

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук»

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II»

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Ордена Трудового Красного Знамени
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»,
Химический факультет

Центр компетенций НТИ
«Водород как основа низкоуглеродной экономики»

V Российский конгресс по катализу

«РОСКАТАЛИЗ»

21 - 26 апреля 2025 г., г. Санкт-Петербург

СБОРНИК ТЕЗИСОВ

[https://catalysis.ru/resources/institute/Publishing/
Report/2025/roscatalysis.jpg](https://catalysis.ru/resources/institute/Publishing/Report/2025/roscatalysis.jpg)

Pd и Pt катализаторы с пониженным содержанием металлов для полного и селективного окисления СО

Ростовщикова Т.Н.¹, Шилина М.И.¹, Кротова И.Н.¹, Гуревич С.А.², Явсин Д.А.²,
Удалова О.В.³, Веселов Г.Б.⁴, Ведягин А.А.⁴

1 – Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Россия

2 – Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

*3 – Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова
РАН, Москва, Россия*

*4 – Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия
rtn@kinet.chem.msu.ru*

Катализаторы на основе Pd и Pt обладают высокой активностью в окислении СО, углеводородов и целого ряда опасных загрязнителей окружающей среды. Решение задачи снижения содержания благородных металлов в катализаторах требует разработки специальных методов синтеза низкопроцентных каталитических систем и контроля их состояния в условиях длительного высокотемпературного воздействия. Целью настоящей работы является сравнительный анализ строения и каталитического поведения Pd и Pt катализаторов с содержанием металлов от 0.01 до 0.2 вес. %, полученных химическим синтезом и с использованием лазерного электродиспергирования (ЛЭД). Важным достоинством метода ЛЭД является возможность формирования плотных «корочковых» покрытий, состоящих из отдельных монодисперсных наночастиц даже при многослойном заполнении поверхности носителя [1]. Такие катализаторы обладают повышенной активностью во многих окислительно-восстановительных процессах, включая окисление СО и СН₄ [2,3].

Строение Pd и Pt катализаторов на основе оксида алюминия и цеолитов изучено методами низкотемпературной адсорбции азота, ПЭМ, РФЭС и ИК спектроскопии. Катализаторы ЛЭД включают монодисперсные частицы металлов размером 2 нм, однако глубина их проникновения в объем носителя и электронное состояние металла сильно зависит и природы носителя (Табл. 1). Наночастицы Pd и Pt, нанесенные методом ЛЭД на Al₂O₃, находятся на внешней поверхности носителя и сохраняют преимущественно металлическое состояние. На цеолитах наночастицы в значительной степени проникают в поровое пространство и включают дополнительно высокодисперсные оксиды металлов. Катализаторы, полученные методом пропитки с последующим восстановлением, содержат металлические наночастицы (< 4 нм), равномерно распределенные по всему объему носителя.

Окисление СО проводили в трех различных режимах: в инертной атмосфере (1 % СО, 1 % О₂, 98 % He), в реакционных смесях (СО, СН₄, С₃Н₄, С₆Н₅СН₃, NO, О₂, N₂) в высокотемпературных условиях, моделирующих работу трехмаршрутных катализаторов, и в селективном окислении СО в избытке водорода (1 % СО, 1 % О₂, 49 % Н₂, 49 % He). Данные табл. 1 показывают, что в инертной атмосфере лучшим носителем для наночастиц Pd и Pt оказался цеолит ZSM-5. Увеличение содержания металла и соотношения Si/Al по-разному отражается на каталитических свойствах, что связано с

УД-1-27

различиями в характере распределения частиц Pd и Pt на поверхности цеолита и электронном состоянии металлов. Наилучшая активность наблюдается для образцов с оптимальным соотношением $Me/MeO_x \approx 1.6$. Наличие преимущественно только металлической или окисленной формы менее благоприятно для процесса окисления.

*Таблица 1. Состав катализаторов, электронное состояние металла по данным РФЭС и температура 10% конверсии CO в инертной атмосфере для образцов ЛЭД и химически синтезированного 0.1Pd**

% Me	Носитель	S_{BET} , м ² /г	T_{10} , °C	Me^0	MeO_x	$Me/Al(Si)$
0.01Pd	BEA (19)	670	195	3	97	0.1
0.01Pd	Al ₂ O ₃	160	170	95	5	2.5
0.1Pd*	Al ₂ O ₃	133	130	100	-	<0.01
0.01Pd	ZSM-5 (15)	422	108	62	38	0.7
0.03Pd	ZSM-5 (28)	490	180	95	5	0.8
0.02Pt	Al ₂ O ₃	150	237	91	9	1.8
0.01Pt	ZSM-5 (15)	428	200	36	64	0.04
0.05Pt	ZSM-5 (28)	480	155	61	39	0.22

Однако в реакционных условиях в режиме форсированного термического старения образцы на цеолите ZSM-5 по стабильности уступают катализаторам на оксиде алюминия. Для катализатора 0.03Pd/Al₂O₃ (ЛЭД) при термообработке до 1000°C падение температуры 50% конверсии составило всего 17°C, в то время как для химически синтезированного аналога и образца ЛЭД на ZSM-5 эти величины достигли 120 и 160°C [4,5]. Наличие сорбционных эффектов на кривых конверсии CO для катализаторов на ZSM-5 свидетельствует о повышении адсорбционной емкости материала по отношению к углеводородам при миграции палладия в каналы цеолита при 600°C.

Pt катализаторы, приготовленные методом ЛЭД, по эффективности удаления CO из смеси с H₂ значительно превосходят химически синтезированные аналоги. Использование 0.05Pt/ZSM-5 позволяет селективно окислять CO при температуре 130°C, а введение небольших добавок наночастиц Pt на поверхность цеолита, предварительно модифицированного Co, расширяет диапазон селективного окисления CO от 50 до 130°C [6]. Совокупность приведенных данных демонстрирует преимущества техники ЛЭД для синтеза катализаторов с низким содержанием благородных металлов.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке Программы развития МГУ.

Литература:

- [1] Ростовщикова Т.Н., Локтева Е.С., Шилина М.И. и др. // Журн. Физ. Хим. 2021. Т.95. С. 348-373.
- [2] Ростовщикова Т.Н., Николаев С.А., Кротова И.Н. и др. // Известия АН. Серия хим. 2022. Т. 71. С. 1179-1193.
- [3] Шилина М.И., Кротова И.Н., Максимов С.В. и др. // Известия АН. Серия химическая. 2023. Т.72, С. 1518-1532.
- [4] Rostovshchikova T.N., Shilina M.I., Gurevich S.A. et al.//Materials. 2023. V. 16, 3501.
- [5] Rostovshchikova T.N., Shilina M.I., Maslakov K.I. et al. Materials. 2023. V.16, 4423.
- [6] Shilina M.I., Krotova I.N., Nikolaev S.A. et al. // Hydrogen. 2023. V.4.P. 154-173.