

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА



На правах рукописи

Иванин Игорь Андреевич

**Металл-модифицированные цеолиты в полном и селективном
окислении монооксида углерода**

1.4.14 – Кинетика и катализ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2024

Диссертация подготовлена в лаборатории молекулярно-организованных каталитических систем на кафедре химической кинетики химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова

- Научный руководитель** – **Шилина Марина Ильинична** – кандидат химических наук, доцент
- Официальные оппоненты** – **Кустов Леонид Модестович** – доктор химических наук, профессор, ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, лаборатория №14 разработки и исследования полифункциональных катализаторов, заведующий лабораторией
- Ведягин Алексей Анатольевич** – доктор химических наук, доцент, ЗАО «Нижегородские сорбенты», директор по развитию
- Смирнов Андрей Валентинович** – кандидат химических наук, доцент, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра физической химии, ведущий научный сотрудник

Защита диссертации состоится «17» мая 2024 г. в 15 часов 00 минут на заседании диссертационного совета МГУ.014.3 Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Химический факультет МГУ, аудитория СХА (преп.).

E-mail: mish@kinet.chem.msu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/014.3/2964>

Автореферат разослан «__» апреля 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент



М.И. Шилина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы и степень ее проработанности. Каталитическое окисление монооксида углерода (СО) кислородом имеет большое значение для многих отраслей. Этот процесс является способом, позволяющим удалить СО из газовых смесей, что используется для очистки выхлопных газов автомобилей, отходящих газов промышленных предприятий, находит применение в различных технических устройствах. Помимо *полного окисления СО* (ТОХ), отдельной важной задачей является *селективное окисление СО кислородом в присутствии H_2* (PROX). Водород высокой степени очистки от СО необходим, в частности, для работы топливных элементов. Для катализаторов, предназначенных для СО-PROX, важна возможность достижения высокой конверсии СО в широком диапазоне температур при отсутствии окисления водорода и протекания других побочных реакций. Реакция окисления СО также представляет фундаментальный научный интерес, поскольку является модельным процессом, который позволяет сравнить и охарактеризовать особенности различных катализаторов, исследовать природу активных центров и механизмы каталитических реакций.

Наиболее часто для окисления СО применяют катализаторы, содержащие благородные металлы, существенным недостатком которых является их высокая стоимость. По этой причине внимание исследователей привлекает разработка более дешевых альтернатив на основе оксидов переходных металлов. Среди них больше всего публикаций посвящено системам Co_3O_4 - CeO_2 и CuO - CeO_2 , как массивным, так и нанесенным на различные оксидные носители. Пористые носители, к которым относятся, в том числе, цеолиты, позволяют уменьшить количество используемого активного компонента, способствовать более высокой дисперсности и улучшить каталитические характеристики.

Цеолиты представляют собой высокопористые алюмосиликатные материалы, которые благодаря особой структуре пор и каналов и наличию в них кислотных центров могут выступать не просто как носитель для активного компонента катализатора, но способствовать формированию новых типов активных центров, не характерных для обычных оксидных систем. Координационное окружение, создаваемое цеолитным каркасом, может способствовать стабилизации катионов металлов в нетипичных степенях окисления. Используя цеолит с разной структурой каналов, изменяя количественное отношение введенного металла к алюминию в каркасе цеолита, природу и количественное

соотношение введенных металлов, а также способ их введения в цеолит, можно регулировать формирование центров различных типов.

Несмотря на многочисленные данные по использованию цеолитов, содержащих переходные металлы, в различных окислительно-восстановительных процессах (окисление CH_4 , восстановление NO и т.д.), существует лишь немного работ, посвященных данным системам в качестве катализаторов окисления CO . Ранее проведенные исследования [1] показали, что при модификации цеолита ZSM-5 солями кобальта происходит формирование оксокатионов $[\text{Co}^{\text{III}}_x\text{O}_y]^{n+}$ в его каналах. Это позволяет получить катализатор, проявляющий высокую активность в окислении CO , а также превосходящий нанесенный Co_3O_4 по стабильности. Цеолит ZSM-5, модифицированный медью и церием, известен в качестве активного катализатора горения CO , однако до сих пор не проверена возможность его использования в CO-PROX . Кроме того, отсутствуют данные о зависимости каталитических характеристик таких систем от соотношения металлов и структуры цеолита.

В связи с этим, **целью** данной работы является разработка катализаторов полного (TOX) и селективного в присутствии H_2 (PROX) окисления CO на основе цеолитов, модифицированных переходными металлами, и установление взаимосвязи между их строением, природой активных центров и каталитическими характеристиками.

Для достижения этой цели были поставлены и решены следующие **задачи**:

1. Модификация цеолитов ZSM-5 и Бета переходными металлами (Co-Ce, Cu-Ce) при различных количественных отношениях введенных металлов друг к другу и к алюминию в каркасе цеолита.
2. Установление состава, строения и природы активных центров полученных катализаторов с использованием различных физико-химических методов.
3. Тестирование каталитических систем в реакциях полного окисления CO и селективного окисления CO в присутствии водорода.

Объектами исследования выбраны каталитические системы на основе цеолитов ZSM-5 с различным содержанием алюминия ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30, 55, 80$) и Бета ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 38$), модифицированных переходными металлами (Co-Ce, Cu-Ce).

Предметом исследования являются каталитические характеристики металл-модифицированных цеолитов в реакциях полного и селективного окисления CO в

присутствии водорода в зависимости от состава катализатора и природы активных центров.

Научная новизна работы:

1. Впервые показано, что катализаторы на основе цеолита ZSM-5, модифицированные церием и кобальтом, проявляют высокую активность в окислении CO.
2. Показано, что эффект синергизма кобальта и церия в окислении CO на биметаллических катализаторах на основе цеолита ZSM-5 может быть связан с формированием в каналах цеолита смешанных кобальт-цериевых структур оксокатионной природы. Наибольшее количество таких структур формируется при оптимальном атомном соотношении $Co/Ce = 3$, что приводит к максимуму каталитической активности как в полном, так и в селективном окислении CO в присутствии H_2 .
3. Установлено, что отношение SiO_2/Al_2O_3 в каркасе цеолита играет двойственную роль для катализаторов селективного окисления CO на основе кобальт-церий-модифицированных цеолитов ZSM-5: повышенное содержание алюминия, с одной стороны, способствует большей концентрации оксокатионных центров, а с другой - увеличивает содержание изолированных катионов кобальта, что негативно сказывается на селективности в присутствии водорода.
4. Впервые показано, что синергический эффект в биметаллических катализаторах на основе цеолита, модифицированного медью и церием, может быть связан не только с взаимодействием ионов Cu^+ и оксида церия, но и с формированием совместных медь-цериевых структур в каналах цеолита.
5. Впервые установлено влияние структурного типа цеолита и содержания алюминия в его каркасе на активность медь-церий-модифицированных цеолитов в окислении CO.
6. Впервые показано, что цеолит ZSM-5, модифицированный медью и церием, является перспективным катализатором селективного окисления CO в присутствии водорода, позволяя достичь $>99\%$ конверсии CO в диапазоне $150 - 190$ °C.
7. Показано, что различия в закономерностях влияния соотношения введенных металлов и содержания алюминия в цеолитах на каталитические характеристики

систем Co/Ce/ZSM-5 и Cu/Ce/ZSM-5 связаны с различной природой ключевых активных центров.

Теоретическая и практическая значимость работы. Сделанные в работе выводы о природе активных центров и закономерностях их формирования представляют интерес для разработки новых катализаторов на основе цеолитов, а также для интерпретации данных, полученных при исследовании подобных систем различными физико-химическими методами.

Методология и методы исследования. Катализаторы были приготовлены методом пропитки по влагоёмкости. Состав и структура катализаторов исследованы с применением комплекса физико-химических методов: низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, сканирующей (СЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии в сочетании с энергодисперсионным анализом (СЭМ-ЭДА, ПЭМ-ЭДА), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), термопрограммируемого восстановления водородом (H_2 -ТПВ), спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), электронной спектроскопии диффузного отражения (ЭСДО), инфракрасной спектроскопии диффузного отражения (ИКДО) адсорбированного монооксида углерода, в том числе *in situ* при восстановительной термообработке. Каталитические свойства полученных катализаторов исследованы путем каталитического тестирования в окислении CO в проточном реакторе, как в отсутствие, так и в присутствии водорода.

Положения, выносимые на защиту:

1. Цеолиты ZSM-5, модифицированные катионами церия и кобальта либо церия и меди, являются активными катализаторами полного и селективного в присутствии водорода окисления CO кислородом при 100 – 200°C. Наиболее высокую активность демонстрируют катализаторы с атомными отношениями металлов, близкими к 3 для Co:Ce и 0.5 для Cu:Ce.
2. Изменения в количественных отношениях введенных металлов друг к другу и к атомам алюминия в каркасе цеолита различным образом влияют на каталитические характеристики кобальтсодержащих и медьсодержащих композитов, что обусловлено разным составом активных центров, формирующихся на поверхности катализаторов.

3. Эффект синергизма металлов в окислении CO на катализаторах, содержащих кобальт и церий, связан с формированием в каналах цеолита смешанных структур оксокатионной природы, содержащих оба металла в степенях окисления +3.
4. Эффект синергизма металлов в окислении CO на катализаторах, содержащих медь и церий, обусловлен участием двух типов активных центров, вклад которых определяется соотношением металлов и содержанием алюминия в каркасе цеолита: ионов Cu^+ , связанных с частицами CeO_2 на поверхности, и смешанных медь-цериевых оксокатионов в каналах цеолита.
5. Цеолит ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$), модифицированный медью (2.6 масс.%) и церием (10 масс.%) позволяет достичь > 99% конверсии CO в CO-PROX в диапазоне 150-190 °C.

Степень достоверности результатов. Достоверность результатов работы обусловлена тщательной подготовкой и отработкой методик проведения экспериментов, применением комплекса современных физико-химических методов исследования, а также сравнением полученных результатов с литературными данными. Кроме того, основные результаты работы опубликованы в российских и международных журналах и прошли рецензирование со стороны коллег-исследователей, что подтверждает высокую степень достоверности полученных результатов.

Апробация результатов. Основные результаты работы докладывались на российских и международных научных конференциях в рамках устных и стендовых сессий: XXXVI Всероссийском симпозиуме молодых ученых по химической кинетике (2019 г., пос. Поведники), Французской конференции по катализу FCCat (2019 г., Фрежюс, Франция), Симпозиуме «Современная химическая физика» (2019 и 2021 г., Туапсе), Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (2020, 2022, 2023 г., Москва), VI Мемориальном Семинаре «Гомогенные и закрепленные металлокомплексные катализаторы для процессов полимеризации и нефтехимии» (2021 г., пос. Листвянка Иркутской обл.), IV Российском конгрессе по катализу «Роскатализ» (2021 г., Казань), 8 Азиатском симпозиуме по современным материалам ASAM-8 (2023 г., Новосибирск).

Личный вклад автора. Автор участвовал в постановке цели, задач и составлении программы исследований, синтезе каталитических систем, участвовал в обработке и интерпретации результатов каталитических экспериментов, а также данных физико-

химических методов. Автор самостоятельно проводил исследования всех образцов методом сканирующей электронной микроскопии, ИК-спектроскопии адсорбированного СО, непосредственно участвовал в исследованиях методом электронной спектроскопии. Автором проведён поиск и анализ научной литературы, систематизированы результаты исследований, сформулированы выводы и подготовлены публикации по теме работы. В работах, опубликованных в соавторстве, вклад соискателя является определяющим и составляет от 50 до 80%.

Публикации. Основное содержание работы в полной мере изложено в 4 статьях (общим объёмом 6 условных печатных листов) в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.14 – «кинетика и катализ».

Структура и объём диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы (глава 1), экспериментальной части (глава 2), результатов и их обсуждения (главы 3 и 4), заключения, а также списка цитируемой литературы. Работа изложена на 137 страницах машинописного текста, содержит 49 рисунков, 18 таблиц. Список цитируемой литературы включает в себя 196 работ.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, показана научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов.

В **Главе 1** рассмотрены особенности каталитического окисления СО, в том числе, механизмы окисления СО на различных катализаторах. Обсуждаются каталитические системы, используемые в СО-TOX и СО-PROX, преимущественно на основе оксидов переходных металлов, их достоинства и недостатки. Рассмотрены особенности структуры и свойств цеолитов, а также типы возможных активных центров, формирующихся в катализаторах на основе цеолитов, модифицированных переходными металлами.

В каркасе цеолита Al^{3+} , находящийся на месте Si^{4+} , создает локальный отрицательный заряд, компенсируемый положительными противоионами, способными подвергаться обмену. Следовательно, максимальное количество металла (M), которое может быть введено в цеолит в виде катионов и оксокатионов, *определяется содержанием алюминия в каркасе*. Если атомное отношение M/Al превышает 1, избыток металла не

сможет занять ионообменные позиции и сформирует частицы оксида на внешней поверхности.

Глава 2 содержит перечень исходных материалов, методики синтеза катализаторов, методологию физико-химического исследования и каталитических экспериментов, а также описание используемого оборудования.

Синтез катализаторов проводили методом последовательной пропитки по влагеомкости. После пропитки образцы сушили, затем прокаливали в токе воздуха. Состав образца, порядок нанесения металлов и отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ использованного цеолита отражены в обозначении образца. Например, 2.5Co/2Ce/Z-55 содержит 2.5 масс.% кобальта и 2 масс.% церия, нанесенные на ZSM-5 с $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 55$ (Z-55), причем сначала наносили церий, затем – кобальт; 2.6Cu/10Ce/B-38 содержит 2.6 масс.% меди и 10 масс.% церия, нанесенные на цеолит Бета с $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 38$ (B-38).

Полученные катализаторы тестировали в проточном реакторе в реакциях CO-TOX (исходная смесь 1% CO, 1% O₂, 98 об.% He) и CO-PROX (1% CO, 1% O₂, 49% H₂, 49 об.% He) при температурах 50–250°C и атмосферном давлении циклами нагревания-охлаждения (2–4 цикла). Образцы предварительно прогревали в потоке He при 450°C в течение 60 мин. Каталитическую активность оценивали по температуре достижения 50% конверсии CO (T_{50}) либо по кажущейся скорости реакции r (моль/(г_{кат}·с)) при определенной температуре. Для CO-PROX также определяли селективность реакции по кислороду.

Для исследования методом ИК-спектроскопии ДО адсорбированного CO образцы подвергали предварительной термовакуумной обработке (при остаточном давлении 1×10^{-3} кПа): кобальтсодержащие – 60 мин при 200°C, затем 100 мин при 400°C; медьсодержащие – 120 мин при 280°C). Для исследования методом H₂-ТПВ навески образцов (0.06 г) предварительно нагревали до 300 °C в потоке аргона в течение 0.5 ч. Остальные физико-химические исследования проводили без специальной термообработки образцов.

Обсуждение результатов представлено в **Главе 3 (кобальт-цериевые системы)** и **Главе 4 (медь-цериевые системы)**.

Глава 3. Кобальт-церий-модифицированные цеолиты в полном и селективном окислении CO.

Серию моно- и биметаллических катализаторов синтезировали на основе цеолитов ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30; 55; 80$) с содержанием кобальта и церия от 0 до 4 масс.%. В биметаллических композитах варьировали отношение Co/Ce; при этом атомное отношение

(Co+Ce)/Al в большинстве случаев не превышало 1. Это позволило минимизировать образование частиц оксидов (Co_3O_4 , CeO_2) на поверхности, чтобы выяснить отличия катализаторов на основе цеолитов от «традиционных» оксидных систем.

Полученные материалы были протестированы в **CO-TOX** и **CO-PROX** (Таблица 1). Как видно из приведенных данных, биметаллические образцы более активны по сравнению с монометаллическими, т.е. присутствует эффект синергизма металлов.

Таблица 1. Каталитические характеристики Co-Ce-модифицированных цеолитов в CO-TOX и CO-PROX: температуры 50% конверсии CO (T_{50}), кажущиеся скорости реакции окисления CO при 130°C (r_{130}), максимальные конверсии CO (X_{\max}) и температуры их достижения (T_{\max})

Катализатор	Co/Ce (ат.)	CO-TOX		CO-PROX		
		T_{50} , °C	$r_{130} \cdot 10^7$, моль/($\Gamma_{\text{кат}} \cdot \text{c}$)	T_{50} , °C	X_{\max} , %	T_{\max} , °C
2Ce/Z-55	-	>250	0.07	-	32	310
1.7Co/Z-55	-	176	0.24	211	73	250
4Ce/1.7Co/Z-55	1	160	0.7	200	72	250
1.7Co/4Ce/Z-55	1	142	1.3	178	76	230
1.7Co/2Ce/Z-55	2	135	1.6	168	86	230
2.5Co/2Ce/Z-55	3	98	3.6	136	95	200
4Co/2Ce/Z-55	4.8	100	3.6	136	95	190
2Co/2Ce/Z-30	2.4	78	3.0	148	93	210
2Co/1.6Ce/Z-80	3	157	0.8	161	82	210
2.7Co/2.1Ce/Z-80	3	116	2.5	141	95	190

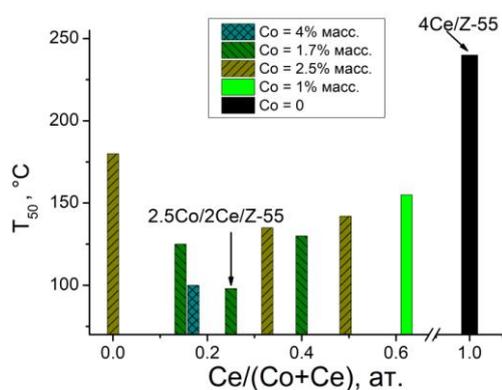


Рисунок 1. Зависимость температуры 50% конверсии CO в TOX на кобальт-церий-модифицированных цеолитах Z-55 от соотношения металлов.

Активность биметаллических катализаторов экстремально зависит от соотношения металлов (Рисунок 1). Максимальная активность ($T_{50} = 98^\circ\text{C}$) наблюдается при $\text{Co/Ce} = 3$ (2.5Co/2Ce/Z-55). Увеличение содержания Al в каркасе цеолита при близком содержании введенных металлов (около 2 масс.% Co, 2 масс.% Ce) приводит к росту активности в окислении CO, что видно по уменьшению T_{50} от 157°C до 78°C при переходе от 2Co/1.6Ce/Z-80 к 2Co/2Ce/Z-30 (Таблица 1).

Данные каталитических экспериментов в CO-PROX показаны на Рисунке 2. В данных условиях возможно протекание двух конкурирующих реакций:

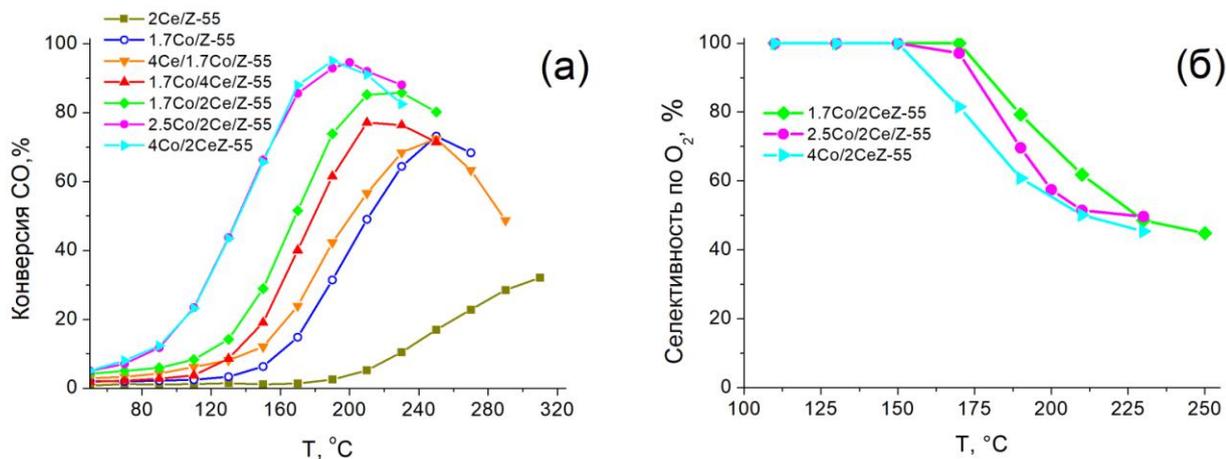


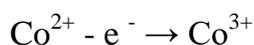
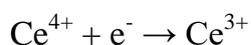
Рисунок 2. Конверсия CO (а) и селективность по O₂ (б) на различных моно- и биметаллических катализаторах Co/Ce/Z-55 в зависимости от температуры.

На Рисунке 2, а заметно, что с ростом температуры конверсия CO сначала растет, достигая максимального значения, а затем начинает снижаться. Это связано с тем, что при высоких температурах, помимо целевой реакции окисления CO (1), с заметной скоростью начинает протекать побочная реакция окисления водорода (2). Таким образом, если при низких температурах превращение O₂ в CO₂ происходит со 100% селективностью, то при 150 – 170°C селективность начинает снижаться, что можно заметить на Рисунке 2, б.

Из данных Таблицы 1 и Рисунка 2 видно, что ряд активности катализаторов в присутствии водорода такой же, как и в CO-TOX. Для цеолита с SiO₂/Al₂O₃ = 55 состав 2.5Co/2Ce/Z-55 (Co/Ce = 3) оптимален. Увеличение содержания кобальта до 4% не приводит к увеличению активности и максимальной конверсии, но селективность оказывается ниже.

Сравнивая значения T₅₀ в CO-TOX и CO-PROX для образцов близкого состава на основе разных цеолитов (Таблица 1), можно заметить, что катализаторы, более активные в отсутствие H₂, сильнее теряют активность при его введении, что связано с протеканием побочной реакции (2). Увеличение T₅₀ в присутствии H₂ составляет всего 4°C для 2Co/1.6Ce/Z-80, а для 2Co/2Ce/Z-30 (наиболее активного в CO-TOX) – 70°C! Наилучшим образом балансу высокой активности и селективности способствует использование цеолита с промежуточным значением SiO₂/Al₂O₃ = 55.

Чтобы выяснить природу ключевых активных центров, катализаторы были исследованы комплексом **физико-химических методов**. По данным РФЭС (Таблица 2), в биметаллических катализаторах происходит взаимодействие кобальта и церия, сопровождающееся изменением их электронного состояния:



Присутствие церия приводит к увеличению доли Co^{3+} . Наиболее высокими доли Co^{3+} и Ce^{3+} оказываются в случае образца, проявляющего оптимальные свойства в катализе и отвечающего составу 2.5Co/2Ce/Z-55 (Co/Ce = 3).

Таблица 2. Доли атомов Co и Ce в различных степенях окисления по данным РФЭС в моно- и биметаллических образцах.

Образец	Доли атомов в различных степенях окисления, %			
	Co ⁺²	Co ⁺³	Ce ⁺³	Ce ⁺⁴
1.7Co/Z-55	83	17	-	-
4Ce/Z-55	-	-	51	49
1.7Co/4Ce/Z-55	57	43	45	55
2.5Co/2Ce/Z-55	48	52	67	33

Метод **ИК-спектроскопии диффузного отражения (ДО)** адсорбированного СО позволяет идентифицировать различные адсорбционные центры по изменению частоты валентных колебаний С–О в адсорбированной молекуле. В Таблице 3 перечислены основные адсорбционные центры, присутствующие в кобальтсодержащих цеолитах, и частоты соответствующих полос в ИК-спектрах адсорбированного СО.

Таблица 3. Полосы поглощения в ИК-спектрах СО, адсорбированного на кобальтсодержащем цеолите ZSM-5, по литературным данным.

Полоса	Частота $\nu(\text{CO})$, см ⁻¹	Адсорбционный центр	Ссылки
1	2216–2218	Оксокатионы $[\text{Co}^{(\text{III})}_x\text{O}_y]^{n+}$	[1]
2	2205–2206	Катионы Co^{2+}	[2, 3]
3	2188–2194	Оксокатионы $[\text{Co}^{(\text{II})}_x\text{O}_y]^{n+}$	[2, 3]
4	2175–2180	Оксид СоО Смешанные оксокатионы $[\text{Co}_x\text{CeO}_y]^{n+}$	[3] настоящая работа

На Рисунке 3 показаны ИК-спектры ДО адсорбированного СО на монометаллических и биметаллических кобальтсодержащих образцах. Во всех спектрах

присутствует широкая полоса в области валентных колебаний CO ($2240 - 2150 \text{ см}^{-1}$), в действительности представляющая собой суперпозицию как минимум четырех полос в соответствии с данными Таблицы 3, и имеет сложную форму, различающуюся в зависимости от состава образца.

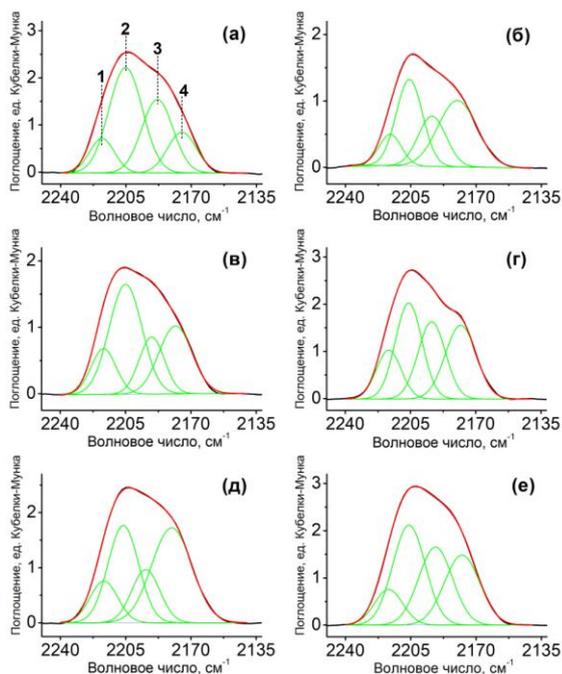


Рисунок 3. ИК-спектры ДО образцов: а) 1.7Co/Z-55, б) 1Co/4Ce/Z-55, в) 1.7Co/2Ce/Z-55, г) 1.7Co/4Ce/Z-55, д) 2.5Co/2Ce/Z-55, е) 2.5Co/4Ce/Z-55 после адсорбции CO при 0.67 кПа. Приведено разложение спектров на Гауссовы компоненты.

предположением, что вклад в компоненту (4) обусловлен адсорбцией CO не только на CoO, но и на совместных Co-Ce центрах. Наиболее высокой относительная интенсивность полосы при 2180 см^{-1} оказывается именно в случае образца 2.5Co/2Ce/Z-55 ($\text{Co/Ce} = 3$), в котором по данным РФЭС взаимодействие кобальта и церия наиболее сильное.

Используя относительную интенсивность компоненты (4) в спектре, можно оценить содержание соответствующих ей центров в катализаторе (см. Таблицу 3). Как видно из Рисунка 4, с полученной величиной коррелирует скорость реакции каталитического окисления (Таблица 1). Учитывая, что CoO малоактивен в условиях эксперимента [1], представляется, что именно совместные Co-Ce структуры оказываются ключевыми активными центрами в катализе окисления CO.

Чтобы проанализировать влияние состава на формирование адсорбционных центров, мы провели деконволюцию спектров на 4 Гауссовых компоненты (Рисунок 3), частоты которых приведены в Таблице 3. Наибольший интерес представляет вклад полосы при 2180 см^{-1} (компонента 4), которая может отвечать адсорбции CO на CoO и на совместных кобальт-цериевых структурах. В ряде случаев в спектрах образцов, в которых ожидается более низкое содержание CoO (например, 1Co/4Ce/Z-55 по сравнению с 1.7Co/Z-55; или 2.5Co/2Ce/Z-55 в сравнении с 2.5Co/4Ce/Z-55), относительная интенсивность компоненты (4) оказывается выше. Это согласуется с

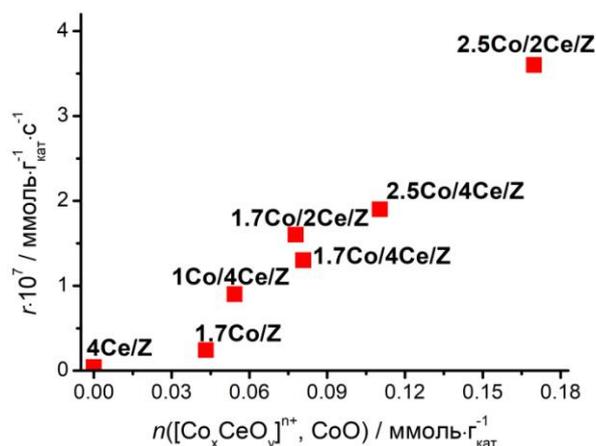


Рисунок 4. Корреляция скорости реакции окисления CO при 130°C на катализаторах различного состава с количеством кобальта в составе смешанных оксокатионов, оцененным по данным ИК-спектроскопии адсорбированного CO.

Данные эксперимента по ИК-спектроскопии *in situ* по восстановлению образцов под действием CO свидетельствуют, что такие совместные структуры могут быть смешанными оксокатионами кобальта и церия, расположенными в каналах цеолита. Известно, что восстановление катионных оксокомплексов кобальта в цеолите при нагревании в атмосфере CO приводит к образованию Co^+ [1, 4, 5]:



Продукт восстановления может быть детектирован по проявляющимся в низкочастотной области спектра полосам карбонильных комплексов $\text{Co}(\text{CO})_2^+$ (2112, 2043 cm^{-1}) и $\text{Co}(\text{CO})_3^+$ (2137, 2088, 2080 cm^{-1}) (Рисунок 5). На Рисунке 6 показаны относительные интенсивности полосы 2112 cm^{-1} по отношению основной полосе 2205 cm^{-1} в спектрах восстановленных образцов в зависимости от доли церия. Оказывается, что с ростом доли церия снижается количество образующегося Co^+ .

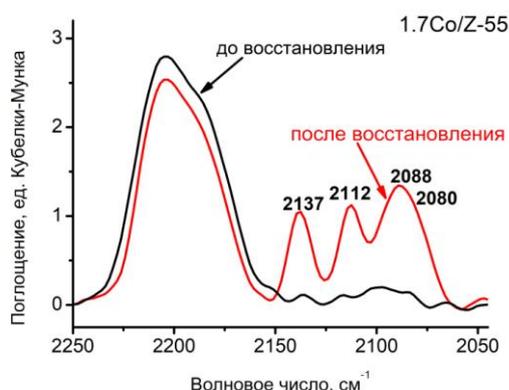


Рисунок 5. ИК-спектры ДО адсорбированного CO на кобальтсодержащем образце до и после восстановления.

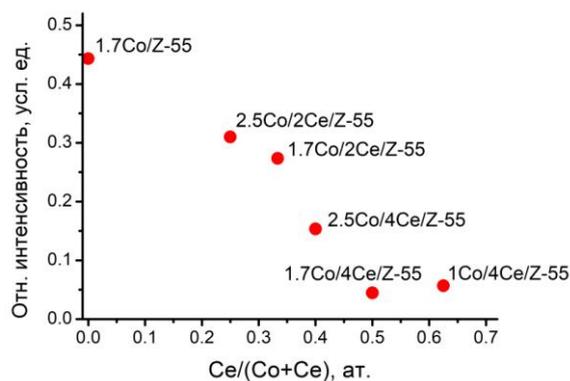


Рисунок 6. Зависимость относительной интенсивности полосы 2112 cm^{-1} после восстановительной термообработки катализаторов (280 °C, 0.5 ч) при давлении CO 0.67 кПа от доли церия.

Следовательно, в присутствии церия кобальт оказывается в составе структур, не дающих Co^+ при восстановлении, таких как церийсодержащие оксокатионы $[\text{Co}_x\text{CeO}_y]^{n+}$ с мостиковыми структурами Co-O-Ce. Из данных Рисунка 6 следует, что в наиболее активном катализаторе 2.5Co/2Ce/Z-55 после восстановления еще присутствует некоторое количество Co^+ , т.е. данный образец должен одновременно содержать и Co-O-Co, и Co-O-Ce, которые вместе входят в состав более сложной структуры. Можно предположить, что активные центры представлены катионными комплексами $[\text{Co}_2\text{CeO}_3]^{2+}$, или даже $[\text{Co}_3\text{CeO}_4]^{2+}$. Атомное отношение Co/Ce = 3 действительно должно благоприятствовать формированию таких структур.

Выводы о природе активных центров Co-Ce-модифицированного ZSM-5 схематически показаны на Рисунке 7. Ключевую роль играют смешанные оксокатионы $[\text{Co}_x\text{CeO}_y]^{n+}$, образующиеся в наибольшем количестве при Co/Ce = 3. Увеличение содержания алюминия в каркасе позволяет стабилизировать в каналах цеолита больше положительно заряженных частиц, включая данные оксокатионы, что способствует более



высокой каталитической активности. Однако в условиях PROX данные центры, по-видимому, активны не только в целевой (1), но и в побочной реакции (2). Поэтому для достижения оптимального баланса активности и селективности предпочтительным оказывается использование цеолита с промежуточным значением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 55$.

Рисунок 7. Активные центры кобальт-церий-модифицированного ZSM-5.

Глава 4. Медь-церий-модифицированные цеолиты в полном и селективном окислении CO.

Катализаторы синтезировали на основе цеолитов ZSM-5 с $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 80, 55$ и 30 и Бета с $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 38$. Для сравнения с кобальтсодержащими аналогами, описанными в Главе 3, содержание меди в большинстве образцов было фиксировано на уровне 2.6 масс.%, что близко к мольному содержанию кобальта в образце оптимального состава 2.5Co/2Ce/Z-55. Содержание церия варьировали от 0 до 10 масс.%.

Все приготовленные биметаллические образцы можно по значению атомного отношения Cu/Ce разделить на две группы: с $\text{Cu/Ce} \geq 1$ и с $\text{Cu/Ce} < 1$. Как будет показано ниже, в данных группах наблюдаются разные зависимости каталитической активности от состава. Полученные катализаторы были испытаны в **CO-TOX** и **CO-PROX** (Таблица 4).

Таблица 4. Каталитические характеристики Cu-Ce-модифицированных цеолитов в CO-TOX и CO-PROX: температуры 50% конверсии CO (T_{50}), максимальные конверсии (X_{\max}) и температуры их достижения (T_{\max}), а также селективности по O_2 при 170°C (S_{170}).

Группа	Катализатор	Cu/Ce (ат.)	CO-TOX	CO-PROX		
			$T_{50}, ^\circ\text{C}$	$T_{50}, ^\circ\text{C}$	$X_{\max}, \%$ ($T_{\max}, ^\circ\text{C}$)	$S_{170}, \%$
$\text{Cu/Ce} \geq 1$	2.6Cu/3Ce/B-38	1.9	195	не достигается	32.4 (190)	32
	2.6Cu/3Ce/Z-30	1.9	155	167	62.3 (190)	33
	2.6Cu/3Ce/Z-55	1.9	108	141	67.2 (170)	34
	2.6Cu/3Ce/Z-80	1.9	90	114	95.2 (130)	26
	4.3Cu/4Ce/Z-55	2.4	98	112	92.0 (130)	30
$\text{Cu/Ce} < 1$	2.6Cu/10Ce/B-38	0.6	144	150	68.1 (170)	34
	2.6Cu/10Ce/Z-30	0.6	101	111	100.0 (150)	50
	10Ce/2.6Cu/Z-30	0.6	126	143	79.0 (170)	40
	2.6Cu/10Ce/Z-55	0.6	83	108	89.9 (150)	44
	2.6Cu/10Ce/Z-80	0.6	93	120	81.6 (150)	37

Катализаторы на основе цеолита Бета уступают аналогам на основе ZSM-5 по активности, что видно по более высоким значениям T_{50} для 2.6Cu/3Ce/B-38 и 2.6Cu/10Ce/B-38 (Таблица 4). Активность катализаторов на основе ZSM-5 значительно меняется в зависимости от соотношения введенных металлов и содержания алюминия в каркасе цеолита.

На Рисунке 8 показано сравнение медь- и кобальтсодержащих катализаторов близкого состава. Видны явные различия в закономерностях каталитической активности данных систем. Если для катализаторов на основе кобальта зависимость T_{50} от содержания церия носит экстремальный характер с минимумом при $\text{Co/Ce} = 3$, то в случае Cu/Ce/ZSM-5 T_{50} в аналогичном ряду монотонно снижается (Рисунок 8, а), стремясь к предельному значению около 100°C . На Рисунке 8, б, где приведено сравнение активности медь- и кобальтсодержащих композитов близкого состава, видно, что влияние $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в цеолите оказывается противоположным. В Co-Ce системах, где ключевую роль играют

оксокатионные центры (см. Главу 3), активность растет при увеличении числа ионообменных позиций в цеолите (что определяется более низким отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$). Напротив, в случае медно-цериевых композитов аналогичного состава ($\text{Cu}/\text{Ce} \geq 1$), активность снижается при увеличении содержания алюминия, что может свидетельствовать о преимущественном участии в катализе оксидных частиц на поверхности.

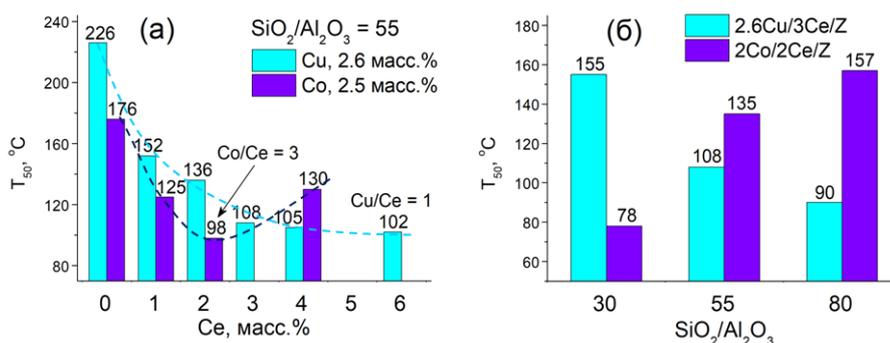


Рисунок 8. Сравнение температур 50% конверсии CO (T_{50}) на медьсодержащих и кобальтсодержащих катализаторах с близкими содержаниями металлов: а) в зависимости от содержания церия; б) в зависимости от $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ используемого цеолита.

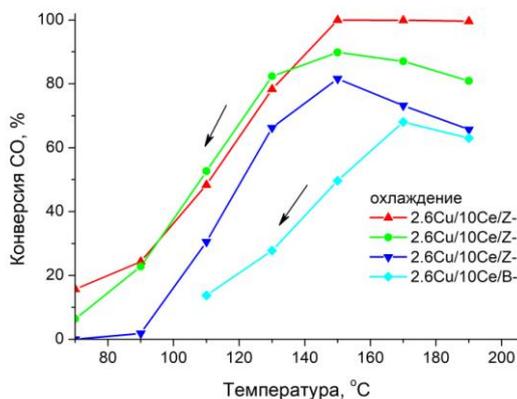


Рисунок 9. Температурные зависимости конверсии CO в CO-PROX (1%CO, 1%O₂, 49% H₂, 49% He) на катализаторах на основе цеолитов с различным структурным типом и отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в режиме охлаждения.

Важным фактором оказывается порядок введения металлов: катализатор, приготовленный с первоначальным введением меди (10Ce/2.6Cu/Z-30) демонстрирует более низкую активность, и конверсия CO на нем достигает только 79% (Таблица 4).

Следует отметить интересную закономерность: чем выше содержание Al в цеолите, тем большее различие (ΔT_{50}) наблюдается в значениях T_{50} между катализаторами с одним и тем же содержанием меди и разным содержанием церия (3 и 10 масс.%) (Рисунок 10). Это одинаково заметно как в CO-TOX, так и в CO-PROX. То есть, увеличение содержания церия наиболее сильно отражается на активности тех систем, где ниже атомное отношение суммы введенных металлов к алюминию (Cu+Ce)/Al. Можно ожидать, что в композитах с $\text{Cu/Ce} < 1$ преимущественную роль в катализе должны играть центры, формирующиеся в ионообменных позициях цеолита, количество которых определяется отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

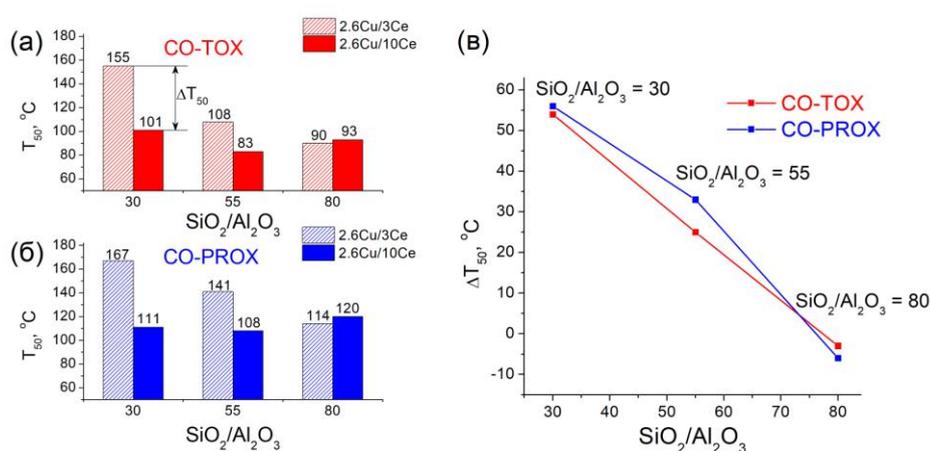


Рисунок 10.

Температуры 50% конверсии CO (T_{50}) в CO-TOX (а) и CO-PROX (б) на катализаторах Cu/3Ce/Z и Cu/10Ce/Z, а также разность значений T_{50} между двумя сериями ($\Delta T_{50} = T_{50}(\text{Cu}/3\text{Ce}) - T_{50}(\text{Cu}/10\text{Ce})$) в зависимости от $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (в).

Таким образом, наблюдаемые закономерности указывают на формирование в Cu-Ce катализаторах активных центров различного строения в зависимости от соотношения введенных металлов, что подтверждается данными **физико-химических методов**, которые рассмотрены ниже.

Cu/Ce \geq 1. По данным РФЭС (Таблица 5), характеризующим состав поверхности, предварительное введение церия в биметаллических образцах приводит к росту поверхностного содержания меди по сравнению с монометаллическими. Одновременно среди различных форм кислорода увеличивается доля O_α (решеточного кислорода оксидов), что указывает на формирование оксидных частиц на поверхности и подтверждается данными ПЭМ. Каталитическая активность также растет с увеличением содержания церия от 0 до 6% (Рисунок 8, а). Значит, для высокой активности катализаторов с $\text{Cu/Ce} \geq 1$ важны взаимодействия с участием оксидных частиц на поверхности.

Таблица 5. Содержание металлов и различных форм кислорода на поверхности моно- и биметаллических катализаторов Cu/Ce/ZSM-5 по данным РФЭС. В скобках приведены значения объемного содержания элементов, рассчитанные из состава катализатора.

Образец	Состав поверхности (ат.) × 100			
	Cu/Si	Ce/Si	O _α /O	O _β /O
2.6Cu/Z-55	5.3 (2.5)	0	0.7	0.9
2.6Cu/2Ce/Z-55	6.7 (2.5)	0.8 (0.9)	2.1	3.2
2.6Cu/4Ce/Z-55	9.3 (2.5)	3.1 (1.8)	3.8	3.9
2.6Cu/Z-30	1.8 (2.6)	-	0	0
10Ce/Z-30	-	16.1 (4.6)	8.8	3.3
2.6Cu/10Ce/Z-30	2.7 (2.6)	21.4 (4.6)	11.0	1.9
10Ce/2.6Cu/Z-30	2.0 (2.6)	22.5 (4.6)	11.0	2.4
2.6Cu/10Ce/Z-80	5.6 (2.5)	25.7 (4.4)	12.9	2.6
2.6Cu/10Ce/B-38	1.3 (2.6)	3.3 (4.5)	1.7	1.2

По данным метода электронной спектроскопии диффузного отражения (ЭС ДО), в присутствии церия изменяется электронное состояние ионов меди. Спектр монометаллического образца 2.6Cu/Z содержит полосу поглощения около 12 500 см⁻¹, характерную для ионов Cu²⁺ [6] (Рисунок 11, а). Спектр церийсодержащего композита показывает наличие как Ce³⁺ (40 000 см⁻¹) так и Ce⁴⁺ (34 300 см⁻¹) [7].

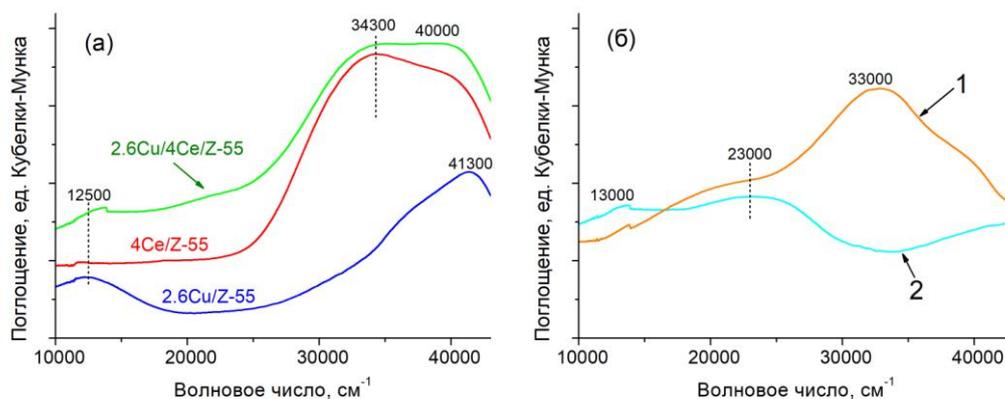


Рисунок 11. Электронные спектры ДО: а) монометаллических Cu- и Ce-содержащих и биметаллического образцов; б) разностные спектры, полученные вычитанием спектров монометаллических медьсодержащего (1) и церийсодержащего (2) образцов из спектра биметаллического композита.

Для анализа вклада различных компонентов проводили попарное вычитание спектров монометаллических систем из спектра биметаллического образца (Рисунок 11, б). В обоих разностных спектрах 1 и 2 проявляется новая широкая полоса в районе 23000 см⁻¹, которая относится к Cu⁺ [6]. Кроме того, на спектре 1, соответствующем разности спектров Cu/Ce/Z и Cu/Z, заметна интенсивная полоса 33000 см⁻¹, обусловленная, по-видимому,

присутствием Ce^{4+} . Это указывает на протекание окислительно-восстановительного взаимодействия металлов: $\text{Cu}^{2+} + \text{Ce}^{3+} \leftrightarrow \text{Cu}^+ + \text{Ce}^{4+}$.

Метод ИК-спектроскопии адсорбированного СО дает дополнительную информацию об электронном и координационном состоянии ионов меди (Рисунок 12).

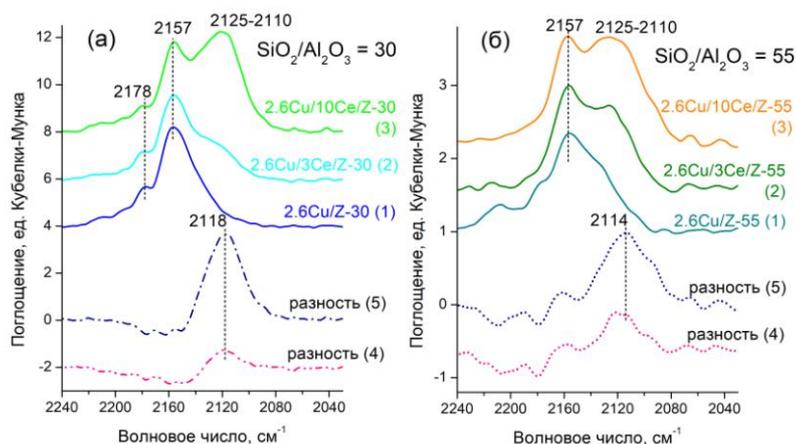


Рисунок 12. ИК-спектры СО, адсорбированного на монометаллических (1) и биметаллических композитах разного состава Cu/3Ce (2) и Cu/10Ce (3) с $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$ (а) и 55 (б). Разностные спектры получены путем попарного вычитания: (4) – разность спектров (2) и (1); (5) – разность (3) и (1).

В спектрах всех образцов присутствует полоса валентных колебаний СО 2157 см^{-1} , относящаяся к карбонильным комплексам ионов Cu^+ в ионообменных позициях цеолита [8]. Как правило, катионы Cu^{2+} в цеолите, видимые другими методами, не регистрируются в спектрах адсорбированного СО в силу процессов самовосстановления, происходящих в условиях эксперимента [9]. В спектрах биметаллических композитов помимо основной полосы при 2157 см^{-1} наблюдаются новые полосы в низкочастотной области ($2110\text{--}2125 \text{ см}^{-1}$). Особенно хорошо они видны на разностных спектрах (4 и 5, Рисунок 12), полученных при вычитании спектра монометаллического медьсодержащего образца из спектров биметаллических композитов. С увеличением содержания церия интенсивность новых полос растет. Обычно полосы в этой области относят к колебаниям СО, адсорбированного на ионах Cu^+ , находящимся на поверхности оксидных частиц, в частности, CeO_2 [10]. Более низкое содержание алюминия в каркасе цеолита должно способствовать формированию большего количества таких центров. Действительно, в спектре образца с более высоким отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Z-55) относительная интенсивность новой полосы выше по сравнению с образцом на основе низкокремнистого цеолита Z-30, что видно из сравнения спектров (2) на Рисунке 12, а и б). По-видимому, именно Cu^+/CeO_2 являются активными центрами в катализе при $\text{Cu}/\text{Ce} \geq 1$. Это согласуется с данными Таблицы 4, показывающими, что активность катализаторов 2.6Cu/3Ce

увеличивается при переходе от Z-30 к Z-80 (T_{50} снижается с 155°C до 90°C, соответственно).

Cu/Ce < 1. Как показано выше, зависимость активности катализаторов от состава для систем с избытком церия по отношению к меди отличается от $Cu/Ce \geq 1$, что указывает на присутствие активных центров другой природы, возможно, формирующиеся в каналах цеолита.

По данным ПЭМ, приведенным на Рисунке 13, в присутствии меди изменяется размер и морфология оксидных частиц: они оказываются более мелкими и равномерно распределенными по поверхности (Рисунок 13, б) по сравнению с частицами в образце, не содержащем медь (Рисунок 13, а). Интересно, что на цеолите Бета с таким же содержанием введенных металлов частицы оксида не видны (Рисунок 13, в). Это подтверждается и данными РФЭС (Таблица 5): на поверхности композита на основе Бета (В-38) содержания меди, церия и решеточного кислорода оксидов O_α значительно ниже по сравнению с аналогами на основе ZSM-5 (Z-30 и Z-80).

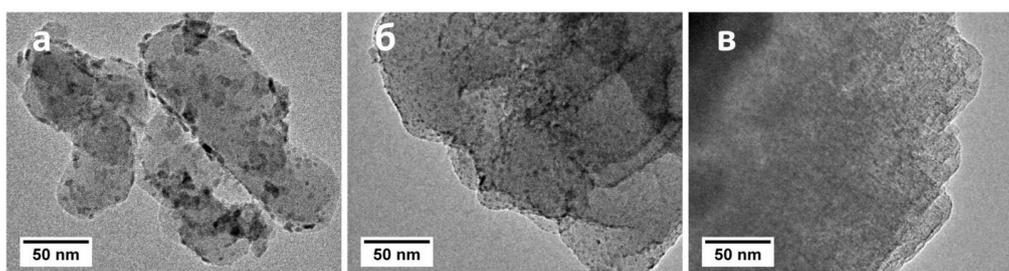


Рисунок 13. Изображения ПЭМ: а) 10Ce/Z-30; б) 2.6Cu/10Ce/Z-30; в) 2.6Cu/10Ce/B-38.

По данным РФЭС, электронное состояние металлов в биметаллических образцах с избытком церия меняется по сравнению с монометаллическими: увеличиваются доли Ce^{3+} и Cu^+ , оказываясь наибольшими в катализаторе на основе низкокремнистого цеолита Z-30 (Рисунок 14), в котором больше потенциальных возможностей для осуществления взаимодействия внутри каналов.

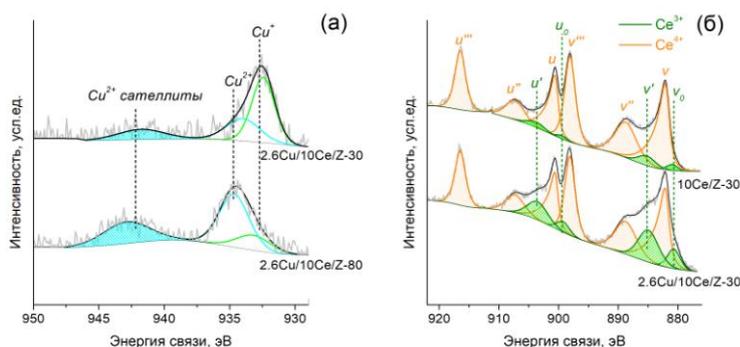


Рисунок 14. РФЭС спектры: а) $Cu2p$ биметаллических образцов на основе Z-30 и Z-80; б) $Ce3d$ моно- и биметаллических церийсодержащих композитов

Данные H_2 -ТПВ (Рисунок 15) также показывают наличие взаимодействия меди и церия. По сравнению с ТПВ-профилем монометаллического медьсодержащего катализатора, в присутствии церия наблюдаются изменения в положении высокотемпературного (ВТ) пика восстановления меди. Наиболее сильное смещение (с 385°C до 320°C) ВТ пика происходит в случае образца на основе Z-30.

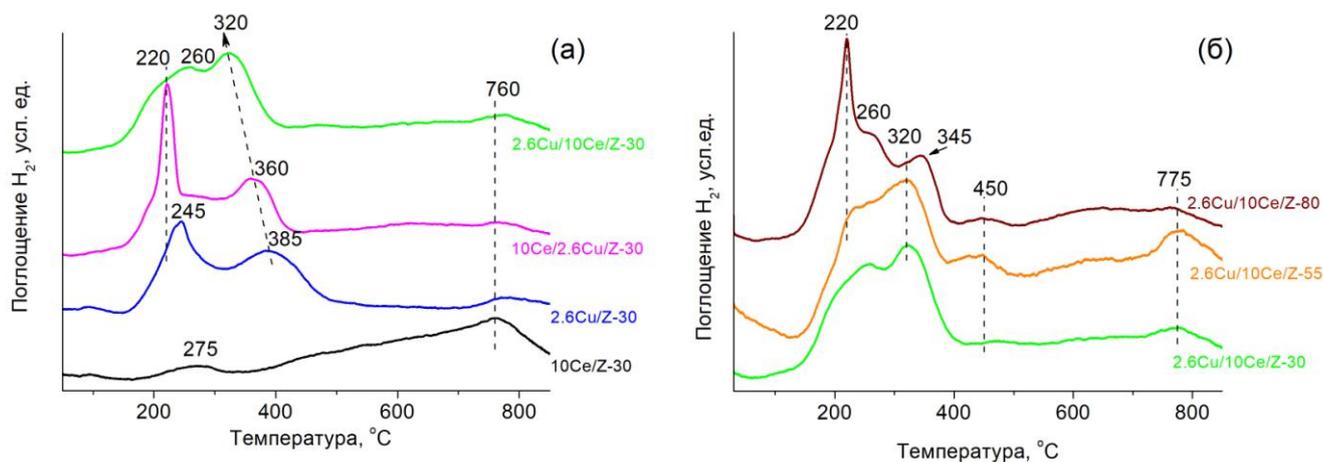


Рисунок 15. ТПВ-профили Cu-Ce-катализаторов: а) на основе Z-30: монометаллических и биметаллических с разным порядком введения металлов; б) биметаллических на основе цеолитов ZSM-5 с различным содержанием алюминия.

Использование более высококремнистого цеолита (Z-80) (Рисунок 15, б) приводит к меньшей величине сдвига ВТ пика (345°C), что указывает на менее выраженное взаимодействие меди и церия. Кроме того, в ТПВ-профиле образца на основе Z-80 наблюдается острый пик при 220°C , связанный с присутствием фазы CuO, которая легко восстанавливается под действием H_2 [9] и может обуславливать снижение селективности в CO-PROX.

Наличие взаимодействия металлов в каналах цеолита подтверждают и данные ИК-спектроскопии адсорбированного CO. На приведенном выше Рисунке 12, где проведено сравнение моно- и биметаллических катализаторов с разным содержанием церия, видно, что в образцах с недостатком церия (3 масс.%) относительная интенсивность новой полосы ($2110 - 2125\text{ см}^{-1}$) была выше в случае цеолита Z-55 по сравнению с Z-30 (кривые (2)). В композитах с избытком церия 2.6Cu/10Ce ($\text{Cu}/\text{Ce} < 1$) интенсивность этой полосы, напротив, максимальна в случае меньшего отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Z-30). Кроме того, более узкая полоса поглощения в области $2110-2120\text{ см}^{-1}$ в спектре 2.6Cu/10Ce/Z-30 (Рисунки 12 и 16) указывает на меньшую неоднородность адсорбционных центров в этом композите по

сравнению с образцом 2.6Cu/10Ce/Z-55. В спектре последнего можно отметить присутствие центров разной природы, включающих ионы меди, взаимодействующие с церием на поверхностях оксидных частиц и в каналах цеолита. В цеолите Z-30 больше

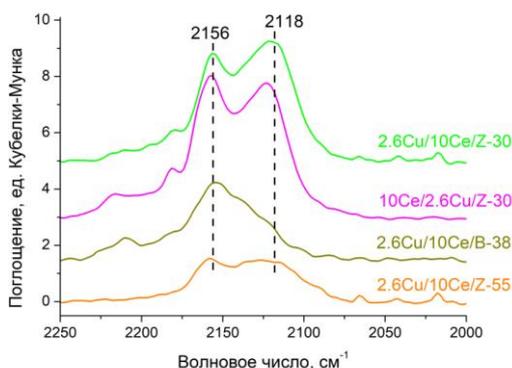


Рисунок 16. ИК-спектры CO, адсорбированного на катализаторах с одинаковым содержанием металлов, но различающихся порядком их введения, содержанием алюминия или структурным типом цеолита.

возможностей для формирования центров внутри каналов. Поэтому более высокая интенсивность полосы 2118 cm^{-1} в этом случае говорит о более эффективном взаимодействии введенных металлов именно на внутренней поверхности цеолита. На Рисунке 16 видно, что при обратном порядке введения металлов (10Ce/2.6Cu) относительная интенсивность полосы 2118 cm^{-1} оказывается ниже, что свидетельствует о менее эффективном взаимодействии меди и церия в этом случае. Интересно, что в катализаторах на основе Бета такие центры практически не формируются: соответствующая полоса не проявляется в спектре адсорбированного CO (Рисунок 16). Но данные РФЭС (Таблица 5), а также ПЭМ (Рисунок 13, в) указывают на то, что и оксидные частицы на поверхности 2.6Cu/10Ce/B-38 отсутствуют. По-видимому, более широкие каналы цеолита Бета способствуют проникновению металлов внутрь, но не их взаимодействию.

На Рисунке 17 схематически представлены выводы об активных центрах исследованных медно-цериевых катализаторов. При $\text{Cu}/\text{Ce} \geq 1$ главную роль в окислении



Рисунок 17. Активные центры медь-церий-модифицированного ZSM-5.

CO играют ионы Cu^+ , связанные с частицами CeO_2 . Однако при избытке церия ($\text{Cu}/\text{Ce} < 1$) и высоком содержании алюминия в каркасе цеолита формируются смешанные медно-цериевые оксокаатионы, наиболее эффективные в катализе CO-PROX. При этом присутствие частиц CuO на поверхности катализатора способствует протеканию побочной реакции окисления водорода.

Основные результаты и выводы:

1. Полученные методом последовательной пропитки по влагоемкости Co-Ce- и Cu-Ce-модифицированные цеолиты ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30, 55, 80$) являются активными катализаторами окисления CO благодаря наличию синергизма металлов. Наиболее высокую активность демонстрируют катализаторы с соотношениями $\text{Co}:\text{Ce} \approx 3$ и $\text{Cu}:\text{Ce} \approx 0.5$.
2. Для Co/Ce/ZSM-5 более высокое содержание алюминия в каркасе цеолита увеличивает активность в окислении CO, но приводит к меньшей селективности и большей дезактивации в присутствии H_2 . Достижение оптимального баланса между высокой активностью и селективностью возможно при использовании цеолита с промежуточным значением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 55$.
3. С помощью методов низкотемпературной адсорбции азота, СЭМ, ПЭМ, РФЭС, электронной спектроскопии ДО, ИК-спектроскопии ДО адсорбированного CO, в т.ч. *in situ* при восстановительной термообработке в атмосфере CO показано, что ключевыми активными центрами Co-Ce-содержащих катализаторов на основе ZSM-5 являются стабилизированные в каналах цеолита оксокаатионы, в т.ч. смешанные, содержащие Co^{+3} и Ce^{+3} .
4. Содержание алюминия в каркасе цеолита оказывает разное действие на каталитические характеристики систем Cu/Ce/ZSM-5. Активность катализаторов с $\text{Cu}/\text{Ce} \geq 1$ в CO-TOX и CO-PROX увеличивается с ростом отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, в то же время для катализаторов с $\text{Cu}/\text{Ce} < 1$ уменьшение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ способствует более высокой стабильности катализаторов и селективности окисления CO в присутствии водорода.
5. По данным ПЭМ, РФА, РФЭС, ЭСДО, ИК-спектроскопии ДО адсорбированного CO и H_2 -ТПВ, в Cu-Ce-содержащих катализаторах формируются два типа центров, вклад которых зависит от отношения Cu/Ce и $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ цеолита. При $\text{Cu}/\text{Ce} \geq 1$ ключевую роль играют ионы Cu^+ , связанные с частицами CeO_2 на поверхности, а при $\text{Cu}/\text{Ce} < 1$ и низком значении $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ – смешанные медь-цериевые оксокаатионы в каналах цеолита.
6. Cu-Ce-содержащие катализаторы на основе цеолита ZSM-5 проявляют более высокую активность в полном и селективном окислении CO по сравнению с катализаторами аналогичного состава на основе цеолита Beta. Более широкие каналы цеолита Beta в меньшей степени способствуют формированию активных центров обоих типов.

7. Цеолит ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$), модифицированный медью (2.6 масс.%) и церием (10 масс.%) позволяет достичь $> 99\%$ конверсии CO в CO-PROX в диапазоне 150-190 °C.
8. Разные закономерности влияния соотношения металлов и содержания алюминия в цеолите на каталитические характеристики систем Co/Ce/ZSM-5 и Cu/Ce/ZSM-5 связаны с различным составом формирующихся оксокатионов и оксидных частиц.

Список литературы

1. Shilina M. I., Rostovshchikova T. N., Nikolaev S. A., Udalova O. V. // *Materials Chemistry and Physics*. 2019. – V. 223. P. 287-298.
2. Shilina M. I., Vasilevskii G. Y., Rostovshchikova T. N., Murzin V. Y. // *Dalton Transactions*. 2015. V. 44. №. 29. P. 13282-13293.
3. Góra-Marek K., Gil B., Datka J. // *Applied Catalysis A: General*. 2009. V. 353. №. 1. P. 117-122.
4. Indovina V., Campa M.C., Pietrogiaconi D. // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2008. V. 112. №. 13. P. 5093-5101.
5. Oda A., Mamenari Y., Ohkubo T., Kuroda Y. // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2019. V. 123. №. 29. P. 17842-17854.
6. Gabrienko A., Yashnik S., Kolganov A., Sheveleva A., Arzumanov S., Fedin M., Tuna F., Stepanov A. // *Inorganic Chemistry*. 2020. V. 59 № 3. P. 2037-2050.
7. Araújo V. D., Bellido J. D. A., Bernardi M. I. B., Assaf J. M., Assaf E. M. // *International journal of hydrogen energy*. 2012. V. 37. №7. P.5498-5507.
8. Hadjiivanov K., Knözinger H. // *Journal of Catalysis*. 2000. V. 191. №. 2. P. 480-485.
9. Adeyiga O., Panthi D., Odoh S.O. // *Catalysis Science & Technology*. 2021. V. 11. №16. P. 5671-5683.
10. Adak S., Rabeah J., Ranjan R., Khan T.S., Poddar M.K., Gupta R.K., Sasaki T., Kumar S., Bordoloi A., Gopinath C., Brückner A., Bal R. // *Applied Catalysis A: General*. 2021. – V. 624. – P. 118305.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ РАБОТ

Публикации в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности:

1. Shilina M.I., Udalova O.V., Krotova I.N., **Ivanin I.A.**, Boichenko A.N. Oxidation of carbon monoxide on Co-Ce-modified ZSM-5 zeolites: impact of mixed oxo-species // ChemCatChem. 2020. – Vol. 12 – P. 2556 – 2568. 1.5 п.л. DOI: 10.1002/cctc.201902063
Вклад автора 50%. (JIF WoS 4.5)
2. **Иванин И.А.**, Кротова И.Н., Удалова О.В., Занавескин К.Л., Шилина М.И. Синергизм каталитического действия кобальта и церия в селективном окислении СО на модифицированных цеолитах Co/Ce/ZSM-5 // Кинетика и катализ. 2021. – т. 62, №6. – С. 757 – 772. 1.1 п.л. Вклад автора 60%. (ИФ РИНЦ 0.909)
Ivanin I.A., Krotova I.N., Udalova O.V., Zanaveskin K.L., Shilina M.I. Synergistic Catalytic Effect of Cobalt and Cerium in the Preferential Oxidation of Carbon Monoxide on Modified Co/Ce/ZSM-5 Zeolites // Kinetics and Catalysis. 2021. – V. 62, №6. – P. 799 – 812. DOI: 10.1134/S0023158421060082 (JIF WoS 1.1)
3. **Иванин И.А.**, Кручинин Т.В., Удалова О.В., Тедеева М.А., Шилина М.И. Синергизм каталитического действия меди и церия в окислении СО на модифицированных цеолитах Cu/Ce/ZSM-5 // Кинетика и катализ. 2023. – т. 64, №5. – С. 631 – 647. 1.5 п.л. Вклад автора 80%. (ИФ РИНЦ 0.909)
Ivanin I.A., Kruchinin T.V., Udalova O.V., Tedeeva M.A., Shilina M.I. Synergistic Effect of the Catalytic Action of Copper and Cerium in the Oxidation of Carbon Monoxide on Modified Cu/Ce/ZSM-5 Zeolites // Kinetics and Catalysis. 2023. – V. 64, №5. – P. 655 – 670. DOI: 10.1134/S002315842305004X (JIF WoS 1.1)
4. **Ivanin I.A.**, Udalova O.V., Kaplin I.Yu., Shilina M.I. New insights on the Cu–Ce interaction in Cu/Ce catalysts based on ZSM-5 and Beta for the preferential oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen // Applied Surface Science. 2024. – Vol. 655 – 159577-1 – 159577-16. DOI: 10.1016/j.apsusc.2024.159577 1.9 п.л. Вклад автора 75%. (JIF WoS 6.7)

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю благодарность и признательность своему научному руководителю – доценту, к.х.н., в.н.с. Шилиной Марине Ильиничне за внимание, помощь и поддержку в исследовательской работе, а также переданные опыт и знания.

Автор также выражает благодарность коллегам, помогавшим в получении и интерпретации результатов: Кротовой И.Н. – за участие в синтезе катализаторов, обсуждении результатов и подготовки публикаций, Удаловой О.В. – за проведение каталитических экспериментов, Бойченко А.Н. – за участие в получении предварительных результатов, Маслакову К.И. и Дворяку С.В. – за проведение исследований методами РФЭС и низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, Новоторцеву Р.Ю. – за проведение исследований методом РФА, Максимову С.В. – за помощь в получении ПЭМ-изображений, Каплину И.Ю. – за проведение исследований методом термопрограммируемого восстановления (H_2 -ТПВ), Чумаковой Н.А. – за помощь в проведении исследований методом спектроскопии ЭПР, Тедеевой М.А. – за помощь в регистрации электронных спектров ДО.

Автор выражает благодарность всему коллективу лаборатории молекулярно-организованных каталитических систем химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова. Отдельные слова благодарности за помощь автор направляет студентам, выполнявшим курсовые работы под его руководством.

Работа выполнена при поддержке Программы развития МГУ.