**Цеолиты, модифицированные медью и церием, в селективном окислении CO в присутствии водорода: влияние структурного типа и силикатного модуля**

***Иванин И.А.***

*м.н.с.*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: ivanin.post@gmail.com*

Системы CuO-CeO2 широко используются в реакции селективного окисления CO в присутствии H2 (CO-PROX) с целью получения водорода высокой степени очистки. Для каталитических систем Co/Ce/ZSM-5 показано [1], что цеолитная матрица способствует формированию активных центров определенной природы и таким образом влияет на каталитические характеристики в CO-PROX. Целью настоящей работы является установление влияния структурного типа цеолита и отношения Si/Al на формирование активных центров и каталитические характеристики цеолитов, модифицированных медью и церием, в реакции CO-PROX.

Методом последовательной пропитки по влагоемкости с использованием цеолитов BEA (Si/Al = 19) и ZSM-5 (Si/Al = 15, 28, 40) синтезированы серии катализаторов с содержанием Cu 2.6 масс.% и Ce 3 и 10 масс.%, а также катализатор с 4.3 масс.% Cu и 4 масс.% Ce. По данным РФЭС, ТПВ, электронной спектроскопии диффузного отражения (ДО) и ИК-спектроскопии ДО адсорбированного CO, в полученных композитах могут присутствовать несколько типов активных центров: катионы и оксокатионы меди и церия в каналах цеолита, частицы оксидов CuO и CeO2 на внешней поверхности, а также ионы Cu+, связанные с поверхностью частиц CeO2. Соотношение этих центров зависит от структурного типа и силикатного модуля цеолита и определяет каталитические характеристики в селективном окислении CO. Катализаторы 2.6Cu/10Ce/ZSM-5 заметно более активны (T50 = 105 - 115°C) и позволяют достичь более высоких конверсий CO (до 100%) по сравнению с 2.6Cu/10Ce/BEA (T50 = 150°C, максимальная конверсия CO 70%).

К высокой активности в окислении CO приводит присутствие ионов Cu+, связанных с церием, которые могут быть обнаружены по появлению низкочастотной полосы поглощения (около 2120 см-1) в ИК-спектре адсорбированного CO. Количество данных центров растет одновременно с увеличением содержания церия в катализаторах. В ИК-спектрах образцов на основе цеолита BEA данная полоса не проявляется. Более широкие каналы цеолита типа BEA, по-видимому, препятствуют взаимодействию металлов с образованием активных центров, что является возможной причиной более низкой активности катализаторов Cu/Ce/BEA.

Образование на поверхности катализаторов оксида CuO, легко восстанавливающегося в условиях CO-PROX, приводит к протеканию побочных реакций и снижению максимально достижимой конверсии CO, что наблюдается в случае катализаторов на основе цеолита ZSM-5 с Si/Al = 40 (максимальная конверсия CO 84%) или при увеличении содержания меди. Цеолит с более низким силикатным модулем содержит больше ионообменных позиций, что способствует стабилизации и взаимодействию катионов металлов в каналах цеолита, и предотвращает образование CuO на поверхности. Катализатор, содержащий 2.6 масс.% Cu и 10 масс.% Ce на ZSM-5 c Si/Al = 15, позволяет достичь конверсии CO >99% в диапазоне 150 - 190 °C.

*Работа выполнена при поддержке Программы развития МГУ. Автор выражает благодарность Каплину И.Ю. за проведение исследований методом ТПВ.*

**Литература**

1. И. А. Иванин, И. Н. Кротова, О. В. Удалова, К. Л. Занавескин, М. И. Шилина. Синергизм каталитического действия кобальта и церия в селективном окислении CO на модифицированных цеолитах Co/Ce/ZSM-5 // Кинетика и катализ. 2021. Т.62. №6. С. 757-772.