

УДК 544.473

НАНЕСЕННЫЕ НА ДИОКСИД ЦЕРИЯ ПЛАТИНОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ СО: СОСТАВ, СТРУКТУРА, МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ

© 2025 г. А. М. Горлова^a, *, Д. И. Потемкин^a^aИнститут катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: gorlova@catalysis.ru

Поступила в редакцию 20.05.2025 г.

После исправления 30.06.2025 г.

Принята к публикации 30.06.2025 г.

Паровая конверсия СО является промышленно важной реакцией, включенной в технологическую цепочку получения чистого водорода из метана или другого углеводородного сырья. Актуальность процесса возросла с появлением топливных элементов, для питания которых нужен водород высокой чистоты. Необходимость развития водородной инфраструктуры и, вместе с тем, сложности с транспортировкой этого газа стимулировали поиски катализаторов, удобных и эффективных в процессах получения и очистки водорода в компактных мобильных установках. В случае паровой конверсии СО в качестве возможных вариантов рассматривают катализаторы на основе благородных металлов. В статье представлен обзор работ, посвященных платиновым катализаторам, нанесенным на диоксид церия и его допированные формы, для реакции паровой конверсии СО. Рассмотрено влияние состава оксидного носителя на каталитические свойства таких систем, приведены варианты механизма реакции и структуры активных центров, обобщены результаты исследований биметаллических Pt-содержащих и структурированных катализаторов.

Ключевые слова: паровая конверсия СО, платиновый катализатор, диоксид церия, очистка водорода**DOI:** 10.31857/S0453881125030011

1. ВВЕДЕНИЕ

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 [1]. Активно водородные технологии внедряются в том числе в транспортную сферу для замены углеводородного топлива [2]. Один из вариантов преобразования водородного топлива в энергию на борту транспортного средства — его электрохимическое окисление кислородом воз-

духа в низкотемпературном топливном элементе с протонообменной мембраной (ПОМТЭ). Эти устройства весьма привлекательны ввиду высокого КПД генерации электрической энергии, относительно низких температур функционирования (от -40 до 120°C) и коротких времен выхода в рабочий режим [3, 4]. Однако для питания ПОМТЭ требуется водород высокой чистоты; так, не допускается содержание примеси монооксида углерода более 10 ppm во избежание отравления платиновых электрокатализаторов [5]. В связи с этим актуальна разработка подходов к производству водорода, удовлетворяющего этим требованиям по чистоте.

Практически полным отсутствием примесей характеризуется водород, образующийся при электролизе воды. В случае, когда для проведения процесса используется возобновляемая энергия (Солнце, ветер, течение воды), такой водород называют “зеленым” [6]. Этот подход характеризуется минимальным углеродным следом, однако его эффективность и целесо-

Сокращения и обозначения: ПОМТЭ — протонообменная мембрана; ПК СО — паровая конверсия СО; ИКС ДО — инфракрасная спектроскопия диффузного отражения; РФЭС — рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; ПЭМ — просвечивающая электронная микроскопия; ТПВ — температурно-программируемое восстановление; XANES — спектроскопия поглощения рентгеновских лучей вблизи области краевой структуры.

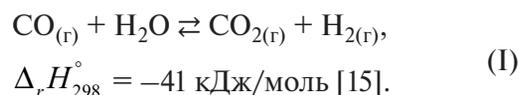
образность сильно зависят от климатических и географических факторов. Поэтому большую распространенность имеет производство водорода из природного газа путем его паровой конверсии [7, 8]. Получаемый в ходе процесса синтез-газ содержит достаточно большое количество диоксида углерода, поэтому для минимизации выбросов необходимо применение технологий его улавливания. В таком случае водород называют “голубым” [7, 9]. Основными продуктами взаимодействия метана с водяным паром являются водород и монооксид углерода. Для выработки дополнительного количества водорода реализуется реакция паровой конверсии CO в CO₂. В ходе этой реакции происходит превращение большей части монооксида углерода, а оставшееся количество (≤2 об. %) нейтрализуется посредством избирательного окисления кислородом или метанирования (гидрирования) [9, 10].

В промышленном варианте процесс паровой конверсии CO реализуется в двух последовательно соединенных реакторах с использованием Fe–Cr и Cu–Zn оксидных катализаторов [8]. Однако такие системы характеризуются рядом недостатков: узкий рабочий диапазон температур, длительное предварительное восстановление в специальных условиях, пирофорность в активированном состоянии [11]. 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 его допированные формы [11–13].

2. ПАРОВАЯ КОНВЕРСИЯ CO: ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Реакция паровой конверсии CO (ПК CO; в зарубежной литературе – water gas shift (reaction), WGS(R)) открыта итальянским физиком Феличе Фонтана в 1780 г. [14, 15]. Однако запатентована она была британскими учеными Людвигом Мондом и Карлом Лангером в 1888 г.

Реакция ПК CO является обратимой, идет только в присутствии катализатора с выделением небольшого количества тепла и описывается уравнением:



Стоит обратить внимание, что реакция протекает без изменения общего числа молей вещества, поэтому ее константа равновесия не зависит от общего давления в системе.

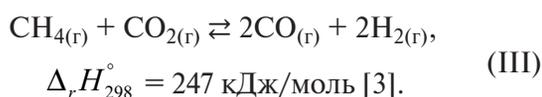
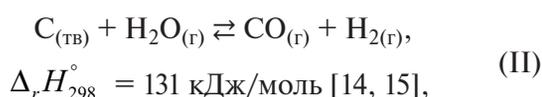
До появления топливных элементов газификацию угля и ПК CO осуществляли в основном для синтеза аммиака, поскольку это был самый экономичный подход для получения водорода в количестве достаточном для процесса Габера–Боша. Внедрение в промышленность ПК CO для этих целей началось в 1913 г. В то время наиболее простым и экономичным было проведение реакции в одну стадию. В качестве катализатора использовали допированный оксид железа–хрома, реакцию в его присутствии вели при температурах 450–600°C. Данный катализатор был обнаружен в 1914 г. учеными компании BASF Бошем и Вайлдом [14] в результате скрининга серии металл-оксидных систем, и он до сих пор считается основным для реакции высокотемпературной ПК CO. Однако важно отметить, что ПК CO термодинамически ограничена при высоких температурах; в частности, зависимость константы равновесия от температуры для указанной реакции может быть описана уравнением (1) [3]:

$$K_p = e^{\frac{4577.8}{T} - 4.33}. \quad (1)$$

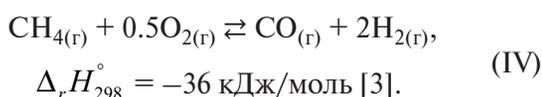
С учетом этого в дальнейшем в процесс ПК CO была введена вторая стадия, которую проводили с тем же катализатором, но при температурах 320–360°C. Таким образом, реализация двухстадийного процесса позволила снизить концентрацию CO на выходе в 2–3 раза по сравнению с одностадийным. Позднее, в 1960-х гг., были обнаружены катализаторы на основе оксидов меди и цинка, которые позволяли осуществлять ПК CO при более низких температурах. С тех пор в промышленности эту реакцию проводят последовательно в две стадии с использованием двух катализаторов: сначала при высоких температурах (350–500°C) с железо-хромовым, затем при более низких (200–350°C) с медно-цинковым.

Сам по себе состав синтез-газа (H₂, CO₂, CO, CH₄) ограничивает протекание процесса в реаль-

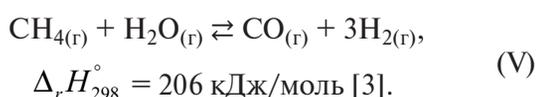
ных условиях, поскольку присутствующие в нем в существенном количестве CO_2 и H_2 являются продуктами ПК СО. Так как реакция обратима, это способствует реализации принципа Ле Шателье и смещению равновесия в сторону образования СО и H_2O . При этом стоит учитывать, что соотношение компонентов в синтез-газе зависит от способа его получения. Так, среди традиционных подходов к наименьшему соотношению $\text{H}_2/\text{CO} = 1$ приводят процессы газификации угля (II) и углекислотной конверсии метана (III):



В результате парциального окисления метана образуется более обогащенный водородом синтез-газ с соотношением $\text{H}_2/\text{CO} = 2$:

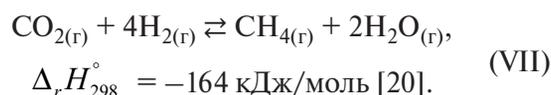
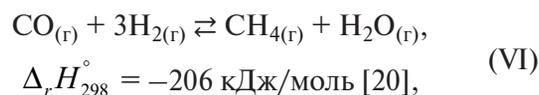


Паровая конверсия метана позволяет получить наиболее богатый водородом синтез-газ ($\text{H}_2/\text{CO} = 3$):



Разумеется, в качестве сырья используются не только уголь и метан. Немало исследований посвящено подходам к производству синтез-газа из дизельного топлива [16], биомассы [17], кислородсодержащих органических соединений [18]. Однако эти процессы приводят к менее чистому продукту: в качестве примесей в синтез-газе могут содержаться различные ароматические и серосодержащие соединения, а также оксигенаты. Поэтому одним из наиболее привлекательных с точки зрения энергоэффективности, чистоты и стоимости получаемого водорода на данный момент является процесс паровой конверсии метана [9, 13]. Очевидно, что при практической его реализации параллельно с целевой реакцией может идти ряд побочных. Кроме того, для осуществления автотермического режима протекания реакции в реакционную смесь, помимо метана и водяного пара, могут добавлять

кислород или воздух, в результате чего образуется CO_2 [19]. По этим причинам реальный состав синтез-газа и соотношение H_2/CO после паровой конверсии метана отличаются от теоретических. Таким образом, при проведении ПК СО в смеси, содержащей СО, CO_2 и H_2 , возможно протекание побочных процессов, в частности метанирование оксидов углерода:



Видно, что в обеих реакциях главный целевой продукт – водород – не образуется, а расходуется. При этом при метанировании уходит 3–4 молекулы H_2 на одну молекулу оксида углерода, в то время как в ПК СО на одну молекулу CO_2 образуется только одна молекула H_2 . Таким образом, метанирование приводит к снижению содержания водорода в синтез-газе; кроме того, являясь высокоэкзотермическим процессом, также провоцирует излишний разогрев слоя катализатора, что, как было упомянуто ранее, способствует снижению равновесной степени превращения в ПК СО. Поэтому одним из важных требований к катализаторам ПК СО является отсутствие селективности к этим реакциям в рабочем диапазоне температур.

За более чем 100 лет с момента внедрения реакции ПК СО в промышленность было разработано большое число катализаторов различного типа, позволяющих проводить процесс в широком диапазоне температур и составов водородсодержащих смесей. В целом, среди существующих катализаторов ПК СО можно выделить 4 основные группы [15]:

1. железо-хромовые оксидные массивные катализаторы для ПК СО при температурах 310–500°C;
2. медно-цинковые оксидные массивные катализаторы для ПК СО при температурах ниже 350°C;
3. массивные катализаторы на основе сульфидов молибдена и кобальта для ПК СО в смесях с серосодержащими примесями;
4. нанесенные катализаторы с оксидами с высокой кислородной подвижностью (CeO_2 , TiO_2) в качестве носителя, в зависимости от природы

нанесенного металла пригодные для проведения ПК СО в широком диапазоне температур до 500°C.

Безусловно, разнообразие представленных в публикациях каталитических систем для ПК СО гораздо шире. В частности, имеются работы, посвященные катализаторам на основе углеродных материалов, Al_2O_3 , SiO_2 , Mo_2C и т.д. [12, 21, 22]. Однако выделенные группы охватывают большую часть наиболее активно изучаемых на данный момент систем.

Таким образом, можно заключить, что ПК СО до сих пор имеет большое значение в химической промышленности как один из процессов при синтезе аммиака и газификации угля для производства водорода. С начала двадцатого века до сегодняшнего дня его масштабы растут с увеличением спроса на водород, так как с развитием альтернативной энергетики он все больше используется как топливо.

Сейчас одним из актуальных применений реакции ПК СО является очистка синтез-газа с целью получения водородсодержащего газа с минимальным количеством примесей для дальнейшего использования в топливных элементах, так как некоторые из них высокочувствительны к чистоте подаваемого водорода. Это приложение реакции паровой конверсии СО стимулировало исследования и разработку катализаторов, которые были бы эффективны в компактных установках получения водорода, в том числе размещаемых непосредственно на борту автомобиля [11]. Для повышения универсальности такой системы необходим катализатор, способный работать в широком диапазоне температур, толерантный к изменениям условий процесса (колебания концентраций компонентов в синтез-газе, появление примесей). Оказалось, что катализаторы дожигания выхлопных газов, представляющие собой благородный металл, нанесенный на оксид с высокой подвижностью кислорода, активны и в паровой конверсии СО [11, 23]. Наиболее исследованными вариантами таких систем на данный момент являются платиновые катализаторы, нанесенные на диоксид церия. Они лишены многих недостатков, присущих промышленным катализаторам. В частности, было показано [24], что при низком соотношении пар/СО и присутствии примеси H_2S в газе катализатор Pt/ZrO_2 имел более высокую активность по сравнению с Fe–Cr- и Cu–Zn-системами, которые дезактивировались в этих условиях намного сильнее. Также отмечается [11, 13], что в случае Fe–Cr-си-

стем есть повышенный риск коксообразования, а Cu–Zn-катализаторы пирофорны в активированном виде и могут терять активность из-за конденсации водяного пара в порах. С другой стороны, в отличие от, например, низкотемпературных Cu–Zn-систем, катализаторы Pt/CeO_2 толерантны к кислороду и ряду других примесей, что упрощает их хранение, не требуют предварительного восстановления, активны в более широком диапазоне температур (250–400°C), а порядок реакции по СО в их случае близок к нулю (реакция на Cu–Zn-катализаторах имеет первый порядок по СО) [11, 23, 25].

Таким образом, несмотря на очевидный недостаток в виде стоимости катализаторов на основе благородных металлов, системы типа Pt/CeO_2 продолжают представлять интерес для исследователей каталитических процессов паровой конверсии СО благодаря удобству их использования и высокой эффективности в широком диапазоне температур. Этот интерес подтверждается наличием большого количества работ, посвященных подходам к модификации таких катализаторов, изучению механизма и кинетических особенностей реакции паровой конверсии СО в их присутствии. Настоящий обзор имеет целью представить анализ работ в этой области по четырем основным направлениям: исследование катализаторов с модифицированным оксидным носителем, установление особенностей механизма реакции, разработка и исследование биметаллических Pt-содержащих систем, а также переход к структурированным вариантам.

3. ПЛАТИНОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ, НАНЕСЕННЫЕ НА CeO_2 И ЕГО ДОПИРОВАННЫЕ ФОРМЫ

CeO_2 находит широкое применение в гетерогенном катализе. Нанесенные катализаторы на его основе используются для процессов крекинга, дегидрирования, окисления летучих органических соединений, восстановления оксидов азота, парциального окисления и паровой конверсии углеводородов [26]. CeO_2 имеет структуру флюорита, в которой каждый катион церия окружен 8 атомами кислорода. Кристаллическая решетка оксида может быть описана как комбинация кубов CeO_8 или тетраэдров OSe_4 [27]. Оксид церия характеризуется, в частности, высокой кислородной подвижностью и емкостью, чему способствует большое количество кислородных вакансий в оксиде, образование которых происходит за счет реализации переходов $\text{Ce}^{3+} \rightleftharpoons \text{Ce}^{4+}$ [26–28]. Еще

одной особенностью CeO_2 важной для гетерогенного катализа является наличие сильного взаимодействия с нанесенным на него металлом. Во многих работах, связанных, в частности, с платиновыми катализаторами на основе оксида церия, этот фактор считают одной из причин высокой активности таких систем [28].

В катализе реакции ПК СО системы на основе CeO_2 также демонстрируют более высокую эффективность по сравнению с другими оксидными носителями. Так, в [29] изучали влияние типа носителя на активность Pt–Ce-катализаторов (1 вес. % Pt; $\text{Ce}/\text{Pt} = 5$ моль/моль) в ПК СО при составе смеси, близком к реальному, получаемому в результате паровой конверсии метана (об. %: 6.7 СО, 6.7 CO_2 , 33.2 H_2O , H_2 – баланс). При одинаковом содержании нанесенных Pt и Ce наибольшие показатели степени превращения СО, скорости реакции при 280°C и частоты оборотов были характерны для катализаторов, нанесенных на оксиды, обладающие повышенной подвижностью кислорода и склонные к частичному восстановлению с образованием кислородных вакансий (первые четыре в табл. 1).

Стоит отметить, что при исследовании катализаторов методом хемосорбции СО в случае носителей TiO_2 и YSZ поглощение СО было наибольшим, однако в целом корреляции между количеством сорбированного СО и активностью образцов не наблюдалось. Так, для катализаторов, нанесенных на CeO_2 и $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$, количество сорбированного СО было практически одинаковым, однако, как видно из табл. 1, активности этих катализаторов в ПК СО кардинально различались. Это говорит о том, что носитель в реакции ПК СО не является инертным, а принимает участие в каталитическом цикле, что более подробно будет рассмотрено ниже.

Похожие результаты о зависимости активности катализатора от природы носителя были получены в [30]: при температурах 150–500°C и одинаковом содержании нанесенной Pt (0.5 вес. %) частота оборотов катализатора падала в ряду $\text{TiO}_2 > \text{CeO}_2 > \text{La}_2\text{O}_3 > \text{YSZ} > \text{Al}_2\text{O}_3 \gg \text{MgO} > \text{SiO}_2$ при “модельном” составе смеси (об. %) 3 СО, 10 H_2O и He – баланс. Однако стоит отметить, что в случае CeO_2 размер кристаллитов и величина удельной поверхности носителя не оказывали существенного влияния на частоту оборотов платинового катализатора, в отличие от TiO_2 [31].

В работе [32] было проведено сопоставительное исследование свойств катализаторов Pt/ $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ и Pt/ SiO_2 , содержащих по 1.9 мас. % Pt, в реакции паровой конверсии СО в смеси (об. %) 10 СО, 15 CO_2 , 45 H_2 , 30 H_2O . Показано, что в таких условиях катализатор, нанесенный на $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$, имеет заметно более высокую активность по сравнению с Pt/ SiO_2 . В частности, в случае Pt/ $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ при температуре 350°C была достигнута равновесная (максимальная) степень превращения СО ~80%, в то время как при проведении процесса на Pt/ SiO_2 степень превращения СО при этой температуре составляла всего ~10%.

Впервые о высокой активности платинового катализатора на основе оксида церия(IV) в паровой конверсии СО было сообщено в 1985 г. израильскими исследователями L. Mendelovici и M. Steinberg, однако интенсивное изучение таких систем в этой реакции началось лишь в начале 1990-х гг. [21, 33]. На данный момент работы, посвященные катализаторам с нанесенными на CeO_2 частицами платины, представлены внушительным числом публикаций [13, 28, 34]. Однако стоит отметить, что сравнивать между собой полученные в них результаты зачастую затрудни-

Таблица 1. Показатели активности Pt–Ce катализаторов в ПК СО по данным работы [29].

Катализатор	Скорость реакции при 280°C, моль _{СО} ·моль _{Pt} ⁻¹ ·с ⁻¹	Частота оборотов катализатора при 280°C, с ⁻¹
Pt–Ce/ TiO_2	0.50	0.63
Pt–Ce/YSZ*	0.23	0.45
Pt–Ce/ CeO_2	0.11	0.48
Pt–Ce/ ZrO_2	0.07	0.39
Pt–Ce/ SiO_2	0.08	0.37
Pt–Ce/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.07	0.13
Pt–Ce/ $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	~0	~0

*YSZ – оксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия.

Таблица 2. Показатели степени превращения СО в ходе ПК СО на катализаторах типа М/СеО₂ по данным работы [35]*

М	Степень превращения СО при $T = 300^{\circ}\text{C}$, %
Pt	92
Ni	70
Cu	31
Fe	29
Au	27
Co	18

*Смесь состава (об. %): 1.6 СО, 41.9 Н₂, 52.4 Н₂О, N₂ – баланс.

тельно из-за существенных различий в условиях каталитических испытаний (состав реакционной смеси, объемная скорость потока, масса катализатора и т.п.). Тем не менее, преимущество платины как активного компонента достаточно очевидно. Например, в уже упомянутой выше работе [30] катализаторы 0.5 вес. % М/СеО₂ расположились по активности в зависимости от природы М следующим образом: Pt >> Rh ≈ Ru > Pd. В статье [35] в диапазоне температур 250–350°С активность систем типа М/СеО₂, содержащих одинаковое количество нанесенного металла в молях на единицу массы катализатора (соответствует 1 вес. % Pt), падала в ряду от Pt до Со (табл. 2). На основании данных *in situ* ИК-спектроскопии диффузного отражения (ИКС ДО) авторы работы полагают, что высокая активность платины по сравнению с другими металлами связана с наибольшей глубиной восстановления поверхности СеО₂ в ее присутствии, вероятно, за счет диссоциации Н₂ на Pt и дальнейшего спилловера. Таким образом, на поверхности платинового катализатора образуется наибольшее количество ОН-групп, которые при взаимодействии с СО образуют формиатный интермедиат [35, 36].

С точки зрения практического применения платиновые церий-оксидные катализаторы обладают рядом преимуществ: активность в ПК СО при относительно низких температурах 250–400°С, толерантность к следам кислорода (не являются пирофорными) [24] и отсутствие необходимости в особых условиях предварительного восстановления [24, 37]. Это выгодно отличает их от традиционных Cu–Zn- и Fe–Cr-систем и стимулирует исследования, направленные на поиск оптимального состава и структуры.

4. СТРУКТУРА АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ В СИСТЕМЕ Pt/СеО₂ И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ

Несмотря на достаточно большое количество работ, посвященных изучению закономерностей реакции ПК СО на платиновых церий-оксидных катализаторах, для них до сих пор не существует общепринятого представления о маршруте превращения в низкотемпературной области. Обнаруживаются работы, поддерживающие как окислительно-восстановительный, так и ассоциативный механизмы. В случае последнего выдвигают различные гипотезы о природе интермедиата, однако большинство исследователей предполагают, что им является поверхностный формиат [12, 37]. Впервые формиатный механизм был предложен в [38], где методом ИК-спектроскопии исследовали реакцию ПК СО, протекающую на поверхности чистого СеО₂. Авторами был описан следующий каталитический цикл (схема 1):

- 1) взаимодействие первой молекулы воды с поверхностными атомами церия и кислорода с образованием ОН-групп;
- 2) адсорбция СО и второй молекулы воды, формирование бидентатного формиатного интермедиата, который затем переходит в мостиковый путем появления связи Н–Н между формиатом и соседней ОН-группой;
- 3) распад формиата, десорбция молекулы Н₂ и образование монодентатного карбоната;
- 4) десорбция СО₂.

Авторы заключили, что лимитирующей стадией является распад мостикового формиата, т.е. разрыв связей С–Н и О–Н [38]. Кроме того, уточняется, что молекулы воды, адсорбированные на тех же поверхностных атомах, на которых происходит превращение из формиата в карбонат, способствуют превращению мостикового формиата в монодентатный карбонат и подавляют обратную реакцию распада поверхностного формиата на СО и ОН. Позднее рядом исследователей были получены результаты, согласующиеся с предложенным механизмом [36, 39–41].

С другой стороны, в работах [42, 43] на основании результатов изучения кинетики ПК СО методом ИКС ДО с использованием меченных изотопами реагентов авторы сделали вывод, что формиатный ассоциативный механизм не является основным маршрутом, несмотря на зафиксированное образование соответствующих групп на поверхности в ходе реакции. В качестве

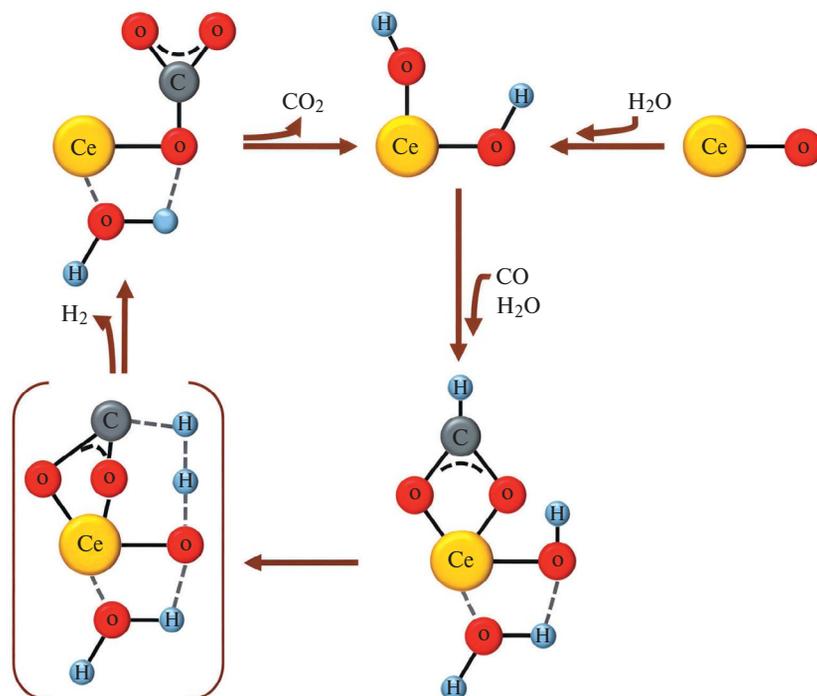


Схема 1. Схема ассоциативного механизма протекания реакции ПК CO на CeO₂ (на основе данных работы [38]).

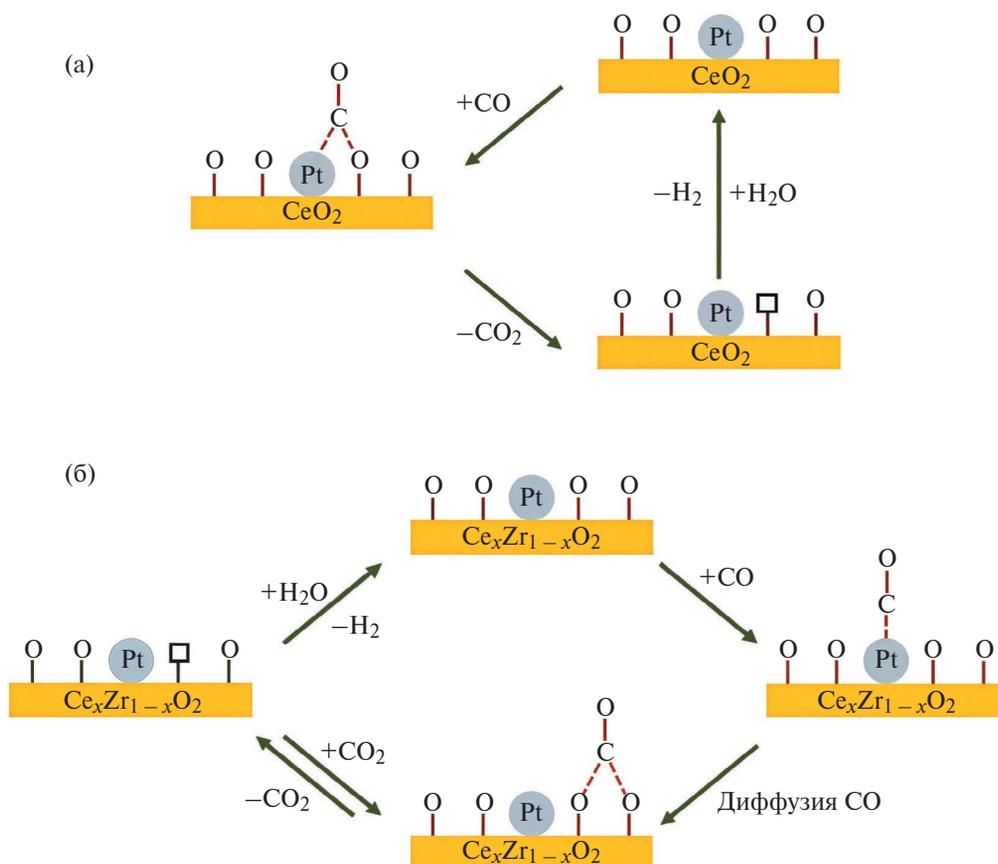


Схема 2. Схема окислительно-восстановительного механизма протекания реакции ПК CO на катализаторах Pt/CeO₂ (а) и Pt/Ce_xZr_{1-x}O₂ (б) (на основе данных работы [42]).

основного был представлен окислительно-восстановительный механизм (схема 2).

Стоит отметить, что, независимо от предлагаемого механизма, исследователями отмечается бифункциональность катализатора: в частности, адсорбция СО происходит на поверхности Pt, в то время как за адсорбцию и диссоциацию воды отвечает оксидный носитель [27, 30, 39, 41–48]. Таким образом, полагают, что реакция протекает на границе контакта Pt–оксид. Так, авторы работ [42, 43, 46] на основании данных кинетических и спектроскопических *in situ* исследований выдвинули гипотезу о существовании вокруг каждой частицы платины так называемой реакционной зоны шириной 2–4 нм, в границах которой протекает каталитический процесс. Также ими было показано на примере катализаторов Pt/CeO₂ и Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} (0.5 вес. % Pt), что допирование CeO₂ лантаном приводит к расширению реакционной зоны с 2.2 до 3.6 нм и одновременно с этим к росту скорости реакции, из чего был сделан вывод о взаимосвязи этих двух параметров [46]. В работе [41] предполагают, что монодентатная формиатная и карбоксилатная группы, которые являются интермедиатами, локализованы вблизи межфазной границы металл–оксид, что также говорит в пользу гипотезы о ее важной роли в каталитическом цикле ПК СО. С учетом этого предположения о такой локализации реакции встает вопрос о структуре активного центра в церий-оксидных катализаторах и, в частности, о состоянии нанесенного металла.

Так, в работе [49] авторами было показано, что катализаторы Pt/CeO₂, подвергшиеся травлению с удалением металлической платины, позволяли достичь равновесной степени превращения СО в ПК СО при более низкой температуре по сравнению с образцом до травления, в котором присутствовала фаза Pt⁰. На основании полученных данных был сделан вывод о том, что для катализа ПК СО важны именно неметаллические платиновые центры. К похожему выводу пришли авторы работы [50]: на основании результатов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и каталитических испытаний они предположили, что образцы Pt/CeO₂, в которых исходно большая часть платины присутствует в металлическом состоянии, характеризуются меньшей активностью в ПК СО по сравнению с теми, в которых металл находился преимущественно в состоянии Pt⁴⁺. При этом наблюдали восстановление Pt⁴⁺ до Pt⁰ в ходе реакции, из чего делали вывод, что каталитически активными являются только центры Pt⁰,

генерируемые *in situ* из окисленных форм. По-видимому, во всех этих случаях окисленная платина находилась на поверхности в форме оксидов или атомов, стабилизированных кислородом решетки оксидного носителя [51]. Таким образом, обнаруженный авторами эффект “активности” неметаллических платиновых центров может быть объяснен химической реакцией окисления СО кислородом из PtO_x, вследствие чего происходит образование СО₂ – продукта реакции ПК СО – и Pt⁰ [52]. Основываясь на этом предположении, можно заключить, что в работах [49, 50] окисленные формы платины являлись, по сути, реагентами, а истинными активными центрами выступали все же центры Pt⁰.

В цикле работ [42, 43, 46] эта гипотеза находит поддержку: авторы полагают, что в реакции задействованы атомы платины в металлическом состоянии. Общая структура активного центра ими представлена как Pt⁰–O_v–Ce³⁺, где O_v – кислородная вакансия на границе контакта. В соответствии с предложенным механизмом (схема 2), в ходе реакции происходит постоянное окисление этих вакансий водой с последующим образованием H₂, после чего вакансия регенерируется при окислении СО до СО₂. При этом авторами посредством кинетических экспериментов также было показано [42, 43], что скорость реакции, приведенная на длину границы контакта металла с носителем, растет с увеличением среднего размера частиц Pt.

Влияние размерного эффекта также наблюдали в работе [53]. Среди образцов Pt/CeO₂ с размером частиц от 0.8 до 9.3 нм, а также с единичными атомами Pt наибольшую скорость реакции, приведенную на грамм Pt, демонстрировал образец с размером частиц металла 3.8 нм (рис. 1). Однако стоит отметить, что содержание платины также увеличивалось от 0.2 до 5.2 вес. % при переходе от единичных атомов Pt к частицам размера 9.3 нм (рис. 2). При этом для расчета частоты оборотов реакции, которая была наибольшей также для образца с частицами 3.8 нм (рис. 1), брали общую площадь поверхности платины в катализаторе. Тем не менее, на основании исследований методами РФЭС и ИКС ДО авторы представили структуру активного центра, схожую с описанной выше [42, 43], с той лишь разницей, что атом платины находился в частично окисленном состоянии Pt^{δ+}. Квантово-химические расчеты и моделирование, приведенные в работе [47], также подтверждают важную роль центров на границе контакта Pt–оксид.

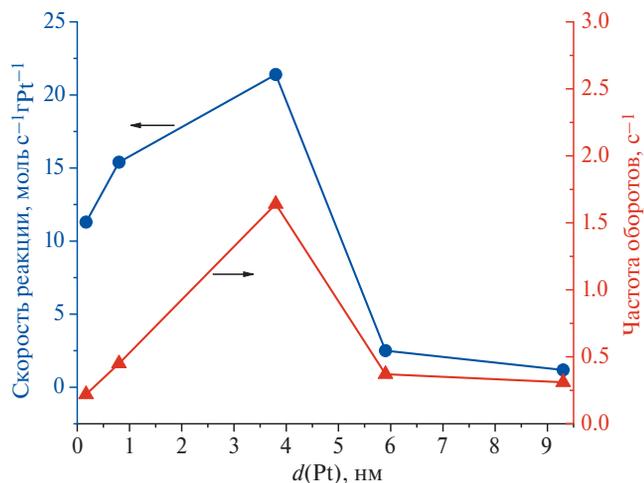


Рис. 1. Зависимость скорости реакции паровой конверсии СО и частоты оборотов катализаторов Pt/CeO₂ при 250°C от размера частиц платины (по данным работы [53]). Условия: скорость потока смеси 168000 мл г_{кат}⁻¹ ч⁻¹, состав смеси (об. %): 2 СО/10 Н₂О/88 N₂.

В недавней работе [54] методом *in situ* просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) изучали динамику состояния катализатора при 200°C в атмосфере СО и модельных условиях ПК СО (СО + Н₂О). В атмосфере СО в режиме реального времени наблюдали подвижность атомов в приповерхностных слоях частиц Pt за исключением тех, что находились вблизи или непосредственно на границе контакта Pt–CeO₂. После добавления в систему паров воды ситуация менялась на ровно противоположную, что, согласно выводам авторов, говорит об участии

атомов Pt у границы контакта с носителем в каталитическом цикле. Методом ИКС ДО зафиксировано исчезновение полос поглощения СО в области низких частот, которые относят к его адсорбции на атомах Pt вблизи периметра Pt–CeO₂. На основании этих результатов авторы подтвердили наличие взаимосвязи между приграничными атомами Pt и “восстановленными” центрами на поверхности CeO₂. Таким образом, полученные данные подтвердили, что активным центром является система Pt⁰–O_v–Ce³⁺. Вывод о металлическом состоянии платины был сделан на основании данных РФЭС, где наблюдали восстановление части атомов Pt²⁺ до Pt⁰ с повышением температуры в модельной смеси ПК СО. Так, например, при 200°C 55% приходилось на Pt⁰, а 45% – на Pt²⁺; с повышением температуры до 300°C доля Pt⁰ возрастала до 65%, а доля Pt²⁺ снижалась до 35%. Согласно приведенным оценкам, около половины центров Pt²⁺, находящихся непосредственно на границе контакта, в ходе реакции восстанавливаются до Pt⁰, и именно эти восстановленные атомы входят в состав активных центров, в то время как оставшиеся Pt²⁺ отвечают за взаимодействие с носителем и стабилизацию частицы Pt. Полученные результаты позволили авторам поддержать гипотезу об окислительно-восстановительном механизме протекания реакции, выдвинутой в работе [42].

Таким образом, в опубликованных исследованиях представлено достаточное количество доказательств в пользу участия CeO₂ в каталитическом цикле и протекания реакции ПК СО на границе контакта Pt–оксид. Показано, что для существования активного центра необходимо наличие на поверхности кислородной вакансии и ассоциированного с ней центра Ce³⁺. Исходя из этого, для повышения активности катализатора необходимо увеличивать концентрацию кислородных вакансий именно в реакционной зоне у границы контакта металла с оксидом [55].

5. ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ДОПИРОВАННОГО ОКСИДА ЦЕРИЯ НА СВОЙСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ

Как было отмечено выше, сам по себе CeO₂ склонен к образованию на поверхности кислородных вакансий, важных для ПК СО, особенно в восстановительной атмосфере. Если повысить дефектность структуры, можно увеличить число этих вакансий и, как следствие, активность катализатора. В таком случае одним из известных подходов является введение допирующих метал-

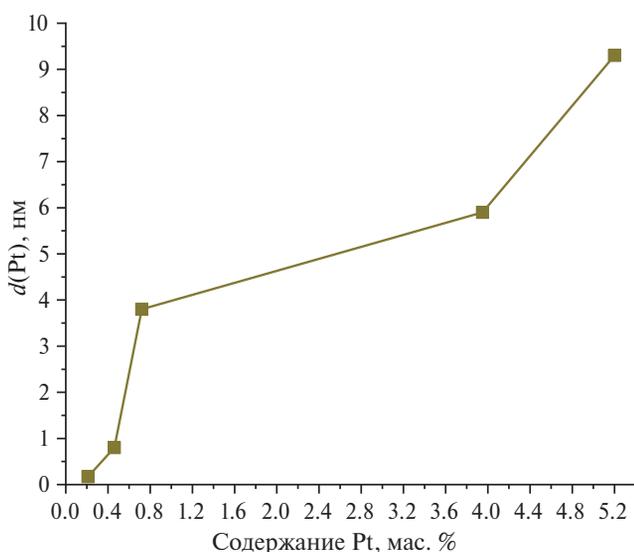


Рис. 2. Зависимость размера частиц платины в Pt/CeO₂ от содержания платины в катализаторе (по данным работы [53]).

лов в оксид, которые увеличивают количество микроискажений в решетке, что положительно сказывается на кислородной подвижности и его восстанавливаемости. Действительно, данный подход для улучшения каталитической активности церий-оксидных систем в ПК СО оказался достаточно распространенным.

Одним из наиболее часто используемых допирующих металлов является цирконий [26]. Так, в работе [56] было проведено исследование для серии катализаторов 1 вес. % Pt/Ce_{1-x}Zr_xO₂ (x = 0; 0.1; 0.25; 0.5; 0.75; 1). В смеси, имитирующей синтез-газ (H₂O : СО : Н₂ : СО₂ : N₂ = 26.1 : 3.0 : 29.8 : 11.2 : 29.9 (об. %)), при скорости потока 75000 мл г_{кат}⁻¹ ч⁻¹ наилучшую эффективность демонстрировал образец с x = 0.5: при T = 300°C степень превращения СО в его присутствии достигала 73.6% (табл. 3). При этом в статье не обсуждаются размеры нанесенных частиц платины и их влияние на эффективность катализаторов. Опираясь на данные температурно-программируемого восстановления (ТПВ) и XANES, авторы назвали причиной наблюдаемого положительного эффекта увеличение числа поверхностных дефектов при введении циркония в состав оксида. Кроме того, было показано, что допированные формы оксида, по сравнению с CeO₂, оказались менее склонны к образованию карбонатов на их поверхности, что является известной проблемой для оксидов с высокой кислородной подвижностью, приводящей к дезактивации [57, 58].

Похожие результаты были получены в работе [40] при исследовании серии 0.4 вес. % Pt/Ce_{1-x}Zr_xO₂ (x = 0; 0.25; 0.5; 0.75; 1). При увеличении значения x от 0 до 0.5 наблюдали рост скорости реакции, приведенной на грамм Pt.

Таблица 3. Зависимость степени превращения СО в реакции паровой конверсии при 300°C от состава носителя по данным работы [56]

Катализатор	Степень превращения СО, %
1% Pt/CeO ₂	61.3
1% Pt/Ce _{0.90} Zr _{0.10} O ₂	70.9
1% Pt/Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂	67.9
1% Pt/Ce _{0.50} Zr _{0.50} O ₂	73.6
1% Pt/Ce _{0.25} Zr _{0.75} O ₂	64.3
1% Pt/ZrO ₂	42.7
Термодинамическое равновесие	82.7

Авторы объясняют этот эффект возрастанием количества центров Ce³⁺ и, соответственно, активных –ОН-групп на поверхности. Однако из приведенных данных видно, что дисперсность платины увеличивается с ростом x от 0 до 0.5 и немного снижается при x = 0.75. Таким образом, для Ce-содержащих образцов причиной роста скорости реакции, приведенной на грамм Pt, может быть повышение эффективности использования нанесенного металла за счет увеличения площади его поверхности и, как следствие, числа атомов Pt, принимающих участие в каталитическом цикле.

Помимо Zr в качестве допантов использовали и другие редкоземельные металлы. Так, например, в работе [59] было исследовано влияния природы допирующего металла на примере серии образцов 1 вес. % Pt/Ce_{0.75}M_{0.25}O₂ (M = Zr, Sm, La). При проведении ТПВ для оксидов без нанесенной платины в случае M = Zr наблюдали рост поглощения H₂ в 2 раза по сравнению с CeO₂, для M = Sm и La – в 1.2 и 1.8 раза соответственно. Таким образом, было показано, что добавка циркония способствует лучшему восстановлению оксида. Также при введении Zr площадь удельной поверхности оксида увеличивалась относительно таковой CeO₂, в то время как при допировании Sm и La она, напротив, снижалась. При испытаниях образцов в ПК СО при 300°C в смеси, имитирующей синтез-газ (5.49 СО, 4.10 СО₂, 9.71 Н₂, 30.75 Н₂О, об. %), в случае допированных самарием и лантаном платиновых катализаторов степень превращения СО снижалась относительно Pt/CeO₂, при этом введение в структуру Zr приводило к ее значительному повышению. В частности, для 1 вес. % Pt/CeO₂ этот показатель составлял 46%, в то время как в присутствии 1 вес. % Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ он возрастал до 63%. Изменение содержания Zr в оксиде до 40 и 50% позволило повысить степень превращения СО до 68%. Однако дальнейшее увеличение количества Zr снижало эффективность, что, по-видимому, связано с формированием в этом случае фазы ZrO₂, которая была менее активна в ПК СО [40, 59]. Причиной отсутствия положительного эффекта от добавок Sm и La авторы называют сходство ионов Sm³⁺ и La³⁺ с Ce³⁺ с точки зрения ионного радиуса и электроотрицательности, что не позволяет им спровоцировать заметное искажение решетки оксида в отличие от Zr⁴⁺.

В работе [60] был исследован более широкий круг допантов. Для серии образцов 0.5 вес. % Pt/Ce_{0.9}M_{0.1}O₂ (M = Ca, La, Mg, Zn, Zr, Yb, Y, Gd) скорость реакции ПК СО, приве-

Таблица 4. Зависимость скорости реакции паровой конверсии СО и частоты оборотов катализатора при 250°С от природы М в образцах 0.5 вес. % Pt/Ce_{0.9}M_{0.1}O₂ по данным работы [60]

М	Дисперсность Pt, %	Скорость при 250°С, мкмоль·с ⁻¹ ·г ⁻¹	Частота оборотов при 250°С, с ⁻¹
Yb	40	13.10	1.28
Gd	52	11.10	0.83
Zr	100	10.70	0.42
Mg	58	10.10	0.68
La	73	9.65	0.52
Ca	45	6.22	0.54
Y	48	5.21	0.42
Zn	37	1.33	0.14
Без М	46	6.53	0.55

денная на грамм катализатора, в зависимости от М падала в ряду: Yb > Gd > Zr > Mg > La > CeO₂ > Ca > Y > Zn (исходная смесь: 3 об. % СО, 10 об. % Н₂O, He – баланс; табл. 4). Стоит отметить, что наибольшая дисперсность платины наблюдалась в случае М = Zr и La, а для остальных металлов эти величины были сопоставимы, поэтому авторы заключили, что природа допирующего металла действительно оказывает влияние на активность катализатора.

Сдругой стороны, в работе [61] сравнили катализаторы Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ и Pt/Ce_{0.4}Zr_{0.5}Y_{0.05}La_{0.05}O₂ в реакции паровой конверсии СО в смеси (об. %) 10 СО, 15 СО₂, 45 Н₂, 30 Н₂O. Оксидные носители и катализаторы на их основе имели схожие текстурные характеристики, размеры частиц платины в образцах с одинаковым массовым содержанием этого металла также были близки. Было показано, что внутри пар образцов с содержанием платины 5 и 1.9 мас. % нет заметной разницы в активности и селективности в реакции паровой конверсии СО. Это позволяет предположить, что введение допирующих металлов в состав оксидного носителя в большей степени влияет на текстурные характеристики, что может отразиться на размере нанесенных частиц Pt и, как следствие, на эффективности катализатора в реакции.

Исследования катализаторов на основе допированного CeO₂ представлены большим количеством публикаций. В частности, обнаруживаются работы о влиянии La [59, 62–66], Y [64, 67, 68], Gd [63, 68, 69], Sm [59, 68, 70], Pr [71–73], Fe [74], Sn [75] и других редкоземельных и переходных металлов на эффективность церий-оксидных систем в ПК СО. Однако на примере описанных выше работ видно, что Zr как допант выделяет-

ся среди других с точки зрения положительного эффекта как на дефектность структуры оксида и его способность к восстановлению, так и на дисперсность нанесенной платины. Кроме того, показано положительное влияние циркония на устойчивость оксида к спеканию и механические характеристики [26, 56, 76–79]. Таким образом, с точки зрения дальнейшего изучения и разработки высокоэффективных каталитических систем для реакции ПК СО именно оксид церия(IV), допированный цирконием, представляет наибольший интерес.

6. БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ Pt-СОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

Другим распространенным подходом к повышению активности катализаторов является переход к биметаллическим системам. Сплавление или контакт двух нанесенных металлов может обеспечить возникновение эффектов ансамбля и/или лигандов, которые, в свою очередь, могут вызвать заметное улучшение каталитических характеристик. В случае платиновых церий-оксидных систем для ПК СО такой подход оказался менее распространен по сравнению с допированием оксида церия. Исследования в этом направлении представлены небольшим числом публикаций.

В работе [80] изучали влияние рения на активность катализаторов Pt/Ce_{0.46}Zr_{0.54}O₂. Каталитические испытания образцов проводили в смеси, имитирующей продукт риформинга (6.9 СО, 10.4 СО₂, 31.1 Н₂, 31.0 Н₂O, 20.7 N₂, об. %). Было показано, что катализатор, в состав которого входило по ~1 вес. % Pt и Re (молярное отношение Pt : Re ≈ 1 : 1), характеризуется большей скоро-

стью реакции ПК СО, чем сумма скоростей реакции на соответствующих Pt- и Re-содержащих монометаллических образцах. Также Pt–Re-катализатор демонстрировал лучшую стабильность в условиях реакции при 300°C по сравнению с образцом без рения. Так, скорость реакции в присутствии 1.05 вес. % Pt/Ce_{0.46}Zr_{0.54}O₂ падала на 40% в течение первых 20 ч; впрочем, за следующие 40 ч она снизилась лишь на 5%. В то же время для Pt–Re-катализатора скорость реакции за 60 ч уменьшилась всего на 20%. С учетом данных о дисперсности платины в образцах, полученных методом хемосорбции СО, авторы пришли к выводу, что Re способствует уменьшению размера частиц Pt и их стабилизации, что замедляет спекание. К сожалению, в работе не приведены данные о наличии или отсутствии сплавных Pt–Re-частиц на поверхности катализатора. Аналогичные результаты для платиновых катализаторов на основе Ce_{0.58}Zr_{0.42}O₂ были получены в работе [81]. Показано, что наибольшая скорость реакции ПК СО наблюдалась при мольном соотношении Pt/Re = 2.

Также представлены данные о влиянии переходных металлов (M = Fe, Co, Ni) на активность катализаторов Pt/CeO₂ [63]. Среди образцов, содержащих 0.5 вес. % Pt и 2 вес. % M (мольное отношение Pt : M ≈ 1 : 15), наилучшие характеристики в ПК СО демонстрировал модифицированный железом катализатор: по сравнению с Pt/CeO₂ в его присутствии зафиксированы более высокие степень превращения СО и частота оборотов на один поверхностный атом платины. В то же время добавка Ni практически не оказала влияния на эффективность катализатора, а добавка Co даже привела к ухудшению его свойств в ПК СО. Авторами не было приведено прямых доказательств образования биметаллических частиц на поверхности носителя, поэтому роль Fe в увеличении активности катализатора в ПК СО осталась неясна. Однако, согласно данным РФЭС, введение Fe способствовало значительному росту доли Pt²⁺ на поверхности (Pt/CeO₂ – Pt⁰ : Pt²⁺ = 70 : 30, Pt–Fe/CeO₂ – Pt⁰ : Pt²⁺ = 50 : 50). Стоит отметить, что нанесение платины и железа производили методом пропитки растворами K₂PtCl₄ и FeCl₃, при этом после восстановления образцов никакой специальной отмывки не проводили. Следовательно, часть поверхностных центров CeO₂ могла быть отравлена хлором [82], что, возможно, влияло на активность катализаторов, однако авторы этот факт не обсуждали.

В статье [83] представлены данные об активности биметаллических катализаторов Pt–M/CeO₂–ZrO₂ (M = Na, Sn, Cu, Mo, Zn; массовое отношение Pt : M = 1 : 1, общая загрузка металлов составляла ~2 вес. %) в ПК СО в модельной смеси (8 об. % СО, 30 об. % Н₂O, N₂ – баланс). Для сравнения также был испытан образец 1 вес. % Pt/CeO₂–ZrO₂. Эффективность катализаторов с точки зрения температуры достижения равновесной степени превращения СО снижалась в ряду Pt ≈ Na ≈ Sn > Zn > Mo > Cu. При этом образцы с M = Na и Sn демонстрировали меньшую селективность в отношении побочной реакции метанирования оксидов углерода по сравнению с 1 вес. % Pt/CeO₂–ZrO₂. К сожалению, никаких данных о состоянии нанесенной на оксид металлической фазы не было приведено.

В работе [84] изучали влияние введения рения (мольное отношение Pt : Re = 1 : 1; 1.9 мас. % Pt) в качестве второго нанесенного металла на активность в ПК СО платиновых катализаторов, нанесенных на Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂, в смеси (об. %) 10 СО, 15 СО₂, 45 Н₂, 30 Н₂O. Было показано, что в случае биметаллических Pt–Re катализаторов максимальная степень превращения СО достигается при T ≈ 280°C, в то время как в случае катализатора без рения – только при T ≈ 330°C. Атмосфера термической обработки при формировании Re-содержащей фазы в ходе приготовления катализаторов не оказала существенного влияния на их свойства в реакции. Полученные данные позволили предположить, что основная роль рения состоит в стабилизации нанесенных частиц платины в ходе реакции, что способствует сохранению большего числа активных центров.

Таким образом, немногочисленные публикации, сообщая об исследованиях церий-оксидных Pt-содержащих биметаллических систем, с одной стороны, оставляют без ответа вопросы о природе промотирующего действия допирующих металлов и их взаимодействия с нанесенной платиной. С другой стороны, анализ этих работ показывает, что применение такого подхода к увеличению активности катализаторов в ПК СО в целом целесообразно и позволяет получать катализаторы ПК СО с улучшенными характеристиками.

7. СТРУКТУРИРОВАННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

Известными проблемами порошковых и гранулированных нанесенных катализаторов являются недостаточно эффективный тепло-

и массоперенос по слою катализатора, низкая механическая прочность, а также наличие гидродинамического сопротивления, которое вызывает перепад давления по слою катализатора и сокращает срок его службы. В качестве одного из решений этих проблем предлагается переход к структурированным катализаторам, где активный компонент наносится на металлическую или керамическую подложку в виде блока, имеющего в своей структуре большое число широких транспортных каналов. Например, в качестве таких подложек могут выступать алюминиевая или медная пена, керамические блоки из кордиерита или карбида кремния, блоки из фехрала (сплавы на основе FeCrAl) [85, 86].

В работе [87] для катализаторов 5 вес. % М/5 вес. % CeO₂/Al-пена (М = Ni, Ru, Pt, Rh, Pd) температура, соответствующая максимальной степени превращения СО в ходе реакции, повышалась в ряду Ni ≈ Ru < Pt < Rh < Pd (исходная смесь (об. %): 11.4 СО, 22.8 Н₂, 45.8 Н₂О, 20.0 N₂). При этом образцы с М = Pt и Pd характеризовались наименьшей селективностью к побочной реакции метанирования. Таким образом, нанесение платины позволило получить катализатор оптимальный с точки зрения эффективности и селективности в отношении целевой реакции ПК СО. Поскольку испытания проводили при малых временах контакта (15 мс, что соответствует объемной скорости потока смеси 240000 ч⁻¹), максимальная степень превращения СО, равная ~78%, достигалась в случае платинового образца только при 600°C. На основании расчетов авторами был сделан вывод об отсутствии внешне- и внутридиффузионных ограничений в этих условиях. Также была отмечена хорошая стабильность каталитического блока в условиях высоких температур (до 1000°C).

Для микроканального реактора с нанесенным на внутреннюю поверхность каналов катализатором Pt/CeO₂/Al₂O₃ (0.79 вес. % Pt) при скорости потока смеси 9400 нсм³ г_{кат}⁻¹ ч⁻¹ (состав смеси (об. %): 10 СО, 10 СО₂, 30 Н₂, 20 Н₂О, 30 Ar) максимальная степень превращения СО ~85% наблюдалась при T ≈ 280°C [45]. Авторами было отмечено, что такая система хорошо подходит для исследования кинетики, поскольку обеспечивает изотермический режим протекания реакции и отсутствие заметного влияния внутридиффузионных ограничений. Так, для этого микроканального реактора было показано, что порядок реакции по СО был близок к нулю, а присутствие

в смеси СО₂ и, в особенности, Н₂ негативно отражалось на скорости ПК СО.

В работе [88] исследовали каталитические свойства в ПК СО структурированного каталитического блока состава 1 вес. %Pt—1 вес. % Re/Ce_{0.74}Zr_{0.26}O₂/Al₂O₃/Al-пена. В смеси состава (об. %) 8 СО, 30 Н₂О, 62 N₂ при скорости потока 10000 ч⁻¹ равновесная степень превращения СО достигалась при T = 240°C; увеличение скорости потока в 2 раза способствовало повышению этой температуры на 40°C. В условиях смеси, имитирующей продукт риформинга (5.36 СО, 5.36 СО₂, 42.72 Н₂, 26.56 Н₂О, 20 N₂, об. %), при скорости потока 20000 ч⁻¹ равновесная степень превращения СО наблюдалась при T ≥ 300°C. При этом авторы отмечали, что во всем диапазоне температур (250—400°C) образования метана не зафиксировано. Также ими было показано в адиабатических условиях, что использование алюминиевой пены в качестве подложки способствует более равномерному распределению тепла реакции по всей длине блока за счет теплопереноса в направлении, противоположном потоку реагентов. В отличие от структурированного, для порошкового катализатора в начале слоя температура совпадала с заданной температурой нагрева, в то время как в конце его температура повышалась на 110°C.

В ходе каталитических испытаний в ПК СО блочного катализатора на основе скрученного в спираль листа FeCrAl фольги состава 2 вес. % Pt/CeO₂/Al₂O₃ + (5 мол. % MoO₃ + ZrO₂ : Eu₂O₃ (95 : 5)) (в массовом соотношении Pt/CeO₂/Al₂O₃ : MoO₃ + ZrO₂ + Eu₂O₃ = 1 : 5) наблюдали отсутствие градиента температуры по всей длине блока, что связывали с хорошими теплопроводящими свойствами подложки [89]. Для смеси состава (об. %) 9 СО, 30 Н₂О, 11 СО₂, 50 Н₂ было показано при T = 330°C, что фиксируемая в начале эксперимента степень превращения СО ~55% сохранялась в течение первых 6—7 ч испытаний, но спустя 70 ч она падала в 2 раза.

В работе [52] было проведено сравнение свойств в реакции ПК СО гранулированного катализатора 5 мас. % Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ и 0.33 мас. % Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂/θ-Al₂O₃/FeCrAl, представляющего собой блок из скрученной фехральной сетки с нанесенным на нее активным компонентом и также содержащего 5 мас. % Pt в пересчете на массу композиции Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂. При проведении реакции ПК СО на блочном катализаторе наблюдали нисходящий градиент температуры по длине блока, что может положительно отражаться на эффективности процесса, поскольку

сначала (при более высокой температуре) течению реакции способствуют кинетические факторы, а далее — термодинамические. При этом исследование гранулированного и блочного катализаторов в идентичных условиях показало их сопоставимую активность — в обоих случаях максимальная степень превращения СО была достигнута при одной и той же температуре (в случае блока для сравнения брали самую низкую температуру). Таким образом, была показана возможность перехода к структурированным системам на основе фехральной сетки без потери в эффективности в реакции ПК СО.

Как и в случае биметаллических Pt-содержащих катализаторов на основе оксида церия, работы по структурированным катализаторам также немногочисленны. Однако опубликованные исследования демонстрируют, что применение структурированных подложек действительно позволяет повысить эффективность использования тепла реакции, минимизировать диффузионные ограничения и проводить процесс при высоких скоростях потока реакционной смеси. Очевидно, что дальнейшее изучение таких систем для ПК СО имеет высокую степень актуальности.

8. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

К настоящему моменту работы, посвященные изучению свойств нанесенных на CeO_2 и его допированные формы платиновых катализаторов в реакции паровой конверсии СО, представлены достаточно большим массивом публикаций. В частности, рассмотрено влияние различных допирующих металлов в структуре CeO_2 , изучены основные кинетические закономерности протекания реакции, получены данные, позволяющие сделать предположения о механизме реакции и природе активных центров. Однако, несмотря на то что имеется 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 СО, водяной пар и инертный газ, что не дает представления об их активности в условиях реальных неразбавленных смесей, содержащих большое количество H_2 и CO_2 . А в работах, где испытания в условиях более близких к реальным все же были проведены, недостаточно внимания уделено проблеме протекания побочных реакций, в частности, метанирования (гидрирования) оксидов углерода.

Стоит отметить, что при всем разнообразии предложенных каталитических систем исследования биметаллических платиновых катализаторов, нанесенных на CeO_2 и его допированные формы, в реакции паровой конверсии СО 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 СО на структурированных катализаторах, которые обладают рядом очевидных преимуществ с точки зрения практического использования относительно гранулированных нанесенных каталитических систем.

По итогам анализа опубликованных работ можно заключить, что результаты исследований в направлении модификации CeO_2 редкоземельными металлами неоднозначны. Они скорее склоняют к выводу о том, что допирование, в частности цирконием, позволяет сделать структуру оксида более дефектной, приводит к росту удельной поверхности, термической и механической стабильности, однако влияние на частоту оборотов, отражающую активность каталитического центра, неочевидно. Наиболее перспективным направлением дальнейших исследований видится продолжение поиска высокоэффективных би- и полиметаллических Pt-содержащих катализаторов паровой конверсии СО. Особого внимания требует развитие методов приготовления, которые позволили бы воспроизводимо получать на поверхности CeO_2 именно сплавные Pt-содержащие частицы или частицы со структурой “ядро—оболочка”. Такой подход имеет наибольший потенциал с точки зрения снижения содержания в катализаторе благородного металла, однако в случае катализаторов, нанесенных на диоксид церия, этот потенциал на данный момент совсем не раскрыт. Причем важно адаптировать такие методики синтеза нанесенных би- и полиметаллических частиц для приготовления структурированных систем, которые, очевидно, с гораздо большей вероятностью будут применяться на практике.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Инсти-

туда катализа им. Г.К. Борескова (FWUR-2024-0033) в части анализа информации о механизмах действия катализаторов (Горлова А.М.). В части обзора литературных данных о составах, структуре и свойствах катализаторов работа выполнена при поддержке Российского научного фонда в рамках проекта 24-73-10134 (<https://rscf.ru/prjcard?rid=24-73-10134>, Горлова А.М., Потемкин Д.И.).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Evro S., Oni B.A., Tomomewo O.S.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2024. V. 78. P. 1449.
2. *Kamran M., Turzyński M.* // J. Energy Storage. 2024. V. 96. Art. 112601.
3. *Mitrofanov S.V., Kiryanova N.G., Gorlova A.M.* // Energies. 2021. V. 14. № 18. Art. 5946.
4. *Sadeq A.M., Homod R.Z., Hussein A.K., Togun H., Mahmoodi A., Isleem H.F., Patil A.R., Moghaddam A.H.* // Sci. Total Environ. 2024. V. 939. Art. 173622.
5. *Park E.D., Lee D., Lee H.C.* // Catal. Today. 2009. V. 139. № 4. P. 280.
6. *Kourougianni F., Arsalis A., Olympios A.V., Yiasoumas G., Konstantinou C., Papanastasiou P., Georgiou G.E.* // Renew. Energy. 2024. V. 231. Art. 120911.
7. *Singh K., Verma T.N., Dwivedi G., Shukla A.K.* // Process Saf. Environ. Prot. 2024. V. 190. P. 1067.
8. *Le Valley T.L., Richard A.R., Fan M.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2014. V. 39. № 30. P. 16983.
9. *AlHumaidan F.S., Absi Halabi M., Rana M.S., Vinoba M.* // Energy Convers. Manag. 2023. V. 283. Art. 116840.
10. *Rouwenhorst K.H.R., Engelmann Y., Van 'T Veer K., Postma R.S., Bogaerts A., Lefferts L.* // Green Chem. 2020. V. 22. № 19. P. 6258.
11. *Ratnasamy C., Wagner J.* // Catal. Rev. Sci. Eng. 2009. V. 51. № 3. P. 325.
12. *Baraj E., Ciahomý K., Hlinčík T.* // Fuel. 2021. V. 288. Art. 119817.
13. *Pal D.B., Chand R., Upadhyay S.N., Mishra P.K.* // Renew. Sustain. Energy Rev. 2018. V. 93. P. 549.
14. *Burns D.T., Piccardi G., Sabbatini L.* // Microchimica Acta. 2008. V. 160. № 1–2. P. 57.
15. *Reddy G.K., Smirniotis P.G.* Introduction About WGS Reaction / Water Gas Shift Reaction: Research Developments and Applications. Elsevier B.V., 2015. P. 1.
16. *Shilov V., Potemkin D., Rogozhnikov V., Snytnikov P.* // Materials. 2023. V. 16. № 2. Art. 599.
17. *Lee Y.L., Kim K.J., Hong G.R., Roh H.S.* // Chem. Eng. J. 2023. V. 458. Art. 141422.
18. *Печенкин А.А., Бадмаев С.Д., Беляев В.Д., Паукиштис Е.А., Стожкус О.А., Собянин В.А.* // Кинетика и катализ. 2017. Т. 58. № 5. С. 589.
19. *Zhang H., Sun Z., Hu Y.H.* // Renew. Sustain. Energy Rev. 2021. V. 149. Art. 111330.
20. *Rönsch S., Schneider J., Matthischke S., Schlüter M., Götz M., Lefebvre J., Prabhakaran P., Bajohr S.* // Fuel. 2016. V. 166. P. 276.
21. *Reddy G.K., Smirniotis P.G.* Low-Temperature WGS Reaction / Water Gas Shift Reaction: Research Developments and Applications. Elsevier B.V., 2015. P. 47.
22. *Баронская Н.А., Минюкова Т.П., Хасин А.А., Юрьева Т.М., Пармон В.Н.* // Успехи химии. 2010. Т. 79. № 11. С. 1112.
23. *Navarro R.M., Peña M.A., Fierro J.L.G.* // Chem. Rev. 2007. V. 107. № 10. P. 3952.
24. *Xue E., O'Keeffe M., Ross J.R.H.* // Catal. Today. 1996. V. 30. № 1–3. P. 107.
25. *Chen W.H., Chen C.Y.* // Appl. Energy. 2020. V. 258. Art. 114078.
26. *Devaiah D., Reddy L.H., Park S.E., Reddy B.M.* // Catal. Rev. Sci. Eng. 2018. V. 60. № 2. P. 177.
27. *Rodriguez J.A., Grinter D.C., Liu Z., Palomino R.M., Senanayake S.D.* // Chem. Soc. Rev. 2017. V. 46. № 7. P. 1824.
28. *Salaev M.A., Salaeva A.A., Kharlamova T.S., Mamontov G.V.* // Appl. Catal. B: Environ. 2021. V. 295. Art. 120286.
29. *Kim Y.T., Park E.D., Lee H.C., Lee D., Lee K.H.* // Appl. Catal. B: Environ. 2009. V. 90. № 1. P. 45.
30. *Panagiotopoulou P., Kondarides D.I.* // Catal. Today. 2006. V. 112. № 1. P. 49.
31. *Panagiotopoulou P., Kondarides D.I.* // J. Catal. 2004. V. 225. № 2. P. 327.
32. *Горлова А.М., Симонов П.А., Стожкус О.А., Пахарукова В.П., Снытников П.В., Потемкин Д.И.* // Кинетика и катализ. 2021. Т. 62. № 6. С. 773.
33. *Mendelovici L., Steinberg M.* // J. Catal. 1985. V. 96. № 1. P. 285.
34. *Palma V., Ruocco C., Cortese M., Renda S., Meloni E., Festa G., Martino M.* // Metals (Basel). 2020. V. 10. № 7. P. 1.
35. *Jacobs G., Chenu E., Patterson P.M., Williams L., Sparks D., Thomas G., Davis B.H.* // Appl. Catal. A: Gen. 2004. V. 258. № 2. P. 203.
36. *Jacobs G., Williams L., Graham U., Thomas G.A., Sparks D.E., Davis B.H.* // Appl. Catal. A: Gen. 2003. V. 252. № 1. P. 107.
37. *Reddy G.K., Smirniotis P.G.* Mechanism and Kinetics of the WGS Reaction / Water Gas Shift Reaction: Research Developments and Applications. Elsevier B.V., 2015. P. 225.

38. *Shido T., Iwasawa Y.* // *J. Catal.* 1992. V. 136. № 2. P. 493.
39. *Azzam K.G., Babich I.V., Seshan K., Lefferts L.* // *J. Catal.* 2007. V. 251. № 1. P. 153.
40. *Vignatti C.I., Avila M.S., Apesteguía C.R., Garetto T.F.* // *Catal. Today.* 2011. V. 171. № 1. P. 297.
41. *Vecchiotti J., Bonivardi A., Xu W., Stacchiola D., Delgado J.J., Calatayud M., Collins S.E.* // *ACS Catal.* 2014. V. 4. № 6. P. 2088.
42. *Kalamaras C.M., Dionysiou D.D., Efstathiou A.M.* // *ACS Catal.* 2012. V. 2. № 12. P. 2729.
43. *Kalamaras C.M., Americanou S., Efstathiou A.M.* // *J. Catal.* 2011. V. 279. № 2. P. 287.
44. *Bunluesin T., Gorte R.J., Graham G.W.* // *Appl. Catal. B: Environ.* 1998. V. 15. № 1–2. P. 107.
45. *Germani G., Schuurman Y.* // *AIChE Journal.* 2006. V. 52. № 5. P. 1806.
46. *Kalamaras C.M., Petallidou K.C., Efstathiou A.M.* // *Appl. Catal. B: Environ.* 2013. V. 136–137. P. 225.
47. *Aranifard S., Ammal S.C., Heyden A.* // *J. Catal.* 2014. V. 309. P. 314.
48. *Ammal S.C., Heyden A.* // *ACS Catal.* 2019. V. 9. № 9. P. 7721.
49. *Fu Q., Saltsburg H., Flytzani-Stephanopoulos M.* // *Science.* 2003. V. 301. № 5635. P. 935.
50. *Mei Z., Li Y., Fan M., Zhao L., Zhao J.* // *Chem. Eng. J.* 2015. V. 259. P. 293.
51. *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. Art. 119931.
52. *Gorlova A.M., Panafidin M.A., Shilov V.A., Pakharukova V.P., Snytnikov P.V., Potemkin D.I.* // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2023. V. 48. № 32. P. 12015.
53. *Yuan K., Guo Y., Lin Q.L., Huang L., Ren J.T., Liu H.C., Yan C.H., Zhang Y.W.* // *J. Catal.* 2021. V. 394. P. 121.
54. *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.
55. *Petallidou K.C., Kalamaras C.M., Efstathiou A.M.* // *Catal. Today.* 2014. V. 228. P. 183.
56. *Ricote S., Jacobs G., Milling M., Ji Y., Patterson P.M., Davis B.H.* // *Appl. Catal. A: Gen.* 2006. V. 303. № 1. P. 35.
57. *Liu X., Ruettinger W., Xu X., Farrauto R.* // *Appl. Catal. B: Environ.* 2005. V. 56. № 1–2. P. 69.
58. *Fu Q., Deng W., Saltsburg H., Flytzani-Stephanopoulos M.* // *Appl. Catal. B: Environ.* 2005. V. 56. № 1–2. P. 57.
59. *Duarte de Farias A.M., Nguyen-Thanh D., Fraga M.A.* // *Appl. Catal. B: Environ.* 2010. V. 93. № 3–4. P. 250.
60. *Panagiotopoulou P., Papavasiliou J., Avgouropoulos G., Ioannides T., Kondarides D.I.* // *Chem. Eng. J.* 2007. V. 134. № 1–3. P. 16.
61. *Горлова А.М., Пахарукова В.П., Стонкус О.А., Розожников В.Н., Гладкий А.Ю., Снытников П.В., Потемкин Д.И.* // *Кинетика и катализ.* 2023. Т. 64. № 4. С. 447.
62. *Lee K., Knoblauch N., Agrafiotis C., Pein M., Roeb M., Sattler C.* // *Open Ceramics.* 2022. V. 10. Art. 100269.
63. *Yuan K., Sun X.C., Yin H.J., Zhou L., Liu H.C., Yan C.H., Zhang Y.W.* // *J. Energy Chem.* 2022. V. 67. P. 241.
64. *Li S., Deng J., Wang J., Chen Y., Li Y.* // *J. Rare Earths.* 2023. V. 41. I. 12. P. 1969.
65. *Sartoretti E., Novara C., Chiodoni A., Giorgis F., Piemetti M., Bensaid S., Russo N., Fino D.* // *Catal. Today.* 2022. V. 390–391. P. 117.
66. *Andreeva D., Idakiev V., Tabakova T., Ilieva L., Falaras P., Bourlinos A., Travlos A.* // *Catal. Today.* 2002. V. 72. № 1–2. P. 51.
67. *Tabakova T., Ilieva L., Ivanov I., Manzoli M., Zanel-la R., Petrova P., Kaszkur Z.* // *J. Rare Earths.* 2019. V. 37. № 4. P. 383.
68. *Andreeva D., Ivanov I., Ilieva L., Abrashev M.V., Zanel-la R., Sobczak J.W., Lisowski W., Kantcheva M., Avdeev G., Petrov K.* // *Appl. Catal. A: Gen.* 2009. V. 357. № 2. P. 159.
69. *Kaur T., Singh K., Kolte J.* // *Mater. Today Proc.* 2023. V. 80. № 2. P. 937.
70. *Chanapattharapol K.C., Krachumram S., Kidkhunthod P., Poo-arporn Y.* // *Solid State Sci.* 2020. V. 99. Art. 106066.
71. *Ballauri S., Sartoretti E., Hu M., D'Agostino C., Ge Z., Wu L., Novara C., Giorgis F., Piemetti M., Fino D., Russo N., Bensaid S.* // *Appl. Catal. B: Environ.* 2023. V. 320. Art. 121898.
72. *Shi J., Li H., Genest A., Zhao W., Qi P., Wang T., Rupprechter G.* // *Appl. Catal. B: Environ.* 2022. V. 301. Art. 120789.
73. *Poggio-Fraccari E., Mariño F., Laborde M., Baronetti G.* // *Appl. Catal. A: Gen.* 2013. V. 460–461. № 3. P. 15.
74. *González-Castaño M., Ivanova S., Centeno M.A., Ioannides T., Arellano-García H., Odriozola J.A.* // *Int. J. Energy Res.* 2021. V. 45. № 9. P. 13978.
75. *Gupta A., Hegde M.S.* // *Appl. Catal. B: Environ.* 2010. V. 99. № 1–2. P. 279.
76. *Mamontov E., Egami T., Brezny R., Koranne M., Tyagi S.* // *J. Phys. Chem. B.* 2000. V. 104. № 47. P. 11110.
77. *Li J., Liu X., Zhan W., Guo Y., Guo Y., Lu G.* // *Catal. Sci. Technol.* 2016. V. 6. № 3. P. 897.
78. *Song L., Zhu L., Li L.* // *Crystals (Basel).* 2018. V. 8. № 7. Art. 261.
79. *Deshpande P.A., Hegde M.S., Madras G.* // *Appl. Catal. B: Environ.* 2010. Vol. 96. № 1–2. P. 83–93.

80. Choung S.Y., Ferrandon M., Krause T. // *Catal. Today*. 2005. V. 99. № 3. P. 257.
81. Radhakrishnan R., Willigan R.R., Dardas Z., Vander-spurt T.H. // *Appl. Catal. B: Environ.* 2006. V. 66. № 1–2. P. 23.
82. Konishcheva M.V., Potemkin D.I., Snytnikov P.V., Stonkus O.A., Belyaev V.D., Sobyenin V.A. // *Appl. Catal. B: Environ.* 2018. V. 221. P. 413.
83. Palma V., Martino M., Pisano D., Ciambelli P. // *Chem. Eng. Trans.* 2016. V. 52. P. 481.
84. Gorlova A.M., Rogozhnikov V.N., Pechenkin A.A., Nikulina I.E., Potemkin D.I. // *Nanobiotechnol. Rep.* 2023. Vol. 18. № Suppl. 2. P. S279.
85. Palma V., Ruocco C., Cortese M., Martino M. // *Catalysts*. 2019. V. 9. № 12. P. 1.
86. Konishcheva M.V., Svintsitskiy D.A., Potemkin D.I., Rogozhnikov V.N., Sobyenin V.A., Snytnikov P.V. // *ChemistrySelect*. 2020. V. 5. № 3. P. 1228.
87. Wheeler C., Jhalani A., Klein E.J., Tummala S., Schmidt L.D. // *J. Catal.* 2004. V. 223. № 1. P. 191.
88. Palma V., Pisano D., Martino M. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2018. V. 43. № 26. P. 11745.
89. García-Moncada N., Groppi G., Beretta A., Romero-Sarria F., Odriozola J.A. // *Catalysts*. 2018. V. 8. № 12. P. 594.

Ceria-Supported Platinum Water Gas Shift Catalysts: Composition, Structure, Reaction Mechanism

A. M. Gorlova¹, *, D. I. Potemkin¹

¹*Borekov Institute of Catalysis SB RAS, Acad. Lavrentieva ave. 5, Novosibirsk, 630090 Russia*

**e-mail: gorlova@catalysis.ru*

Water gas shift is an industrially important reaction included in the process chain for producing pure hydrogen from methane or other hydrocarbon feedstocks. The relevance of the process has increased with the invention of modern fuel cells, which require high-purity hydrogen for power. The need to develop hydrogen infrastructure and, at the same time, the difficulties of transporting this gas have stimulated the search for catalysts that are convenient and effective for hydrogen production and purification in compact mobile units. For water gas shift reaction, noble metal catalysts are considered as possible options. This article presents a review of studies devoted to platinum catalysts supported on ceria and its doped forms for the water gas shift reaction. The influence of the oxide support composition on the catalytic properties of such systems is considered, variants of the reaction mechanism and active site structure are presented, and the results of studies of bimetallic Pt-containing and structured catalysts are summarized.

Keywords: water gas shift, platinum catalyst, ceria, hydrogen purification