхности) можно сделать вывод, что поверхность преимущественно заполнена CO. Значения заполнения поверхности CO около 70% (механизм взаимодействия CO с молекулярным кислородом) соответствуют данным литературы [4], а значения около 100%, предсказываемые механизмом взаимодействия CO с атомарным кислородом, слишком завышены.

Таким образом, можно сделать вывод, что кинетический механизм взаимодействия CO с

молекулярным кислородом является основным для поликристаллического платинового катализатора. В таблице 2 приведена кинетическая схема и кинетические параметры, используемые при определении кинетической константы каждой из реакций данного механизма согласно выражению:

$$k = AT^{\beta} e^{-E/RT}, (5)$$

где  $A$  – предэкспоненциальный множитель,  $c^{-1}$ ,  
 $\beta$  – степень при температуре,  
 $E$  – энергия активации, Дж/моль.

**Таблица 2. Кинетические параметры для реакции взаимодействия CO с молекулярным кислородом**

№	Описание реакций	$A, c^{-1}$	$\beta$	$E, Дж/моль$
1	$Pt(S) + CO = CO(S)$	0.8321	0.5	0
2	$Pt(S) + CO_2 = CO_2(S)$	0.1775	0.5	0
3	$CO(S) = CO + Pt(S)$	$4.38 \cdot 10^{17}$	0	133751
4	$CO_2(S) = CO_2 + Pt(S)$	$6.27 \cdot 10^{13}$	0	18363.9
5	$CO_2(S) + Pt(S) + O_2 = OOCO(S_1)$	0.508	0.5	42310.3
6	$OOCO(S_1) = CO(S) + Pt(S) + O_2$	$1.26 \cdot 10^{13}$	0	69005.1
7	$OOCO(S_1) = O(S_2) + CO_2$	$6.25 \cdot 10^{13}$	0	12378
8	$O(S_2) + CO_2 = OOCO(S_1)$	0.020	0.5	129516
9	$CO_2(S) + 2Pt(S) = CO(S) + O(S_2)$	$1.21 \cdot 10^{13}$	0	224942
10	$CO(S) + O(S_2) = CO_2(S) + 2Pt(S)$	$9.18 \cdot 10^{13}$	0	41781.2

$O(S_2)$  имеет другую энергию связи с поверхностью, чем  $O(S)$ , как указано в работе [1].

#### Список литературы

1. Allian A.D., Takanabe K., Fujdala K.L., Hao X., Truex T.J. Chemisorption of CO and mechanism of CO oxidation on supported platinum nanoclusters // Journal of the American Chemical Society. 2011. V. 133, № 12. P. 4498-4517.

2. Митричев И.И., Женса А.В., Кольцова Э.М. Термодинамические критерии оценки кинетических

параметров каталитических реакций // Журнал физической химии. 2017. Т. 91, № 1. С. 49-57.

3. Kahlich M.J., Gasteiger H.A., Behm R.J. Kinetics of the selective CO oxidation in H<sub>2</sub>-rich gas on Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Journal of Catalysis. 2000. V. 171, № 1. P. 93-105.

4. Bourane A., Bianchi D. Oxidation of CO on a Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: from the surface elementary steps to lighting-off tests // Journal of Catalysis. 2009. V. 209, № 1. P. 126-134.