

На правах рукописи

Горлова Анна Михайловна

**Исследование свойств нанесенных на смешанные оксиды церия-  
циркония Pt-содержащих катализаторов в реакции паровой конверсии  
монооксида углерода**

1.4.14 «Кинетика и катализ»

АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Новосибирск – 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении  
науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа  
им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук».

Научный руководитель:  
кандидат химических наук  
Потемкин Дмитрий Игоревич

Официальные оппоненты:  
Ростовщикова Татьяна Николаевна  
доктор химических наук, доцент  
Московский государственный  
университет им. М.В. Ломоносова,  
ведущий научный сотрудник

Тропин Евгений Сергеевич  
кандидат химических наук  
Институт химии твердого тела и  
механохимии Сибирского отделения  
Российской академии наук,  
старший научный сотрудник

Ведущая организация:  
РГУ нефти и газа (НИУ) имени  
И.М. Губкина

Защита состоится "6" декабря 2023 г. в 14:00 часов на заседании  
диссертационного совета 24.1.222.01 в Федеральном государственном  
бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр  
«Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской  
академии наук» по адресу: 630090, г. Новосибирск, пр. Академика  
Лаврентьева, д. 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального  
государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный  
исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского  
отделения Российской академии наук», адрес сайта <http://www.catalysis.ru>.

Автореферат разослан "17" октября 2023 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
к.х.н. Максим Олегович Казаков

## **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

Озабоченность мирового сообщества ростом выбросов в атмосферу парниковых газов, в частности, диоксида углерода стимулировала развитие альтернативной энергетики, включающей в себя комплекс подходов к минимизации углеродного следа. Одним из направлений в этой области является водородная энергетика. Наиболее активно водородные технологии внедряются в транспортную сферу для замены углеводородного топлива. Одним из вариантов преобразования водородного топлива в энергию на борту транспортного средства является его электрохимическое окисление кислородом воздуха в низкотемпературном топливном элементе с протонообменной мембранный (ПОМТЭ). Эти устройства весьма привлекательны ввиду высокого КПД получения электрической энергии, относительно невысоких температур функционирования (от -40 до 120 °C) и коротких времен выхода в рабочий режим. Однако для питания ПОМТЭ требуется водород высокой чистоты; в частности, не допускается содержание примесиmonoоксида углерода выше 10 ppm, поскольку при более высоких концентрациях происходит отравление платиновых электрокатализаторов. В связи с этим высокую актуальность имеет разработка подходов к получению водорода, удовлетворяющего этим требованиям по чистоте.

Практически полным отсутствием примесей характеризуется водород, получаемый электролизом воды. В случае, когда для проведения процесса используется возобновляемая энергия (Солнце, ветер, течение воды), такой водород называют «зеленым». Этот подход характеризуется минимальным углеродным следом, однако его эффективность и целесообразность сильно зависят от климатических и географических факторов. Поэтому большую распространенность имеет производство водорода из природного газа путем его паровой конверсии. Получаемый в ходе процесса синтез-газ содержит достаточно большое количество диоксида углерода, поэтому для

минимизации углеродного следа необходимо использование технологий его улавливания. В таком случае получаемый водород называют «голубым». Помимо CO<sub>2</sub>, получаемый паровой конверсией метана газ содержит около 10 об.%monoоксида углерода, однако его удаление из смеси сорбционными методами затруднительно. В связи с этим было предложено переводить CO в CO<sub>2</sub> путем паровой конверсии. В ходе этой реакции происходит превращение большей части monoоксида углерода, а оставшееся количество ( $\leq 2$  об.%) нейтрализуется посредством избирательного окисления кислородом или метанирования (гидрирования).

Протекание реакции паровой конверсии CO невозможно в отсутствие катализатора. В промышленном варианте этот процесс реализуется в двух последовательно соединенных реакторах с использованием Fe-Cr и Cu-Zn оксидных катализаторов. Однако такие системы характеризуются рядом недостатков: узкий рабочий диапазон температур, длительное предварительное восстановление в специальных условиях, пирофорность в активированном состоянии. Это ограничивает их применение, в частности, в рамках портативных установок для получения водорода. Поэтому сохраняет актуальность разработка катализаторов паровой конверсии CO, демонстрирующих высокую эффективность и стабильность в широком диапазоне температур и составов водородсодержащих смесей, а также толерантность к следам кислорода и легкость в активации. Одними из наиболее перспективных систем, подходящих под эти критерии, являются нанесенные платиновые катализаторы, в которых в качестве носителя выступают оксид церия (IV) или смешанные оксиды на его основе.

### **Степень разработанности темы исследования**

Впервые о высокой активности платинового катализатора на основе оксида церия (IV) в паровой конверсии CO было сообщено в 1985 году израильскими исследователями L. Mendelovici и M. Steinberg, однако

интенсивное изучение таких систем в этой реакции началось лишь в начале 1990-х годов. В ряде исследований было показано, что среди благородных металлов именно платина позволяет получить наиболее активный и селективный катализатор.

К настоящему моменту работы, посвященные изучению свойств нанесенных на CeO<sub>2</sub> и его смешанные оксиды платиновых катализаторов в реакции паровой конверсии CO, представлены достаточно большим массивом публикаций. В частности, рассмотрено влияние различных допиравущих металлов в структуре CeO<sub>2</sub>, изучены основные кинетические закономерности протекания реакции, получены данные, позволяющие сделать предположения о механизме реакции и природе активных центров. Однако, несмотря на, с одной стороны, достаточное количество работ, при их сопоставлении обнаруживаются некоторые противоречия. Кроме того, заметную долю от общего числа публикаций составляют исследования, в которых испытания катализаторов проводили в модельных смесях, содержащих только CO, водяной пар и инертный газ, что не позволяет получить представление об их активности в условиях реальных неразбавленных смесей, содержащих большое количество H<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub>. А в работах, где испытания в условиях, более близких к реальным, все же были проведены, недостаточно внимания уделено проблеме протекания побочных реакций, в частности, метанования (гидрирования) оксидов углерода.

Стоит отметить, что при всём разнообразии предложенных катализических систем, исследования биметаллических платиновых катализаторов, нанесенных на CeO<sub>2</sub> и его смешанные оксиды, в реакции паровой конверсии CO представлены крайне скромным числом работ. При этом, несмотря на сообщения о положительном влиянии добавок некоторых переходных металлов на активность катализаторов, практически нет данных о состоянии нанесенного биметаллического компонента и природе

промотирующего действия второго металла. Также недостаточно изучены закономерности протекания реакции паровой конверсии CO на структурированных катализаторах, которые обладают рядом очевидных преимуществ с точки зрения практического использования относительно порошковых катализаторов.

**Целью** настоящей работы является исследование закономерностей реакции паровой конверсии CO в присутствии нанесенных на смешанные оксиды церия-циркония Pt-содержащих катализаторов и взаимосвязи их состава, структуры и свойств. В соответствии с этой целью были поставлены и выполнены следующие **задачи**:

- Синтез Pt-M (M = Cu, Fe) биметаллических порошков, исследование их фазового состава и катализических свойств;
- Исследование влияния природы носителя и состава смешанного оксида церия-циркония на свойства платиновых катализаторов в паровой конверсии CO;
- Приготовление биметаллических Pt-M (M = Co, Cu, Fe, Ni) катализаторов, нанесенных на  $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ , исследование состояния нанесенных металлов и влияния природы M на эффективность катализаторов в паровой конверсии CO;
- Исследование кинетических закономерностей реакции паровой конверсии CO на Pt-содержащих катализаторах на основе  $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ ;
- Исследование структурных и фазовых трансформаций катализатора Pt/ $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$  при восстановлении в атмосфере водорода и воздействии компонентов реакционной среды;
- Приготовление и исследование свойств в паровой конверсии CO структурированного блочного катализатора Pt/ $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAl}$ .

## **Научная новизна**

1. Впервые исследованы катализитические свойства в реакции паровой конверсии CO Pt-M (M = Cu, Fe) биметаллических порошков, полученных термическим разложением двойных комплексных солей;
2. Впервые получены данные о влиянии природы второго нанесенного металла M, фазового состава и структуры нанесенного компонента на активность и селективность в паровой конверсии CO биметаллических катализаторов Pt-M/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub> (M = Fe, Cu, Co, Ni) в условиях смеси, имитирующей продукт паровой конверсии метана. Для M = Fe впервые показано подавление протекания побочной реакции метанирования оксидов углерода;
3. Впервые исследовано протекание реакции паровой конверсии CO на структурированном катализаторе Pt/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeCrAl;
4. Впервые проведено комплексное исследование структурных и фазовых трансформаций катализатора Pt/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub> при восстановлении в атмосфере водорода и воздействии компонентов реакционной среды методами *pseudo in situ* рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, рентгенофазового анализа и рентгенографического метода распределения атомных пар.

## **Теоретическая и практическая значимость работы**

Практическая значимость работы состоит в получении данных об активности Pt-содержащих моно- и биметаллических катализаторов, нанесенных на смешанные оксиды церия-циркония, в реакции паровой конверсии CO в условиях смеси, близкой по составу к получаемой посредством паровой конверсии метана. Таким образом, полученные результаты позволяют сформировать представление о поведении этих систем в реальных условиях. Также исследование вносит вклад в развитие подходов к улучшению активности и селективности катализаторов в реакции паровой

конверсии СО, повышению их привлекательности с точки зрения практического применения, например, в рамках портативных установок получения водорода. Теоретическая значимость работы заключается в установлении особенностей структуры и фазового состава исследуемых катализаторов и выявлении взаимосвязей этих особенностей с каталитическими свойствами образцов и кинетическими закономерностями протекания паровой конверсии СО в их присутствии.

### **Методология и методы исследования**

Методология исследования включала в себя приготовление биметаллических порошков, нанесенных порошковых и структурированных катализаторов, исследование их структуры и фазового состава комплексом физико-химических методов и каталитические испытания полученных образцов в реакции паровой конверсии СО.

Методы исследования, использовавшиеся в работе:

1. Синтез биметаллических порошков осуществляли посредством термического разложения двойных комплексных солей, в которых один из металлов содержится в комплексном катионе, а другой – в анионе;
2. Приготовление платиновых катализаторов, нанесенных на смешанные оксиды церия-циркония и углеродный носитель Сибунит, осуществляли методом сорбционно-гидролитического осаждения платины на поверхность носителя. Нанесение платины на силикагель производили адсорбцией аммиачного комплекса платины. Нанесение переходных металлов производили методом пропитки по влагоемкости с последующей обработкой в атмосфере аммиака для осаждения гидроксидов металлов на поверхность носителя. Также биметаллические Pt-Fe и Pt-Cu катализаторы были приготовлены методом пропитки по влагоемкости комплексами-предшественниками двойных комплексных солей с последующей термической обработкой в атмосфере водорода или на воздухе;

3. Приготовление структурированного платинового катализатора состояло из нанесения на блок из FeCrAl сетки покрытия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  модифицированным методом Байера с последующей пропиткой блока водными растворами нитратов церия и цирконила и прокаливанием для получения покрытия смешанного оксида церия-циркония, после чего платину наносили методом сорбционно-гидролитического осаждения;
4. Исследование структуры и фазового состава биметаллических порошков проводили методами термогравиметрического анализа, просвечивающей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа, в том числе в режиме *in situ* и с использованием синхротронного излучения;
5. Исследование структуры, фазового состава и состояния поверхности нанесенных катализаторов проводили рентгенографическим методом распределения атомных пар, методами рентгенофазового анализа, просвечивающей электронной микроскопии (в том числе с локальным энергодисперсионным элементным анализом), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (в том числе в режиме *pseudo in situ*), хемосорбции CO и низкотемпературной адсорбции азота;
6. Проведение каталитических испытаний проводили на установках в реакторах проточного типа, оснащенных регуляторами расхода газа и сатуратором либо испарителем для подачи водяного пара. Анализ состава газовой смеси до и после реактора осуществляли методом газовой хроматографии.
7. Расчет теоретического равновесного состава газа после реакции паровой конверсии CO проводили методом минимизации энергии Гиббса без учета побочных реакций.

#### **Положения, выносимые на защиту**

1. Связь фазового состава Pt-M ( $M = \text{Cu}, \text{Fe}$ ) биметаллических порошков и их катализических свойств в реакции паровой конверсии CO.

2. Способ приготовления биметаллического Pt-Fe/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub> катализатора с улучшенными удельной активностью и селективностью в реакции паровой конверсии CO относительно системы Pt/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>.
3. Зависимость активности нанесенного платинового катализатора в реакции паровой конверсии CO от состава носителя – смешанного оксида церия-циркония.
4. Зависимость эффективности протекания процесса паровой конверсии CO на катализаторе Pt/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub> от состава исходной газовой смеси.
5. Структурные и фазовые трансформации катализатора Pt/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub> в ходе восстановительной активации и при воздействии компонентов реакционной среды.

### **Степень достоверности и апробация результатов**

Достоверность полученных в ходе работы результатов определяется использованием для их получения современных физико-химических методов исследования, неоднократным воспроизведением результатов каталитических экспериментов, согласованностью полученных данных с опубликованными ранее в исследованиях других научных групп.

Результаты работы опубликованы в 5 статьях в рецензируемых научных журналах, в том числе первого и второго квадриля (International Journal of Hydrogen Energy, Materials Research Bulletin). Также представлено 5 устных докладов на всероссийских и международных конференциях: 6th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists «Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level» (Новосибирск, 2021), IV Российской конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (Казань, 2021), 12th International Conference on Hydrogen Production (online, 2021), Девятая Всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» (Черноголовка, Московская обл., 2022), Catalysis: from Science to Industry: VII International School-Conference for Young Scientists (Томск, 2022).

## **Личный вклад соискателя**

Соискателем лично была приготовлена большая часть представленных в работе нанесенных катализаторов, проведены каталитические испытания, обработка и анализ полученных данных для всех образцов. Также соискатель принимала активное участие в обсуждении и анализе результатов физико-химических методов исследования, написании научных публикаций и представлении результатов работы на конференциях.

## **Структура и объем диссертации**

Текст диссертации изложен на 130 страницах, содержит 56 рисунков и 17 таблиц, список литературы содержит ссылки на 153 источника. Работа состоит из введения, 5 глав, выводов и списка литературы.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **Введении** отображена актуальность темы диссертационного исследования и значимость полученных результатов, показана степень разработанности темы исследования и научная новизна работы, сформулирована цель и поставлены задачи, указаны методы исследования, использовавшиеся в работе, обозначены положения, выносимые на защиту, личный вклад автора, апробация работы и описана структура диссертации.

В **Главе 1** представлен обзор исследований, посвященных катализаторам реакции паровой конверсии CO (ПК CO). Рассмотрены состав и свойства в реакции ПК CO используемых в промышленности Fe-Cr и Cu-Zn оксидных катализаторов, а также сульфидированных Co-Mo катализаторов, пригодных для использования в смесях с примесями содержащих серу соединений. Более подробно рассмотрены платиновые катализаторы, нанесенные на оксид церия (IV) или смешанные оксиды на его основе. В частности, приведен обзор исследований, посвященных структуре активных центров и механизму реакции ПК CO на катализаторах такого типа, влиянию на структурные и каталитические характеристики дипидающих металлов в

составе оксида и второго нанесенного металла. Также рассмотрены свойства структурированных систем, в которых активная каталитическая композиция нанесена на структурированную подложку. На основании проведенного анализа литературы было выбрано направление научных изысканий и поставлены задачи исследования.

В **Главе 2** описаны процедуры синтеза биметаллических порошков, приготовления нанесенных и структурированных катализаторов, методики проведения каталитических экспериментов, процедуры исследования образцов методами термогравиметрии (ТГ), рентгенофазового анализа (РФА), распределения атомных пар (PDF), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), хемосорбции СО, низкотемпературной адсорбции азота и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

В **Главе 3** приведены результаты исследования влияния состава и структуры Pt-содержащих катализаторов на их свойства в реакции ПК СО.

**Раздел 3.1** посвящен исследованию структуры и каталитических свойств Pt-M (M = Cu, Fe) биметаллических порошков, полученных термическим разложением соответствующих двойных комплексных солей –  $[Pt(NH_3)_4][Cu(C_2O_4)_2]$  и  $[Pt(NH_3)_5Cl][Fe(C_2O_4)_3]$  – в водороде ( $Pt_{0,5}M_{0,5}$ ) и на воздухе ( $Pt-MO_x$ ). Методом РФА был установлен фазовый состав полученных образцов (Таблица 1). Фазовый состав  $Pt_{0,5}Fe_{0,5}$  был дополнительно уточнен в ходе исследования образца методом РФА с использованием синхротронного излучения. По результатам исследования образцов методами ТГ и *in situ* РФА, все порошки, за исключением  $Pt-CuO_x$ , демонстрировали достаточно высокую стабильность в окислительной ( $Pt_{0,5}M_{0,5}$ ) и восстановительной ( $Pt-FeO_x$ ) атмосферах при температурах проведения процесса ПК СО ( $T \leq 350$  °C).

Таблица 1 – Фазовый состав порошков  $\text{Pt}_{0,5}\text{M}_{0,5}$  и  $\text{Pt}-\text{MO}_x$  по данным РФА

| Образец                          | Фазовый состав  | Размер ОКР, нм |
|----------------------------------|---|----------------|
| $\text{Pt}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}$ | Упорядоченный твердый раствор (интерметаллид, пр. гр. $R\bar{3}m$ ) состава $\text{Pt}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}$  | 15             |
| $\text{Pt}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}$ | Смесь твердых растворов $\text{Fe}_{0,15}\text{Pt}_{0,85}$ (пр. гр. $Fm\bar{3}m$ ), $\text{Fe}_{0,32}\text{Pt}_{0,68}$ (пр. гр. $Pm\bar{3}m$ ) и частично упорядоченного твердого раствора $\text{Fe}_{0,55}\text{Pt}_{0,45}$ (пр. гр. $P4/mmm$ ) | –              |
| $\text{Pt}-\text{FeO}_x$         | Смесь Pt и $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , в незначительном количестве присутствует $\text{Fe}_3\text{O}_4$   | 4 (Pt)         |
| $\text{Pt}-\text{CuO}_x$         | Смесь Pt, $\text{Cu}_x\text{Pt}_{1-x}\text{O}$ и следовых количеств CuO   | 4 (Pt)         |

Все четыре биметаллических порошка были испытаны в реакции ПК CO, при этом катализитической активностью обладал только порошок  $\text{Pt}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}$ , обеспечивая конверсию  $\text{CO} \approx 50\%$  при  $350\text{ }^\circ\text{C}$  в смеси, имитирующей продукт паровой конверсии метана (Рисунок 1).

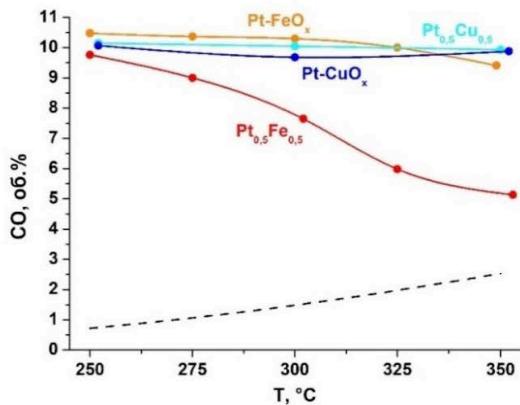


Рисунок 1 – Температурные зависимости концентрации CO на выходе из реактора после ПК CO в присутствии порошков  $\text{Pt}_{0,5}\text{M}_{0,5}$  и  $\text{Pt}-\text{MO}_x$ . Пунктирная линия – расчетные равновесные значения концентрации CO без учета протекания побочных реакций. Исходная смесь (об.%): 10 CO, 15 CO<sub>2</sub>, 45 H<sub>2</sub>, 30 H<sub>2</sub>O. Скорость потока

смеси  $75000 \text{ МЛ}\cdot\text{Гкат}^{-1}\text{ч}^{-1}$

В разделе 3.2 рассмотрено влияние природы носителя на свойства нанесенных Pt-содержащих катализаторов. На примере трех носителей – углеродного материала Сибуниит 619 (C), силикагеля ( $\text{SiO}_2$ ) и  $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$  (CZ) – было показано, что природа носителя в условиях «реальной» смеси действительно является одним из ключевых факторов, радикально влияющих на активность нанесенного платинового катализатора в ПК СО (Рисунок 2).

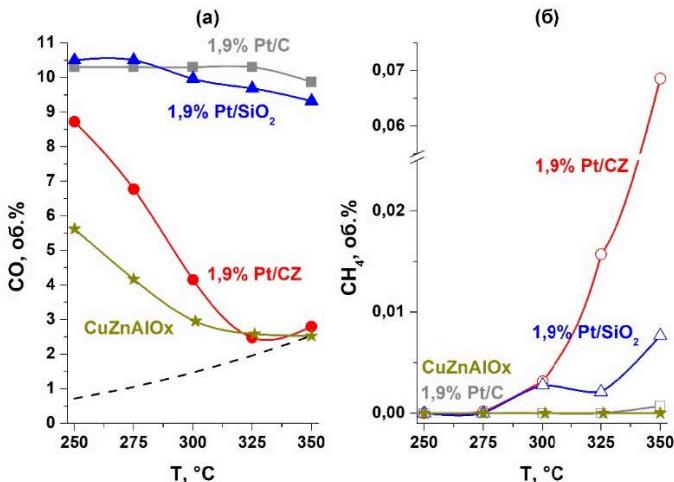


Рисунок 2 – Температурные зависимости концентраций СО (а) и  $\text{CH}_4$  (б) на выходе из реактора после ПК СО. Пунктирная линия – расчетные равновесные значения концентрации СО без учета протекания побочных реакций. Исходная смесь (об. %): 10 CO, 15  $\text{CO}_2$ , 45  $\text{H}_2$ , 30  $\text{H}_2\text{O}$ . Скорость потока смеси  $30000 \text{ mL} \cdot \text{T}_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$

При сопоставимой дисперсности нанесенной платины (1-2 нм) в случае катализаторов 1,9% Pt/CZ и 1,9% Pt/ $\text{SiO}_2$  (содержание Pt здесь и далее указано в вес.%) активность первого оказалась значительно выше (Рисунок 2). При этом эффективность 1,9% Pt/CZ в целевой реакции ПК СО сопоставима с промышленным катализатором CuZnAlOx (38 вес.% CuO, 28 вес.% ZnO, 33 вес.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1 вес.%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ;  $S_{\text{БЭТ}} = 75 \text{ м}^2/\text{г}$ ).

В разделе 3.3 представлены результаты исследования структурных особенностей катализатора 5% Pt/CZ. В частности, с помощью методов РФА и PDF было обнаружено, что носитель CZ заявленного производителем (ООО «Экоальянс») состава представляет собой смесь двух твердых растворов:  $\text{Ce}_{0,94}\text{Zr}_{0,06}\text{O}_2$  (80 %) и  $\text{Ce}_{0,2}\text{Zr}_{0,8}\text{O}_2$  (20 %). Методами РФА и ПЭМ было установлено, что Pt-содержащая фаза на поверхности носителя присутствует в высокодисперсном состоянии: в свежеприготовленном невосстановленном катализаторе средний размер частиц составил  $0,5\pm0,3$  нм, после восстановления произошло их небольшое укрупнение до  $1,0\pm0,3$  нм. При этом в обоих случаях распределение частиц по размерам оставалось узким, а покрытие носителя платиной – однородным. Методом PDF было определено, что в образце 5% Pt/CZ до восстановления нанесенные частицы представляют собой фазу PtO кубической структуры (пространственная группа  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ ,  $a = 5,143 \text{ \AA}$ ). После восстановления Pt-содержащий компонент представлен преимущественно фазой металлической платины (Рисунок 3).

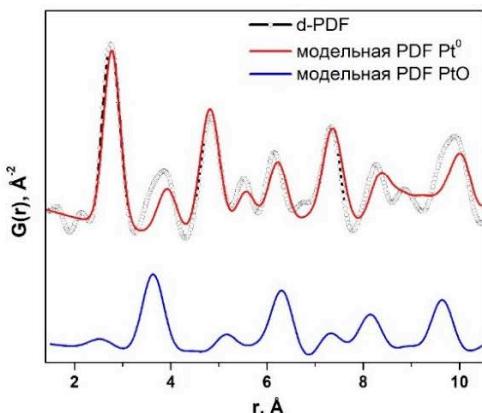


Рисунок 3 –

Экспериментальная кривая  
 $d\text{-}G(r)$  для восстановленного  
5% Pt/CZ в сравнении с  
модельными кривыми для  
частиц  $\text{Pt}^0$  и  $\text{PtO}$

Однако, на кривых  $d\text{-}G(r)$  также были обнаружены рефлексы, характерные для связей Pt-O в кубической структуре PtO; их присутствие может быть связано как реокислением частиц платины при выносе на воздух, так и с сильным взаимодействием металла с носителем.

**Раздел 3.4** посвящен исследованию влияния состава смешанного оксида церия-циркония на свойства в ПК СО нанесенных платиновых катализаторов. Для приготовления катализаторов использовали два оксидных носителя:  $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$  (s-CZ; синтезирован в лаборатории) и  $\text{Ce}_{0,4}\text{Zr}_{0,5}\text{Y}_{0,05}\text{La}_{0,05}\text{O}_2$  (CZYLa; Optalys ®). Методом РФА для обоих носителей было подтверждено, что они являются однофазными твердыми растворами замещения с кубической структурой типа флюорита. При этом s-CZ характеризуется большей удельной площадью поверхности по сравнению с CZYLa (80 и 73 м<sup>2</sup>/г, соответственно) и более высокой дисперсностью нанесенной платины вне зависимости от ее содержания в катализаторе (по данным ПЭМ). Так, для образцов с 1,9 вес.% Pt средний размер нанесенных частиц составил 1,2 и 1,6 нм для s-CZ и CZYLa, соответственно, 5 вес.% Pt – 1,3 и 1,7 нм (отклонение от среднего ±0,4 нм). При этом средние размеры частиц Pt, рассчитанные из данных хемосорбции СО, плохо соотносились с данными ПЭМ; кроме того, для каждого образца проводили два последовательных цикла хемосорбции, результаты которых значительно различались во всех 4 случаях.

Испытания катализаторов в ПК СО в смеси, имитирующей продукт паровой конверсии метана, показали, что при одинаковом содержании платины значительного влияния носителя на эффективность процесса не наблюдается (Рисунок 4а). В отношении побочной реакции метанирования оксидов углерода, которая может протекать в данных условиях, также не отмечается существенных отличий (Рисунок 4б).

Расчет скорости реакции, отнесенной на 1 грамм Pt, для катализаторов с 5 вес.% Pt показал, что при степени превращения СО менее 30 % этот показатель практически одинаков для двух катализаторов. Учитывая более высокую дисперсность частиц Pt в случае s-CZ, можно предположить, что скорость реакции ПК СО в пересчете на активный центр выше в случае

катализаторов Pt/CZYLa. Однако эта разница, по-видимому, невелика, поэтому компенсируется различием в удельной поверхности носителей, приводя к одинаковой эффективности катализаторов.

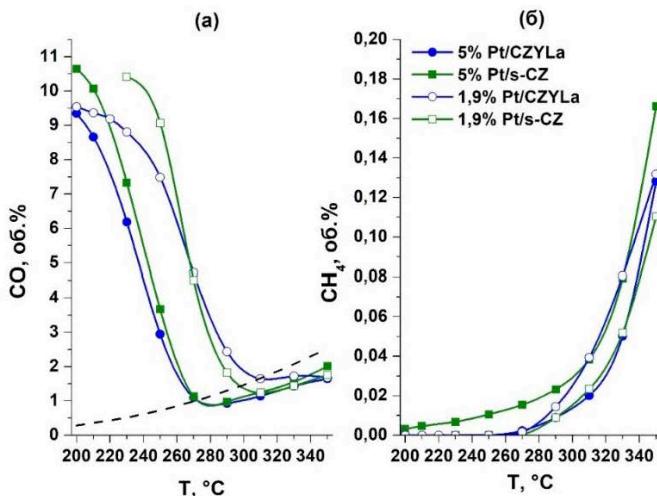


Рисунок 4 – Температурные зависимости концентраций CO (а) и CH<sub>4</sub> (б) на выходе из реактора после ПК СО. Пунктирная линия – расчетные равновесные значения концентрации CO без учета протекания побочных реакций. Исходная смесь (об. %): 10 CO, 15 CO<sub>2</sub>, 45 H<sub>2</sub>, 30 H<sub>2</sub>O. Скорость подачи смеси 30000 м<sup>3</sup>·Г<sub>кат</sub><sup>-1</sup>·ч<sup>-1</sup>

В разделе 3.5 обсуждаются результаты исследования влияния природы второго нанесенного металла (M = Fe, Cu, Co, Ni) на катализитические свойства Pt-M/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>. В случае биметаллических катализаторов, полученных последовательным осаждением металлов на поверхность носителя (PtM/CZ-dep; M = Fe, Cu, Co, Ni), исследование методом хемосорбции CO выявило меньшую площадь доступной поверхности Pt по сравнению с монометаллическим катализатором 1,9% Pt/CZ, содержащим эквивалентное количество благородного металла. При этом методом ПЭМ с локальным элементным анализом не было зафиксировано селективного формирования биметаллических частиц на поверхности носителя, несмотря на равномерное

распределение обоих металлов. Испытание образцов в ПК СО показало, что в случае  $M = Fe, Co$  введение переходного металла приводит к росту удельной катализитической активности, приведенной на площадь поверхности Pt, относительно 1,9% Pt/CZ (Рисунок 5а). При этом Fe также способствует полному подавлению побочной реакции метанирования оксидов углерода при  $T \leq 330$  °C (Рисунок 5б). Данные исследования образца PtFe/CZ-dep методами ПЭМ и РФЭС свидетельствуют об отсутствии на поверхности носителя значимого количества биметаллических сплавных частиц: показано, что в образцах до и после реакции платина находится в металлическом состоянии, в то время как для железа зафиксировано состояние  $Fe^{2+}$ .

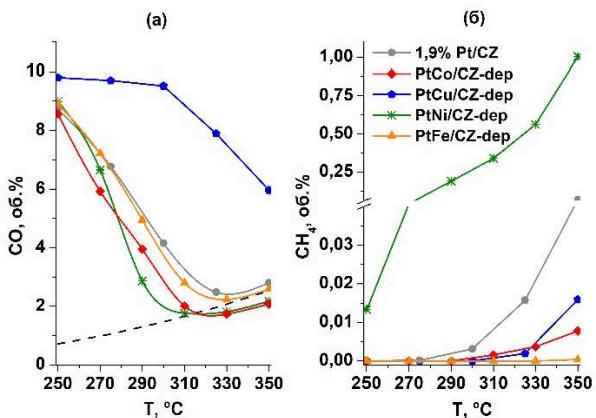


Рисунок 5 – Температурные зависимости концентраций CO (а) и CH<sub>4</sub> (б) на выходе из реактора после ПК СО. Состав исходной смеси (об. %): 10 CO, 15 CO<sub>2</sub>, 45 H<sub>2</sub>, 30 H<sub>2</sub>O.

Скорость подачи смеси 30000 мг·Т<sub>кат</sub><sup>-1</sup>·ч<sup>-1</sup>

Установлено, что метод пропитки комплексами-предшественниками ДКС приводит к менее активному в ПК СО Pt-Fe катализатору по сравнению с PtFe/CZ-dep. На примере катализаторов 1,9% Pt/SiO<sub>2</sub> и PtFe/SiO<sub>2</sub> (Pt:Fe = 1:1 в молях), содержащих эквивалентное количество платины, показано, что добавка железа оказывает заметное положительное влияние на активность катализатора в ПК СО при  $T \geq 300$  °C. Согласно данным РФЭС, в образце

PtFe/SiO<sub>2</sub> платина находится в металлическом состоянии, в то время как для железа наблюдали состояние Fe<sup>3+</sup>. Методом ПЭМ с локальным элементным анализом зафиксировано, что платина располагается на «островах» оксида железа, что свидетельствует о наличии контакта между двумя нанесенными металлами. Полученные данные позволили предположить участие оксида железа в интенсификации процессов адсорбции и диссоциации воды в ходе ПК СО.

**Глава 4** посвящена кинетическим особенностям ПК СО и структурным изменениям катализатора Pt/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub> в условиях реакции. В **разделе 4.1** представлены результаты исследования кинетических закономерностей реакции на Pt-содержащих катализаторах, нанесенных на Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>. Сравнение значений удельной каталитической активности, приведенной на общую площадь поверхности Pt и длину границы Pt-CZ, для катализаторов 1,9 и 5% Pt/CZ, показало, что с большей вероятностью реакция ПК СО протекает на границе контакта нанесенной платины со смешанным оксидом церия-циркония. На примере 5% Pt/CZ было выявлено снижение температуры достижения равновесной концентрации СО со снижением его концентрации в исходном газе, при этом изменение концентрации водяного пара в исходной смеси не оказывало заметного влияния на этот параметр (Рисунок 6). Также было показано, что повышение соотношения пар/сухой газ способствует подавлению протекания побочной реакции метанирования оксидов углерода (Рисунок 6).

На примере катализатора PtFe/CZ-dep было обнаружено, что скорость реакции ПК СО слабо зависит от концентраций реагентов в исходной смеси. Значения наблюдаемой энергии активации для PtFe/CZ-dep, 1,9% и 5% Pt/CZ совпадали в пределах погрешности, среднее значение составило 86 кДж/моль, что соотносится с данными, представленными в опубликованных работах для похожих систем. Таким образом, допирование катализатора железом не

оказало влияния на величину наблюдаемой энергии активации и, по-видимому, на механизм реакции.

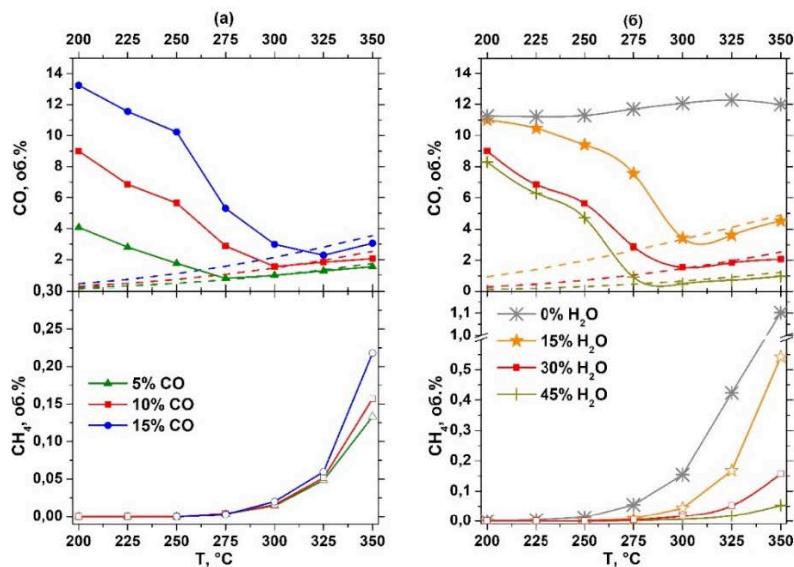


Рисунок 6 – Температурные зависимости концентраций CO и CH<sub>4</sub> после ПК CO на 5% Pt/CZ при варьировании входных концентраций CO (а) и H<sub>2</sub>O (б). Исходная смесь (об. %): 5-15 CO, 0-45 H<sub>2</sub>O, 15 CO<sub>2</sub>, 30-50 H<sub>2</sub>, Ar – баланс. Скорость подачи смеси 30000 МЛ·Г<sub>кат</sub><sup>-1</sup>·ч<sup>-1</sup>. Сплошные линии с точками – эксперимент, пунктирные – расчетные равновесные значения

В разделе 4.2 обсуждаются структурные изменения катализатора Pt/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub> в условиях реакции. Исследование состояния свежеприготовленного катализатора 5% Pt/CZ под воздействием компонентов реакционной среды методами *pseudo in situ* РФЭС, РФА и PDF показало, что в атмосфере H<sub>2</sub> восстановление ≈90 % фазы PtO в образце до металлической платины происходит уже при 75 °C, а доля Ce<sup>3+</sup> в приповерхностном слое при этой температуре составляет ≈40 %. При этом около 10 % от общего количества платины на поверхности остается в состоянии Pt<sup>2+</sup> в

восстановительных условиях, в том числе в модельной смеси ПК СО, даже при 350 °C, что, вероятно, связано со стабилизацией частиц PtO за счет взаимодействия с носителем. Данные, полученные при исследовании CZ и 5% Pt/CZ методом *in situ* РФА, свидетельствуют о промотировании платиной процесса частичного восстановления носителя, по-видимому, за счет спилловера водорода (Рисунок 7).

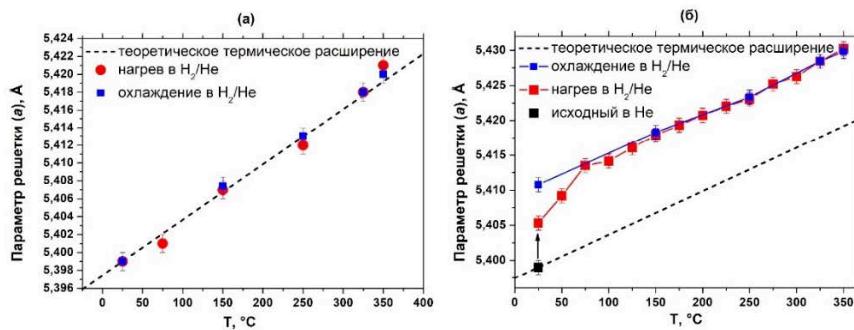


Рисунок 7 – Изменения параметра решетки CZ при нагреве и охлаждении в токе 10 % H<sub>2</sub>/90 % Не для (а) носителя CZ и (б) 5% Pt/CZ. Пунктирная линия соответствует расчетному линейному увеличению параметра решетки вследствие термического расширения

Согласно результатам PDF для образца 5% Pt/CZ после ПК СО, катализатор, помимо частиц Pt<sup>0</sup> размером ≈2 нм, содержит также высокодисперсную фазу PtO. Исследование образца после реакции методом *pseudo in situ* РФЭС показало, что 20 % от общего количества Pt остается в состоянии Pt<sup>2+</sup> даже при обработке H<sub>2</sub> при 350 °C, при этом частично восстанавливается в атмосфере CO при комнатной температуре. Также в атмосфере CO при температурах 150-300 °C происходит увеличение доли Ce<sup>3+</sup> в приповерхностном слое. Это позволяет предположить, что окисление CO в ходе ПК СО может происходить частично за счет высокореактивных частиц PtO и решеточных атомов кислорода из структуры CZ.

В Главе 5 обсуждаются свойства в реакции ПК СО структурированного катализатора 0,2 вес.% Pt/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>/η-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeCrAl (1,9% Pt/CZA/FCA; число в шифре отражает весовое содержание Pt в составе нанесенной композиции Pt/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>). Показано, что его эффективность сопоставима с гранулированным катализатором 1,9% Pt/CZ (Рисунок 8).

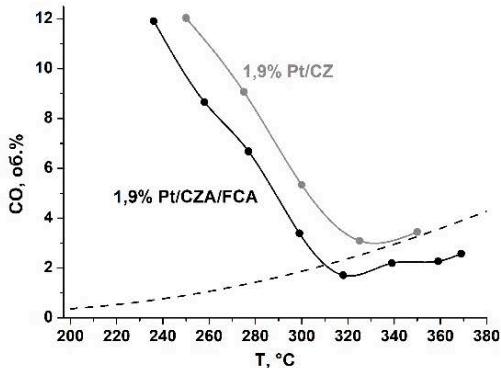


Рисунок 8 – Температурные зависимости концентраций СО в сухом газе после ПК СО на катализаторах 1,9% Pt/CZA/FCA и 1,9% Pt/CZ. Состав исходной смеси (об. %): 10 CO, 15 CO<sub>2</sub>, 45 H<sub>2</sub>, 30 H<sub>2</sub>O. Скорость подачи смеси 30000 (1,9% Pt/CZ) или 31400 (1,9% Pt/CZA/FCA) мЛГтPt/CZ<sup>-1</sup>·ч<sup>-1</sup>. В случае 1,9% Pt/CZA/FCA приведена зависимость от температуры выходной точки блока

При этом в случае структурированного образца наблюдается саморазогрев блока, реализуется нисходящий профиль температуры по его длине. Это потенциально может позволить снизить влияние термодинамических ограничений реакции аналогично тому, как это организовано в промышленном двухстадийном процессе ПК СО. Также было показано, что 1,9% Pt/CZA/FCA имеет хорошую стабильность в условиях ПК СО – в течение 40 ч при температуре 290 °C конверсия СО изменилась менее чем на 10%.

## ВЫВОДЫ

- 1) Проведены систематические исследования закономерностей реакции паровой конверсии CO на платиносодержащих катализаторах, нанесенных на силикагель, углеродный материал Сибунит и смешанные оксиды церия-циркония. Показано, что при одинаковом содержании и сопоставимой дисперсности платины катализаторы, нанесенные на смешанные оксиды церия-циркония, демонстрируют гораздо более высокую активность в паровой конверсии CO в условиях реакционной смеси, имитирующей продукт паровой конверсии метана, по сравнению с нанесенными на силикагель и Сибунит системами.
- 2) Сопоставительное исследование свойств платиновых катализаторов, нанесенных на различные носители, и удельной каталитической активности образцов с различным содержанием платины, нанесенных на смешанный оксид церия-циркония, позволяет полагать, что реакция паровой конверсии CO протекает на границе контакта платины со смешанным оксидом церия-циркония. При этом показано, что состав смешанного оксида оказывает слабое влияние на свойства катализаторов.
- 3) Впервые исследованы свойства Pt-Fe и Pt-Cu массивных биметаллических порошков в паровой конверсии CO. Установлено, что среди Pt-Fe и Pt-Cu биметаллических порошков, полученных термическим разложением двойных комплексных солей в атмосфере воздуха или водорода, только образец Pt<sub>0,5</sub>Fe<sub>0,5</sub> обладает каталитической активностью в паровой конверсии CO. В то же время, для нанесенных катализаторов Pt-Fe катализаторов было показано, что они характеризуются более высокой удельной каталитической активностью, приведенной на площадь поверхности Pt, по сравнению с монометаллическими платиновыми системами, а введение Fe в состав катализатора способствует полному подавлению протекания

побочной реакции метанирования оксидов углерода при температурах до 330 °C.

4) Впервые проведено комплексное исследование структуры 1,9 и 5 вес.% Pt/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub> катализаторов паровой конверсии CO в восстановительных условиях. Рентгенографическим методом распределения атомных пар показано, что исходно в свежеприготовленном невосстановленном катализаторе Pt-содержащая фаза представлена высокодисперсными частицами PtO кубической структуры, большая часть которой восстанавливается в атмосфере H<sub>2</sub> уже при температуре около 75 °C. С помощью *in situ* рентгенофазового анализа обнаружено, что металлическая платина играет промотирующую роль в процессе частичного восстановления поверхности оксидного носителя, что способствует увеличению числа кислородных вакансий, участвующих в катализе реакции паровой конверсии CO. Методом *pseudo in situ* рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено, что окисление CO в ходе паровой конверсии может частично происходить за счет взаимодействия с высокореакционными частицами PtO, присутствующими на поверхности катализатора даже в атмосфере H<sub>2</sub>, и решеточными атомами кислорода с поверхности смешанного оксида.

5) Показано, что катализическая композиция 1,9 вес.% Pt/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>, нанесенная на структурированную подложку  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeCrAl, характеризуетсяхожей эффективностью в реакции паровой конверсии CO по сравнению с порошковым 1,9 вес.% Pt/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub> катализатором. Испытания структурированного блочного катализатора в реакционной смеси, содержащей 10 об.% CO, 15 об.% CO<sub>2</sub>, 45 об.% H<sub>2</sub> и 30 об.% H<sub>2</sub>O, при скорости потока 31400 см<sup>3</sup>·г<sub>кат</sub><sup>-1</sup>·ч<sup>-1</sup> (в расчете на массу каталитического покрытия Pt/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>), давлении 1 атм и температуре 290 °C показали его стабильную работу в течение 40 часов в условиях реакции.

## **СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

1. Потемкин Д.И. Дизайн наносплавных катализаторов для процессов получения водорода / Потемкин Д.И., Снытников П.В., Бадмаев С.Д., **Горлова А.М.**, Задесенец А.В., Филатов Е.Ю., Плюснин П.Е., Шубин Ю.В., Коренев С.В., Собянин В.А. // Российские нанотехнологии. – 2021. – Т.16. – №2. – С.215-221.
2. **Горлова А.М.** Pt/Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2-x</sub>-катализаторы паровой конверсии CO: морфология и каталитические свойства / **Горлова А.М.**, Симонов П.А., Стонкус О.А., Пахарукова В.П., Снытников П.В., Потемкин Д.И. // Кинетика и катализ. – 2021. – Т.62. – №6. – С.773-781.
3. **Gorlova A.** Pt-Fe Nanoalloy: Structure Evolution Study and Catalytic Properties in Water Gas Shift Reaction / **Gorlova A.**, Zadesenets A., Filatov E., Simonov P., Korenev S., Stonkus O., Sobyanin V., Snytnikov P., Potemkin D. // Materials Research Bulletin. – 2022. – V.149. – P.111727:1-7.
4. **Gorlova A.M.** Powder and Structured Pt/Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub>-Based Catalysts: Water Gas Shift Performance and Quasi in situ XPS Studies / **Gorlova A.M.**, Panafidin M.A., Shilov V.A., Pakharukova V.P., Snytnikov P.V., Potemkin D.I. // International Journal of Hydrogen Energy. – 2023. – V.48. – I.32. – P.12015-12023.
5. **Горлова А.М.** Платиновые катализаторы на основе смешанных оксидов церия–циркония для паровой конверсии CO: влияние состава носителя / **Горлова А.М.**, Пахарукова В.П., Стонкус О.А., Рогожников В.Н., Гладкий А.Ю., Снытников П.В., Потемкин Д.И. // Кинетика и катализ. – 2023. – Т.64. – №4. – С.447-456.

### **Благодарности**

Автор выражает благодарность сотрудникам ИНХ СО РАН: к.х.н. Задесенцу А.В. и к.х.н. Гаркулю И.А. за синтез биметаллических порошков, к.х.н. Филатову Е.Ю. за проведение исследований биметаллических порошков

методом ТГ и РФА; сотрудникам ИК СО РАН: к.х.н. Пахаруковой В.П. за исследование нанесенных катализаторов методами РФА и распределения атомных пар, к.х.н. Стонкус О.А. и к.ф.-м.н. Герасимову Е.Ю. за исследование образцов методом ПЭМ, к.ф.-м.н. Сараеву А.А. и к.х.н. Панафидину М.А. за исследование образцов методом РФЭС, к.х.н. Мельгуновой Е.А. за исследование образцов методом низкотемпературной адсорбции азота, к.ф.-м.н. Гладкому А.Ю. за исследование образцов методом хемосорбции CO, к.х.н. Рогожникову В.Н. за приготовление структурированного катализатора и помошь в проведении катализитических экспериментов; сотруднику НГУ к.х.н. Симонову П.А. за помошь в приготовлении нанесенных порошковых катализаторов и исследование образцов методом хемосорбции CO.

Особую благодарность автор выражает научному руководителю к.х.н. Потемкину Д.И. и сотрудникам НТК по катализитическим процессам для водородной энергетики Отдела гетерогенного катализа ИК СО РАН за всестороннюю помошь и поддержку, оказанные при проведении данной работы.

**ГОРЛОВА Анна Михайловна**

**ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНЕСЕННЫХ НА СМЕШАННЫЕ  
ОКСИДЫ ЦЕРИЯ-ЦИРКОНИЯ Pt-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ  
В РЕАКЦИИ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА**

Автореф. дисс. на соискание учёной степени кандидата химических наук.

Подписано в печать 03.10.2023. Заказ № 53. Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 1.

Тираж 100 экз.

Отпечатано на полиграфическом участке Института катализа СО РАН

630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5