

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА  
И КАТАЛИЗ

УДК: 544.4

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПРОМОТИРОВАНИЯ ГЛЮКОЗОЙ КАТАЛИЗАТОРА  
Co/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ПРОЦЕССА ГИДРИРОВАНИЯ СО НА СТРУКТУРНО-  
ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

© 2022 г. Г. В. Панкина<sup>а,\*</sup>, А. Н. Харланов<sup>а,\*\*</sup>, П. А. Чернавский<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
Химический факультет, Москва, 119992, Россия

\*e-mail: pankina5151@inbox.ru,

\*\*e-mail: kharl@kge.msu.ru

Поступила в редакцию 23.10.2021 г.

После доработки 23.10.2021 г.

Принята к публикации 28.10.2021 г.

Изучено влияние способов *N*-послойного промотирования глюкозой (*N* – 0, 1, 5, 10 слоев) катализаторов Co/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – алюмо-магниева шпинель с  $S_{уд} = 23 \text{ м}^2/\text{г}$ ) на текстурные и физико-химические свойства. Показано, что для Co-нанесенных катализаторов при промотировании глюкозой носителя MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, где *N* > 1, существенно повышается дисперсность кобальта. Для кобальт содержащих катализаторов, приготовленных совместной пропиткой носителя нитратом кобальта и глюкозой дисперсность кобальта практически не изменяется.

**Ключевые слова:** Co-нанесенные катализаторы, алюмо-магниева шпинель, глюкоза, ИК-спектральный метод, магнитный метод *in situ*

**DOI:** 10.31857/S0044453722050259

Традиционно кобальтовые катализаторы (КТ) широко используются в синтезе Фишера–Тропша (СФТ) благодаря их высокой активности и сопротивлению к дезактивации, а также низкой скорости реакции водяного сдвига [1, 2]. Кобальт содержащие катализаторы, нанесенные на высокопористые носители, востребованы при селективном получении C2–C4-алкенов, C5+ – углеводородов и жидких парафинов в процессе гидрирования СО (СФТ), где металлический кобальт выполняет роль активного центра [1–3]. Известно, что катализаторы СФТ должны отвечать основным требованиям, таким как высокая дисперсность кобальта, способность к восстановлению и развитая удельная поверхность [4]. Часто низкая дисперсность и неоднородность распределения частиц кобальта по размерам приводят к занижению каталитической активности и скорости реакции дезактивации.

Чтобы повысить дисперсность кобальта используют различные приемы: например, прекурсор осаждают на высокопористые носители со значительной удельной поверхностью, варьируют условия сушки и прокаливанию [4, 5]. При этом используют растворы солей нитратов кобальта, обеспечивая при пропитке высокую растворимость соли, и, как следствие, высокое содержание прекурсора в КТ. Также применяют со-

осаждение нитратов кобальта с хелатообразующими реагентами, что существенно уменьшает размер частиц металлического кобальта [6–8]. В работе [6] проводили замену лиганда H<sub>2</sub>O в комплексе [Co(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] на органический лиганд, формирующий многообразие хелатообразующих ионов Co вида [Co(ligand)(H<sub>2</sub>O)<sub>6-x</sub>]<sup>2+</sup> посредством реакции комплексообразования. Китайские ученые изучали влияние координационных особенностей комплекса Co(II) – глицина на свойства катализатора Co/SiO<sub>2</sub> [7]. В статье отмечено, что глицин – эффективный хелатообразующий реагент, улучшающий дисперсность кобальта и активность в СФТ при молярном соотношении глицин/Co<sup>2+</sup> = 3 в комплексе Co(3gly)/SiO<sub>2</sub>, независимо от методики приготовления. Однако, для комплекса Co(3gly)/SiO<sub>2</sub>, приготовленного взаимодействием глицина с гидроксидом кобальта, характерны более мелкие, гомогенные и стабильные наночастицы кобальта по сравнению с методикой, где глицин смешивали с раствором нитрата кобальта [7].

Влияние предварительного углеродного покрытия на диоксиде кремния в управлении структурой и характеристиками кобальтовых катализаторов синтеза Фишера–Тропша исследовано в работе [9]. Было обнаружено, что покрытие угле-

родом  $\text{SiO}_2$  привело к стабилизации высокодисперсного оксида кобальта с частичным восстановлением до металлического кобальта при термообработке в инертной атмосфере. Размер наночастиц оксида кобальта уменьшился с 10–15 нм по сравнению с обычным катализатором  $\text{Co/SiO}_2$ , приготовленным без предварительного покрытия углеродом, до 5–6 нм. Прокаливание на воздухе образцов, приготовленных с использованием углеродного покрытия, привело лишь к частичному увеличению размера наночастиц оксида кобальта до 7–8 нм, отмечено равномерное распределение частиц по размерам. Высокие каталитические характеристики и более мелкие частицы кобальта наблюдались у кобальтовых катализаторов с высоким содержанием углерода. Максимальная активность в СФТ была почти вдвое выше по сравнению с эталонными катализаторами без углеродного покрытия, наблюдалась высокая селективность к углеводородам с длинной цепью и низкая селективность по метану.

Капсулирование наночастиц кобальта углеродом считается основной причиной низкой активности катализаторов, содержащих тонкий углеродный слой. Удаление углеродного слоя привело к повышению активности [10, 11].

В настоящей работе изучено влияние способов послойного промотирования глюкозой, как источника углерода, катализатора  $\text{Co/MgAl}_2\text{O}_4$  на текстурные и физико-химические свойства.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Приготовление катализаторов*

В основе носителей  $\text{Co}$ -содержащих катализаторов, промотированных глюкозой  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  (GL), выбрана стехиометрическая алюмо-магниева шпинель  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  фирмы “SASOL Germany GmbH”, марки Puralox MG 30 Spinel (далее обозначаемая нами как S) с  $S_{\text{уд}} = 23 \text{ м}^2/\text{г}$  фракции с размером частиц  $<0.08 \text{ мкм}$ . Технические характеристики данной шпинели ранее описаны в [12].

Пропитку носителей проводили водным раствором  $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  из расчета содержания в катализаторе 15 мас. %  $\text{Co}$ . Количественное содержание глюкозы в пропиточном растворе определяли из условия формирования  $N$ -монослоев глюкозы ( $N = 0, 1, 5$  и  $10$ ) в составе катализатора. Расчет проводили с учетом шарообразной формы частицы глюкозы с заданным средним размером  $d_{\text{ср}} = 0.7 \text{ нм}$  и величиной удельной поверхности шпинели  $S_{\text{уд}} = 23 \text{ м}^2/\text{г}$ , определяли поверхность 1 моля глюкозы и рассчитывали количество (г) глюкозы для  $N$ -монослоев в навеске катализатора.

Готовили две серии катализаторов, различающиеся способом введения глюкозы  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  в состав катализатора: первая серия – глюкозой про-

мотировали носитель-шпинель и вторая – сосаждением нитрата кобальта и глюкозы заданных концентраций на шпинель.

Для первой серии  $\text{Co}$ -нанесенных катализаторов готовили носитель следующим образом. Изначально шпинель  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  пропитывали водным раствором глюкозы заданной концентрации. Смесь сушили в роторном испарителе в течение 4–5 ч, затем высушенные образцы помещали в кварцевый реактор с целью разложения глюкозы. Прокаливание проводили в муфельной печи при  $450^\circ\text{C}$  в температурно-программированном режиме (скорость нагрева  $\beta = 7^\circ\text{C}/\text{мин}$ ) в течение 3 ч в атмосфере инертного газа – азота (скорость потока газа-азота 10 мл/с). Приготовленные таким образом носители затем пропитывали раствором  $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  из расчета 15 мас. %  $\text{Co}$  с последующими процедурами сушки и прокаливания в описанных выше условиях. Катализаторы первой серии обозначали как  $\text{Co/1GL\&S}$ ,  $\text{Co/5GL\&S}$  и  $\text{Co/10GL\&S}$ .

Для второй серии катализаторов носитель  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  пропитывали смесью водных растворов  $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  заданной концентрации, сушили в роторном испарителе и прокаливали в описанном выше режиме. Катализаторы второй серии обозначали как  $\text{Co\&1GL/S}$ ,  $\text{Co\&5GL/S}$  и  $\text{Co\&10GL/S}$  соответственно.

Перед проведением анализов все образцы тщательно измельчали в агатовой ступке до порошкообразного состояния и отбирали фракции с размером частиц  $<0.08 \text{ мкм}$ .

### *Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)*

Электронную микроскопию поверхности твердых тел образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM – 6000 NeoScore со встроенным рентгеновским анализатором EX-230, оснащенный детектором обратно рассеянных электронов. Катодом служил вольфрам. Ускоряющее напряжение составляло 15 кВ. Изображения получали в режиме низкого вакуума. Микронное увеличение размеров образцов – 5000.

### *Низкотемпературная адсорбция азота*

Структурные свойства носителей и  $\text{Co}$ -содержащих катализаторов (общая удельная поверхность, удельная поверхность микропор, удельный объем микропор, средний размер пор в образцах) изучены методом низкотемпературной адсорбции азота на абсорбтометре Micrometrics ASAP 2010N. Перед проведением экспериментов образцы в количестве 0.2–0.3 г дегазировали в вакууме ( $P < 10 \text{ Торр}$ ) при  $300^\circ\text{C}$  в течение 4 ч. Измерения проводили при 77 К с интервалом 5 с.

*ИК-спектральное исследование*

Инфракрасные спектры диффузного отражения (ИК ДО) регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре EQUINOX 55/S (Bruker). Порошкообразную фракцию исследуемого образца помещали в кварцевую ампулу с окошком из  $\text{CaF}_2$  и прокачивали при температуре  $400^\circ\text{C}$  (1 ч на воздухе и 2 ч под вакуумом не хуже  $5 \times 10^{-5}$  Торр). Газообразный СО очищали перепусканием через ловушку с жидким азотом и длительно выдерживали над прокаленным цеолитом. Дифференциальные спектры адсорбированного СО получали вычитанием фонового спектра из экспериментального спектра образца, содержащего адсорбированный СО, с последующей коррекцией базовой линии в программе OPUS 6.0 (Bruker). Осуществляли цифровое вычитание шума для улучшения качества спектров.

*Магнитометрические измерения in situ*

Магнитометрический метод, используемый в данной работе, включает температурно-программируемое восстановление в водороде (ТПВ) с одновременной регистрацией намагниченности (*in situ*) и магнитную гранулометрию (полевые зависимости).

Образцы исследовали на оригинальном вибрационном магнитометре (лабораторная установка) в режиме *in situ* для измерения намагниченности ферромагнитных компонентов, образующихся в ходе химической реакции [13]. Кобальт обладает значительным магнитным моментом, что и обуславливает намагниченность образцов. В ходе протекающих процессов при изменении температуры во времени намагниченность ( $J$ ) изменяется, что позволяет следить за динамикой процесса восстановления во времени ( $dJ/dT$ ).

Катализаторы массой 10–20 мг восстанавливали в токе  $\text{H}_2$  при нагреве до температуры  $500^\circ\text{C}$  и скорости нагрева  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$  в измерительной ячейке вибрационного магнитометра. Ячейка вибрационного магнитометра представляла собой проточный кварцевый микрореактор объемом  $0.3 \text{ см}^3$ , позволяющий изучать топохимические превращения в условиях *in situ* [13]. Исследуемый образец неподвижно фиксировали между двумя мембранами из пористого кварца и при нагреве непрерывно с частотой 1 Гц регистрировали изменение намагниченности. Перед каждым экспериментом магнитометр калибровали по эталону – образцу Со марки “ос.ч.”. По достижении заданной температуры катализатор выдерживали в изотермическом режиме до постоянного значения намагниченности, свидетельствующей об окончании процесса восстановления. После восстановления образцы охлаждали в токе газа-восстановителя  $\text{H}_2$  со скоростью  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ .

**Таблица 1.** Текстульные и структурные характеристики образцов, полученные методом низкотемпературной адсорбции азота

Образец	$S_{\text{ВЕТ}}$ , м <sup>2</sup> /г	$S_{\text{Мкпор}}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{\text{Мкпор}}$ , см <sup>3</sup> /г	$D_{\text{ВЕТ}}$ , нм
S	14.8	7.1	0.003	7.5
1GL&S	19.2	1.3	0.00009	6.0
Co/S	14.3	8.9	0.0037	7.9
Co/1GL&S	14.1	7.1	0.003	9.8
Co/5GL&S	47.2	14.6	0.006	6.6
Co/10GL&S	104.0	66.5	0.030	3.6
Co&1GL/S	16.5	3.6	0.0015	8.5
Co&5GL/S	27.2	5.7	0.0022	8.4
Co&10GL/S	27.5	6.0	0.0024	7.2

Метод гранулометрии применяли для определения магнитных характеристик систем. Для восстановленных катализаторов проводили измерения намагниченности  $J$  от величины заданного магнитного поля  $H$  или петель гистерезиса и определяли коэрцитивную силу  $H_c$ . Величину магнитного поля  $H$  изменяли в диапазоне 0–8 кЭ.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В таблице 1 приведены структурные характеристики полученных катализаторов: удельная поверхность, средний размер пор, удельная поверхность и удельный объем микропор. Анализ показал, что промотирование глюкозой шпинели (первая серия КТ) приводит к значительному росту удельной поверхности – с 14.3 до 104.0 м<sup>2</sup>/г, поверхности микропор – с 8.9 до 66.5 м<sup>2</sup>/г и, что особенно следует отметить, уменьшению среднего размера частиц более чем в два раза при формировании на носителе от 0 до 10 монослоев глюкозы. Для образцов, полученных соосаждением, (вторая серия КТ), структурные параметры КТ изменяются незначительно (таблица 1).

На рис. 1 приведены микрофотографии исследованных образцов. Анализ микрофотографий на рис. 1 показал, что для всех образцов выявлена мезо-, микропористая структура. Из рис. 1а (1) видно, что для КТ 15%Co/S характерна структура, образованная агломератами округлой (зеренной) формы с характерными размерами частиц 1–3 мкм. Для КТ 15%Co/1GL&S (рис. 1а (2)) наряду с агломератами округлой (зеренной) формы наблюдаются небольшой вклад структур чешуйчатопластинчатого типа, а размер агломератов меньше, в пределах 0.7–2 мкм. По мере введения глюкозы в состав КТ формируется смесь агломератов округлой и пластинчатой форм (15%Co/5GL&S) (рис. 1а (3)) размером 1–3 мкм и

обнаруживаются новые столбчатые формы (в виде иголок) диаметром порядка 0.5 мкм и длиной 2 мкм. Структура КТ 15%Co/10GL&S (рис. 1а (4)) аналогична структуре КТ 15%Co/5GL&S, однако вклад структур столбчатого типа существенно выше, а длина столбиков достигает 6 мкм. Кроме того, для КТ 15%Co/10GL&S наблюдаются участки с повышенным содержанием Со, что положительно влияет на восстановление ионов  $\text{Co}^{2+}$ .

Рост удельной поверхности образцов 15%Co/5GL&S и 15%Co/10GL&S по сравнению с не промотированным КТ, по-видимому, можно объяснить образованием новых структур чешуйчатого и столбчатого типов.

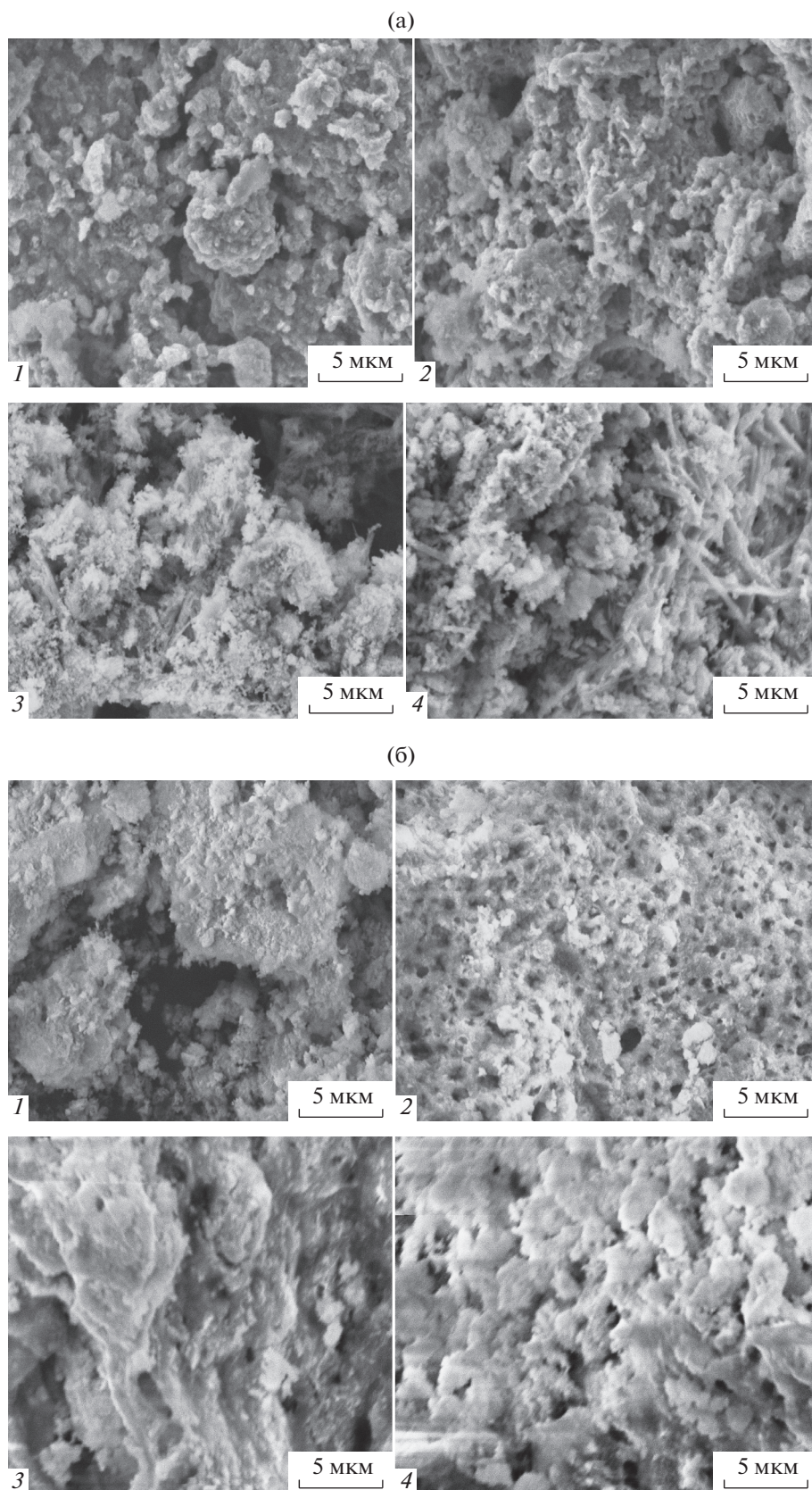
Анализ второй серии образцов (рис. 1б) показал, что для образца 15%Co&1GL/S (рис. 1б (1)) характерны плотные агломераты с вкраплением мелких агломератов преимущественно чешуйчато-пластинчатого типа с характерными размерами 0.3–3 мкм. Структура КТ 15%Co&5GL/S (рис. 1б (2)) похожа на структуру КТ 15%Co&1GL/S, однако для 15%Co&5GL/S наблюдаются агломераты округлой формы аналогичного размера. Структура 15%Co&10GL/S (рис. 1 (3,4)) образована также плотными агломератами, но количество пор существенно меньше и имеет слоистый характер. Таким образом, при приготовлении КТ соосаждением характер поверхности образцов существенного изменения не претерпевает, что, по-видимому, можно объяснить отсутствием агломератов столбчатой формы.

К сожалению, образцы КТ, содержащие 15 мас. % Со очень сильно поглощают ИК-излучение, поэтому регистрация спектров с таких образцов не представлялась возможной. Для исследования форм адсорбции СО на поверхности подобных систем были приготовлены образцы, содержащие 3 мас. % Со. На рис. 2а,б представлены спектры монооксида углерода, адсорбированного при комнатной температуре на поверхности образцов 3%Co/S и 3%Co/1GL&S. Все спектры образованы суперпозицией нескольких полос поглощения (пп), которые можно разделить на 3 группы. На рис. 2а группа перекрывающихся пп 2135, 2152–2153, 2166 и 2180–2181  $\text{см}^{-1}$  относится к карбонильным комплексам на катионах  $\text{Co}^{2+}$  в различном координационном окружении [14]. Интенсивная асимметричная пп 2070  $\text{см}^{-1}$  относится к комплексам СО с катионами  $\text{Co}^{\delta+}$  ( $\delta < 1$ ). Асимметрия этой пп указывает на то, что она является неразрешенной суперпозицией с более низкочастотными пп. Поглощение в области 1983–1995  $\text{см}^{-1}$  относится к карбонильным комплексам с атомами  $\text{Co}^0$ . Из спектра СО, адсорбированного на поверхности образца 3%Co/1GL&S (рис. 2б), видно, что вклад пп, соответствующих комплексам с  $\text{Co}^{2+}$  (2165–2168, 2151–2155 и 2134–2137  $\text{см}^{-1}$ ) выше и по интенсивности превосходит

суперпозицию пп 2070 и 2058  $\text{см}^{-1}$ , относимую к комплексам СО с  $\text{Co}^{\delta+}$ . В низкочастотной области спектра наблюдаются пп 1980–1982, 2002–2008 и 2032–2034  $\text{см}^{-1}$ ; пп 1980  $\text{см}^{-1}$  соответствует комплексам СО с катионами  $\text{Co}^0$ . При этом предполагается, что эта частота соответствует комплексам с атомами Со на поверхности крупных частиц, а более высокочастотная пп при 2002–2008  $\text{см}^{-1}$  может быть отнесена к адсорбции СО на изолированных атомах кобальта [14]. Появление пп при 2032–2034  $\text{см}^{-1}$  возможно обусловлено присутствием углерода в составе катализатора и может соответствовать адсорбции СО на  $\text{Co}^{\delta+}$  в составе карбида кобальта. Из данных ИК-спектров следует, что введение углерода в состав катализатора приводит к существенно большему вкладу в спектр комплексов на катионах  $\text{Co}^{2+}$  по отношению к вкладу комплексов с катионами  $\text{Co}^{\delta+}$ . По-видимому, в присутствии углерода восстановление катионов  $\text{Co}^{2+}$  затруднено. Кроме этого, наличие в спектре образца 3%Co/1GL&S пп 2002–2008  $\text{см}^{-1}$  указывает на присутствие изолированных атомов кобальта, что говорит о большей дисперсности частиц кобальта.

На рис. 3а,б представлены разностные ИК-спектры карбонатов, образовавшихся при адсорбции СО на катализаторах 3%Co/S и 3%Co/1GL&S при комнатной температуре. Следует отметить, что на 3%Co/S после удаления СО карбонаты сохраняются в неизменном виде, так как для их разложения нужна температура. Для 3%Co/1GL&S после удаления СО наблюдается более интенсивный спектр, что указывает на более высокую реакционную способность поверхности КТ. При этом вид спектра изменяется, что указывает на эволюцию поверхностных карбонатоподобных структур во времени даже при комнатной температуре. Для 3%Co/1GL&S наблюдается больший вклад симметричных (пп при 1435  $\text{см}^{-1}$ ) и монодентатных карбонатов с расщеплением дублета  $\sim 65 \text{ см}^{-1}$  (пп при 1530 и 1415  $\text{см}^{-1}$ ), следовательно, на этом образце больше более основных электронно-донорных центров – координационно ненасыщенных анионов кислорода.

Если рассматривать процессы, протекающие при приготовлении второй серии КТ, то, возможно, происходит замещение  $\text{H}_2\text{O}$  в комплексе  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_2]$  на органический лиганд, формирующий многообразие хелатообразующих ионов Со  $[\text{Co}(\text{ligand})_x(\text{H}_2\text{O})_{6-x}]^{2+}$ . Лиганды формируются посредством реакции комплексообразования, что может значительно усложнить процесс восстановления  $\text{Co}^{2+}$  до  $\text{Co}^0$  в составе КТ [6]. Существенно, что на поверхностные свойства Со влияют координационные особенности  $\text{Co}^{2+}$  и молярное соотношение  $\text{Co}^{2+}$ /глюкоза в системах [7].



**Рис. 1.** Микрофотографии образцов, полученные методом СЭМ: а) 1 – Co/S, 2 – Co/1GL&S, 3 – Co/5GL&S, 4 – Co/10GL&S, б) 1 – Co&1GL/S, 2 – Co&5GL/S, 3, 4 – Co&10GL/S.

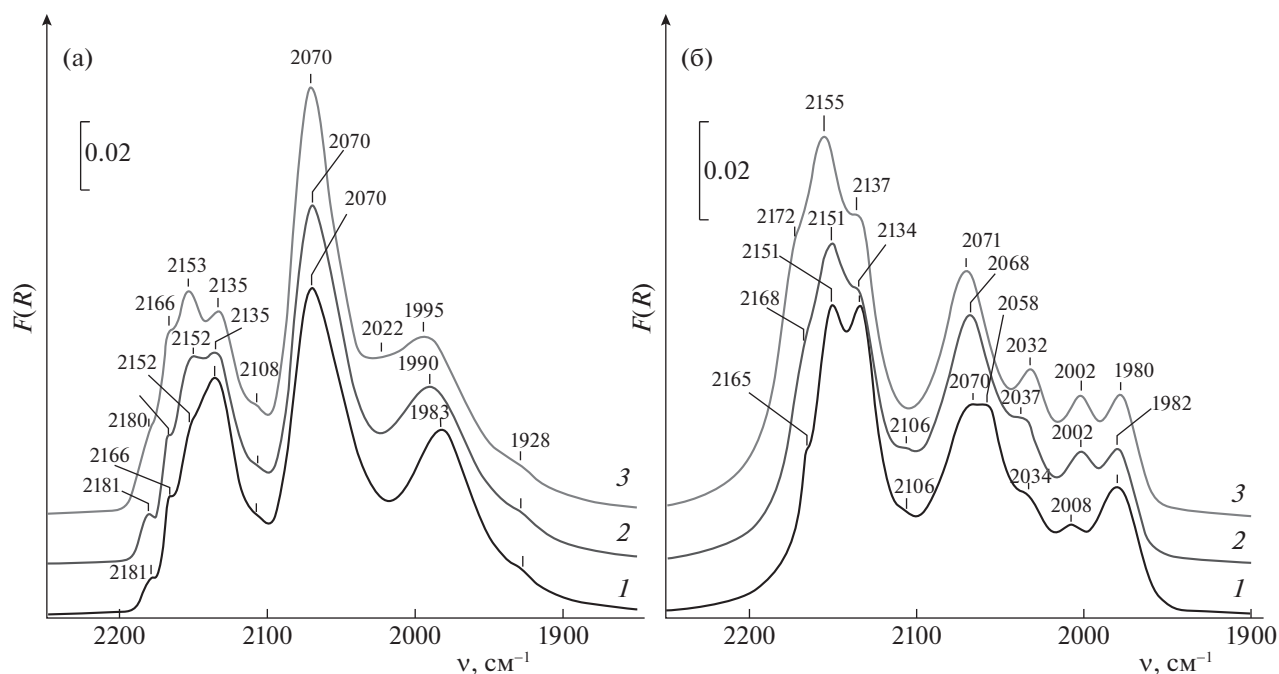


Рис. 2. Разностные ИК-спектры CO, адсорбированного при  $T_{\text{комн}}$  на поверхности образцов: а) 3%Co/S, б) 3%Co/1GL&S. Давление CO: 5 (1), 20 (2), 50 Торр (3).

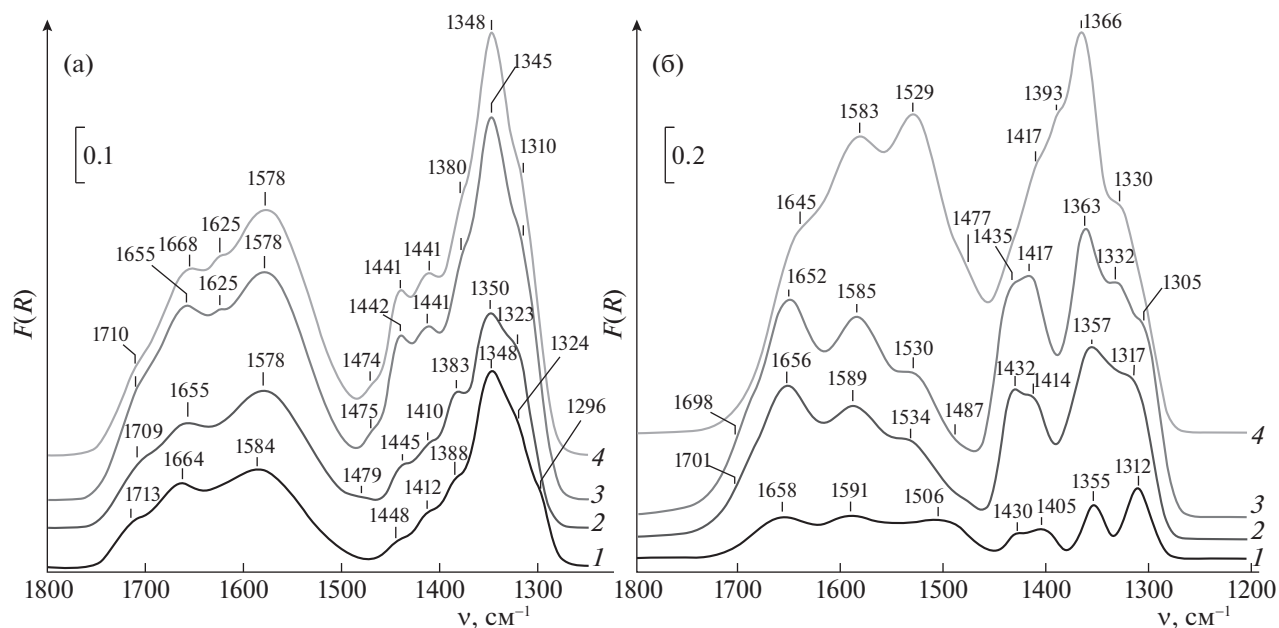
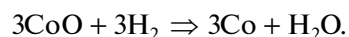
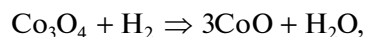
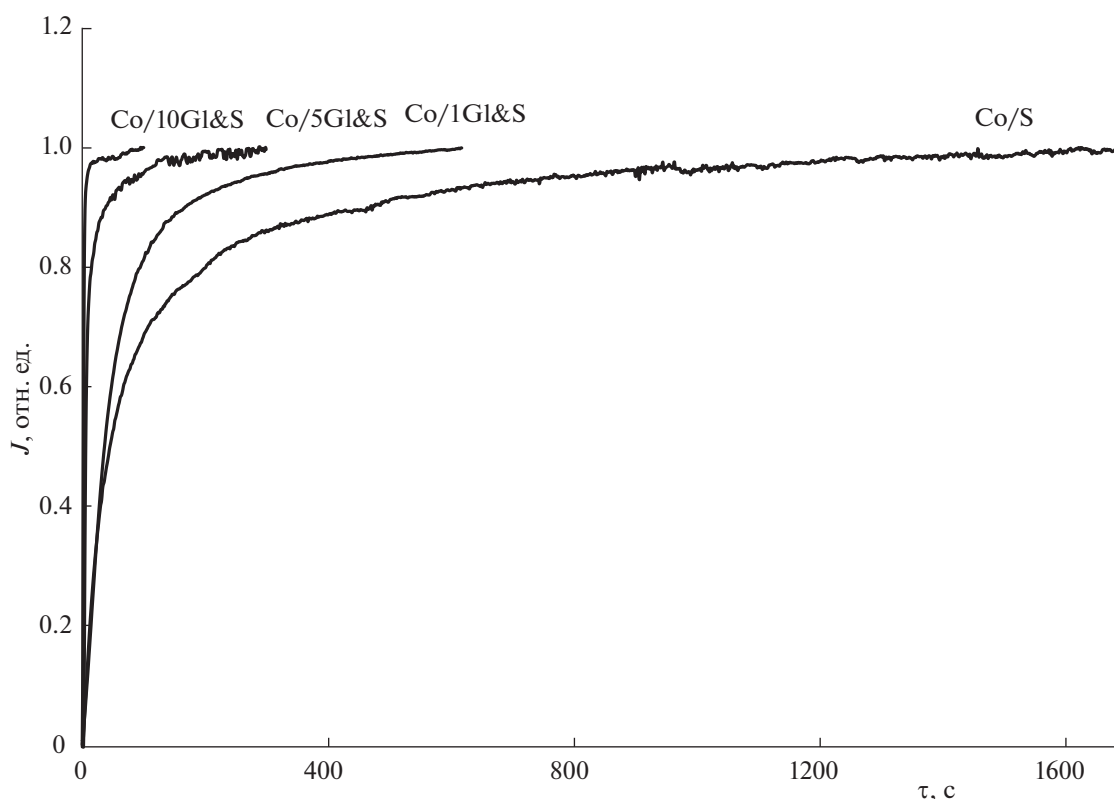


Рис. 3. Разностные ИК-спектры карбонатов, образовавшихся при адсорбции CO при  $T_{\text{комн}}$  и давлениях: 5 (1), 20 (2), 50 Торр (3), после удаления CO (4): а) 3%Co/S, б) 3%Co/1GL&S.

Применение магнитометрического метода *in situ* позволяет следить за динамикой процессов с участием ферромагнитных частиц [15]. На рис. 4 приведены зависимости намагниченности  $J$  от времени при восстановлении в  $\text{H}_2$  в режиме ТПВ или кинетические кривые катализаторов Co/S, Co/1GL&, Co/5GL&S и Co/10GL&S. Вообще,

как было показано ранее, процесс восстановления оксидов Co в режиме ТПВ ( $0.5\% \text{H}_2/\text{Ar}$ ), не обладающих намагниченностью, соответствует двум реакциям [16]:





**Рис. 4.** Зависимости намагниченности  $J$  от времени  $t$  при восстановлении в  $H_2$  в режиме ТПВ или кинетические кривые: Co/S, Co/1GL&S, Co/5GL&S и Co/10GL&S.

Только процесс восстановления  $CoO \Rightarrow Co$  ( $300^\circ C$ ) сопровождается ростом намагниченности до постоянной величины, соответствующей полноте восстановления катализатора (80–90%). Данные РФА показали присутствие в образцах как  $Co_3O_4$ , так и  $CoO$ . По мере введения глюкозы наряду с  $Co_3O_4$  обнаруживаются пики, относящиеся к фазе  $CoO$ , наличие которой способствует восстановлению до металлического кобальта.

Кривые кинетики восстановления оксидов кобальта, приведенные на рис. 4, имеют монотонный характер, что является необходимым и обязательным условием одномодалности распределения частиц кобальта по размерам. Из рисунка следует, что скорость восстановления образцов растет в последовательности:  $Co/S < Co/1GL&S < Co/5GL&S < Co/10GL&S$  для первой серии образцов. Т.е. присутствие углерода существенно ускоряет процесс восстановления оксидов кобальта до металлического кобальта. Для второй серии образцов влияния углерода на процесс восстановления не отмечено.

Для восстановленных до  $600^\circ C$  образцов КТ Co/S, Co/10GL&S и Co&10GL/S проводили измерения зависимостей намагниченности  $J$  от  $H$  — величины магнитного поля или полевые зависимости (рис. 5). Показано, что имеет место гисте-

резис и это говорит о присутствии в системах однодоменных и многодоменных частиц Co. В то время как отсутствие гистерезиса ( $H_c = 0$ ) свидетельствует о присутствии в системе исключительно суперпарамагнитных частиц. Для кобальта это частицы с размером 7.6 нм и меньше.

Для систем Co/S и Co&10GL/S коэрцитивная сила  $H_c$  практически совпадает и, по-видимому, средний размер частиц кобальта достаточно близок. Однако, для Co&10GL/S гистерезис или  $H_c$  существенно больше (в 2 раза), чем для Co/10GL&S, что свидетельствует о присутствии в системе Co/10GL&S значительно более мелких частиц кобальта.

На рис. 6 представлены зависимости коэрцитивной силы  $H_c$ , вычисленные на основании петель гистерезиса, от содержания глюкозы  $N$ . Как следует из графика, для первой серии КТ при увеличении содержания глюкозы  $H_c$  уменьшается, что свидетельствует об увеличении дисперсности кобальта в присутствии углерода. Напротив, для второй серии КТ при увеличении содержания глюкозы  $H_c$  растет, что связано с увеличением размеров частиц металлического кобальта в присутствии углерода (уменьшения дисперсности).

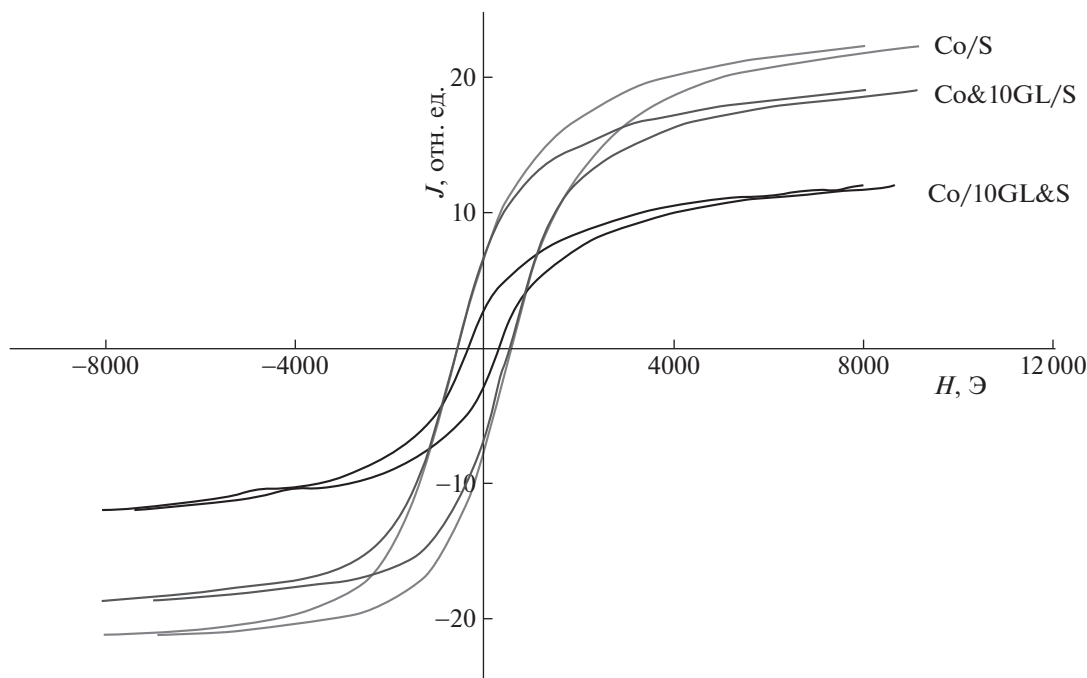


Рис. 5. Петли гистерезиса для катализаторов Co/S, Co/10GL&S и Co&10GL/S.

Таким образом, резюмируя результаты, полученные различными физико-химическими методами, следует сделать вывод, что методика введения глюкозы в алюмо-магниевою шпинель предпочтительнее, чем соосаждение для приготовления более эффективного Co-нанесенного катализатора процесса гидрирования СО. Промотирование глюкозой шпинели приводит к значительному росту удельной поверхности. Рост удельной поверхности достигается за счет образования новых структур чешуйчатого и столбчатого типов.

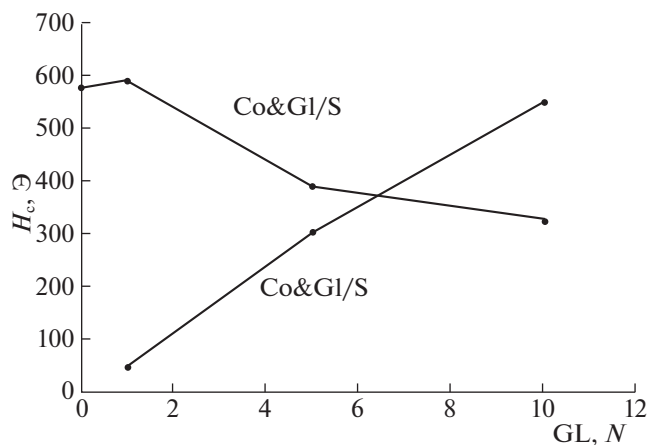


Рис. 6. Зависимости коэрцитивной силы  $H_c$  от содержания глюкозы  $N$  ( $N = 0, 1, 5, 10$ ) для Co/S, Co/1GL&S, Co/5GL&S и Co/10GL&S и Co&1GL/S, Co&5GL/S и Co&10GL/S.

При нанесении глюкозы на носитель происходит увеличение дисперсности кобальта, что подтверждается одновременно данными магнитометрии и данными ИК-спектроскопии, а для соосажденных систем при увеличении содержания глюкозы идет увеличение размеров частиц металлического кобальта (уменьшение дисперсности).

В первой серии образцов присутствие углерода существенно ускоряет процесс восстановления оксидов кобальта до металлического кобальта в токе водорода. Однако по данным ИК-спектроскопии в слабовосстановительных условиях (условиях термовакуумной обработки) в присутствии углерода восстановление катионов  $Co^{2+}$  на поверхности затруднено. Для второй серии образцов влияния углерода на процесс восстановления не отмечено.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Khodakov A.Y., Chu W., Fongarland P. // Chem. Rev. 2007. V. 107. P. 1692.
2. Qi Z.Y., Chen L.N., Zhang S.C. et al. // Appl. Catal. A Gen. 2020. V. 602. C. 117701.
3. Zhang Q., Kang J., Wang Y. // ChemCatChem. 2010. V. 2. P. 1030.
4. Girardon J.S., Quinet G., Griboval-Cocstant A. et al. // J.Catal. 2007. V. 248. P. 143.
5. Shi L., Zeng C.Y., Lin Q.H. et al. // Catal. Today. 2014. V. 228. P. 206.
6. Jos van Dillen A., Terörde R.J.A.M., Lensveld D.J. et al. // J. Catal. 2003. V. 216. P. 257.



7. *Qing-Qing Hao, Min Hu, Zhi-Xia Xie et al.* // *Catalysts*. 2020. V. 10. P. 1295.
8. *Machizuki T., Hara T., Koizumi N., Yamada M.* // *Appl. Catal. A. Gen.* 2007. V. 317. P. 97.
9. *Kang Cheng, Vijayanand Subramanianb, Alexandre Carvalho et al.* // *J. of Catalysis*. V. 337. (2016) P. 260.
10. *Munnik P., de Jough P.E., de Jong K.P.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136. P. 7333.
11. *den Breejen J.P., Sietsma J.R.A., Friedrich H. et al.* // *J. Catal.* 2010. V. 270. P. 146.
12. *Панкина Г.В., Харланов А.Н., Шумяцев А.В., Лунин В.В.* // *Журн. физ. химии*. 2020. Т. 94. № 10. С. 1476.
13. *Chernavskii P.A., Pankina G.V., Lunin V.V.* // *Russ. Chem. Rev.* 2011. V. 80. P. 579.
14. *Davydov A.* *Molecular Spectroscopy of Oxide Catalyst Surfaces*. N.Y.: Wiley, 2003. 668 p.
15. *Чернавский П.А.* // *Кинетика и катализ*. 2005. Т. 45. № 5. С. 674.
16. *Chernavskii P.A., Khodakov A.Y., Pankina G.V. et al.* // *Appl. Catal.* 2006. V. 306. P. 108.