

УДК 544.476.2

Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-x}-КАТАЛИЗАТОРЫ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ СО: МОРФОЛОГИЯ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2021 г. А. М. Горлова^{a, b, *}, П. А. Симонов^a, О. А. Стонкус^a, В. П. Пахарукова^{a, b},
П. В. Снытников^a, Д. И. Потемкин^{a, b}

^aФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

^bФГАОУ ВО Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,
ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: gorlova@catalysis.ru

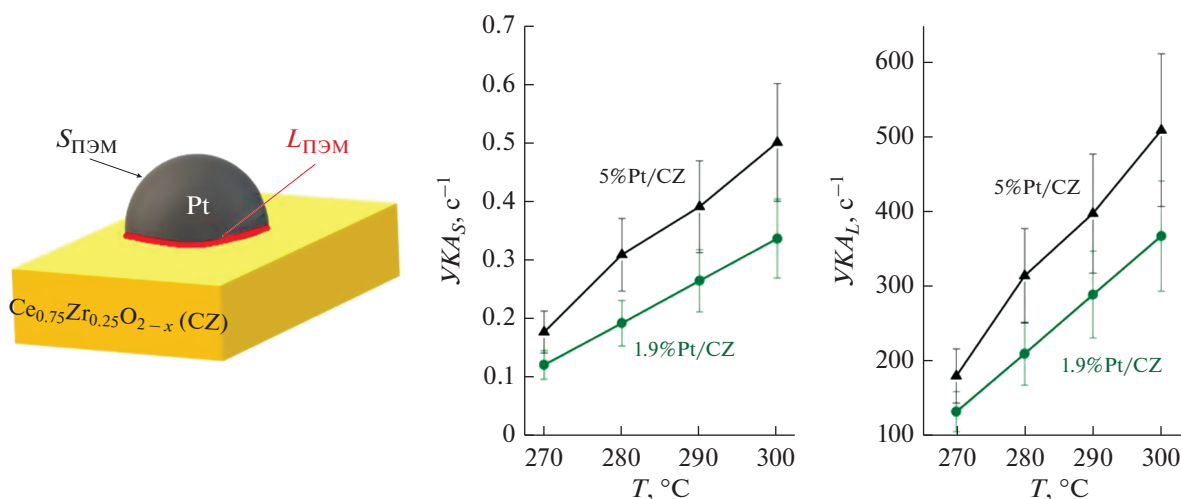
Поступила в редакцию 25.06.2021 г.

После доработки 28.07.2021 г.

Принята к публикации 01.08.2021 г.

Методом сорбционно-гидролитического осаждения приготовлены высокодисперсные катализаторы 1.9 вес. % Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-x} и 5 вес. % Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-x} со средним размером частиц 0.9 нм. Показано, что катализаторы активны в реакции паровой конверсии СО в смеси, имитирующей синтез-газ, получаемый паровой конверсией природного газа. При начальной концентрации СО 10 об. % и объемной скорости 30000 нсм³ г_{кат}⁻¹ ч⁻¹ концентрация СО на выходе из реактора для 1.9 вес. % Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-x} составляет 2.5 об. % при 325°C и концентрации метана на выходе 0.01 об. %, а для 5 вес. % Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-x} – 1.5 об. % при 300°C и концентрации метана на выходе 0.075 об. %. Наблюдаемые порядки реакции паровой конверсии СО по СО и Н₂О в присутствии 5 вес. % Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-x} оказались близки к нулю, а наблюдаемая энергия активации для обоих катализаторов составила 86 кДж/моль. Исследование катализаторов методом просвечивающей электронной микроскопии показало, что узкое распределение по размерам и высокая дисперсность нанесенных частиц сохраняются в ходе реакции. Однако происходит некоторое укрупнение частиц Pt, средний размер увеличивается до 1.4 и 1.6 нм для образцов, содержащих 1.9 и 5 вес. % Pt соответственно. Для катализаторов после реакции наблюдаются существенные различия в величинах площади поверхности металлической Pt, определяемой хемосорбцией СО и микроскопически. По всей видимости, они связаны с нахождением части поверхностных атомов Pt в окисленном состоянии. Показано, что температурные зависимости удельной каталитической активности в паровой конверсии СО, отнесенной к длине границы металл–носитель, совпадают для катализаторов 1.9 вес. % Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-x} и 5 вес. % Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-x}. На основании этого сделано предположение о ведущей роли границы Pt–Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-x} в катализе реакции паровой конверсии СО.

Графический реферат



Ключевые слова: паровая конверсия СО, платиновый катализатор, получение водорода, смешанный оксид церия–циркония

DOI: 10.31857/S0453881121060058

ВВЕДЕНИЕ

Запрос мирового сообщества на “чистую” энергетику, минимизирующую выбросы парниковых и токсичных газов в атмосферу, стимулирует развитие водородной энергетики, которая считается одной из основных альтернатив традиционным подходам. В частности, водород предлагается использовать для питания низкотемпературных топливных элементов с протонообменной мембраной (ПОМТЭ), в которых электроэнергия вырабатывается посредством его электрохимического окисления кислородом из воздуха. Такие топливные элементы могут функционировать как в стационарном режиме, так и на борту различных портативных систем [1].

Однако ПОМТЭ требовательны к чистоте подаваемого водорода, в частности, максимальное допустимое содержание примеси СО составляет 10 ppm [2]. С другой стороны, процессы производства чистого водорода из воды (электролиз, фотолиз) на данный момент характеризуются низкой эффективностью и жесткими требованиями к чистоте воды. Поэтому в качестве основного подхода рассматривается получение водорода из синтез-газа (смесь СО и Н₂), который является продуктом реакции паровой конверсии метана или газификации биомассы [3].

Процесс удаления СО из синтез-газа традиционно включает две стадии [4]. Первая – паровая конверсия (ПК СО) [5], которая позволяет снизить содержание монооксида углерода до ~0.5 об. %. Затем оставшийся СО превращается в СО₂ или СН₄ посредством избирательного окисления [6, 7] или метанирования [8] соответственно. Поскольку, с одной стороны, протекание ПК СО термодинамически невыгодно при высоких температурах ввиду экзотермичности реакции

($\Delta_r H_{298}^\circ = -41.2$ кДж/моль [9]), а с другой – скорость реакции увеличивается с ростом температуры, в промышленности ПК СО проводят в двух последовательно соединенных реакторах [10]: в первом при температурах 350–500°C реакция идет на железо-хромовом оксидном катализаторе, после чего смесь охлаждается и переходит во второй реактор, где при температурах 150–350°C остаток СО (~3 об. %) окисляется на медно-цинковом оксидном катализаторе. Однако такая система недостаточно легка и компактна для портативного использования; кроме того, применяемые катализаторы требуют длительной активации в реакционной смеси, в результате которой они стано-

вятся пирофорными [11]. Поэтому актуальна задача разработки катализаторов, позволяющих проводить ПК СО в одну стадию при относительно низких температурах с высокой эффективностью.

В ходе многочисленных исследований было показано, что наиболее активны в ПК СО каталитические системы на основе оксидов с высокой кислородной подвижностью, в частности, оксида церия (CeO₂), в том числе допированного различными металлами (Zr, La, Y) [9]. Обнаружено, что причиной активности таких катализаторов является участие поверхности оксида в каталитическом цикле. В качестве нанесенного активного компонента чаще всего выступают благородные металлы – Pt или Au [12]. Несмотря на большое число публикаций, посвященных Pt-содержащим церий-оксидным системам для низкотемпературной паровой конверсии СО, единого представления о природе активных центров в катализаторах такого типа до сих пор нет. В недавней работе [13] на основании данных, полученных методами *ex situ* и *in situ* просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), а также ИК-спектроскопии диффузного отражения (ИКДО) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) при давлении, близких к атмосферному, был сделан вывод о протекании реакции на границе “платина–носитель”, в частности, на центрах типа Pt⁰–кислородная вакансия–Ce³⁺. Ранее подобные предположения были высказаны в ряде других исследований [14–16]. В большинстве работ, посвященных системам типа Pt/CeO₂ в низкотемпературной паровой конверсии СО, используются модельные разбавленные смеси, содержащие только СО и Н₂O. В то же время на практике в реакционной смеси находятся в больших количествах Н₂ и СО₂, которые, будучи продуктами реакции, оказывают влияние на ее кинетические и термодинамические параметры. Кроме того, присутствие водорода в исходной смеси может способствовать протеканию побочной реакции метанирования оксидов углерода; следовательно, селективность наряду с активностью катализатора становится важным показателем. Таким образом, исследования кинетики и механизма реакции низкотемпературной паровой конверсии СО на Pt/CeO₂, особенно в “реальных” смесях, по-прежнему актуальны.

Если ключевую роль в активности Pt/CeO₂ катализаторов в ПК СО играет граница Pt–носитель, то для достижения максимальной активности катализатора необходимо обеспечить максимальную дисперсность наночастиц Pt при ее достаточно высоком содержании в катализаторе. Одним из методов приготовления, позволяющих этого добиться, является сорбционно-гидролитическое осаждение [17, 18]. Оно основано на медленной кинетике лигандного обмена в щелочных

Сокращения и обозначения: ПОМТЭ – топливные элементы с протонообменной мембраной; ПК СО – паровая конверсия СО; ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия; ИКДО – инфракрасная спектроскопия диффузного отражения; РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; УКА – удельная каталитическая активность.

растворах хлоридных комплексов платиновых металлов. Это дает возможность подобрать необходимые концентрации хлоридов металлов, осадителя (Na₂CO₃) и температуру для получения метастабильного раствора, в котором гомогенное осаждение гидроксидов платиновых металлов не происходит по кинетическим причинам. Однако при внесении в раствор носителя начинается осаждение частиц гидроксидов металлов в порах носителя по механизму гетерогенного зародышеобразования.

Цель настоящей работы – выяснение локализации протекания реакции низкотемпературной паровой конверсии СО на катализаторах Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-x}, полученных сорбционно-гидролитическим осаждением, а также определения влияния содержания платины в катализаторе на его активность в смеси, имитирующей получаемый паровой конверсией природного газа синтез-газ, и концентрацию метана на выходе из реактора. Кроме того, в работе представлены результаты исследования морфологии катализаторов методами просвечивающей электронной микроскопии и хемосорбции СО; из экспериментальных данных рассчитаны наблюдаемая энергия активации и порядки реакции по СО и Н₂.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление образцов

Образцы Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-x}, содержащие 1.9 и 5 вес. % Pt (далее **1.9Pt/CZ** и **5Pt/CZ** соответственно), были приготовлены методом сорбционно-гидролитического осаждения [18]. Свежеприготовленный водный раствор K₂[PtCl₄] + Na₂CO₃ (Na : Cl = 1.1 : 2 моль/моль) по каплям при перемешивании добавляли к суспензии Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-x} (ООО “Экоальянс”) в воде. Перемешивали в течение 20 мин при комнатной температуре, затем 30 мин (1.9Pt/CZ) или 90 мин (5Pt/CZ) при 80°C. Раствор от порошка отделяли фильтрованием, промывали, высушивали, выдерживали по 10 мин в токе N₂ при 80 и 100°C, затем восстанавливали в Н₂ по 10 мин при 100, 150 и 200°C и в течение 30 мин при 250°C. Результаты элементного анализа полученных образцов показали соответствие содержания платины заданному.

При приготовлении образца 1.9 вес. % Pt/SiO₂ (1.9Pt/SiO₂) к навеске K₂[PtCl₄] добавляли водный раствор NH₃ (NH₃ : Pt = 40 : 1 моль/моль), выпавший зеленый осадок (соль Магнуса) растворяли нагреванием до кипения, периодически вливая воду и раствор NH₃. После растворения осадка приливали небольшое количество раствора NH₃, после чего добавляли SiO₂ (S_{БЭТ} = 110 м²/г). Перемешивали в течение 15 мин при комнатной температуре, затем 15 мин при 70°C. Далее обра-

зец тщательно промывали холодной водой, сушили, прокаливали в N₂ по 10 мин при 100, 150, 200 и 250°C, затем восстанавливали в Н₂ при 250°C в течение 30 мин.

Исследование каталитической активности

Каталитическую активность образцов в реакции паровой конверсии СО определяли в трубчатом кварцевом U-образном проточном реакторе (внутренний диаметр – 3 мм) при атмосферном давлении в диапазоне температур 250–325°C. Состав реакционной смеси на входе в реактор (с точностью ±1 отн. %): 5–15 об. % СО, 15 об. % СО₂, 15–45 об. % Н₂O, 40–50 об. % Н₂, Ar – баланс. Размер гранул катализатора составлял 0.2–0.5 мм. Контроль температуры осуществляли с помощью термпары, помещенной в центр слоя катализатора. В экспериментах по измерению зависимости конверсии СО от температуры загрузка катализатора была 125 мг, объемная скорость – 30000 нсм³ г⁻¹ ч⁻¹. В экспериментах по определению удельной каталитической активности загрузку катализатора и объемную скорость подбирали так, чтобы в заданном температурном диапазоне конверсия СО не превышала 50%. Водяной пар подавали с помощью сатуратора, газовые линии обогревали и до, и после реактора. Стоит отметить, что использование сатуратора позволило обеспечить стабильность концентрации водяного пара в течение эксперимента, отклонение от заданного значения составляло ±1 отн. %. Состав смеси до и после реактора определяли при помощи газового хроматографа ХРОМОС GX-1100 (“ХРОМОС”, Россия), оснащенного детектором по теплопроводности (колонка – молекулярные сита СаА) и пламенно-ионизационным детектором (колонка PorapakQ) с метанатором с чувствительностью по СО, СН₄ и СО₂ ~ 1 ppm. Разделение на колонке СО, СН₄ и СО₂ с последующим метанированием оксидов углерода позволяет анализировать все эти соединения на пламенно-ионизационном детекторе.

Перед проведением измерений активности катализаторы выдерживали 5 ч в реакционной смеси при 300°C, чтобы добиться стационарности каталитических характеристик. Протекание реакции ПК СО характеризовали конверсией СО (X_{СО}), которую рассчитывали из экспериментальных данных согласно уравнению:

$$X_{\text{СО}} = \frac{[\text{СО}]_{\text{вх}} - [\text{СО}]_{\text{вых}}}{[\text{СО}]_{\text{вх}}} \times 100\%,$$

где [СО]_{вх} – входная концентрация СО, [СО]_{вых} – концентрация СО на выходе из реактора. В приведенной формуле не учитывается изменение объема смеси и расход СО в ходе побочной реакции метанирования, поскольку концентрация

CH₄ на выходе из реактора во всех экспериментах была незначительной (<0.08 об. %).

*Исследование катализаторов
физико-химическими методами*

Полученные катализаторы были исследованы на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) Themis Z (“Thermo Fisher Scientific”, Нидерланды) с двухкорректорной системой регуляции астигматизма при ускоряющем напряжении 200 кВ. Образцы препарировали на медные сетки диаметром 3 мм, покрытые углеродной пленкой с сетью отверстий. Спиртовые суспензии образцов диспергировали ультразвуком частотой 35 кГц и наносили на подложки.

Расчет площади поверхности платины и длины границы Pt–CZ из данных ПЭМ для катализаторов после реакции производили по следующим формулам с учетом приближения, что частицы платины на поверхности носителя имеют форму полусферы:

$$L_{\text{ПЭМ}} = \frac{12w_{\text{Pt}}m_{\text{кат}}}{d_{\text{Pt, ПЭМ}}^2\rho_{\text{Pt}}},$$

$$S_{\text{ПЭМ}} = \frac{6w_{\text{Pt}}m_{\text{кат}}}{d_{\text{Pt, ПЭМ}}\rho_{\text{Pt}}},$$

где $L_{\text{ПЭМ}}$ и $S_{\text{ПЭМ}}$ – длина границы Pt–CZ (м) и площадь поверхности платины (м²) соответственно, w_{Pt} – весовое содержание платины (в долях), $m_{\text{кат}}$ – масса навески катализатора (г), $d_{\text{Pt, ПЭМ}}$ – средний размер частиц платины (м) по данным ПЭМ, $\rho_{\text{Pt}} = 21.45 \times 10^{-6} \text{ г/м}^3$ – плотность платины.

Поверхность и средний размер частиц платины в нанесенных катализаторах определяли методом импульсной адсорбции СО (хемосорбция СО). Образец помещали в реактор, в котором восстанавливали катализатор в токе H₂ при 350°C в течение 30 мин. Затем снижали температуру до 20°C и импульсами подавали заданное количество монооксида углерода, отслеживая момент его появления на выходе из реактора. Из этих данных находили количество адсорбированного СО и дисперсность платины. Размер частиц рассчитывали исходя из данных об общей поверхности металла и с учетом предположений, что весовое содержание платины в образце равно заданному и что на один поверхностный атом металла адсорбируется одна молекула СО [19]. Носитель Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-x} не поглощает СО при 20°C, поэтому хемосорбция СО на нанесенных катализаторах происходит только на металле. Ошибка определения дисперсности составляла 10 отн. %. Средний размер частиц и площадь поверхности платины определяли из полученных данных по формулам:

$$d_{\text{Pt, адс}} = \frac{6n_s M}{N_A \rho_{\text{Pt}}},$$

$$S_{\text{адс}} = \frac{DN_A}{Mn_s},$$

где $d_{\text{Pt, адс}}$ – средний размер частиц платины по данным хемосорбции СО (м), n_s – поверхностная концентрация атомов платины (штук/м²), $M = 195.08 \text{ г/моль}$ – атомный вес платины, N_A – число Авогадро, $S_{\text{адс}}$ – удельная поверхность платины (м²/г_{Pt}), D – дисперсность, определяемая из данных хемосорбции СО.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Приготовленные катализаторы продемонстрировали высокую активность в ПК СО (рис. 1). Видно, что в присутствии 1.9Pt/CZ равновесная конверсия СО достигается при 325°C, а в присутствии 5Pt/CZ – около 300°C. Для сравнения, в работе [20] равновесные значения конверсии СО наблюдаются при температурах выше 360°C (~70%) и объемной скорости 40000 нсм³ г_{кат}⁻¹ ч⁻¹ для катализатора 1 вес. % Pt/CeO₂, а в исследовании [21] при объемной скорости 6000 нсм³ г_{кат}⁻¹ ч⁻¹ для 2.13 вес. % Pt/Fe₂O₃–CeO₂–Al₂O₃ значение конверсии СО достигает равновесного (~90%) при 280°C; в обоих случаях состав смеси был близок к используемому в настоящей работе.

Также представлены данные для 1.9 вес. % Pt/SiO₂ (1.9Pt/SiO₂), который в аналогичных условиях продемонстрировал низкую активность. Поскольку реакцию проводили в условиях, допускающих метанирование оксидов углерода, важно отметить, что для исследуемых катализаторов наблюдаемая концентрация метана на выходе из реактора не превышала 0.1 об. %. Таким образом, можно утверждать, что полученные катализаторы обладают высокой селективностью.

Исследовано влияние концентраций СО и H₂O на скорость ПК СО на катализаторе 5Pt/CZ. Наблюдаемые порядки реакции по СО и H₂O составили 0.13 и 0.1 соответственно, то есть были близки к нулю. Эти результаты хорошо соотносятся с данными из других работ для схожих по составу систем [22]. Таким образом, для изученных катализаторов скорость реакции слабо зависит от исходных концентраций реагентов.

Данные просвечивающей электронной микроскопии для катализаторов до реакции показывают (рис. 2а, 2б), что оба образца характеризуются равномерным распределением частиц платины по поверхности носителя и их высокой дисперсностью (ввиду отсутствия значительных различий микрофотографии приведены только для 5Pt/CZ). Наблюдается уплощение частиц платины относительно стандартной полусферической

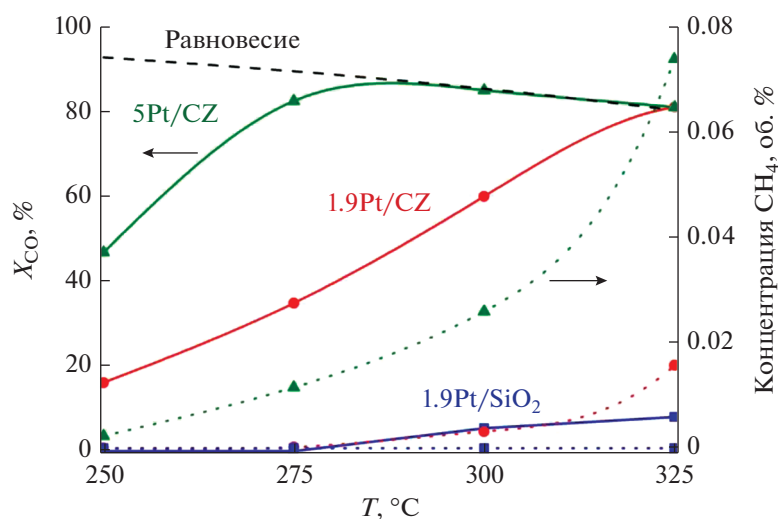


Рис. 1. Зависимости конверсии СО (сплошные линии) и концентрации CH_4 (пунктирные линии) от температуры в реакции ПК СО. Состав смеси (об. %): 10 СО, 15 CO_2 , 30 H_2O , 45 H_2 .

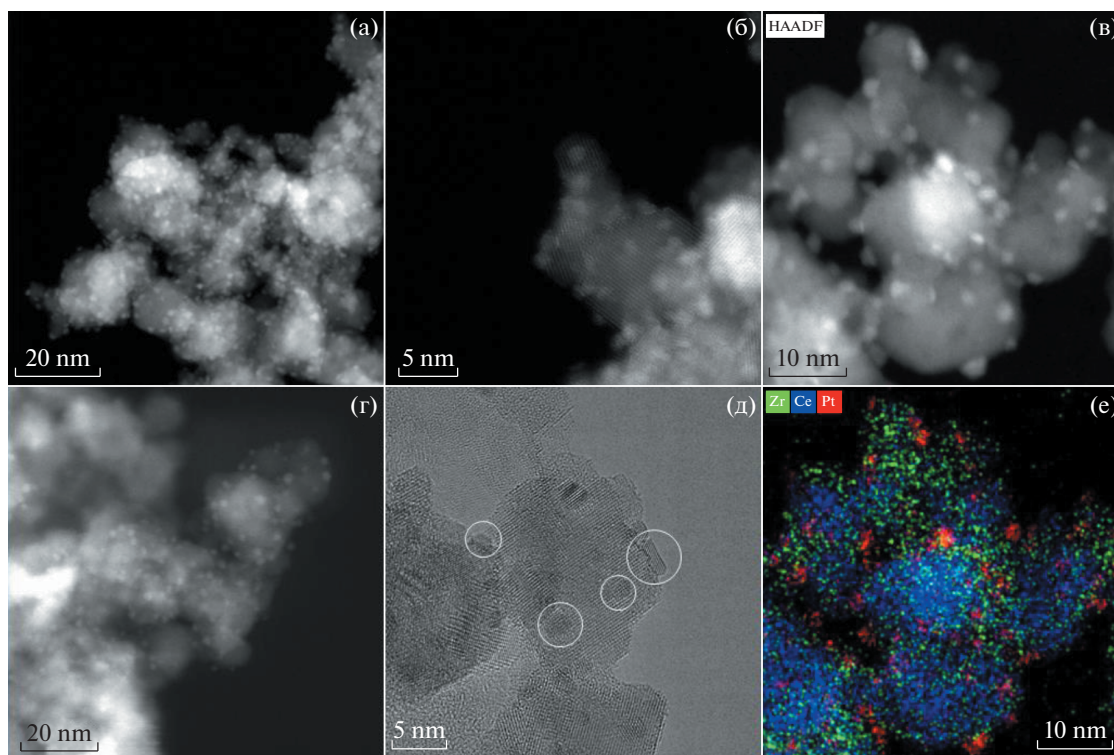


Рис. 2. Микрофотографии ПЭМ образца 5Pt/CZ: а, б – исходный, в–д – после ПК СО, е – карта распределения элементов для изображения (в).

формы (рис. 2д), что является проявлением сильного взаимодействия металл–носитель.

По микрофотографиям образцов после реакции (рис. 2в–2е) видно, что равномерное распределение частиц по поверхности, также как и их высокая дисперсность, сохраняются. Заметной агрегации частиц металла и следов углерода на

поверхности катализаторов не отмечается. Оба катализатора характеризуются достаточно узким распределением по размерам нанесенных частиц как в исходном виде, так и после реакции (рис. 3).

Средний размер частиц платины на поверхности носителя был определен с использованием данных ПЭМ и хемосорбции СО. Результаты

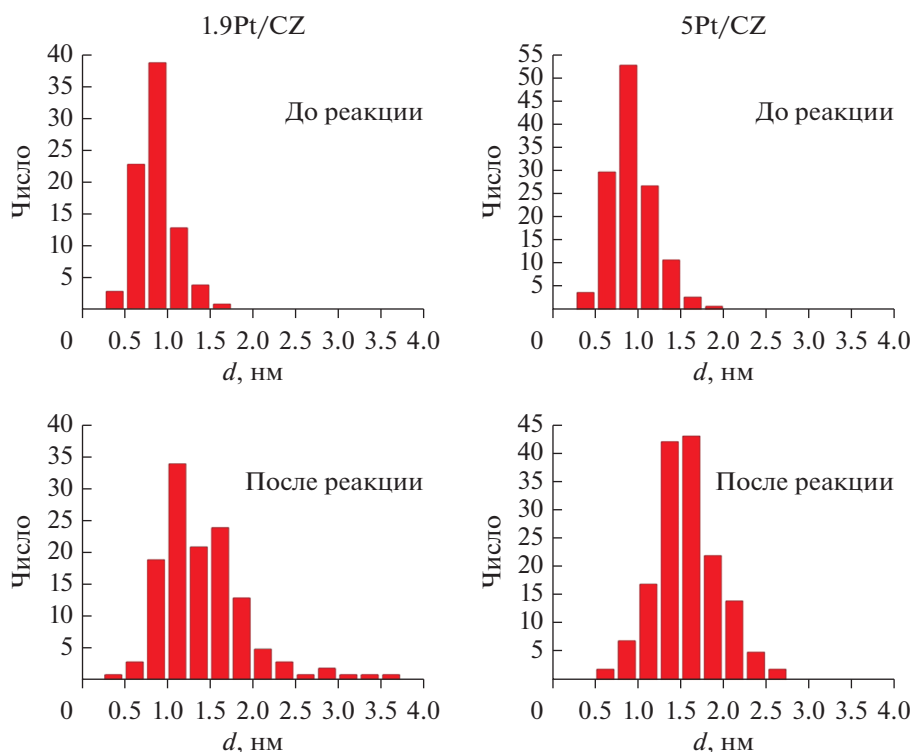


Рис. 3. Гистограммы распределений по размерам нанесенных частиц платины в катализаторах Pt/CZ до и после реакции ПК СО.

приведены в табл. 1. Фиксируется укрупнение частиц металла после реакции, однако наблюдается значительное различие между данными этих двух методов. Размеры частиц как до, так и после реакции, рассчитанные по результатам хемосорбции СО, оказываются в несколько раз больше по сравнению с теми, что были определены с помощью ПЭМ. Кроме того, хемосорбция СО также демонстрирует более значительное увеличение размера частиц в ходе реакции. Вероятно, такое несоответствие связано с тем, что часть платины, детектируемой ПЭМ, оказывается недоступной для хемосорбции СО и, следовательно, для катализа. Несмотря на сопоставимую дисперсность частиц платины в 1.9Pt/SiO₂, катализатор проявляет низкую активность в ПК СО, что говорит об

Таблица 1. Средний размер частиц Pt в образцах x Pt/CZ ($x = 1.9, 5$) и 1.9Pt/SiO₂ до и после проведения реакции

Образец	ПЭМ		Хемосорбция СО	
	$d_{\text{до}}$, нм	$d_{\text{после}}$, нм	$d_{\text{до}}$, нм	$d_{\text{после}}$, нм
1.9Pt/CZ	0.9 ± 0.2	1.4 ± 0.5	3.2 ± 0.3	15 ± 1
5Pt/CZ	0.9 ± 0.3	1.6 ± 0.4	1.9 ± 0.2	7.9 ± 0.8
1.9Pt/SiO ₂	—	1.7 ± 0.3	1.6 ± 0.3	—

Прочерки означают, что соответствующие показатели не определяли.

инертности SiO₂ в этой реакции и подтверждает выводы о важности роли носителя в каталитическом цикле.

С учетом представленных данных можно утверждать, что метод приготовления катализаторов, использованный в данной работе, несмотря на простоту, позволяет воспроизводимо получать на поверхности носителя высокодисперсные и относительно стабильные частицы с узким распределением по размеру.

Поскольку вопрос о природе активных центров в платиновых церий-оксидных катализаторах ПК СО остается дискуссионным, в настоящей работе удельная каталитическая активность была вычислена исходя из двух предположений: 1) в реакции задействована вся поверхность платины ($УКА_S$); 2) реакция протекает на границе контакта Pt–CZ ($УКА_L$). Таким образом, для расчетов использовали данные об удельной поверхности платины и длине границы Pt–CZ в катализаторах после реакции. Отметим, что слабая зависимость скорости ПК СО от концентраций СО и H₂O позволила применять для расчета $УКА$ точки, в которых конверсия СО не превышала 50%. Важно отметить, что для вычисления $УКА_L$ (рис. 4а) использовали данные ПЭМ, поскольку из данных хемосорбции СО оценить длину границы Pt–CZ затруднительно. С другой стороны, хемосорбция СО дает более корректную оценку доступной поверхности платины, поэтому из двух пар кри-

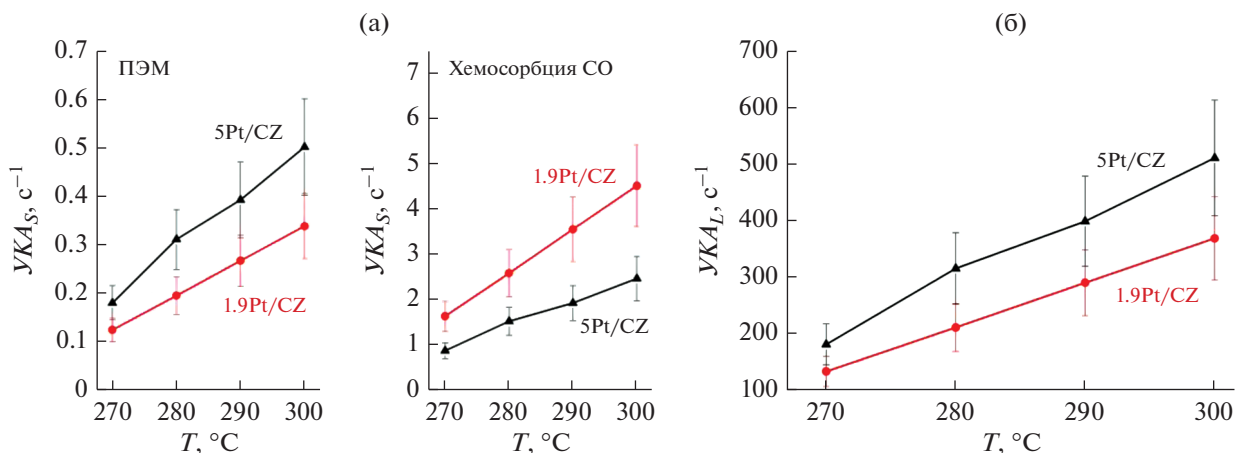


Рис. 4. Температурная зависимость удельной каталитической активности: а – на единицу поверхности платины; б – на единицу длины границы Pt–CZ. Состав смеси (об. %): 10 СО, 15 СО₂, 30 Н₂О, 45 Н₂. Загрузка катализатора: 150 мг (1.9Pt/CZ), 75 мг (5Pt/CZ); объемная скорость: 60000 (1.9Pt/CZ) или 200000 (5Pt/CZ) нсм³ г_{кат}⁻¹ ч⁻¹.

вых на графике $УКА_S-T$ (рис. 4б) более достоверной, скорее всего, является именно пара, полученная из данных этого метода. Напомним, что, согласно правилу Борескова о постоянстве удельной каталитической активности, в идеальном случае профили $УКА$ для двух катализаторов должны совпадать, если в расчет берутся истинные активные центры. Размеры частиц Pt для катализаторов 1.9Pt/CZ и 5Pt/CZ близки, поэтому возможный размерный эффект не должен оказывать существенного влияния на $УКА$.

Видно, что $УКА_L$, рассчитанные для двух катализаторов с использованием данных ПЭМ, достаточно хорошо сходятся (с учетом погрешности определения $УКА$ около 20%), чего нельзя сказать для $УКА_S$ (рис. 4а).

Была определена наблюдаемая энергия активации ПК СО на катализаторах 1.9Pt/CZ и 5Pt/CZ (рис. 5). Значения для обоих катализаторов совпали и составили 86 кДж/моль. Энергии активации для похожих систем, определенные в других работах, близки к полученной нами величине [22].

Сильные различия в данных о размере частиц и площади поверхности платины, найденных разными методами, затрудняют анализ результатов и не позволяют сделать однозначный вывод о локализации протекания реакции ПК СО на катализаторах Pt/CZ. Причина таких различий возможно в изменении зарядового состояния платины, обусловленном воздействием СО, Н₂ или Н₂О, что, например, подробно обсуждается для Pt/CeO₂-катализатора окисления СО в работе [23]. “Растекание” частиц платины по поверхности оксида в ходе реакции также может влиять на заряд поверхностных атомов платины. В свою очередь от заряда атомов платины может зависеть их способность к хемосорбции СО, что, следова-

тельно, способно привести к некорректному результату. Таким образом, для более корректной интерпретации полученных в настоящей работе результатов планируется проведение дополнительных *in situ* РФЭС-исследований, которые позволили бы отследить динамику зарядового состояния платины при обработке компонентами реакционной смеси. Однако отметим, что корреляция $УКА$ с длиной границы Pt–CZ представляется корректной, так как нет данных о неоднородности такой границы, а температурные зависимости $УКА$, отнесенной к длине границы металл–носитель, совпали для катализаторов 1.9Pt/CZ и 5Pt/CZ. Таким образом, мы считаем, что полученные результаты косвенно подтверждают выводы о протекании реакции на границе Pt–CZ, сделанные для похожих систем в других работах [13, 24].

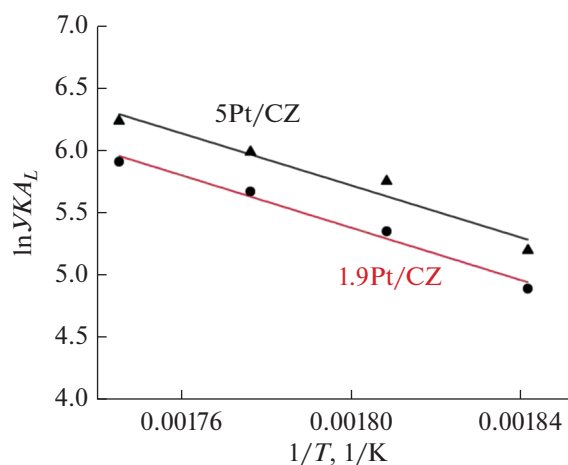


Рис. 5. Температурная зависимость $УКА$, отнесенной к длине границы Pt–CZ, в Аррениусовских координатах для катализаторов 1.9Pt/CZ и 5Pt/CZ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе работы были приготовлены методом сорбционно-гидролитического осаждения, охарактеризованы методами ПЭМ и хемосорбции СО и испытаны в реакции паровой конверсии СО катализаторы 1.9 вес. % Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-x} и 5 вес. % Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-x}. Показано, что использованный метод приготовления позволяет сформировать на поверхности носителя высокодисперсные устойчивые к спеканию в условиях реакции частицы платины с узким распределением по размерам. Катализаторы продемонстрировали высокую активность в смеси, имитирующей синтез-газ, полученный паровой конверсией природного газа: равновесная конверсия СО при объемной скорости 30000 нсм³ г_{кат}⁻¹ ч⁻¹ была достигнута при 325 и 300°C для образцов с содержанием платины 1.9 и 5 вес. % соответственно. При этом концентрация метана на выходе из реактора не превышала 0.07 об. %, что говорит о высокой селективности представленных катализаторов. Наблюдаемые порядки паровой конверсии СО на 5Pt/CZ оказались близки к нулю, а наблюдаемая энергия активации для обоих катализаторов составила 86 кДж/моль, что хорошо соотносится с данными для схожих по составу систем, имеющимися в литературе.

Существенные различия в данных о размере частиц и площади поверхности платины, полученных разными методами, не позволяет сделать однозначный вывод о локализации активных центров, на которых протекает реакция. Предположительно, причиной может быть различие в зарядовом состоянии платины до и после реакции. Однако корреляция УКА с длиной границы Pt–CZ представляется корректной, так как нет информации о неоднородности такой границы, а температурные зависимости УКА, отнесенной к длине границы металл–носитель, совпали для катализаторов 1.9Pt/CZ и 5Pt/CZ. Это косвенно подтверждает выводы о протекании реакции на границе металл–носитель, сделанные для похожих систем в ряде других работ. Для выяснения причин расхождения данных, уточнения роли поверхностных платиновых центров различной природы в катализе реакции паровой конверсии СО и влияния реакционной среды на состояние платины планируется проведение *in situ* РФЭС-исследований при обработке различными компонентами реакционной смеси.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование методом ПЭМ выполнено с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Национальный центр исследования катализаторов”.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа поддержана из средств гранта Российского научного фонда № 21-73-20075 (А.М. Горлова, О.А. Стонкус, В.П. Пахарукова).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sharaf O.Z., Orhan M.F. // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2014. V. 32. P. 810.
2. Park E.D., Lee D., Lee H.C. // *Catal. Today.* 2009. V. 139. № 4. P. 280.
3. Керженцев М.А., Матус Е.В., Рундау И.А., Кузнецов В.В., Исмаилов И.З., Ушаков В.А., Яшник С.А., Исмаилов З.Р. // *Кинетика и катализ.* 2017. Т. 58. № 5. С. 614.
4. Choudhary T.V., Goodman D.W. // *Catal. Today.* 2002. V. 77. № 1–2. P. 65.
5. Baronskaya N.A., Minyukova T.P., Khassin A.A., Yurieva T.M., Parmon V.N. // *Russ. Chem. Rev.* 2010. V. 79. № 11. P. 1027.
6. Потемкин Д.И., Конищева М.В., Задесенец А.В., Снытников П.В., Филатов Е.Ю., Корнев С.В., Собынин В.А. // *Кинетика и катализ.* 2018. Т. 59. № 4. С. 499.
7. 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.
8. Takenaka S., Shimizu T., Otsuka K. // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2004. V. 29. № 10. P. 1065.
9. Palma V., Ruocco C., Cortese M., Renda S., Meloni E., Festa G., Martino M. // *Metals.* 2020. V. 10. № 7. P. 1.
10. Voitic G., Pichler B., Basile A., Iulianelli A., Malli K., Bock S., Hacker V. / *Fuel Cells and Hydrogen: From Fundamentals to Applied Research (book).* Elsevier B.V., Amsterdam. 2018. P. 215.
11. Ivanova S., Laguna O.H., Centeno M.Á., Eleta A., Montes M., Odriozola J.A. / *Renewable Hydrogen Technologies: Production, Purification, Storage, Applications and Safety (book).* Elsevier B.V., Amsterdam. 2013. Ch.10. P. 225.
12. Chen W.H., Chen C.Y. // *Appl. Ener.* 2020. V. 258. P. 114078.
13. Li Y., Kottwitz M., Vincent J.L., Enright M.J., Liu Z., Zhang L., Huang J., Senanayake S.D., Yang W.C.D., Crozier P.A., Nuzzo R.G., Frenkel A.I. // *Nat. Commun.* 2021. V. 12. № 1. P. 1.
14. Efstathiou A.M. // *Catalysis: Volume 28 (book).* The Royal Society of Chemistry, Cambridge. 2016. Ch. 7. P. 175.
15. Shekhar M., Wang J., Lee W.-S., Damion Williams W., Min Kim S., A. Stach E., T. Miller J., Nicholas Delgass W.H., Ribeiro F. // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. V. 134. № 10. P. 4700.
16. Chen Y., Lin J., Li L., Qiao B., Liu J., Su Y., Wang X. // *ACS Catal.* 2018. V. 8. № 2. P. 859.
17. Симонов П.А., Шойнхорова Т.Б., Снытников П.В., Потемкин Д.И., Беляев В.Д. Патент RU 2653360 С1. 2017.

18. *Shoynkhorova T.B., Simonov P.A., Potemkin D.I., Snytnikov P.V., Belyaev V.D., Ishchenko A.V., Svintsitskiy D.A., Sobyatin V.A.* // Appl. Catal. B: Environ. 2018. V. 237. P. 237.
19. *Bergeret G., Gallezot P.* // Handbook of Heterogeneous Catalysis. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., New Jersey. 2008. P. 738.
20. *Pastor-Pérez L., Ramos-Fernández E.V., Sepúlveda-Escribano A.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. № 39. P. 21837.
21. *Gonzalez Castaño M., Reina T.R., Ivanova S., Centeno M.A., Odriozola J.A.* // J. Catal. 2014. V. 314. P. 1.
22. *Reddy G.K., Smirniotis P.G.* // Water Gas Shift Reaction (book). Elsevier B.V., Amsterdam. 2015. P. 225.
23. *Boronin A.I., Slavinskaya E.M., Figueroba A., Stadnichenko A.I., Kardash T.Y., Stonkus O.A., Fedorova E.A., Muravev V.V., Svetlichnyi V.A., Bruix A., Neyman K.M.* // Appl. Catal. B: Environ. 2021. V. 286. P. 119931.
24. *Kalamaras C.M., Gonzalez I.D., Navarro R.M., Fierro J.L.G., Efstathiou A.M.* // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. № 23. P. 11595.

Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-x} Catalysts for Water Gas Shift Reaction: Morphology and Catalytic Properties

A. M. Gorlova^{1, 2, *}, P. A. Simonov¹, O. A. Stonkus¹, V. P. Pakharukova^{1, 2}, P. V. Snytnikov¹, and D. I. Potemkin^{1, 2}

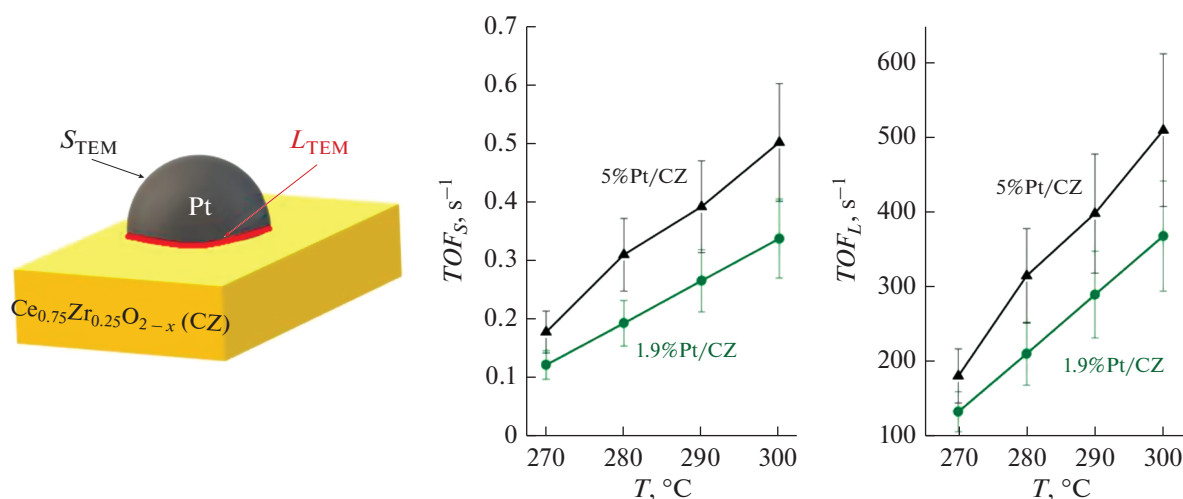
¹*Borekov Institute of Catalysis SB RAS, Akademika Larientieva ave. 5, Novosibirsk, 630090 Russia*

²*Novosibirsk State University, Pirogova str. 2, Novosibirsk, 630090 Russia*

*e-mail: gorlova@catalysis.ru

Highly dispersed 1.9 wt % Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-x} and 5 wt % Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-x} catalysts with an average particle size of 0.9 nm were prepared by sorption-hydrolytic precipitation. It was shown that the catalysts are active in the water gas shift reaction in a mixture simulating synthesis-gas produced by steam reforming of natural gas. At an initial CO concentration of 10 vol % and a flow rate of 30000 ncm³ g_{cat}⁻¹ h⁻¹, outlet CO and CH₄ concentrations reach 2.5 and 0.01 vol %, respectively, over 1.9 wt % Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-x} at 325°C and 1.5 and 0.075 vol %, respectively, over 5 wt % Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-x} at 300°C. The observed reaction orders for CO and H₂O over 5 wt % Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-x} were found to be close to zero, and the apparent activation energy for both catalysts was 86 kJ/mol. Transmission electron microscopy of the catalysts showed that the narrow size distribution and high dispersion of the supported particles are retained during the reaction. However, some coarsening of Pt particles occurs, the average size increases to 1.4 and 1.6 nm for 1.9 wt % Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-x} and 5 wt % Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-x}, respectively. For the catalysts after the reaction, the metallic Pt surface area values, measured by CO chemisorption and transmission electron microscopy, differ significantly. Most likely, it is caused by the presence of some of the surface Pt atoms in the oxidized state. It was shown that the temperature dependences of the turnover frequency in the water gas shift reaction per the length unit of the metal-support interface, coincide for catalysts 1.9 wt % Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-x} and 5 wt % Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-x}. Based on this, an assumption was made about the leading role of the Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-x} boundary in the catalysis of the water gas shift reaction.

Graphic abstract



Keywords: water gas shift, platinum catalyst, hydrogen production, ceria–zirconia