УДК 542.943.7

ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН В МОЛЕКУЛАХ CO НА НАНЕСЕННЫХ РОДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Бреева Н.В.

ФГБОУ ВПО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», Москва, e-mail:n_breeva@mail.ru;
ООО «Химвэй Лимитед», Москва

Методом изотопного обмена: $^{12}C^{18}O + {}^{13}C^{16}O \leftrightarrow {}^{12}C^{16}O + {}^{13}C^{18}O$ исследовано взаимодействие CO с родиевыми катализаторами: промышленным катализатором КНТР-2(0,1 %Rh–0,4 %Pt/γAl_2O_3), приготовленными методом пропитки катализаторы, содержащие 5 и 10 масс % родия и чистый носитель γAl_2O_3. Выявлено существование двух областей протекания обмена: высокотемпературной и низкотемпературной. В высокотемпературной области на КНТР-2 наблюдался гетерообмен $C^{18}O$ с кислородом поверхности. На высокопроцентных родиевых катализаторах (5 и 10 масс % родия) гетерообмена $C^{18}O$ с кислородом поверхности не наблюдалось. На 10 %Rh/γAl_2O_3 низкотемпературная область отсутствует, при +220 °C происходит заметное зауглероживание поверхности за счет протекания на ней реакции диспропорционирования CO. В высокотемпературной области механизм обмена является ассоциативным, обмен протекает между двумя хемосорбированными молекулами CO ,а элементарный акт взаимодействия между ними и является лимитирующей стадией. Энергия активации обмена составляет 35 кДж/моль. Влияние носителя γAl_2O_3 проявляется в том, что обмен на катализаторах КНТР-2(0,1 %Rh–0,4 %Pt/γAl_2O_3), 5 %Rh/γAl_2O_3 может активно проходить по низкотемпературному механизму, который осуществляется за счет адсорбции CO на частично окисленных атомах родия.

Ключевые слова: изотопный обмен, катализ, родиевые катализаторы

CO ISOTOPIC EXCHANGE REACTION OVER RH/AL_2O_3 CATALYSTS

Breeva N.V.

D. Mendeleyev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, e-mail: n_breeva@mail.ru; Chemway limited Co.ltd, Moscow

In this paper we report our results regarding the isotopic exchange reaction: $^{12}C^{18}O + {}^{13}C^{16}O \rightleftharpoons {}^{12}C^{16}O + {}^{13}C^{18}O$ over alumina-supported rhodium catalysts: the industrial KNTR-2 catalyst (0,1 %Rh–0,4 %Pt/γAl_2O_3), the catalysts containing 5 and 10 mass % of rhodium and the pure carrier γAl_2O_3 between 243 and 673 K. Existence of two areas of course of an exchange is revealed: high-temperature and low-temperature. In high-temperature area on KNTR-2 the heteroexchange of $C^{18}O$ with surface oxygen was observed. In the same temperature range, no CO disproportionation/dissociation reactions are observed . On high-percentage rhodic catalysts (5 and 10 mass % of rhodium) heteroexchange of $C^{18}O$ with oxygen of a surface it wasn't observed. On 10 %Rh/γAl_2O_3 the low-temperature area is absent, at +220 °C there is CO disproportionation/dissociation reactions are observed . In high-temperature area the mechanism of an exchange is associative, the exchange proceeds between two chemisorbed molecules CO, and the elementary act of interaction between them and is a limiting stage. For the rhodium catalysts, an activation energy of 35 kJ mol^{-1} was estimated for the isotopic mixing reaction within the range 298–673 K. It is proposed that the CO isotopic exchange proceeds via nondissociative mechanism by a four-center CO–CO complex on the metallic Rh sites. Mass spectrometric, chemisorptions measurements have been employed.

Keywords: isotope exchange, catalysis, alumina-supported rhodium catalysts

С тех пор, как стали доступны препараты , обогащенные тяжелыми изотопами углерода ^{13}C и ^{14}C, исследователей привлекало изучение реакции изотопного обмена в молекулах CO:

$$^{12}C\,^{18}O + {}^{13}C\,^{16}O \leftrightarrow {}^{12}C\,^{16}O + {}^{13}C\,^{18}O \quad (1)$$

на различных катализаторах [4–11]. Это связано прежде всего с тем, что данная реакция позволяет получить дополнительные сведения о взаимодействии адсорбированной CO с поверхностью катализаторов и механизме каталитических реакций. Родиевые катализаторы находят широкое применение во многих гетерогенно-каталитических реакциях с участием CO: синтез Фишера-Тропша, реакция окисления CO.

В настоящей работе были исследованы промышленный катализатор КНТР-2 (0,1 %Rh–0,4 %Pt/Al_2O_3), (НИФХИ им. Карпова Л.Я), приготовленные методом пропитки катализаторы, содержащие 5 и 10 масс % родия и чистый носитель γAl_2O_3.

Материалы и методы исследования

Кинетику гомомолекулярного изотопного обмена (ГМИО) CO изучали в стеклянной вакуумной установке статическим методом с принудительной циркуляцией газа в интервале температур –78...+400 °C при давлении CO 20 мм рт. ст. Для проведения реакции (1) использовали неравновесную смесь молекул CO с содержанием изотопов ^{18}O и ^{13}C 15–20 % каждого. За меру активности катализатора принимали скорость обмена, рассчитываемую по уравнению первого порядка относительно глубины обмена.

$$K^*_{уд} = \frac{-N_г}{mtS_{уд}10^4}\ln(1-F) \text{ [молекул CO/см}^2\text{ с]}, \quad (2)$$

где $N_г$ – количество CO в реакционном контуре, молекулы; S – удельная поверхность катализатора, м²/г; m – навеска катализатора, г; t – время, с; $F = \frac{C_0 - C_t}{C_0 - C_\infty}$ – степень обмена, где c_0, c_τ и c_∞ – соответственно начальная , текущая и равновесная концентрации одной из изотопных разновидностей молекул CO.

За ходом обмена следили по изменению отношения концентраций $^{12}C^{18}O$ и $^{13}C^{18}O$ в периодически отбираемых пробах газа, которые анализировали на масс-спектрометре МИ-1309. (пики I_{30} и I_{31}). Для каждой пробы проводили по 4 замера. Относительная ошибка в определении концентрации составляла 1 % от измеряемой величины.

Образец, помещенный в реактор, подвергали стандартной обработке, которая включала в себя прогрев при 400 °C в течение 3–4 часов с откачкой диффузионным насосом до остаточного давления 10^{-6} мм рт. ст., после этого восстанавливали в водороде при 250 °C и p = 20 мм рт. ст в условиях циркуляции газа до прекращения изменения давления, после чего водород откачивали в течение 1 часа, при t = 400 °C до $p = 10^{-6}$ мм рт. ст., катализатор охлаждали до заданной температуры и выдерживали при этой температуре 30 минут. Такой обработке образец подвергался перед измерением при каждой температуре, во избежание искажения результатов вследствие влияния CO на свойства поверхности. Таким образом, каждое измерение проводилось на «свежеоттренированной» поверхности.

Удельную поверхность образцов определяли методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции криптона. Число атомов металла на поверхности, величину активной поверхности, ее долю от общей поверхности, дисперсность металла, размер его кристаллов определяли по адсорбции водорода при –196 °C. Характеристики катализаторов приведены в таблице.

Характеристики исследованных катализаторов.

№ п/п	Катализатор	$S_{уд}^{Kr}$, м²/г	$S_{уд}^{H}$, м²/г	$\frac{S^H}{S^{Kr}}$, %	$\frac{N_m^S}{m}$, ат./г	$D_м$	l, А
1	0.1 %Rh-0/4 %Pt/γAl_2O_3	140	1,1	0,8	1,5 10^{19}	0,5	11
2	5 %Rh/γAl_2O_3	140	2,4	1,7	3,2 10^{19}	0,1	79
3	10 %Rh-/γAl_2O_3	140	5,8	4	7,7 10^{19}	0,1	70

Примечания: $S_{уд}^{Kr_г}$ – полная удельной поверхности катализаторов, рассчитанная по адсорбции криптона; $S_{уд}^{H}$ – значения удельной поверхности металла; $\frac{S^H}{S^{Kr}}$, % – доля поверхности металла от общей поверхности катализатора; $\frac{N_m^S}{m}$ – число атомов металла, находящихся на поверхности, отнесенное к массе образца; $D_м$ – дисперсность, l – размер кристаллов металла в ангстремах.

Результаты исследования и их обсуждение

1. Зависимость $K_{уд}$ оттренированных катализаторов от температуры

На рис. 1, представлена зависимость K-$_{уд}$ от температуры в координатах уравнения Аррениуса для исследованных катализаторов.

Установлены следующие особенности гомообмена на данных катализаторах:

1. На 0,1 %Rh–0,4 %Pt/γAl_2O_3 и на чистом носителе наблюдаются 2 области протекания обмена—низкотемпературная и высокотемпературная. В высокотемпературной области на КНТР-2 наблюдался гетерообмен $C^{18}O$ с кислородом поверхности. Рассчитанные скорости гетерогенного обмена при 323 °C в 90 раз ниже, чем скорости гомомолекулярного обмена CO.

$$(R_{T=323°C} = 1,0 \cdot 10^{10} \frac{\text{атомов O}}{\text{см}^2\,\text{с}};$$

$$K_{T=323°C} = 9,3 \cdot 10^{11} \frac{\text{молекул CO}}{\text{см}^2\,\text{с}}.)$$

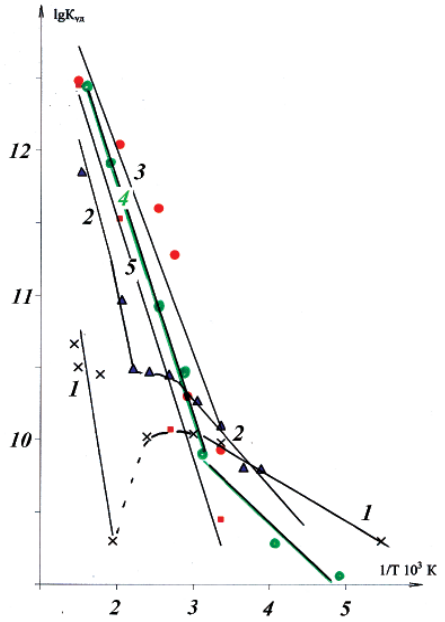

Рис. 1. Зависимость удельной каталитической активности родиевых катализаторов от температуры: 1 – γ-Al_2O_3; 2 – КНТР-2; 3 – 10 %Rh/ γ-Al_2O_3; 4 – 5 %Rh/ γ-Al_2O_3, 5–10 %Rh/ γ-Al_2O_3 при проведении опытов от 400 до 25 °C

2. На 5%Rh/γAl_2O_3 низкотемпературная область выражена гораздо слабее, чем на КНТР-2,на 10%Rh/γAl_2O_3 низкотемпературная область отсутствует, при +220°С происходит заметное зауглероживание поверхности за счет протекания на ней реакции диспропорционирования СО. (В пробах обнаруживался CO_2 при $T > +70$°С, причем его количество возрастало с температурой) На высокопроцентных родиевых катализаторах гетерообмена $C^{18}O$ с кислородом поверхности не наблюдалось.

2. Адсорбция СО

Исследована адсорбция СО на 0,1%Rh–0,4%Pt/γAl_2O_3 при +25, +130, +160, +190, +206, +250 и +310°С в интервале давлений 0,5–5 мм рт. ст. Адсорбция протекала быстро. Обработка изотерм по уравнению Ленгмюра показала, что в данном интервале давлений и степеней заполнения (θ = 0,3–0,5) адсорбция является обратимой. Рассчитаны константы адсорбционного равновесия *b*, и, по их зависимости от температуры, теплоты адсорбции СО. Они оказались очень низкими: в интервале +25...+190°С ΔHадс = –6 кДж/моль, в интервале +190...+310°С ΔHадс = –14 кДж/моль. Сравнение изотерм адсорбции СО на γAl_2O_3 и КНТР2 при +25°С показало их резкое различие: атомы металла блокируют электронно-акцепторные центры γAl_2O_3.

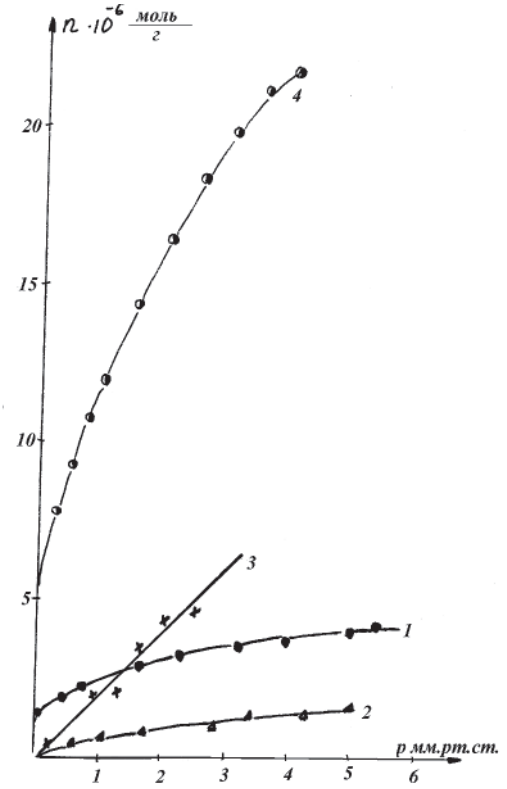

Рис. 2. Изотермы адсорбции СО на КНТР-2 (1,2), γ-Al_2O_3(3), 10%Rh/ γ-Al_2O_3(4)

Изобара адсорбции демонстрирует уменьшение адсорбируемого количества СО с повышением температуры. Сопоставление результатов адсорбции H_2 и СО позволило рассчитать число молекул СО, приходящихся на 1 атом металла: при +160..+310°С это значение в среднем равно 1, при 130°С – 1,3, при +25°С – 1,65. Эти значения использованы при обсуждении механизма обмена на данном катализаторе.

Исследована адсорбция СО на 10%Rh/γAl_2O_3 при +25, +200 и + 350°С. Адсорбция протекала довольно медленно с энергией активации 19 кДж\моль, увеличивалась с ростом температуры. На 1 атом металла приходилось, в среднем, по 3 молекулы СО.

На рис. 3 представлена для всех трех Rh-катализаторов зависимость от температуры в высокотемпературной области значений $K_{уд}$, полученных отнесением скорости обмена на единицу поверхности родия, определенной по адсорбции водорода. Для КНТР-2 скорость обмена отнесена не просто к количеству металла, измеренному по адсорбции водорода, а именно к количеству родия, в предположении, что 0,4%Pt/γAl_2O_3 не активна.

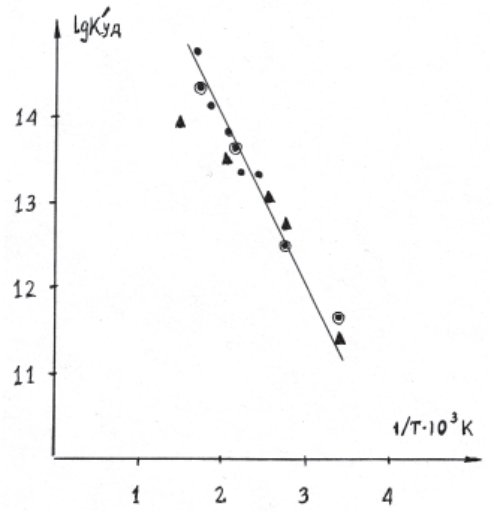

Рис. 3. Зависимость $K_{уд}$ от T исследованных родиевых катализаторов, отнесенная к поверхности металла:
◙ – 5%Rh/γAl_2O_3; ▲ – 10%Rh/γAl_2O_3;
● – КНТР-2

В литературе имеются ссылки [8] на то, что платиновая фольга была не активна в отношении обмена при +300–1000 К, однако Винтер [10] наблюдал обмен на Pt/SiO_2 при комнатной температуре. В работе [5] проведено подробное исследование изотопного обмена СО на образцах электронного аналога платины–металлического палладия в точно таких же условиях, в которых проводились исследования в данной работе. Отме-

чена его крайне низкая активность, так, при 200°С $K_{уд} = 8{,}4 \cdot 10^8$ молекул/см^{2}с, при 375°С $K_{уд} = 2{,}86 \cdot 10^{11}$ молекул/см^{2}с. В тех же условиях на КНТР-2 были получены следующие значения $K_{уд}$: при 200°С $K_{уд} = 6{,}3 \cdot 10^{10}$ молекул/см^{2}с, при 375°С $K_{уд} = 2{,}88 \cdot 10^{12}$ молекул/см^{2}с, т.е. при 200°С $K_{уд}$ КНТР-2 превышает $K_{уд}$ Pd в 75 раз, при 375°С – в 10 раз.

Из рис. 3 видно, что все точки легли на одну прямую. Это подтверждает правило Борескова и доказывает, что обмен в этой области катализируется именно металлическим родием и на всех катализаторах протекает по одному и тому же механизму с энергией активации $E = 35 \pm 0{,}4$ кДж/моль, несмотря на различия в адсорбции СО и протекание параллельных процессов (диспропорционирования СО).

Вывод об идентичности механизма обмена в высокотемпературной области на всех трех катализаторах позволяет обсудить характер этого механизма, используя результаты, полученные на том или ином катализаторе. Итак, можно сделать выводы, что:

1) гомообмен протекает не за счет гетерообмена с кислородом, поскольку на высокопроцентных катализаторах гетерообмена не наблюдалось;

2) механизм не является диссоциативным, поскольку на низкопроцентном КНТР-2 диссоциации не наблюдались;

3) адсорбция не является лимитирующей стадией высокотемпературного обмена, поскольку на КНТР-2 протекает быстро, а на 10%Rh/Al_2O_3 энергия активации адсорбции намного ниже, чем энергия активации обмена.

Механизм является ассоциативным, обмен протекает между двумя линейно хемосорбированными молекулами СО , а элементарный акт взаимодействия между ними и является лимитирующей стадией, т.е. имеет место механизм Ленгмюра–Хиншельвуда.

Влияние носителя проявляется в том, что обмен может активно проходить по низкотемпературному механизму, который осуществляется за счет адсорбции на частично окисленных атомах родия.

Результаты данного исследования были доложены на Российских и международных конференциях [1–3].

Автор выражает благодарность за помощь в выполнении экспериментальной части работы дипломницам Мухиной Е.М., Сафарян М.С., а также профессору Жаворонковой К.Н. за обсуждение результатов экспериментов.

Список литературы

1. Бреева Н.В. Адсорбция СО и гомомолекулярный изотопный обмен в молекулах СО на нанесенных родиевых катализаторах // Тезисы доклада. XL Всероссийская конференция по проблемам математики, информатики, физики и химии. – М.: РУДН.2004. – С. 132–134.

2. Бреева Н.В., Жаворонкова К.Н. Гомомолекулярный изотопный обмен в молекулах СО на низкопроцентных металлических катализаторах // Тезисы доклада. XX Всероссийская конференция по проблемам математики, информатики, физики и химии. – М.: РУДН, 2005.

3. Бреева Н.В., Жаворонкова К.Н. Гомомолекулярный изотопный обмен в молекулах СО на родиевых катализаторах // Тезисы доклада. Сборник тез. докл. 2-й Международной школе- конференции молодых ученых по катализу. – Новосибирск, 2005.

4. Воронцов А.В., Касаткина Л.А. // Изотопные методы в изучении механизма катализа: Всес. семинар. – Новосибирск, Ин-т катализа СО АН СССР, 1980. – Препринты № 7, 8.

5. Воронцов А.В. Дис. ... канд. хим. наук. – М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1981.

6. Михеева Т.М., Касаткина Л.А., Активность катализатора окисления монооксида углерода Co/A2O3 в реакции гомомолекулярного изотопного обмена СО // деп ВИНИТИ № 7901-В,1986. – 15 с.

7. Bossi A., Carnisic G., Garbassi F., Giunehi G., Petrini G. Isotopic equilibration of carbon monoxide catalyzed by supported ruthenium // J. Catalysis. – 1980. – Vol. 65, № 2. – P. 437–441.

8. Matsushima T. Kinetic studies on the CO oxidation over platinum by means of carbon 13 tracer // Surface Sci. – 1979. – Vol. 79, № 1. – P. 63–75.

9. Panayotov D., Basu P., Yates Jr. CO Isotopic exchange reaction over Rh/Al2O3 : nondissociative exchange on metallic Rh sites // J. Phys. Chem. – 1988. – Vol. 92, № 21. – P. 6066–6073.

10. Winter E.R.S. // J. Chem.Soc.(A). – 1964. – P. 5781–5799.

11. Webb A.N. Eischens R.R. // J. Amer. Chem. Soc. – 1955. – Vol.77. – P. 4710–4713.

References

1. Breeva N.V. Adsorption CO and an isotopic equilibration of carbon monoxide over alumina-supported rhodium catalysts // Theses. XL Russia conference on problems of mathematics, informatics, physics and chemistry. M. RUDN. 2004. pp. 132–134.

2. Breeva N.V. Zhavoronkova K.N. Isotopic equilibration of carbon monoxide catalyzed by alumina supported metallic catalysts // report Theses. XX Russia conference on problems of mathematics, informatics, physics and chemistry. M. RUDN. 2005.

3. Breeva N.V., Zhavoronkova K.N. The Gomomolekulyarny isotope exchange in molecules CO on rhodic catalysts // Theses. 2 International school – conferences of young scientists on a catalysis. Novosibirsk, 2005.

4. Vorontsov A.V., Kasatkin L.A., Vses.Seminar «Isotope methods in studying of the mechanism of a catalysis», Novosibirsk, Institute of a catalysis of academy of Sciences of the USSR., 1980, pre-prints no. 7,8.

5. Vorontsov A.V. Dis. kand. khim. nauk. M: MHTI to them D.I. Mendeleyev, 1981.

6. Mikheyeva T.M., Kasatkina L.A., Activity of the catalyst of oxidation of carbon monooxide Co/A_2O_3 in reaction of a gomomolekulyarny isotope exchange CO//; Dep. VINITI. no. 7901. Vol, 1986. 15 p.

7. Bossi A., Carnisic G., Garbassi F., Giunehi G., Petrini G. Isotopic equilibration of carbon monoxide catalyzed by supported ruthenium // J. Catalysis, Vol. 65, no. 2,1980. pp. 437–441.

8. Matsushima T. Kinetic studies on the CO oxidation over platinum by means of carbon 13 tracer // Surface Sci. Vol. 79, no. 1, 1979. pp. 63–75.

9. Panayotov D., Basu P., Yates Jr. CO Isotopic exchange reaction over Rh/Al_2O_3 : nondissociative exchange on metallic Rh sites //J. Phys. Chem., Vol. 92, no. 21,1988, pp. 6066–6073.

10. Winter E.R.S., J. Chem.Soc.(A), 1964, pp. 5781–5799.

11. Webb A.N. Eischens R.R. J. Amer. Chem. Soc. Vol. 77, 1955, pp. 4710–4713

Рецензенты:

Альтзельцер В.С., д.х.н., профессор, ОАО «Научно исследовательский институт резиновых и латексных изделий», г. Москва;

Гладской В.М., д.т.н, профессор Института системной автоматизации и инноватики МГУТУ им. К.Г. Разумовского, г. Москва.

Работа поступила в редакцию 04.04.2012