

ДИЗАЙН ЭФФЕКТИВНОГО МЕДЬ-ЦЕРИЙ-ЦИРКОНИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ИЗБИРАТЕЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ СО В ОБОГАЩЕННЫХ ВОДОРОДОМ СМЕСЯХ

П.Е. Стрижак¹, Г.Р. Космамбетова¹, Э.М. Мороз², А.В. Гуральский¹,
Р.И. Гуляев², В.П. Пахарукова², А.И. Боронин², В.И. Гриценко¹

¹Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского
Национальной академии наук Украины

Проспект Науки 31, 03028 Киев-28, Украина

²Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

Проспект академика Лаврентьева 5, 630090 Новосибирск-90, Россия

С целью создания низкотемпературного оксидного катализатора для очистки обогащенных водородом газовых смесей от СО путем его избирательного окисления исследованы каталитические свойства, оксидных медноцериевых систем с различным содержанием и соотношением меди и церия, нанесенных на промышленный диоксид циркония. Установлен оптимальный состав катализатора: 10%Cu-23%CeO₂/ZrO₂, который обеспечивает удаление примесей СО при температурах реакции не выше 100°C и объемных скоростях до 12000 ч⁻¹. Комплексом физико-химических методов (РФА, РФЭС, ВЭТ) исследовано состояние активных компонентов и носителя в катализаторе. Показано, что высокая активность и избирательность катализатора оптимального состава коррелирует с количеством фазы меди, находящейся во взаимодействии с поверхностью оксидов циркония и церия (фаза Cu⁺Ce⁴⁺Zr⁴⁺O).

Введение

Проблема очистки водорода от примесей монооксида углерода возникла еще в начале прошлого века в связи с промышленным освоением каталитического способа синтеза аммиака из азота и водорода. Для селективного образования аммиака количество СО не должно было превышать 10 ppm [1, 2]. В настоящее время получение водорода высокой степени очистки от СО приобрело актуальность в связи с созданием высокоэффективных электрохимических генераторов (топливных элементов (ТЭ)), работающих на водородном топливе – возобновляемом и экологически безопасном энергоносителе, который можно получить путем паровой каталитической конверсии водородсодержащих топлив (углеводородов, спиртов, эфиров) в синтез-газ. Монооксид углерода, содержащийся в полученном синтез-газе, оказывает отравляющее действие на платиносодержащие электроды протонно-обменных ТЭ мембранного типа, поэтому актуальной задачей при переходе на водородный энергоноситель также остается его очистка от примесей СО (не более 10 – 100 ppm). Для перевода транспортных средств на водородное топливо важным моментом является создание компактного топливного процессора, позволяющего получать очищенный водород из природного газа, бензина, низкомолекулярных спиртов, эфиров непосредственно в месте работы топливного элемента. На рис. 1 приведена схема топливного процессора для получения водорода из углеводородов, низкомолекулярных спиртов, эфиров, включая блоки предварительной очистки от СО, путем реакции водяного сдвига (СО + Н₂О = СО₂ + Н₂), и тонкой очистки – путем избирательного окисления СО в обогащенных водородом газовых смесях.

При создании эффективного катализатора для очистки водорода от CO может быть применен тот же подход, что и для высокотехнологичных трехкомпонентных катализаторов комплексной очистки газов двигателей внутреннего сгорания, способных селективно окислять CO и углеводороды в атмосфере газов-восстановителей (NO_x) [3]. Таким образом, дизайн эффективного катализатора избирательного окисления CO в восстановительной атмосфере должен включать следующие элементы: оксид меди, обеспечивающий активацию кислорода при низких температурах; диоксид церия, который также, как в катализаторах комплексной очистки газов автомобильных двигателей, обеспечивает аккумуляцию кислорода из газовой фазы в объеме катализатора; а также носитель для более эффективного использования нанесенных металлов и их стабилизации в мелкодисперсном состоянии. Ранее нами были изучены каталитические свойства оксидных медно-цериевых катализаторов нанесенных на оксиды циркония, алюминия, титана и марганца в газовой смеси, содержащей стехиометрическое количество кислорода и его полуторный избыток [4]. Было показано, что по конверсии CO в процессе его избирательного окисления в обогащенных водородом смесях образцы можно разделить на две группы: низкотемпературные катализаторы на оксидах алюминия и циркония (температура 20 %-ной конверсии CO равна 70 °C) и более высокотемпературные на диоксидах марганца и титана (температура 20 %-ной конверсии CO более 100 °C). При этом введение в реакционную смесь дополнительного количества кислорода позволяет повысить конверсию CO на оксидном медь-церий-циркониевом катализаторе от 95 – 98 % до 100 %.

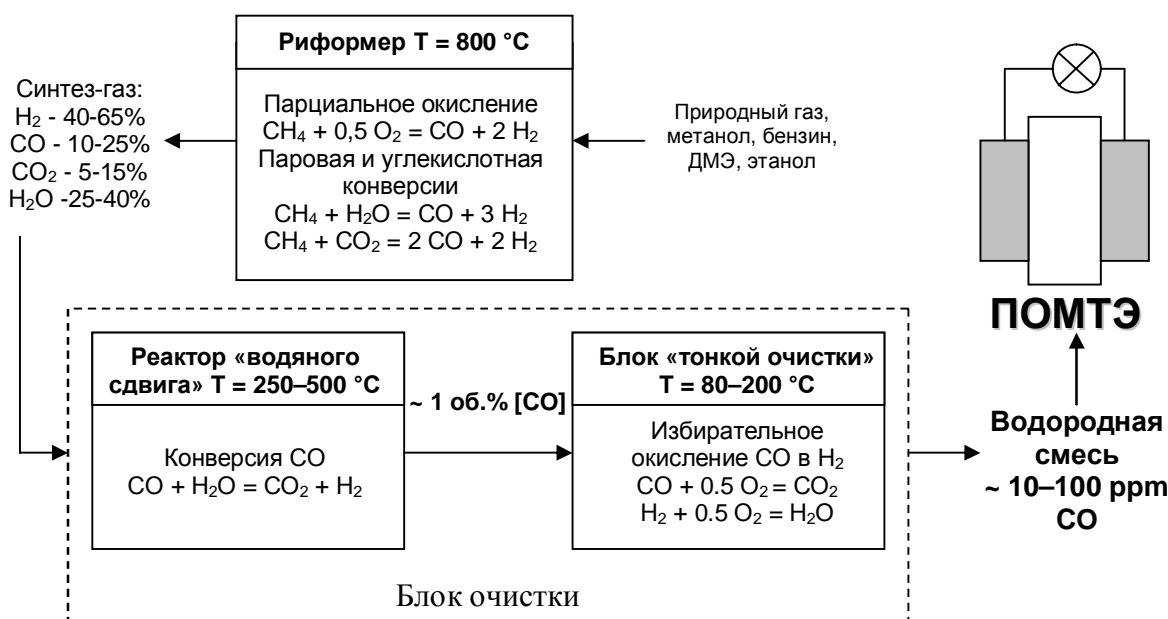


Рис. 1. Схема каталитического процессора для твердополимерных топливных элементов.

В работе приведены результаты комплексного исследования физико-химического свойств и каталитической активности в процессе избирательного окисления CO оксидных медно-цериевых катализаторов на моноклинном диоксиде циркония промышленного производства (ГНТП «Цирконий», г. Днепродзержинск) с различным соотношением нанесенных компонентов.

Экспериментальная часть

Приготовление катализаторов. Катализаторы готовили методом последовательной пропитки носителя солями активных металлов. Для приготовления церий-

модифицированного носителя диоксид циркония, предварительно высушенный при 150 °С в течение 6 ч, пропитывали раствором аммонийной соли нитрата церия $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ при интенсивном перемешивании в течение 15 мин, затем высушивали при 120 °С в течение 6 ч и прокаливали при 450 °С в течение 4 ч. Было показано, что использование церий-аммоний нитрата для приготовления диоксида церия позволяет достичь более высокой активности образца по сравнению с гидратированным нитратом церия [5]. Полученные таким образом образцы, пропитывались раствором нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, высушивались при 120 °С 6 ч и прокаливались при 350 °С в течение 5 ч.

Удельную поверхность образцов ($S_{\text{уд}}$) определяли по тепловой десорбции азота.

Рентгенофазовый анализ образцов. Для определения фазового состава и размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) были получены дифракционные картины на аппарате X'Pert PRO MRD в монохроматизированном медном излучении в интервале углов от 10 до 125° по 2θ. Размеры ОКР – (D) были определены из уширений дифракционных пиков. Качественный фазовый анализ проведен с использованием базы данных JCPDS.

Рентгенофотоэлектронные-спектры снимали на спектрометре ES300 фирмы Kratos Analytical (Великобритания). В качестве первичного излучения была использована K_{α} – линия магния ($E = 1253,6$ эВ). Для уменьшения воздействия первичного пучка на состояние элементов поверхности запись спектров велась при пониженной мощности излучения 50 Вт. Для определения качественного состава поверхности катализатора и наличия примесей, снимали обзорные спектры в диапазоне 0 – 1100 эВ с шагом по энергии 1 эВ при энергии пропускания анализатора 50 эВ. Для определения химического количественного состава и электронного состояния элементов на поверхности снимали прецизионные спектры основных фотоэлектронных линий индивидуальных элементов с шагом по энергии 0,1 эВ при энергии пропускания анализатора $HV = 25$ эВ. Разложение спектров на компоненты гаусс-лоренцевой формы осуществляли с использованием программного обеспечения WinCalc.

Каталитические свойства образцов изучали на проточной установке путем пропускания через кварцевый реактор газовой смеси, содержащей 2 % CO, 1,5 % кислорода и 96,5 % водорода. Эксперименты проводили при атмосферном давлении, в интервале температур 20 – 240 °С и варьировании объемной скорости от 12000 ч⁻¹ до 42000 ч⁻¹. Исходные вещества и продукты реакции (CO, O₂, CO₂), разделяли на колонке, заполненной углеродным сорбентом марки СКН-90, и анализировали на газовом хроматографе ЛХМ-80, снабженном детектором по теплопроводности. Конверсию CO и селективность процесса, рассчитывали по формулам:

$$X_{\text{CO}} = \frac{[\text{CO}]_o - [\text{CO}]}{[\text{CO}]_o} \cdot 100\% \quad S = \frac{1}{2} \cdot \frac{[\text{CO}]_o - [\text{CO}]}{[\text{O}_2]_o - [\text{O}_2]} \cdot 100\%$$

где $[\text{CO}]_o$ и $[\text{O}_2]_o$ – концентрации CO и O₂ на входе в реактор; $[\text{CO}]$ и $[\text{O}_2]$ – концентрации CO и O₂ на выходе из реактора соответственно.

Результаты и их обсуждение

При разработке дизайна катализатора определение количественного состава активных компонентов и носителя, а также способа приготовления, при котором достигаются их оптимальные структурные и текстурные характеристики – задача не менее важная, чем выбор химической природы элементов входящих в его состав. Традиционный метод приготовления промышленных катализаторов, основанный на пропитке пористого носителя с развитой поверхностью солями активных металлов позволяет достичь высокой дисперсности нанесенных компонентов, но только при их

низких концентрациях. В тоже время для обеспечения высокой кислородной проводимости в восстановительной атмосфере катализатор избирательного окисления должен содержать достаточно большие количества оксидов с переменной валентностью. Нами были изучены каталитические свойства нанесенных на диоксид циркония оксидных медно-цериевых катализаторов, в которых содержание меди и ее оксидов варьировалось от 0,25 до 20 масс. % и, соответственно, диоксида церия от 5 до 23 %. Верхний предел концентраций нанесенных активных компонентов ограничивался максимальным количеством насыщенного раствора солей металлов, которые можно нанести на носитель за одну пропитку.

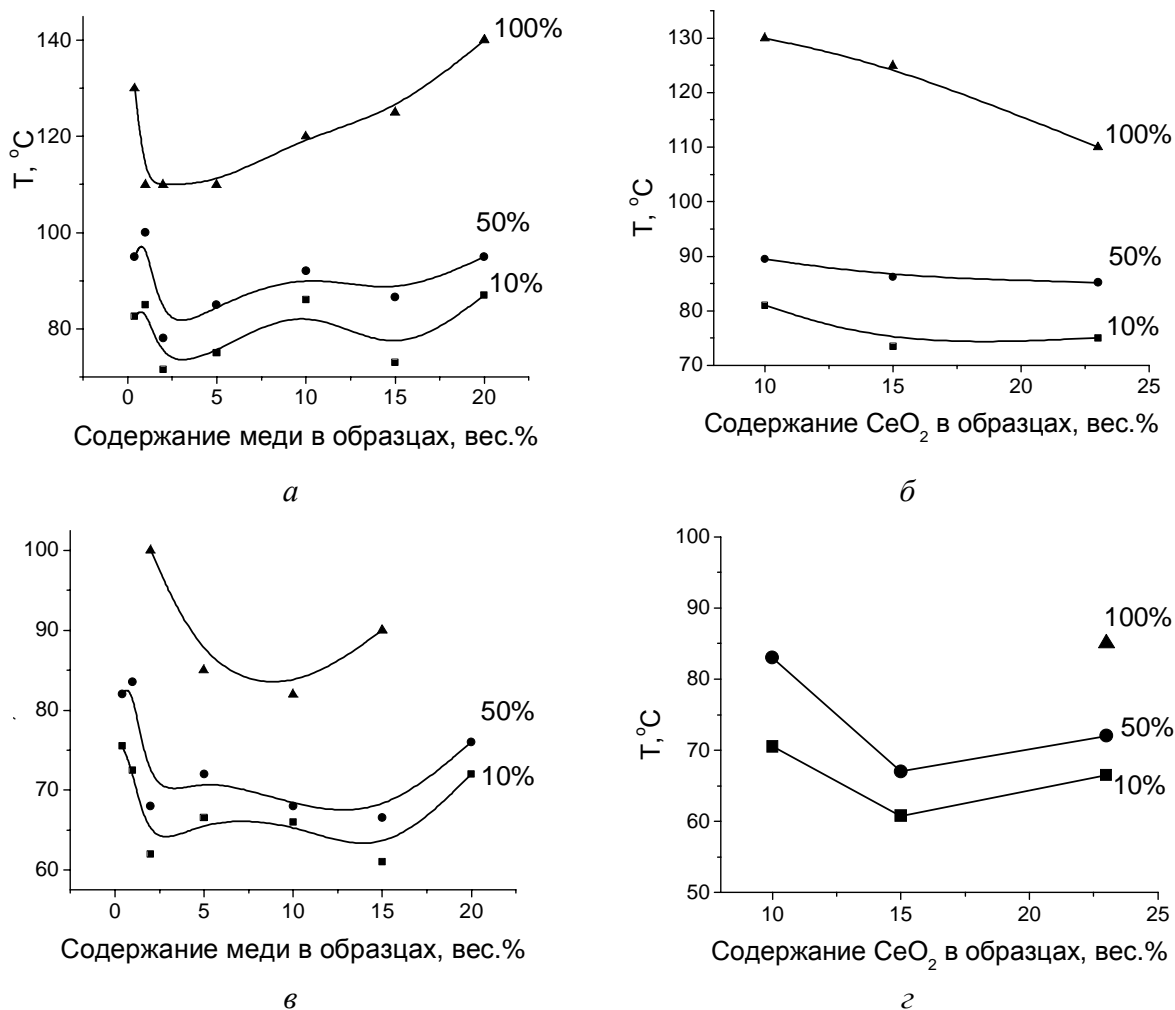


Рис. 2. Температуры достижения 10 %, 50 и 100 % превращения CO на оксидных медь-церий-циркониевых катализаторах в зависимости от содержания меди ($\text{CeO}_2 = 23\%$) в катализаторе (а, в) и соответственно от содержания диоксида церия ($\text{Cu} = 10\%$) (б, г), полученные при объемных скоростях процесса 12000 ч^{-1} (а, б) и 18000 ч^{-1} (в, г).

На рис. 2, а-г представлены кривые, которые характеризуют температуры достижения 10 %, 50 и 100 % превращения CO на оксидных медь-церий-циркониевых катализаторах в зависимости от содержания меди при постоянном количестве диоксида церия (23 %) в катализаторе (а, в) и соответственно от содержания диоксида церия при постоянном количестве меди (10 % б, г), полученные при объемных скоростях процесса 12000 ч^{-1} (а, б) и 18000 ч^{-1} (в, г) в режиме понижения температуры опыта.

Анализ результатов, представленных на рис. 2, *a-z*, показывает, что ход кривых, характеризующих достижение 10 % и 50 % превращения CO, практически совпадает как в случае варьирования состава катализаторов, так и времени контакта катализатора с реакционной смесью. Полное окисление CO наблюдается на всех исследованных образцах при объемной скорости (w), не превышающей 12000 ч^{-1} , причем, как видно из рис. 2, *б*, активность образцов монотонно увеличивается с возрастанием количества оксида церия в катализаторе. В тоже время наиболее низкие температуры достижения 10 %, 50 и 100 % превращения CO наблюдаются при содержании меди 2 – 5 %. При меньших или больших количествах меди в катализаторах, их активность, выраженная температурами достижения определенных степеней превращения CO, ниже.

При увеличении объемной скорости процесса до 18000 ч^{-1} , как видно из рис. 2, *г*, для полного окисления CO необходимо, чтобы в катализаторе было не меньше 23% диоксида церия, причем наиболее низкие температуры 10 %, 50 % и 100 % превращения CO наблюдаются, когда меди в катализаторах не меньше 5 %.

Важным фактором, определяющим эффективность катализаторов для данного процесса, является избирательность в отношении окисления только монооксида углерода, не допуская потерь водорода путем его окислительного превращения в H_2O . На рис. 3 (*a, б*) приведены данные, полученные при $w = 12000 \text{ ч}^{-1}$ и характеризующие избирательность катализаторов при 100°C , в зависимости содержания в них меди ($\text{CeO}_2 - 23\%$) и диоксида церия ($\text{Cu} - 10\%$). Эти результаты демонстрируют, что избирательность катализаторов зависит как от содержания меди, так и диоксида церия. Водород в газовой смеси не окисляется, если содержание меди в катализаторе – 5 – 10 % (рис. 3, *a*), а диоксида церия не меньше 20 %.

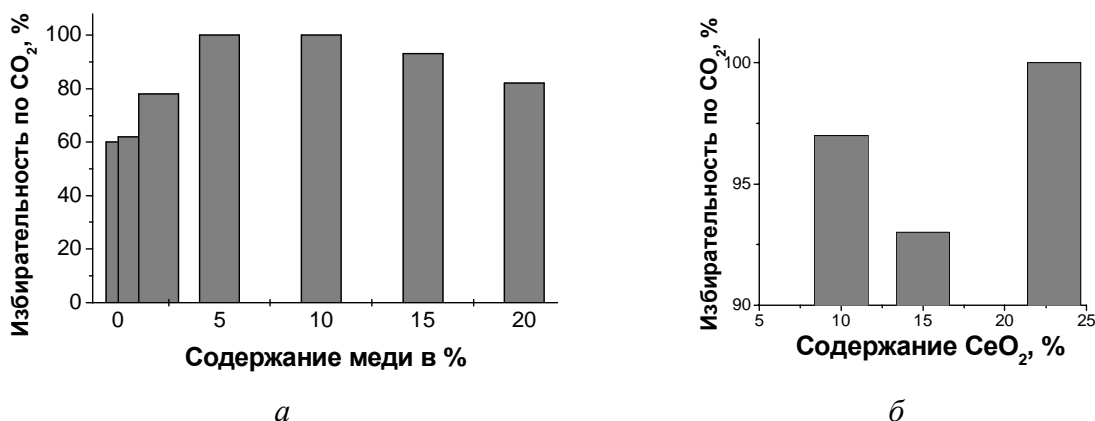


Рис. 3. Влияние содержания меди (*a*, $\text{CeO}_2 - 23\%$) и диоксида церия (*б*, $\text{CuO} - 10\%$) на избирательность процесса окисления CO в обогащенных водородом смесях при $w = 12000 \text{ ч}^{-1}$.

На рис. 4 представлены температурные зависимости конверсии CO и избирательности в отношении его окисления до CO_2 для катализатора оптимального состава (10 % Cu-23 % $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$), полученные в режиме повышения-понижения температуры опыта. Из полученных данных видно, что после достижения полного окисления CO при 100°C , при дальнейшем снижении температуры 100 % конверсия CO наблюдается до температуры 80°C . Как показали опыты на стабильность работы катализатора, достигнутый уровень каталитической активности сохраняется в процессе продолжительной работы катализатора в течении 40 ч. Разброс данных по основным показателям процесса не превышал 10 %.

Методами РФА и РФЭС изучали состояния компонентов носителя и катализаторов, содержащих 2, 5, 10 масс. % оксида меди при постоянном содержании

диоксида церия (23 %) после воздействия реакционной среды. Следует отметить, что независимо от количественного состава катализаторов удельная поверхность образцов, определенная по тепловой десорбции азота, различалась не существенно и находилась в пределах 18 – 21 м²/г.

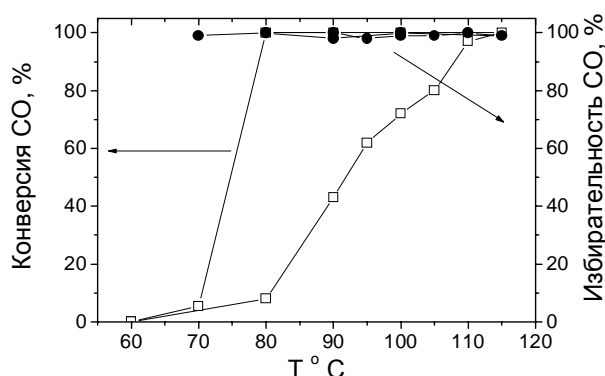


Рис. 4. Температурные зависимости конверсии СО и избирательности его окисления для катализатора 10 % Cu-23 % CeO₂/ZrO₂. Объемная скорость процесса – 12000 ч⁻¹.

Фазовый анализ показал, что носитель состоит из моноклинной фазы ZrO₂ с размером ОКР 500Å и параметрами решетки: a=5,147Å, b=5,203Å, c=5,319Å, β=99,17°. Нанесенный на ZrO₂ диоксид церия имеет кубическую структуру флюоритного типа и даже после реакции имеет высокую дисперсность (табл. 1). Значение параметра решетки для CeO₂, определенное по положению неперекрывающейся линии 220, для всех образцов увеличено по сравнению со стандартным. Это может быть связано с наличием вакансий из-за присутствия ионов Ce³⁺ в составе CeO₂. Нанесение меди приводит к уменьшению параметра решетки CeO₂ и к небольшой ее разупорядоченности (уменьшается размер области когерентного рассеяния), что обусловлено, по-видимому, взаимодействием ионов меди с поверхностью оксида церия. По данным [6], в восстановительной атмосфере в оксидной медноцериевой системе устанавливается окислительно-восстановительное равновесие: Ce⁴⁺ + Cu¹⁺ ↔ Ce³⁺ + Cu²⁺.

Таблица 1. Состав нанесенных компонентов по данным РФА

x %Cu/23%CeO ₂ /ZrO ₂	Параметр решетки a _{CeO₂} , Å	D _{CeO₂} , Å	D _{CuO} , Å	D _{Cu} , Å
x=0	5,418	120	-	-
x=2	5,414	110	-	-
x=5	5,414	110	250	-
x=10	5,414	110	200	>1000Å
CeO ₂ *	5,411			

*Параметр решетки для диоксида церия по данным базы JCPDS (#34-0394)

На рис. 5 приведены фрагменты дифракционных картин, показывающие состояние активного компонента в катализаторах. На дифрактограмме катализатора с 2 масс. % меди не наблюдается фаз, содержащих медь, по-видимому, они высокодисперсные. В случае катализаторов с 5 – 10 масс. % меди наблюдаются рефлексы, соответствующие оксиду CuO (рис. 5, а). Они хорошо проявляются на разностной дифрактограмме (из дифракционной картины катализаторов вычтена дифракционная картина носителя) (рис. 5, б). В катализаторе с содержанием меди 10 масс. % в восстановительной реакционной среде часть оксида меди восстанавливается до металлической меди.

Поверхность катализаторов изучали методом РФЭС. Анализ электронного состояния церия, циркония и меди проводили по линиям Ce3d, Zr3d и Cu2p_{3/2}, соответственно. На рис. 6 представлены спектры линии Ce3d для модифицированного

носителя и катализаторов. Для носителя и образца с содержанием 2 масс.% меди спектры Ce3d подобны и разлагаются на компоненты, принадлежащие, как известно [6, 7], ионам Ce^{4+} и Ce^{3+} . Как видно, при нанесении меди на оксид церия, содержание трехвалентного церия несколько уменьшается (уменьшается интенсивность закрашенных дублетов на рис. 5, а), что согласуется с данными РФА. При дальнейшем увеличении содержания меди спектр усложняется. Для полного описания необходимо введение еще трех дублетов, соответствующих двум дополнительным состояниям ионов церия Ce^{4+} . Наиболее явно это видно на рис. 5, б при анализе участка, относящегося к компоненте u''' спектра Ce3d (909 – 923 эВ). Ион Ce^{3+} не имеет эмиссии в этом диапазоне энергий связи. Пик с $E_{\text{св}} = 916,7$ эВ относится к фазе CeO_2 [6, 8–11], в то время как пик с $E_{\text{св}} = 913,7$ эВ обусловлен эффектом дифференциальной подзарядки и характеризует фазу с другой проводимостью. Скорее всего, это поверхностная фаза дефектной структуры CeO_2 , образующаяся за счет взаимодействия с ZrO_2 . Кроме того, при детальном анализе рис. 5, б видно появление компоненты и со стороны больших энергий связи ($E_{\text{св}} = 918,3$ эВ). Этот дополнительный пик может быть обусловлен образованием фазы взаимодействия на поверхности крупных блоков.

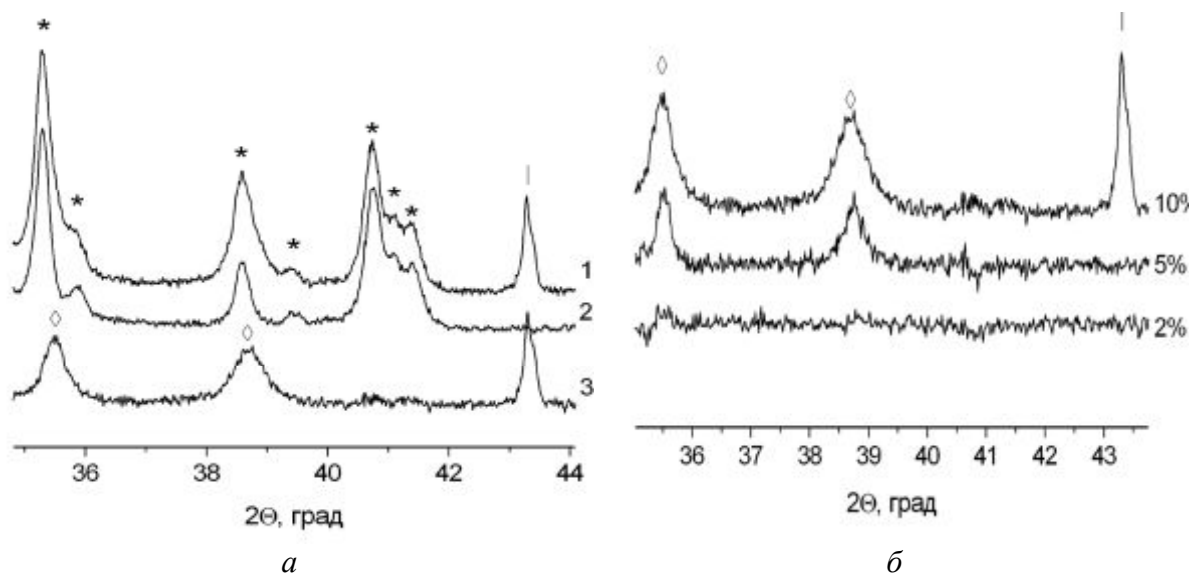


Рис. 5. (а) Фрагмент дифракционных картин модифицированного носителя 23% $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ (1), катализатора 10% Cu 23% $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ (2) и их разностная кривая (3). (б) Разностные кривые для катализаторов с различным содержанием нанесенной меди.

* - моноклинная фаза ZrO_2 ; | - фаза металлической меди; ◇ - фаза CuO .

Представленные на рис. 6 спектры линии Zr3d, характеризующие состояние носителя, также имеют особенности в зависимости от содержания меди. Форма 3d-дублета для носителя и катализатора с 2 % меди указывает на достаточно однородное состояние оксида циркония. Однако процедура разложения спектров на компоненты приводит к тому, что спектр модифицированного носителя разлагается на 2 компоненты, а спектр катализаторов разлагается на 3 компоненты. Наиболее сильное уширение линии Zr3d и появление трех неразрешенных состояний проявляется в катализаторе с содержанием меди 5 %. Это указывает на сильную неоднородность структуры поверхности носителя. Наблюдаемые особенности так же, как и в случае спектров Ce3d, связаны с эффектом дифференциальной подзарядки различных фаз. Фаза с $E_{\text{св}}(\text{Zr3d}_{5/2}) = 182,2$ эВ в соответствии с данными [11] относится к оксиду ZrO_2 , в то время как остальные два дублета с $E_{\text{св}}(\text{Zr3d}_{5/2}) = 179,9...180,5$ эВ и 183,5 – 184,1 эВ порождены

взаимодействиями на поверхности оксидов церия и циркония. Дублет с меньшим значением, по-видимому, относится к той же самой поверхностной фазе, в которой состояние иона Ce^{4+} характеризуется также пониженным значением $E_{\text{CB}}(\text{Ce}3d_{5/2})$ компоненты 913.7 эВ, в то время как дублет с $E_{\text{CB}}(\text{Zr}3d_{5/2}) = \sim 184$ эВ коррелирует с состоянием Ce^{4+} с $E_{\text{CB}}(\text{Ce}3d_{5/2}) = 918,5$ эВ (рис. 5, б).

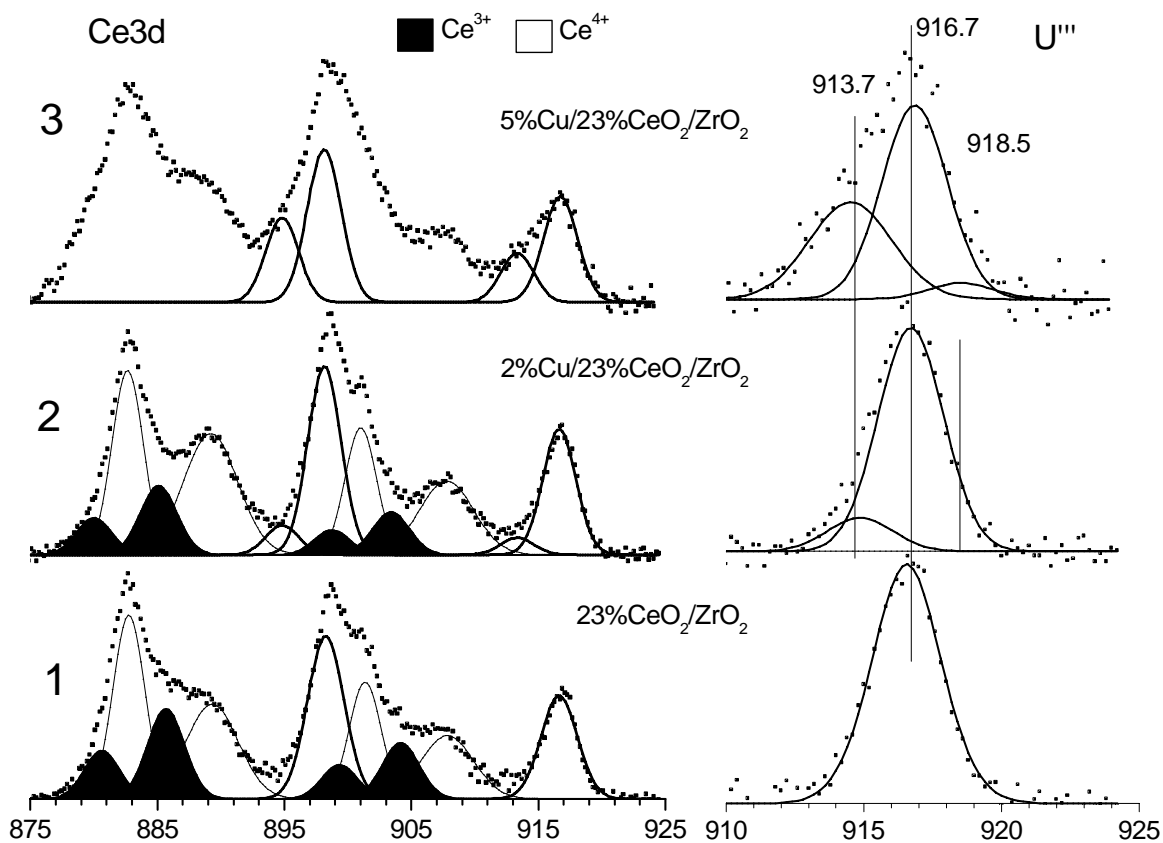


Рис. 6. Спектры $\text{Ce}3d$ для модифицированного носителя $23\% \text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ (кривые 1) и катализаторов $2\% \text{Cu}/23\% \text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ (кривые 2), $5\% \text{Cu}/23\% \text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ (кривые 3): а) полные спектры $\text{Ce}3d$; б) спектральный участок компоненты u''' спектров $\text{Ce}3d$.

На рис. 7 приведены спектры линии $\text{Cu}2p$, характеризующие состояние меди в катализаторах. Из приведенных спектров видно многообразие состояний меди. Так, пик с $E_{\text{CB}} = 934,7$ эВ и shake-up сателлит могут быть надежно отнесены к состоянию Cu^{2+} [1, 9]. Наиболее интенсивный пик с $E_{\text{CB}} = 932,8$ эВ может быть отнесен к состоянию Cu^{1+} , либо, Cu^0 [11]. Известно, что значение энергии связи $\text{Cu}2p_{3/2}$, как правило, минимально для металлического состояния (932,6 – 932,8 эВ) и не может быть меньше, чем 931,7 эВ [12]. Следовательно, появление линии с энергией связи 930,7 эВ может быть интерпретировано проявлением эффекта дифференциальной подзарядки частиц в гетерогенных системах [12], каковыми являются изучаемые катализаторы. Фазы, характеризующиеся меньшими значениями E_{CB} , обладают более высокой проводимостью. Можно полагать, что такими высокопроводящими фазами могут быть фазы взаимодействия активного компонента на поверхности носителя, исходно обладающего диэлектрическими свойствами.

При увеличении концентрации нанесенной меди до 5 масс. % спектр $\text{Cu}2p$ существенно усложняется (рис. 7). Наблюдается рост компоненты с $E_{\text{CB}}(\text{Cu}2p_{3/2}) = 930,7$ эВ, а также появляется новая компонента с $E_{\text{CB}}(\text{Cu}2p_{3/2}) = 928,6$ эВ, которую также наиболее разумно связать с присутствием на поверхности образца достаточно крупных

частиц оксида меди, не находящегося в электрическом контакте с основной массой образца. Полученные данные указывают, что во всех линиях, которые характеризуют составляющие катализатора состава 5%CuO/23%CeO₂/ZrO₂, присутствуют компоненты, сдвинутые на 2 – 4 эВ в сторону меньших и больших энергий связи. Это свидетельствует о неоднородности поверхности катализатора. Присутствуют фазы сложного состава Cu¹⁺Ce⁴⁺Zr⁴⁺O либо на поверхности крупных частиц носителя, либо в виде высокодисперсной фазы в межблочном пространстве, не находящейся в непосредственном электрическом контакте с основной массой катализатора. Эта фаза может не фиксироваться методом РФА ввиду высокой дисперсности.

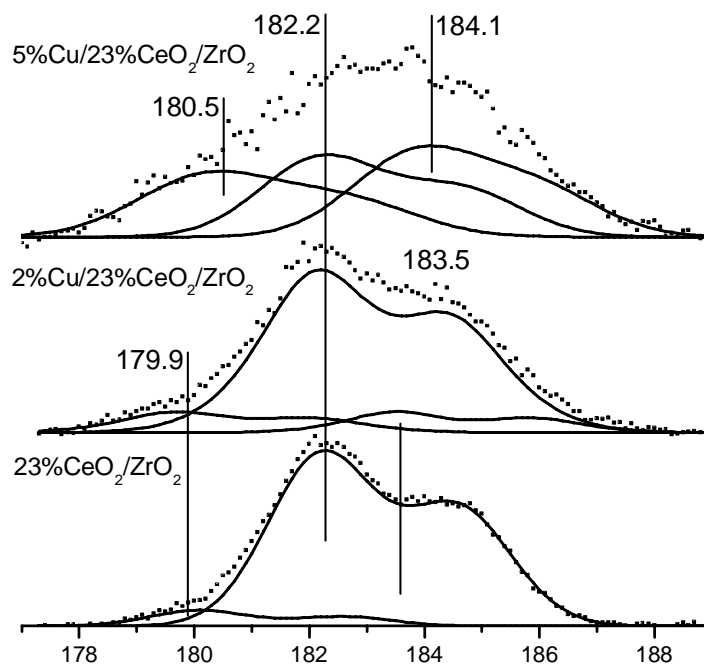


Рис. 7. Спектры Zr3d для модифицированного носителя и катализаторов 2%Cu-23%CeO₂/ZrO₂ и 5%Cu-23%CeO₂/ZrO₂.

Таким образом, в ходе исследования было установлено оптимальное содержание активных компонентов оксида меди и циркония на моноклинном диоксиде циркония. Оно составляет 5 – 10 масс. % меди (в пересчете на металл) и не меньше 23 % диоксида церия. Согласно данным метода РФЭС, поверхность катализаторов содержит ионы Ce³⁺ и Ce⁴⁺ в составе модифицированного носителя. Методами РФА и РФЭС показано, что при нанесении меди происходит взаимодействие ионов меди как с поверхностью оксида церия, так и с поверхностью оксида циркония (рис. 8). Поверхность катализаторов неоднородна, количество фазы меди, находящейся во взаимодействии с поверхностью оксидов циркония и церия (фаза Cu¹⁺Ce⁴⁺Zr⁴⁺O), возрастает у катализатора с оптимальным содержанием меди – 5 масс. %. Корреляция количества этой фазы с каталитическими данными позволяет сделать вывод о том, что эта фаза определяет избирательность и активность медь-церий-циркониевых катализаторов в реакции окисления СО в избытке водорода.

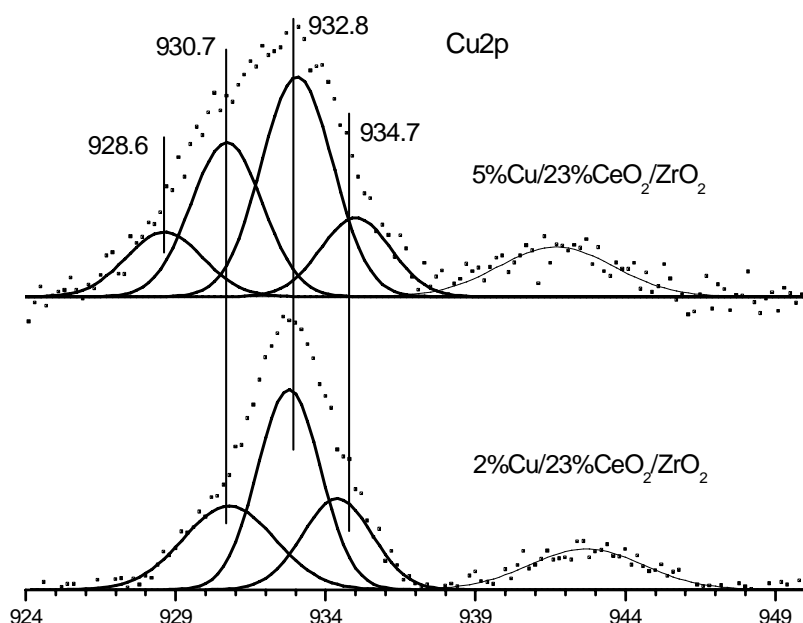


Рис. 8. Спектры Cu2p для катализаторов 2% Cu-23% CeO₂/ZrO₂ и 5% Cu-23% CeO₂/ZrO₂.

Литература

1. Akademische Verlagsgesellschaft", Leipzig, 1935.
2. Rosenblatt E.P. US Patent 2747970, 1956.
3. Matsumoto S. Recent advances in automobile exhaust catalysts. // *Catalysis Today*. – 2004 – V. 90, № 1. – P. 183 – 190.
4. Влияние природы носителя оксидных медноцериевых катализаторов на избирательное окисление СО в обогащенных водородом смесях / Г.Р. Космамбетова, В.И. Гриценко, П.Е. Стрижак, А.М. Кордубан. // *Теорет. и эксперим. химия*. – 2006. – Т. 42, № 2. – С. 119 – 124.
5. Сравнительное исследование структурных и каталитических характеристик оксидных медно-церий-циркониевых катализаторов, приготовленных с использованием аммонийного нитрата церия и нитрата церия / А.В. Гуральский, А.В. Космамбетова, В.И. Гриценко, П.Е. Стрижак, В.П. Колько, Э.М. Мороз, Р.В. Гуляев, А.И. Боронин, Т.С. Иващенко // *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*. – 2008, принято в печать.
6. Sedmak G., Hovevar S., Levec J. Kinetics of selective CO oxidation in excess of H₂ over the nanostructured Cu_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-y} catalyst // *J. Catal.* – 2003. – V. 213, № 2. – P. 135 – 150.
7. A Comparative study of Pt/ γ -Al₂O₃, Au/ α -Fe₂O₃ and CuO-CeO₂ catalysts for the selective oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen / G. Avgouropoulos, T. Ioannides, Ch. Papadopoulou, J. Batista, S. Hovevar, H.K. Matralis // *Catalysis Today*. – 2002. – V. 75, № 1. – P. 157 – 167.
8. Chemically abrupt interface between Ce oxide and Fe films / H.G. Lee, D. Lee, S. Kim, S.G. Kim, Chanyong Hwang // *Appl. Surf. Sci.* – 2005. – V. 252, № 5. – P. 1202 – 1205.
9. Redox properties of water on the oxidized and reduced surfaces of CeO₂ (111) / M.A. Henderson, C.L. Perkins, M.H. Engelhard, S. Thevuthasan, C.H.F. Peden // *Surface Sci.* – 2003. – V. 526, № 1-2. – P. 1 – 18.
10. Comparative XPS study of surface reduction for nanocrystalline and microcrystalline ceria powder / L. Qiu, F. Liu, L. Zhao, Y. Ma, J. Yao // *Applied Surface Sci.* – 2006. – V. 252, № 14-15. – P. 4931 – 4935.
11. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy / J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben / Ed. J. Chastain. - Minnesota: Perkin-Elmer Co., 1992. – 261 p.

12. Бриггс Д. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Под ред. Д. Бриггса, М.П. Сиха. - М.: Мир, 1987. – 600 с.

DESIGN OF EFFECTIVE COPPER-CERIUM-ZIRCONIUM CATALYST FOR SELECTIVE CO OXIDATION IN HYDROGEN-RICH MIXTURES

**P.E. Stryzhak¹, G.R. Kosmambetova¹, E.M. Moroz², A.V. Gural'skiy¹,
R.I. Gulyaev², V.P. Pakharukova², A.I. Boronin², V.I. Gritsenko¹**

¹*Pisarzhevky Institute of Physical Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
Prosp. Nauky 31, 03028 Kyiv-28*

²*Boreskov Institute of Catalysis of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences
Acad. Lavrentiev Prosp. 5, 630090 Novosibirsk-90*

With the purpose of development of low-temperature oxide catalysts for selective CO oxidation in hydrogen-rich gas mixtures, catalytic properties have been examined of copper-cerium oxide system with different copper and cerium content and ratios based on industrial monoclinic zirconia. The optimum catalyst composition was found to be 10 %Cu – 23 %CeO₂/ZrO₂ providing total CO removing at the temperatures below 100°C and space velocities less than 12000 h⁻¹. The state of the active components and support in the catalysts was investigated by a set of physico-chemical methods (XRD, XPS, BET). High activity and selectivity of the optimum catalyst were found to correlate with the quantity of copper phase interacting with zirconia and ceria surfaces (phase Cu¹⁺Ce⁴⁺Zr⁴⁺O).