

УДК 541.128:546.262.3-31:546.655*93-31

АКТИВНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРОВ 5%CuO/Ce_{1-x}Pr_xO_y В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО КИСЛОРОДОМ В ИЗБЫТКЕ ВОДОРОДА

© 2021 г. А. Н. Ильичев^a, * М. Я. Быховский^a, З. Т. Фаттахова^a, Д. П. Шашкин^a, В. Н. Корчак^a^a ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия

*e-mail: ilichev-alix@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.11.2019 г.

После доработки 19.08.2020 г.

Принята к публикации 29.08.2020 г.

Катализаторы 5%CuO/Ce_{1-x}Pr_xO_y синтезированы на основе оксидов CeO₂, PrO₂ и твердых растворов Ce_{1-x}Pr_xO_y с $x = 0.2, 0.5$ и 0.8 . Высокодисперсный оксид меди содержится в катализаторах 5%CuO/Ce_{1-x}Pr_xO_y. При взаимодействии с носителями он образует активный кислород, который участвует в хемосорбции СО и низкотемпературной реакции окисления СО в присутствии водорода. Наибольшая величина конверсии СО в избытке H₂ ($\gamma_{\max}(T)$), близкая к 100%, получена при температурах 120–160°C на катализаторе 5%CuO/CeO₂. При модифицировании CeO₂ катионами Pr, образец 5%Ce_{0.2}Pr_{0.8}O_y, она понижается до 65% при 220°C из-за увеличения прочности связи кислорода в медьсодержащих центрах. На образце 5%CuO/PrO₂ максимальная конверсия СО (93%) зафиксирована при 200°C. При модифицировании PrO₂ катионами Ce активность катализаторов 5%CuO/Ce_{0.5}Pr_{0.5}O_y и 5%CuO/Ce_{0.2}Pr_{0.8}O_y не превышает таковую для 5%CuO/PrO₂. С помощью метода ТПД изучены формы адсорбции СО и СО₂ на образцах 5%CuO/Ce_{1-x}Pr_xO_y. В области 170–500°C наблюдается десорбция кислорода носителей образцов 5%CuO/Ce_{0.5}Pr_{0.5}O_y и 5%CuO/PrO₂. Обсуждаются особенности протекания реакции на катализаторах 5%CuO/Ce_{1-x}Pr_xO_y. С учетом свойств комплексов СО, образующихся на медьсодержащих центрах окисления и адсорбции, рассмотрено их участие в реакции низкотемпературного окисления в водороде.

Ключевые слова: оксиды, твердые растворы, низкотемпературное окисление СО в смеси СО + O₂ + H₂**DOI:** 10.31857/S0453881121010032

ВВЕДЕНИЕ

Топливные элементы превращают энергию химической реакции окисления водорода кислородом воздуха в электрическую и не загрязняют окружающую среду. В перспективе они могут найти широкое применение в автомобилестроении и теплоэнергетике. В промышленности водород

производят из органического сырья. Он содержит около 2% оксида углерода, который понижает эффективность работы топливных элементов. Высокий коэффициент полезного действия генерации электроэнергии достигается в топливных элементах с платиновыми электродами при концентрации оксида углерода ниже 10 м. д., а для биметаллических систем PtRu – ниже 100 м. д. [1]. Водород может быть очищен от СО адсорбционным методом, с помощью мембран, а также в результате реакции $\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ и селективного окисления $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ в избытке водорода. Селективное окисление, протекающее при низких температурах – наиболее перспективный метод удаления из водорода следов СО [2]. Выделяют три группы катализаторов для этой реакции: 1) системы с нанесенными благородными металлами, такими как Pt, Pd, Ir, Ru и Rh; 2) нанокатализаторы, содержащие Au; 3) оксидные системы с переходными металлами – Co, Cr, Cu, Ni, Zn, нанесенными на оксиды с различными кислотными и основными свойствами – MgO, La₂O₃, SiO₂–Al₂O₃, CeO₂, CeZrO₂. Интерес к третьей группе обусловлен низкой стоимостью ката-

Сокращения и обозначения: ТПВ-H₂ – термопрограммированное восстановление водородом; ТПД – термопрограммированная десорбция; БЭТ – метод Брунауэра–Эммета–Теллера; γ – конверсии СО, %; β – конверсия O₂, %; $N_{\text{CO}_2}^{\text{дес}}$ – количество десорбированного СО₂; $N_{\text{CO}}^{\text{дес}}$ – количество десорбированного СО; $N_{\text{CO}+\text{CO}_2}^{\text{дес}}$ – общее количество десорбированного газа; L – размер кристаллитов; $S_{\text{уд}}$ – удельная поверхность; N_{H_2} – суммарное количество поглощенного водорода на квадратном метре оксида; N_{p} – рассчитанное количества водорода, необходимого для восстановления оксида меди в образце; V_{H_2} – скорость расходования кислорода в реакции с водородом; V_{CO} – скорость расходования кислорода в реакции с оксидом углерода.

лизаторов по сравнению с таковой для первой и второй групп. Среди оксидных систем наибольшее внимание привлекает $\text{CuO}-\text{CeO}_2$, не уступающий по активности катализаторам из 1 и 2 групп. Уникальность оксидной системы $\text{CuO}-\text{CeO}_2$ связывают с ее способностью запасать кислород, быстрым восстановлением в парах $\text{Ce}^{4+}-\text{Ce}^{3+}$ и синергическим $\text{Cu}-\text{Ce}$ -взаимодействием. Эти свойства отвечают за высокую активность кислорода катализатора [3], хемосорбцию и окисление CO кислородом на катионах Cu^+ при низких температурах [4, 5]. Однако все еще не решена проблема, связанная с относительно узким температурным окном для полной конверсии CO на $\text{CuO}-\text{CeO}_2$.

Недавно в [6–10] было показано, что температурный интервал окисления CO в реакциях $\text{CO} + \text{O}_2$ на $\text{M}-\text{CeO}_2$ и $\text{CO} + \text{O}_2 + \text{H}_2$ на $\text{CuO}/\text{M}-\text{CeO}_2$ может быть расширен в низкотемпературную область при модифицировании оксида церия переходными и редкоземельными металлами (M). При изучении свойств твердых растворов, содержащих переходные металлы, в этих реакциях обнаружено, что наилучшими модификаторами являются оксиды Mn и Fe, которые повышают активность катализаторов в результате увеличения подвижности кислорода в образующихся кислородных вакансиях в CeO_2 [6, 7, 10]. Другое поведение демонстрируют твердые растворы, в состав которых входят редкоземельные металлы. Среди них празеодим в $\text{Pr}-\text{CeO}_2$ и $\text{Pr}_{0.1}\text{Zr}_{0.18}\text{Ce}_{0.72}\text{O}_2$ обеспечивает наиболее высокую активность катализаторов в реакции $\text{CO} + \text{O}_2$ также за счет увеличения подвижности кислорода [8, 9]. Однако в процессе селективного окисления CO кислородом в присутствии водорода активность катализаторов $\text{CuO}/x\text{PrCeO}_2$ ($x = 5, 10$ и 15) понижается при возрастании содержания Pr по сравнению с таковой для образца CuO/CeO_2 [11]. Учитывая данные работ [3, 7], интерес представляют разбавленные твердые растворы с содержанием ионов празеодима $x \leq 1$, при котором ожидаемо образование в CeO_2 вакансий с активным кислородом, участвующим в низкотемпературном окислении CO .

Для проверки этого предположения в настоящей работе изучено влияние катионов празеодима в структуре носителя оксида церия на каталитические свойства медноцериевых катализаторов $5\% \text{CuO}/\text{CeO}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_y$, с $x = 0, 0.2, 0.5, 0.8$ и 1.0 в реакции окисления CO кислородом в избытке водорода. Об активности образцов в реакции судили по зависимостям конверсии CO в CO_2 от температуры при сопоставлении их с таковой для образца $5\% \text{CuO}/\text{CeO}_2$, ранее показавшим наилучшие свойства в окислении CO кислородом катализатора при 20°C и в селективном окислении CO в ряду исследованных образцов ($0.25-10\%$) CuO/CeO_2 [5, 12].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Носители $\text{CeO}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_y$, с $x = 0, 0.2, 0.5, 0.8$ и 1 получали из гидроксидов, которые осаждали при добавлении растворов солей $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ и их смесей в соответствующих соотношениях в раствор аммиака при pH 10. Осадки промывали в дистиллированной воде и высушивали при 150°C на воздухе. Далее гидроксиды разлагали при нагревании со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ от 150 до 500°C и выдерживали при температуре 500°C в течение 30 мин. После термообработки носители пропитывали при 20°C раствором азотнокислой меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в такой концентрации, чтобы содержание CuO в готовом продукте составляло 5 мас. %. Затем образцы сушили, прогревали на воздухе, повышая температуру до 500°C со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$, и выдерживали при 500°C в течение 1 ч.

Удельную поверхность образцов находили методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции аргона. Дифрактограммы записывали на приборе ДРОН-3М (“Буревестник”, Россия) в диапазоне углов 2θ от 8° до 90° . Фазовый состав и параметры решетки определяли, сопоставляя полученные дифрактограммы с данными из международной картотеки JCPDS [13]. Средний размер кристаллитов оценивали по формуле Дебая–Шерера для линии с максимальной интенсивностью. По линиям дифрактограммы образца вычисляли параметры элементарной ячейки и рассчитывали их среднюю величину [14].

Реакцию окисления CO кислородом в избытке водорода проводили на установке проточного типа. Образец (смесь, содержащую 50 мг порошка катализатора и 70 мг кварца фракции 0.10–0.25 мм) помещали в кварцевый реактор (трубка с внутренним диаметром 3 мм) и прокаливали в токе кислорода при 500°C в течение 20 мин. Затем реактор охлаждали до 40°C и заменяли поток кислорода на реакционную смесь с объемным составом 98% H_2 , 1% CO и 1% O_2 . Смесь подавали в реактор со скоростью 20 мл/мин. Активность катализатора оценивали по конверсии CO в CO_2 при разных температурах. Температуру повышали ступенчато с шагом 20°C . Продукты реакции разделяли на колонках с молекулярными ситами 13X и силикагелем и регистрировали с помощью детектора по теплопроводности на хроматографе Кристалл 2000 М (“Хроматэк”, Россия). Конверсии CO (γ , %) и O_2 (β , %) определяли из отношений

$$\gamma = ([\text{CO}]_{\text{нач}} - [\text{CO}]_{\text{кон}}) / [\text{CO}]_{\text{нач}} \times 100\%$$

и

$$\beta = ([\text{O}_2]_{\text{нач}} - [\text{O}_2]_{\text{кон}}) / [\text{O}_2]_{\text{нач}} \times 100\%,$$

исходя из концентраций $[\text{CO}]_{\text{нач}}$, $[\text{CO}]_{\text{кон}}$ и $[\text{O}_2]_{\text{нач}}$, $[\text{O}_2]_{\text{кон}}$ на входе и на выходе из реактора.

Взаимодействие образцов с водородом изучили методом ТПВ-Н₂ в потоке смеси 6% Н₂ с Ar (30 мл/мин) при нагревании образца со скоростью 5°С/мин в области от 30 до 700°С. Навеску образца 100 мг помещали в U-образный реактор, прокаливали в потоке кислорода при 500°С в течение 10 мин, охлаждали до 30°С, заменяли поток кислорода на водородную смесь и регистрировали профиль ТПВ-Н₂, используя детектор по теплопроводности. Количество поглощенного водорода определяли по площади пика ТПВ, сопоставляя ее с соответствующей величиной, полученной для стандарта (NiO). Образующуюся при восстановлении оксидов воду удаляли с помощью поглотителя Mg(Cl₄)₂. Ловушку с поглотителем устанавливали между реактором и детектором. Перед опытом поглотитель обезвоживали в вакууме при $P = 0.1$ Па и $T = 150^\circ\text{C}$ в течение 1 ч.

Адсорбцию и окисление СО исследовали методом ТПД СО в вакууме. Навеску образца 100 мг предварительно вакуумировали при 20°С, прогревали при температуре 500°С и остаточном давлении 10^{-4} Па в течение 1 ч, после чего напускали в реактор кислород до давления $P = 3 \times 10^2$ Па и выдерживали в течение 20 мин, а затем охлаждали до комнатной температуры и вакуумировали. Полученный катализатор далее называется **окисленным**. После этого на нем при 20°С в течение 10 мин адсорбировали СО при $P = 3.3 \times 10^3$ Па, откачивали газ в течение 20 мин и записывали профили ТПД СО в условиях постоянного вакуумирования при скорости нагрева образца 10°С/мин. Изменение давления в профиле ТПД отражает зависимость скорости десорбции (\dot{w}) от температуры (T). Давление регистрировали манометром Пирани с автоматической записью показаний [15]. Чтобы разделить на кривой ТПД пики десорбции СО и продукта окисления СО₂, диоксид углерода вымораживали в U-образной ловушке, размещенной между образцом и манометром и охлаждаемой жидким азотом. Такая методика позволяла регистрировать профили совместной десорбции СО + СО₂ и, отдельно, десорбции СО, а вычитая второй профиль из первого, получать кривую десорбции СО₂. Количество десорбированного СО₂ ($N_{\text{СО}_2}^{\text{дес}}$) определяли по давлению СО₂ после его размораживания, а количество десорбированного СО ($N_{\text{СО}}^{\text{дес}}$) рассчитывали с помощью уравнения баланса: $N_{\text{СО}}^{\text{дес}} = N_{\text{СО}+\text{СО}_2}^{\text{дес}} - N_{\text{СО}_2}^{\text{дес}}$. При проведении расчета исходили из общего количества десорбированного газа ($N_{\text{СО}+\text{СО}_2}^{\text{дес}}$), найденного в отдельном ТПД-опыте в замкнутом реакторе без вакуумирования. Точность определения $N_{\text{СО}+\text{СО}_2}^{\text{дес}}$ и $N_{\text{СО}}^{\text{дес}}$ соответствовала точности измерения давления газа и составляла 20%. Продукты десорбции

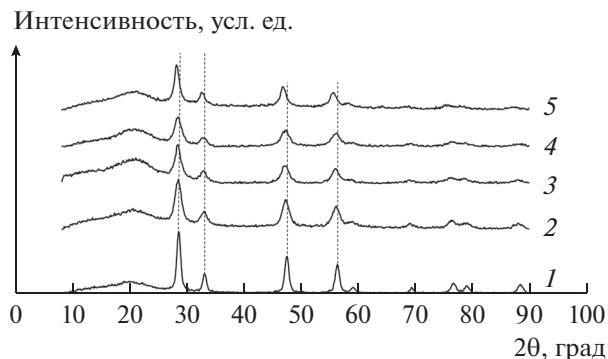


Рис. 1. Дифрактограммы образцов CeO₂ (1), Ce_{0.8}Pr_{0.2}O_y (2), Ce_{0.5}Pr_{0.5}O_y (3), Ce_{0.2}Pr_{0.8}O_y (4) и PrO_y (5).

также анализировали на масс-спектрометре МХ-7303 (СССР) методом отбора пробы через капилляр; СО, СО₂ и О₂ регистрировали по ионным пикам масс-спектров 28, 44 и 32 а.е. м. соответственно.

Для проведения адсорбционных исследований газы СО и О₂ получали в вакуумных условиях по методикам, описанным в руководстве [16]. Для устранения неконтролируемых примесей газы СО и О₂ вводили на образец через ловушку, охлаждаемую жидким азотом.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Характеристики образцов

На рис. 1 представлены дифрактограммы синтезированных образцов Ce_{1-x}Pr_xO_y с $x = 0-1$. Из дифрактограмм 1-5 видно, что образцы имеют кубическую модификацию (К) [13, 17]. При повышении содержания Pr в образцах рефлексы смещаются в область меньших значений углов 2θ из-за увеличения параметра решетки a (Å) элементарной ячейки куба. На рис. 2 приведена зависимость a от x . Величина a изменяется от 5.41 Å для кубической структуры CeO₂ до 5.47 Å для кубической структуры Pr₆O₁₁. Рост значения a с повышением x свидетельствует об образовании твердых растворов, в которых присутствуют катионы Pr³⁺ и Pr⁴⁺.

Из табл. 1 следует, что с возрастанием содержания Pr в Ce_{1-x}Pr_xO_y от нуля до $x = 0.8$ удельная поверхность образцов ($S_{\text{уд}}$) сокращается от 120 до 13 м²/г, размер кристаллитов (L) увеличивается от 5 до 15 нм. Образец PrO_y имеет поверхность 40 м²/г и $L = 10$ нм. Нанесение оксида меди уменьшает удельную поверхность твердых растворов на 5-20% и не влияет на размер кристаллитов. Дифрактограммы образцов 5%CuO/Ce_{1-x}Pr_xO_y аналогичны таковым для носителей Ce_{1-x}Pr_xO_y. Отсутствие в них рефлексов оксида CuO свидетельствует о его высокой дисперсности. Взаимо-

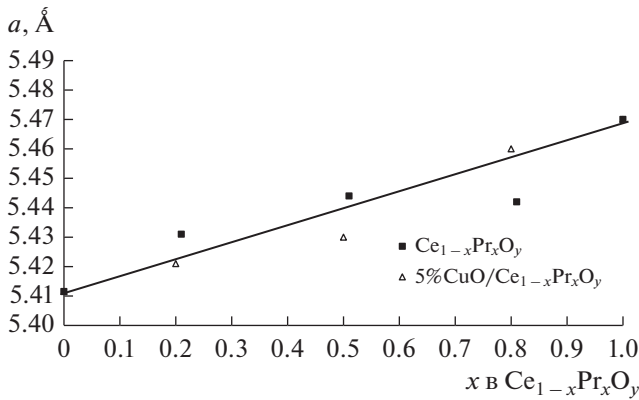


Рис. 2. Изменение параметра решетки a (Å) от содержания празеодима x в образцах $Ce_{1-x}Pr_xO_y$ и $5\%CuO/Ce_{1-x}Pr_xO_y$.

действие оксида меди с носителем не меняет зависимость параметров элементарной ячейки носителей от величины x (рис. 2).

Влияние содержания Pr на свойства кислорода в $Ce_{1-x}Pr_xO_y$ и $5\%CuO/Ce_{1-x}Pr_xO_y$ было исследовано методом ТПВ-Н₂.

Термопрограммированное восстановление водородом образцов $Ce_{1-x}Pr_xO_y$ и $5\%CuO/Ce_{1-x}Pr_xO_y$

На рис. 3 приведены профили ТПВ-Н₂ предварительно окисленных образцов $Ce_{1-x}Pr_xO_y$. Для оксида церия характерен широкий профиль поглощения водорода в области 300–600°C с максимумами при $T_{max} = 325, 400$ и $530^\circ C$ (профиль 1). Природа низкотемпературного пика при $325^\circ C$ неясна. Вероятно, его следует отнести к поглощению водорода на дефектных структурах. Поглощение Н₂ при $400^\circ C$ связывают с восстановлением поверхности, а пик при $530^\circ C$ соответствует

образованию нестехиометрического оксида [18]. Суммарное количество поглощенного водорода на квадратном метре оксида (N_{H_2}) определяли как отношение количества поглощенного водорода одним граммом катализатора к величине его удельной поверхности. Как видно из табл. 1, для CeO_2 оно составляет 0.1×10^{-4} моль/м². Так как окисление водорода кислородом из объема оксида CeO_2 протекает при $T > 700^\circ C$, то эту величину следует отнести к окислению водорода кислородом поверхности [18, 19]. В профилях смешанных оксидов $Ce_{0.8}Pr_{0.2}O_y$, $Ce_{0.5}Pr_{0.5}O_y$ и $Ce_{0.2}Pr_{0.8}O_y$, как и в профиле 5 оксида PrO_y , пики поглощения Н₂ также расположены в интервале от 300 до $600^\circ C$. Профиль 2 образца $Ce_{0.8}Pr_{0.2}O_y$ содержит три пика при 353, 443 и $512^\circ C$. В профиле 3 образца $Ce_{0.5}Pr_{0.5}O_y$ интенсивность этих пиков увеличивается. Основной пик имеет максимум при $432^\circ C$, а два дополнительных плохо разрешенных пика – в области температур 385 и $460^\circ C$. В профиле 4 образца $Ce_{0.2}Pr_{0.8}O_y$ наблюдаются разделенные пики при 389 и $460^\circ C$ и интенсивный пик при $503^\circ C$. Пики при 389 и $460^\circ C$ могут соответствовать восстановлению частиц фазы оксида празеодима (рис. 3, профиль 5), которые, вероятно, присутствуют в образце вместе с частицами твердого раствора. С уменьшением содержания празеодима в катализаторах их интенсивность понижается. Частицы твердого раствора в образцах $Ce_{0.8}Pr_{0.2}O_y$ и $Ce_{0.5}Pr_{0.5}O_y$ восстанавливаются водородом при $430\text{--}440^\circ C$, а в случае образца $Ce_{0.2}Pr_{0.8}O_y$ – при $503^\circ C$. Повышение температуры восстановления до $503^\circ C$ свидетельствует об увеличении прочности связи кислорода в $Ce_{0.2}Pr_{0.8}O_y$, которое может быть связано с возрастанием размера кристаллитов (табл. 1).

Поглощение водорода твердыми растворами ($0.3 \times 10^{-4}\text{--}1.7 \times 10^{-4}$ моль/м²) и оксидом PrO_y (0.42×10^{-4} моль/м²) в разы превышает количе-

Таблица 1. Характеристики образцов $Ce_{1-x}Pr_xO_y$ и $5\%CuO/Ce_{1-x}Pr_xO_y$

Образец	$S_{уд}$, м ² /г	Размер кристаллитов, нм	$N_{H_2} \times 10^4$, моль/м ²	$N_p \times 10^4$, моль/м ²	N_{H_2}/N_p
CeO_2	120	6	0.1	–	–
$Ce_{0.8}Pr_{0.2}O_y$	95	8	0.13	–	–
$Ce_{0.5}Pr_{0.5}O_y$	53	9	0.3	–	–
$Ce_{0.2}Pr_{0.8}O_y$	13	15	1.7	–	–
PrO_y	40	10	0.42	–	–
CuO/CeO_2	103	6	0.18	0.06	3
$CuO/Ce_{0.8}Pr_{0.2}O_y$	86	8	0.19	0.07	2.7
$CuO/Ce_{0.5}Pr_{0.5}O_y$	56	9	0.4	0.1	4
$CuO/Ce_{0.2}Pr_{0.8}O_y$	9.4	15	2.9	0.65	3

Прочерки означают, что образцы не содержат оксид меди.

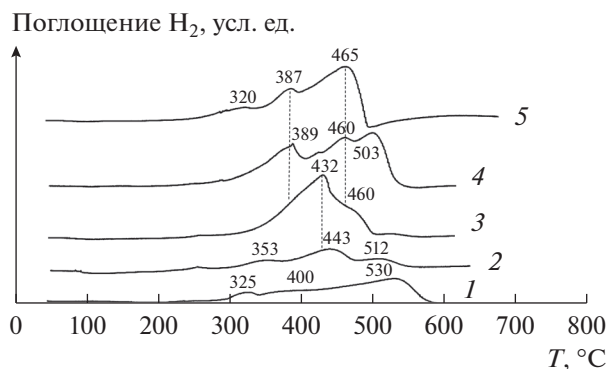


Рис. 3. Профили ТПВ- H_2 для образцов CeO_2 (1), $Ce_{0.8}Pr_{0.2}O_y$ (2), $Ce_{0.5}Pr_{0.5}O_y$ (3), $Ce_{0.2}Pr_{0.8}O_y$ (4) и PrO_y (5).

ство водорода, окисленного кислородом поверхности оксида CeO_2 (0.1×10^{-4} моль/ m^2) (табл. 1). Такое различие позволяет полагать, что на твердых растворах и оксиде PrO_y окисление водорода протекает, вероятно, с участием кислорода приповерхностного слоя.

Профили ТПВ- H_2 для $5\%CuO/Ce_{1-x}Pr_xO_y$ на рис. 4 отличаются от соответствующих профилей носителей $Ce_{1-x}Pr_xO_y$ по форме и расположению в температурных областях. В табл. 1 приведены экспериментально определенные количества поглощенного водорода N_{H_2} катализаторами $5\%CuO/Ce_{1-x}Pr_xO_y$ и рассчитанные количества водорода N_p , необходимого для восстановления оксида меди в них по реакции $CuO + H_2 = Cu^0 + H_2O$ в предположении, что все катионы меди в окисленных образцах находятся в состоянии Cu^{2+} согласно [5]. Из отношения N_{H_2}/N_p видно, что количества поглощенного водорода образцами с $x = 0-1$ больше того, что необходимо для восстановления в них оксида меди, в 2.7–5 раз. Избыточное поглощение H_2 указывает на восстановление оксида меди вместе с носителями.

В профиле образца $5\%CuO/CeO_2$ имеется два пика при $T_{max} = 144$ и $178^\circ C$, что ниже температуры восстановления частиц моноклинной фазы $CuO(M)$, составляющей $320^\circ C$ (рис. 4, профили 1 и б). Эти пики относят к восстановлению высокодисперсного оксида CuO , сильно взаимодействующего с носителем [20–25]. Авторы [20] полагают, что при $140^\circ C$ восстанавливается только CuO , а при $180^\circ C$ – CuO вместе с CeO_2 . Понижение температуры восстановления взаимодействующих оксидов CuO и CeO_2 по сравнению с температурой восстановления их фаз ($T_{max} > 300$) рассматривается как синергический эффект. Низкотемпературное восстановление носителя, неактивного в адсорбции H_2 при $180^\circ C$, протекает легче атомами водорода при их спilloвере с меди, ко-

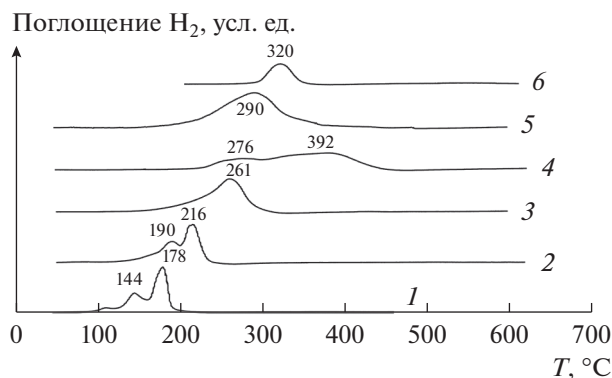


Рис. 4. Профили ТПВ- H_2 для образцов $5\%CuO/CeO_2$ (1), $5\%CuO/Ce_{0.8}Pr_{0.2}O_y$ (2), $5\%CuO/Ce_{0.5}Pr_{0.5}O_y$ (3), $5\%CuO/Ce_{0.2}Pr_{0.8}O_y$ (4), $5\%CuO/PrO_y$ (5) и CuO (6).

торая образуется при $140^\circ C$ [21]. В профиле 2 образца $5\%CuO/Ce_{0.8}Pr_{0.2}O_y$ пики поглощения водорода смещены в область больших температур относительно пиков в профиле 1. Две формы оксида меди восстанавливаются в водороде при $T_{max} = 190$ и $216^\circ C$. Согласно [9, 26] при $190^\circ C$ восстанавливается высокодисперсный оксид CuO , сильно взаимодействующий с носителем, а при $216^\circ C$ – крупные частицы оксида меди, у которых связь с носителем слабее, чем у высокодисперсного CuO . Для образца $5\%CuO/Ce_{0.5}Pr_{0.5}O_y$ наблюдается один пик поглощения водорода при $260^\circ C$ (профиль 3). На кривой ТПВ- H_2 катализатора $5\%CuO/Ce_{0.8}Pr_{0.2}O_y$ можно выделить два широких пика при 276 и $382^\circ C$ (профиль 4), а в профиле 5 образца $5\%CuO/PrO_y$ присутствует один пик при $290^\circ C$. Поглощение водорода в области температур $260-290^\circ C$ связано с восстановлением небольших частиц фазы CuO на поверхности катализаторов, размер кристаллитов которых меньше, чем у частиц моноклинной фазы $CuO(M)$ с $L = 30$ нм, восстанавливающихся при $320^\circ C$. Форма оксида меди, которая восстанавливается при $380^\circ C$, неясна. Отметим, что в этой температурной области может восстанавливаться носитель (рис. 3) и фаза оксида Cu_2O [23].

Представленные данные показывают, что в области $300-600^\circ C$ водород окисляется кислородом поверхности CeO_2 и, вероятно, приповерхностного слоя образцов $Ce_{1-x}Pr_xO_y$ с $x = 0.2-1$. В образцах $5\%CuO/Ce_{1-x}Pr_xO_y$ наблюдается синергический эффект – взаимодействующие оксид меди и носители легче восстанавливаются водородом ($100-290^\circ C$), чем их отдельные фазы ($300-600^\circ C$). С возрастанием в смешанных оксидах содержания катионов Pr повышается температура совместного восстановления оксида меди и носителей вследствие увеличения прочности связи кислорода катализатора.

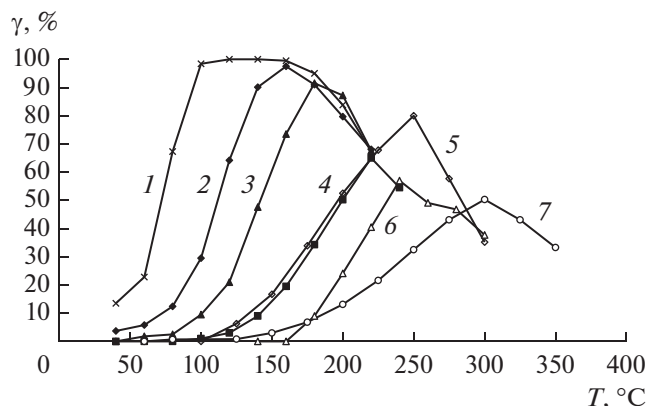


Рис. 5. Зависимость конверсии СО в СО₂ от температуры окисления СО кислородом в избытке водорода на образцах 5%CuO/CeO₂ (1), 5%CuO/Ce_{0.8}Pr_{0.2}O_y (2), 5%CuO/Ce_{0.5}Pr_{0.5}O_y (3), 5%CuO/Ce_{0.2}Pr_{0.8}O_y (4), CeO₂ (5), CuO (6) и PrO_y (7).

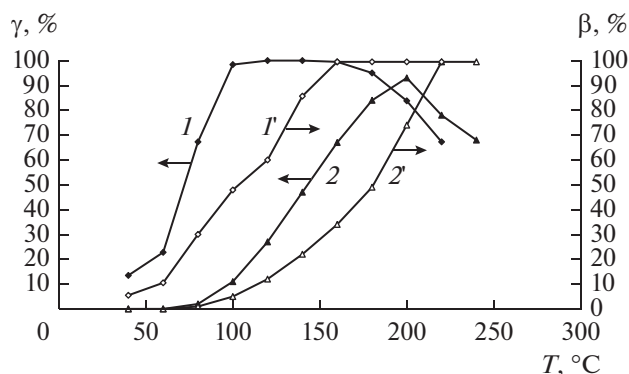


Рис. 6. Зависимости конверсии СО и O₂ от температуры для образцов 5%CuO/CeO₂ (1, 1') и 5%CuO/PrO_y (2, 2').

**Окисление СО кислородом
в избытке H₂ на 5%CuO/Ce_{1-x}Pr_xO_y**

На рис. 5 приведены зависимости конверсии СО в СО₂ (γ) от температуры (T) для катализаторов 5%CuO/Ce_{1-x}Pr_xO_y (x = 0.2–0.8). Непосредственно для этих катализаторов дан ряд активности в водородсодержащей смеси СО + O₂ + H₂. Видно, что для 5%CuO/CeO₂ конверсия СО увеличивается до максимального значения γ_{max} = 98–100% при изменении температуры от 40 до 160°C (кривая 1). При дальнейшем повышении T конверсия уменьшается и при 220°C становится равной 70%. Подобные зависимости γ(T) наблюдаются для других образцов (кривые 2–4). Из сравнения этих данных видно, что с возрастанием доли Pr в катализаторах от 0.2 до 0.8 температура реакции повышается с одновременным понижением конверсии γ_{max}. Зависимость γ_{max}(T) от содержания Pr в катализаторах позволяет получить для них ряд

активности: 5%CuO/CeO₂ (~100%, 100–160°C) > > 5%CuO/Ce_{0.8}Pr_{0.2}O_y (98%, 160°C) > 5%Ce_{0.5}Pr_{0.5}O_y (91%, 180°C) > 5%CuO/Ce_{0.2}Pr_{0.8}O_y (65%, 220°C).

Для чистых оксидов зависимость γ_{max}(T) на рис. 5 дает следующий ряд активности: CeO₂ (80%, 250°C) > CuO (57%, 240°C) > PrO_y (50%, 300°C).

Высокая активность оксидных систем 5%CuO/Ce_{1-x}Pr_xO_y при низких температурах по сравнению с таковой для чистых оксидов свидетельствует о протекании реакции на оксиде меди, взаимодействующем с носителем.

Одновременно с конверсией СО измеряли конверсию O₂ (β). Зависимости γ(T) и β(T) для образцов 5%CuO/CeO₂ и 5%CuO/PrO_y приведены на рис. 6. Так, на образце 5%CuO/CeO₂ реакция окисления СО начинается при 40°C. При повышении температуры до 110°C она протекает со 100% селективностью, так как при этих условиях отношение количеств расходуемых молекул СО и O₂ соответствует их отношению, полученному из уравнения реакции СО + 0.5O₂ → СО₂ (кривые 1 и 1'). В интервале 100–120°C поглощение кислорода замедляется с уменьшением содержания СО в потоке. При 110°C конверсия O₂ составляет ~50% при конверсии СО близкой к 100%. С повышением температуры до 160°C конверсия O₂ увеличивается из-за участия кислорода в окислении водорода. В соответствии с данными ТПВ-H₂ (рис. 4) в этой температурной области начинается поглощение водорода катализатором. Конверсия СО не изменяется и остается равной ~100%. При T ≥ 160°C кислород из смеси полностью расходуется в двух реакциях. В условиях конкуренции за кислород конверсия СО понижается до 70% при 220°C из-за возрастающей скорости расходования кислорода в реакции с водородом (V_{H₂}) относительно скорости его расходования в реакции с оксидом углерода (V_{СО}). В случае образца 5%CuO/PrO_y окисление СО начинается при 100°C. В интервале 100–160°C кислород расходуется только на окисление СО, а при T > 160°C он участвует и в окислении H₂. Из-за протекания конкурирующих реакций, когда V_{H₂} > V_{СО}, конверсия СО достигает максимального значения 93% при 200°C. В этом случае в интервале температур 180–240°C селективность образования СО₂ ниже 100%. Следует отметить, что в реакции окисления СО катализатор 5%CuO/PrO_y (93%, 200°C) с высокой удельной поверхностью (S_{уд} = 37 м²/г) может быть активнее, чем 5%CuO/Ce_{0.2}Pr_{0.8}O_y (65%, 220°C) с S_{уд} = 9.4 м²/г, из-за большего количества в нем активных центров оксида меди. Кроме того, согласно данным ТПВ-H₂ в образце 5%CuO/Ce_{0.2}Pr_{0.8}O_y кислород более прочно связан в медьсодержащих центрах.

Таким образом, активность оксидных систем $5\%CuO/Ce_{1-x}Pr_xO_y$ в реакции окисления CO кислородом в избытке водорода при низких температурах связана с оксидом меди, взаимодействующим с носителем. При увеличении содержания катионов Pr в CeO_2 активность катализаторов падает: повышается температура начала реакции, уменьшается конверсия $\gamma_{max}(T)$ со смещением ее в высокотемпературную область. Понижение $\gamma_{max}(T)$ обусловлено конкуренцией за кислород в реакции окисления CO и H_2 .

Для образцов $5\%CuO/Ce_{1-x}Pr_xO_y$ разный вид зависимости конверсии CO от температуры на начальной стадии окисления CO может быть обусловлен влиянием температуры на превращения поверхностных интермедиатов, образующихся при адсорбции CO. С этой целью была исследована термостабильность адсорбционных комплексов на катализаторах методом ТПД CO.

*Окисление CO кислородом
катализаторов $5\%CuO/Ce_{1-x}Pr_xO_y$*

На рис. 7 приведены профили ТПД CO для окисленных образцов $5\%CuO/Ce_{1-x}Pr_xO_y$ после адсорбции на них CO при $P = 3.3 \times 10^3$ Па в течение 10 мин и вакуумирования в течение 20 мин при $20^\circ C$. В продуктах десорбции присутствуют CO и CO_2 . Они образуются при разложении адсорбционных комплексов, связанных с медьсодержащими центрами, так как после адсорбции CO на носителях $Ce_{1-x}Pr_xO_y$ количества десорбированного $CO + CO_2$ ($N_{дес} \leq 1 \times 10^{18} \text{ г}^{-1}$) в температурной области $30\text{--}500^\circ C$ значительно меньше таковых для катализаторов $5\%CuO/Ce_{1-x}Pr_xO_y$ ($3 \times 10^{20}\text{--}0.7 \times 10^{20} \text{ г}^{-1}$).

Профиль 1 образца $5\%CuO/CeO_2$ содержит пик десорбции CO при $T_{max} = 110^\circ C$ и по крайней мере два сложных пика CO_2 в области 150 и $350^\circ C$. Как было установлено в [5], десорбция CO обусловлена разложением линейных карбонильных комплексов $Cu^+ - CO$, а десорбция CO_2 сопровождается разложением мостиковых, моно- и бидентатных карбонатных комплексов, которые обра-

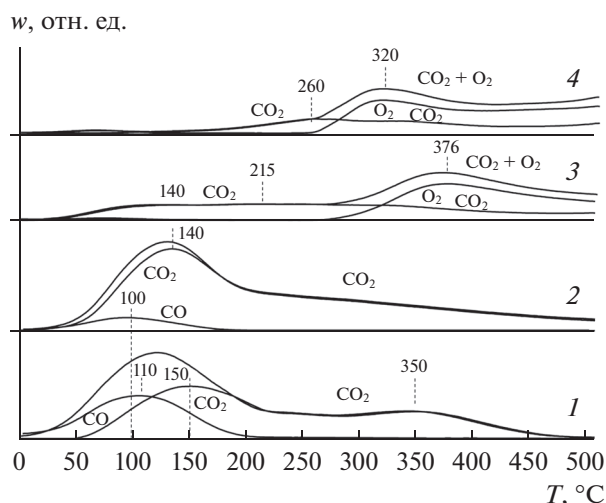


Рис. 7. Профили ТПД CO, полученные после адсорбции CO при $20^\circ C$ на окисленных образцах $5\%CuO/CeO_2$ (1), $5\%CuO/Ce_{0.8}Pr_{0.2}O_y$ (2), $5\%CuO/Ce_{0.5}Pr_{0.5}O_y$ (3) и $5\%CuO/PrO_y$ (4).

зуются на центрах адсорбции и окисления, связанных с кластерами оксида меди.

Из сравнения профилей 1–4 на рис. 7 и соответствующих данных в табл. 2 видно, что при увеличении содержания Pr в образцах количество десорбированного CO в области $30\text{--}200^\circ C$ уменьшается от 0.85×10^{18} до $0.04 \times 10^{18} \text{ м}^{-2}$, а количество десорбированного CO_2 в области $50\text{--}500^\circ C$ снижается от 2.4×10^{18} до $1.5 \times 10^{18} \text{ м}^{-2}$. Температура максимальной скорости десорбции CO_2 (T_{max}) повышается от 140 до $260^\circ C$. Способность центров хемосорбировать CO падает, так как η – отношение концентрации нанесенных катионов $[Cu^{2+}]$ к концентрациям десорбированных молекул $[CO + CO_2]$ – возрастает от 1.3 для образца $5\%CuO/CeO_2$ до 6.3 для катализатора $5\%CuO/PrO_y$ (табл. 2).

В соответствии с [27] можно полагать, что на однотипных катализаторах $5\%CuO/Ce_{1-x}Pr_xO_y$ реакция окисления CO кислородом медьсодержащих центров протекает через формирование одинаковых поверхностных комплексов. Следовательно, по аналогии с $5\%CuO/CeO_2$, на модифицированных образцах $5\%CuO/Ce_{1-x}Pr_xO_y$ при

Таблица 2. Десорбция CO и CO_2 по данным ТПД CO образцов $5\%CuO/Ce_{1-x}Pr_xO_y$

Образец	$T_{max}, ^\circ C$	$[CO] \times 10^{-18}, \text{ м}^{-2}$	$T_{max}, ^\circ C$	$[CO_2] \times 10^{-18}, \text{ м}^{-2}$	$[Cu^{2+}] \times 10^{-18}, \text{ м}^{-2}$	η^*
$5\%CuO/CeO_2$	110	0.85	150	1.9	3.7	1.3
$5\%CuO/Ce_{0.8}Pr_{0.2}O_2$	100	0.12	140	2.4	4.4	1.8
$5\%CuO/Ce_{0.5}Pr_{0.5}O_2$	90	0.04	215	1.8	6.7	3.6
$5\%CuO/PrO_2$	74	0.08	260	1.5	10	6.3

* $\eta = [Cu^{2+}]/[CO + CO_2]$.

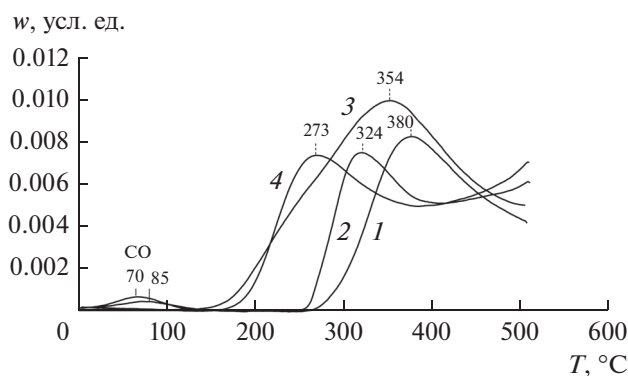


Рис. 8. Кривые десорбции кислорода, полученные в опытах ТПД СО при вымораживании CO_2 после адсорбции СО при 20°C на окисленных образцах $5\%\text{CuO}/\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{O}_y$ (1), $5\%\text{CuO}/\text{PrO}_y$ (2) и в экспериментах ТПД O_2 с окисленных образцов $5\%\text{CuO}/\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{O}_y$ (3) и $5\%\text{CuO}/\text{PrO}_y$ (4).

адсорбции СО на центрах адсорбции и окисления образуются карбонильные и карбонатные комплексы соответственно, которые разлагаются с десорбцией СО и CO_2 . Взаимодействие празеодима с центрами изменяет их способность к формированию и разложению адсорбционных комплексов. Для выяснения структуры этих комплексов необходимы дополнительные исследования.

Из рис. 7 следует, что профили 3 и 4 образцов $5\%\text{CuO}/\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{O}_y$ и $5\%\text{CuO}/\text{PrO}_y$ содержат пики O_2 при $T_{\text{max}} = 376$ и 320°C . Десорбция кислорода не наблюдается в профилях 1 и 2 катализаторов $5\%\text{CuO}/\text{CeO}_2$ и $5\%\text{CuO}/\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_y$. На рис. 8 сопоставлены кривые десорбции кислорода, полученные в опытах ТПД СО, с кривыми ТПД O_2 с окисленных образцов $5\%\text{CuO}/\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{O}_y$ и $5\%\text{CuO}/\text{PrO}_y$. Видно, что формы профилей 1, 3 и 2, 4 похожи, но профили 3 и 4 смещены относительно профилей 1 и 2 в высокотемпературную область на 30 и 50°C соответственно при сохранении их формы. Такой сдвиг может происходить из-за увеличения прочности связи кислорода в катализаторах в результате их восстановления в процессе десорбции CO_2 . Сравнение площадей под кривыми десорбции показывает, что количества десорбированного кислорода в опытах ТПД СО на $\sim 10\text{--}20\%$ меньше, чем в экспериментах ТПД O_2 . Причина таких изменений неясна. Возможно, это связано с участием небольшой части кислорода в окислении СО.

В профилях 3 и 4 на рис. 8 можно выделить перекрывающиеся пики в областях $160\text{--}300$ и $300\text{--}500^\circ\text{C}$, которые соответствуют по крайней мере двум формам кислорода катализаторов с разной энергией связи. В образцах $5\%\text{CuO}/\text{PrO}_y$ и $5\%\text{CuO}/\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{O}_y$ присутствует форма кислорода с низкой прочностью связи, которая

разлагается при $T_{\text{max}} \approx 270^\circ\text{C}$. В катализаторе $5\%\text{CuO}/\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{O}_y$ вторая форма кислорода с более прочной связью характеризуется температурой разложения $\sim 350^\circ\text{C}$. Скорость десорбции O_2 с катализатора $5\%\text{CuO}/\text{PrO}_y$ в области $350\text{--}500^\circ\text{C}$ монотонно возрастает и, вероятно, достигает максимального значения при $T_{\text{max}} \geq 500^\circ\text{C}$. В этом случае энергия связи кислорода должна быть выше, чем в образце $5\%\text{CuO}/\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{O}_y$.

Профили ТПД O_2 для носителей $\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{O}_y$ и PrO_y не отличаются от соответствующих профилей 3 и 4 катализаторов $5\%\text{CuO}/\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{O}_y$ и $5\%\text{CuO}/\text{PrO}_y$ на рис. 8. Следовательно, различие в прочности связи кислорода в образцах $5\%\text{CuO}/\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{O}_y$ и $5\%\text{CuO}/\text{PrO}_y$ обусловлено Се–Пр-взаимодействием. Следует также отметить, что Се–Пр-взаимодействие облегчает окисление образца. Так, при выдерживании в кислороде при 20°C течение 20 мин образцов, предварительно восстановленных в опытах ТПД O_2 , запас кислорода в $\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{O}_y$ восполняется на 70%, а в PrO_y — только на 30%.

Таким образом, наблюдаемая десорбция кислорода с образцов $5\%\text{CuO}/\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{O}_y$ и $5\%\text{CuO}/\text{PrO}_y$ генерируется носителями. Прочность связи кислорода в них зависит от Се–Пр-взаимодействия, которое также способствует увеличению скорости реокисления кислородом образца $5\%\text{CuO}/\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{O}_y$ по сравнению с таковой для $5\%\text{CuO}/\text{PrO}_y$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Участие кислорода катализаторов $5\%\text{CuO}/\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_y$ в реакциях окисления при низких температурах

С увеличением содержания Пр в носителях $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_y$ их удельная поверхность сокращается от 120 до $13\text{ м}^2/\text{г}$. Рост количества катионов Pr^{3+} в кристаллитах изменяет параметр элементарной ячейки куба a от 5.41 до 5.47 \AA и способствует образованию анионных вакансий в носителях согласно [9, 28]. Наблюдаемая десорбция кислорода свидетельствует в пользу существования вакансий, так как Се–Пр-взаимодействие катионов понижает прочность связи кислорода в них. С другой стороны, диффузией атомов кислорода по вакансиям из объема к поверхности катализатора объясняется участие кислорода приповерхностного слоя в окислении водорода в ТПВ- H_2 на твердых растворах и оксиде PrO_y .

В катализаторах $5\%\text{CuO}/\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_y$ при сильном взаимодействии кластеров оксида меди с носителями образуется активный кислород, который участвует в окислении водорода при ТПВ- H_2 , в хемосорбции СО при 20°C и в реакции окисления СО в смеси $\text{CO} + \text{O}_2 + \text{H}_2$ при температурах ниже

температур протекания реакции на отдельных фазах CuO , CeO_2 и PrO_y . В соответствии с [3, 29] температура гетерогенной реакции окисления зависит от энергии связи кислорода в катализаторе. Таким образом, повышение температуры окисления CO кислородом в смеси $\text{CO} + \text{O}_2 + \text{H}_2$ на начальной стадии реакции с ростом содержания Pr в образцах $5\% \text{CuO}/\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_y$ свидетельствует о возрастании прочности связи кислорода в катализаторах. Оно может быть связано как с взаимодействием катионов Pr с кислородсодержащими центрами кластеров, так и с увеличением размера кластеров оксида меди при уменьшении поверхности катализаторов, обусловленного повышением в них доли празеодима.

Из данных на рис. 6 видно, что кислород образца $5\% \text{CuO}/\text{CeO}_2$ с $S_{\text{уд}} = 100 \text{ м}^2/\text{г}$ участвует в окислении CO при $40\text{--}120^\circ\text{C}$. Его активность выше таковой для образца $5\% \text{CuO}/\text{PrO}_y$ с $S_{\text{уд}} = 37 \text{ м}^2/\text{г}$, ведущего реакцию в области $100\text{--}200^\circ\text{C}$. Изменение активности не связано с изменением величины удельной поверхности образцов, так как ранее в [30] мы установили, что для катализатора $5\% \text{CuO}/\text{CeO}_2$ с $S_{\text{уд}} = 37 \text{ м}^2/\text{г}$ температура начала реакции повышается на 20°C , а температура достижения максимальной конверсии остается такой же, как и для образца $5\% \text{CuO}/\text{CeO}_2$ с $S_{\text{уд}} = 100 \text{ м}^2/\text{г}$ — примерно 120°C . Это позволяет полагать, что при взаимодействии оксида меди с оксидом церия образуется кислород с менее прочной связью и более высокой активностью, чем в случае взаимодействия оксида меди с оксидом празеодима. Понижение активности образцов $5\% \text{CuO}/\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_y$ и $5\% \text{CuO}/\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{O}_y$ с увеличением в них содержания Pr по сравнению с таковой для $5\% \text{CuO}/\text{CeO}_2$ связано, как видно из рис. 5, с повышением энергии связи кислорода в результате взаимодействия катионов Pr с кислородсодержащими центрами, поскольку величины $S_{\text{уд}}$ модифицированных образцов (86 и $56 \text{ м}^2/\text{г}$ соответственно) находятся в области значений $100\text{--}37 \text{ м}^2/\text{г}$, в которой изменения активности от величины удельной поверхности катализатора $5\% \text{CuO}/\text{CeO}_2$ невелики. Низкая активность образца $5\% \text{CuO}/\text{Ce}_{0.2}\text{Pr}_{0.8}\text{O}_y$ с $S_{\text{уд}} = 9.4 \text{ м}^2/\text{г}$ в области $200\text{--}220^\circ\text{C}$ по сравнению с таковой для $5\% \text{CuO}/\text{PrO}_y$, вероятно, обусловлено уменьшением количества кислородсодержащих центров при укрупнении кластеров оксида меди на поверхности образца.

Участие кислорода носителей в окисления CO в смеси $\text{CO} + \text{O}_2 + \text{H}_2$ при низких температурах маловероятно, так как катализаторы $5\% \text{CuO}/\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_y$ более активны в этой реакции, чем носители $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_y$. Так, например, активность кислорода кластеров оксида меди в образце $5\% \text{CuO}/\text{PrO}_2$ проявляется при 200°C . Она выше активности

кислорода оксида PrO_2 , зафиксированной при 300°C , несмотря на то что десорбция кислорода оксида празеодима наблюдается при $T \geq 170^\circ\text{C}$ и совпадает с началом реакции окисления CO (сравни рис. 5 и 8). То есть кислород в анионных вакансиях в оксиде PrO_2 практически неактивен в окислении CO при $\sim 200^\circ\text{C}$. Отметим, что разбавление оксида празеодима церием лишь незначительно повышает активность катализатора $5\% \text{CuO}/\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{O}_y$ в реакции по сравнению с таковой для $5\% \text{CuO}/\text{PrO}_2$, хотя прочность связи кислорода в носителях $\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{O}_y$ и PrO_2 различна, и первый реокисляется кислородом легче, чем второй (см. рис. 8). Это также может быть свидетельством в пользу низкой активности кислорода носителя в окислении CO при 200°C .

О механизме реакции окисления CO кислородом в присутствии H_2 на $5\% \text{CuO}/\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_y$

В ряду исследованных катализаторов $5\% \text{CuO}/\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_y$ в реакции окисления CO в смеси $\text{CO} + \text{O}_2 + \text{H}_2$ наибольшая конверсия CO при наименьшей температуре получена на образце $5\% \text{CuO}/\text{CeO}_2$ ($\sim 100\%$, 110°C). В работе [4] было показано, что активность катализаторов CuO/CeO_2 линейно растет с увеличением в них количества катионов Cu^+ в медьсодержащих центрах. Это означает, что лимитирующая стадия реакции протекает на катионах Cu^+ . В соответствии с [5] мы полагаем, что такой стадией может быть разложение мостиковых карбонатных комплексов с десорбцией CO_2 в области $20\text{--}160^\circ\text{C}$. Предшествующие ей стадии, связанные с адсорбцией CO на кластерах CuO , такие как восстановление катионов Cu^{2+} до Cu^+ при формировании карбонатных комплексов, формирование карбонильных комплексов $\text{Cu}^+\text{--CO}$, а также окисления CO карбонильных комплексов до мостиковых карбонатов при адсорбции кислорода, происходящее вместе с окислением катализатора, являются быстрыми, так как протекают при 20°C .

Можно оценить минимальное количество катионов меди в кластерах CuO для образца $5\% \text{CuO}/\text{CeO}_2$ по количеству десорбированного CO , полученного в опыте ТПД CO при разложении карбонильных комплексов. Если полагать, что кластеры оксида меди на поверхности имеют одинаковый химический и количественный состав и на каждой из них образуются один карбонильный комплекс, то количество катионов меди в кластере равно отношению $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{CO}]$. Так, с использованием данных табл. 2, согласно которым $[\text{CO}] = 0.85 \times 10^{18} \text{ м}^{-2}$ и $[\text{Cu}^{2+}] = 3.7 \times 10^{18} \text{ м}^{-2}$, было установлено, что четыре катиона меди могут создать кластер с активным кислородом Cu_4O_x . В соответствие с работой [31] в кластерах образцов

$\text{CuO}_x/\text{CeO}_2$ катионы меди Cu^+ находятся в линейной или треугольной координации с ионами кислорода, в то время как Cu^{2+} присутствует в тетрагональной и сильно искаженной октаэдрической координации. Отметим, что искаженная координация катионов Cu^{2+} , расположенных внутри анионных вакансий или рядом с ними, может способствовать понижению прочности связи кислорода, локализованного на таких дефектах в оксиде CeO_2 [3].

В реакции окисления СО кислородом в присутствии водорода при $T > 120^\circ\text{C}$ на $5\%\text{CuO}/\text{CeO}_2$ маршрут окисления СО карбонильных комплексов при адсорбции кислорода может быть не единственным. Так, в области $100\text{--}160^\circ\text{C}$, когда реакции окисления СО и H_2 конкурируют за кислород (рис. 6), высокое значение конверсии СО (~100%), возможно, поддерживается за счет дополнительной реакции разложения карбонатных комплексов на центрах окисления при этих температурах (рис. 7).

Согласно данным табл. 2, празеодим в образцах $5\%\text{CuO}/\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_y$ ингибирует формирование карбонильных комплексов и снижает активность центров окисления в образовании карбонатных комплексов при адсорбции СО. Тогда уменьшение активности катализаторов в окислении СО кислородом в присутствии водорода при низких температурах обусловлено сокращением количества катионов Cu^+ , как это следует из зависимости активности образцов от содержания в них катионов Cu^+ . В этом случае реакция окисления СО может проходить на центрах окисления при образовании карбонатов с последующим их разложением с десорбцией CO_2 в температурной области, соответствующей области протекания реакции (рис. 5 и 7).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Катализаторы $5\%\text{CuO}/\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_y$ синтезировали на основе оксидов CeO_2 , PrO_2 и твердых растворов $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_y$ с $x = 0.2\text{--}0.8$, полученных при пиролизе гидроксидов.

Совместное восстановление водородом высокодисперсного оксида меди и носителей в катализаторах протекает значительно эффективнее ($100\text{--}270^\circ\text{C}$), чем восстановление отдельных фаз CuO и $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_y$ ($300\text{--}600^\circ\text{C}$) вследствие их сильного взаимодействия. Этим взаимодействием обусловлено и образование активного кислорода, который участвует в окислении водорода, хемосорбции СО и низкотемпературной реакции окисления СО в смеси $\text{CO} + \text{O}_2 + \text{H}_2$.

В реакции окисления СО в избытке водорода активность образцов $5\%\text{CuO}/\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_y$ с $x = 0\text{--}0.8$ понижается при возрастании содержания Pr. По-

вышение температуры начала реакции и уменьшение величины конверсии $\gamma_{\text{max}}(T)$ со смещением ее в высокотемпературную область происходят в результате увеличения прочности связи кислорода в медьсодержащих центрах, взаимодействующих с катионами Pr.

Кислород анионных вакансий оксида PrO_y менее активен, чем кислород медьсодержащих центров в $5\%\text{CuO}/\text{PrO}_y$. Разбавление оксида празеодима церием лишь незначительно повышает активность образца $5\%\text{CuO}/\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{O}_y$ по сравнению с таковой для $5\%\text{CuO}/\text{PrO}_y$, хотя форма кислорода в носителях $\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{O}_y$ и PrO_2 различается по прочности связи, и первый реокисляется кислородом легче, чем второй.

На основании данных по термостабильности комплексов СО, образующихся на медьсодержащих центрах окисления и адсорбции образцов $5\%\text{CuO}/\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_y$, рассмотрено их участие в реакции низкотемпературного окисления в водороде.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема V.46.13, 0082-2014-0007, № АААА-А18-118020890105-3).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в настоящей работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ола Д., Геннерт А., Пракаш С. Метанол и энергетика будущего. Когда закончатся нефть и газ. Москва: Бином, 2009. 416 с. (Olah G.A., Goepfert A., Prakash S. Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy. Originally published by Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, KGaA Boschstraße 12, D-69469 Weinheim, Federal Republic of Germany.)
2. Mishra A., Prasad R. // Bull. Chem. React. Eng. Catal. 2011. V. 6. № 1. P. 1.
3. Yu K., Lou L.-L., Liu S., Zhou W. // Adv. Sci. 2020. V. 7. P. 1.
4. Martinez-Arias A., Gamarra D., Hungria A.B., Fernandez-Garcia M., Munuera G., Hornes A., Bera P., Conesa J.C., Camara A.L. // Catalysts. 2013. V. 3. P. 378.
5. Ильичев А.Н., Матышак В.А., Корчак В.Н. // Кинетика и катализ. 2015. Т. 56. № 1. С. 125. (Il'ichev A.N., Matyshak V.A., Korchak V.N. // Kinet. Catal. 2015. V. 56. № 1. P. 115.)
6. Venkataswamy P., Jampaiah D., Aniz C.U., Reddy B.M. // J. Chem. Sci. 2015. V. 127. № 8. P. 1347.
7. Kim H.J., Jang M.G., Shin D., Han J.W. // Chem-CatChem. 2020. V. 12. P. 11.
8. Singhania A. // Ind. Eng. Chem. Res. 2017. V. 56. № 46. P. 13594.
9. Мелютин А.В., Либерман Е.Ю., Михайличенко А.И., Аветисов И.Х., Кошкин А.Г., Конькова Т.В. // Катализ в промышленности. 2013. № 3. С. 54.

10. Guo X., Qiu Z., Mao Z. Q., Zhou R. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. V. 20. № 40. P. 25983.
11. Zhao Z., Wang R., Zhao Q., Wang E., Su H., Zeng S. // Adv. Mater. Res. 2013. V. 773. P. 601.
12. Ильичев А.Н., Фирсова А.А., Корчак В.Н. // Кинетика и катализ. 2006. Т. 47. № 4. С. 602. (Il'ichev A.N., Firsova A.A., Korchak V.N. // Kinet. Catal. 2006. V. 47. № 4. P. 585.)
13. Powder Diffraction File. Alphabetical Indexes. Inorganic phases, JCPDS, International Center for Diffraction Data, Pennsylvania, USA, 1983.
14. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М: Государственное издательство физико-математической литературы, 1961. 864 с.
15. Третьяков И.И., Шуб Б.Р., Скляр А.В. // Журн. физ. химии. 1970. Т. 44. С. 2112.
16. Руководство по неорганическому синтезу / Под ред. Брауэра Г. Москва: Мир, 1985. Т. 2–3.
17. Narula C.K., Haack L.P., Chun W., Jen H.-W., Graham G.W. // J. Phys. Chem. B. 1999. V. 103. P. 3634.
18. Фирсова А.А., Ильичев А.Н., Хоменко Т.И., Горобинский Л.В., Максимов Ю.В., Суздаев И.П., Корчак В.Н. // Кинетика и катализ. 2007. Т. 48. № 2. С. 298. (Firsova A.A., Il'ichev A.N., Khomenko T.I., Gorobinskii L.V., Maksimov Yu. V., Suzdalev I.P., and Korchak V.N. // Kinet. Catal. 2007. V. 48. № 2. P. 282.)
19. Fornasiero P., Balducci G., Monte R.D., Kaspar J., Sergio V., Gubitosa G., Ferrero A., Graziani M. // J. Catal. 1996. V. 164. P. 173.
20. Manzoli M., Monte R.D., Bocuzzi F., Coluccia S., Kaspar J. // Appl. Catal. B: Environ. 2005. V. 61. P. 192.
21. Luo M.F., Ma J.-M., Lu J.-Q., Song Y.-P., Wang Y.-J. // J. Catal. 2007. V. 246. P. 52
22. Gomez-Cortes A., Marquez Y., Arenas-Alatorre J., Diaz G. // Catal. Today. 2008. V. 133–135. P. 743.
23. Polster C.S., Naier H., Baertsch C.D. // J. Catal. 2009. V. 266. P. 308.
24. Moretti E., Storaro L., Talon A., Lenarda M., Riello P., Frattini R., Yuso M.V.M., Jimenez-Lopez A., Rodriguez-Gastellon E., Ternero F., Caballero A., Holgado J.P. // Appl. Catal. B: Environ. 2011. V. 102. P. 627.
25. Arango-Diaz A., Cecilia J.A., Moretti E., Talon A., Nunez P., Morrero-Jerez J., Jimenez-Jimenez J., Jimenez-Lopez A., Rodriguez-Gastellon E. // Int. J. Hydrogen Energy. 2014. V. 39. P. 4102.
26. Wang S.-P., Zheng X.-C., Wang X.-Y., Wang S.-R., Zhang S.-M., Yu L.-H., Huang W.-P., Wu S.-H. // Catal. Lett. 2005. V. 105. № 3–4. P. 163.
27. Матышак В.А., Сильченкова О.Н. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 5. С. 578. (Matyshak V.A., Sil'chenkova O.N. // Kinet. Catal. 2019, V. 60. № 5. P. 573.)
28. Иванова А.С. // Кинетика и катализ. 2009. Т. 50. № 6. С. 831.
29. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. Москва Академкнига, 2004. 679 с.
30. Ильичев А.Н., Быховский М. Я., Фаттахова З.Т., Шашкин Д.П., Федорова Ю.Е., Матышак В.А., Корчак В.Н. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 5. С. 654. (Il'ichev A.N., Bykhovskii M.Ya., Fattakhova Z.T., Shashkin D.P., Matyshak V.A., Korchak V.N. // Kinet. Catal. 2018. V. 59. № 2. P. 179.)
31. Skarman B., Grandjean D., Benfield R., Hinz A., Anderson A., Wallenberg L. R. // J. Catal. 2002. V. 211. P. 119.

Activity of 5%CuO/Ce_{1-x}Pr_xO_y Catalysts in the Oxidation Reaction with Oxygen in Excess of Hydrogen

A. N. Il'ichev^{1, *}, M. Ya. Bykhovsky¹, Z. T. Fattakhova¹, D. P. Shashkin¹, and V. N. Korchak¹

¹Semenov Institute of chemical physics, Russian Academy of Sciences, Kosygina str., 4, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: Il'ichev-alix@yandex.ru

5%CuO/Ce_{1-x}Pr_xO_y catalysts were synthesized on the basis of CeO₂, PrO₂ oxides and solid solutions Ce_{1-x}Pr_xO_y with $x = 0.2, 0.5$ and 0.8 . Highly dispersed copper oxide is contained in the catalysts 5%CuO/Ce_{1-x}Pr_xO_y. When interacting with carriers, it forms active oxygen, which participates in CO chemisorption and low-temperature CO oxidation reaction in the presence of hydrogen. The highest value of CO conversion in excess of H₂ ($\gamma_{\max}(T)$), close to 100%, was obtained at temperatures of 120–160°C on a 5%CuO/CeO₂ catalyst. When CeO₂ is modified with Pr cations, sample 5%Ce_{0.2}Pr_{0.8}O_y, it decreases to 65% at 220°C due to an increase in the strength of the oxygen bond in copper-containing centers. On a sample of 5%CuO/PrO₂, the maximum CO conversion (93%) was recorded at 200°C. When modifying PrO₂ with Ce cations, the activity of 5%CuO/Ce_{0.5}Pr_{0.5}O_y and 5%CuO/Ce_{0.2}Pr_{0.8}O_y catalysts does not exceed that of 5%CuO/PrO₂. The forms of CO and CO₂ adsorption on 5%CuO/Ce_{1-x}Pr_xO_y samples were studied using the TPD method. In the area of 170–500°C oxygen desorption of sample carriers of 5%CuO/Ce_{0.5}Pr_{0.5}O_y and 5%CuO/PrO₂ is observed. The features of the reaction on 5%CuO/Ce_{1-x}Pr_xO_y catalysts are discussed. Taking into account the properties of CO complexes formed on copper-containing oxidation and adsorption centers, their participation in the reaction of low-temperature oxidation in hydrogen is considered.

Keywords: oxides, solid solutions, low-temperature oxidation of CO in a mixture of CO + O₂ + H₂