

УДК 542.943.7:546.262.3-31:546.831'562'655-31:543.42.8

## ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ Zr НА АКТИВНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРОВ 5%CuO/Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО КИСЛОРОДОМ В ИЗБЫТКЕ ВОДОРОДА

© 2019 г. А. Н. Ильичев<sup>а, \*</sup>, М. Я. Быховский<sup>а</sup>, З. Т. Фаттахова<sup>а</sup>, Д. П. Шашкин<sup>а</sup>,  
Ю. Е. Федорова<sup>б</sup>, В. А. Матышак<sup>а</sup>, В. Н. Корчак<sup>а</sup>

<sup>а</sup>ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия

<sup>б</sup>ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, просп. акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

\*e-mail: Plichev-alix@yandex.ru

Поступила в редакцию 25.12.2018 г.

После доработки 20.02.2019 г.

Принята к публикации 17.04.2019 г.

Катализаторы 5%CuO/Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> синтезировали на основе окидов CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> и твердых растворов Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> с  $x = 0.2, 0.5$  и  $0.8$ . Обнаружено, что оксид меди присутствует в катализаторах в высокодисперсной форме. При сильном взаимодействии с носителями он образует активный кислород, который участвует в хемосорбции СО и низкотемпературной реакции окисления СО в присутствии водорода. В реакции селективного окисления СО наибольшая величина конверсии ( $\gamma_{\max} = 100\%$ ) получена при температурах 120–160°C в присутствии 5%CuO/CeO<sub>2</sub>. При модифицировании CeO<sub>2</sub> катионами циркония она понижается до 92% при 160°C для 5%Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> из-за увеличения прочности связи кислорода в медьсодержащих центрах. На образце 5%CuO/ZrO<sub>2</sub> максимальная конверсия (67%) зафиксирована при 180°C. Модифицирование ZrO<sub>2</sub> катионами Се повышает конверсию до 87% при 160°C на образце 5%CuO/Ce<sub>0.2</sub>Zr<sub>0.8</sub>O<sub>2</sub> в результате возрастания количества кислородных вакансий в носителе. С учетом свойств комплексов СО, образующихся на медьсодержащих центрах окисления и адсорбции, и взаимодействия этих комплексов с адсорбированным кислородом рассмотрено их участие в реакции низкотемпературного окисления СО кислородом в избытке водорода на катализаторах 5%CuO/CeO<sub>2</sub> и 5%CuO/ZrO<sub>2</sub>.

**Ключевые слова:** оксиды, твердые растворы, окисление СО.

**DOI:** 10.1134/S0453881119050010

### ВВЕДЕНИЕ

Катализаторы CuO/CeO<sub>2</sub> обладают высокой активностью в реакции селективного окисления СО кислородом в избытке водорода при низких температурах. После модифицирования и адапта-

ции к промышленным условиям очистки H<sub>2</sub> от примеси СО ими можно заменить дорогостоящие системы, содержащие Pt, Pd, Ir, Rh и Ru, что снижает стоимость этого процесса [1]. Высокий уровень чистоты водорода с содержанием СО не более 10 м. д. необходим для генерации электроэнергии при окислении H<sub>2</sub> кислородом воздуха в платиносодержащих топливных элементах. В будущем такой эффективный и экологически чистый способ получения электроэнергии может найти применение в автомобилестроении и теплоэнергетике для социальных нужд [2, 3].

Активность катализатора CuO/CeO<sub>2</sub> в реакции окисления СО кислородом в водородсодержащей смеси объясняют синергическим эффектом, согласно которому при взаимодействии оксидов CuO и CeO<sub>2</sub> оба этих компонента легче восстанавливаются и окисляются, чем каждый из них по отдельности [3, 4]. Для повышения селективности катализатора в окислении СО в присутствии водорода важной задачей является смещение температурного интервала реакции, в котором конверсия СО максимальна, в сторону

**Сокращения:**  $\gamma_{\max}$  – максимальная конверсия СО; ZrO<sub>2</sub>(Т) и ZrO<sub>2</sub>(М) – тетрагональная и моноклинная фазы ZrO<sub>2</sub>; К – кубическая модификация образцов;  $d$  – размер частиц;  $S_{\text{уд}}$  – удельная поверхность; ТПВ-H<sub>2</sub> – термопрограммированное восстановление водородом; ТПД – термопрограммированная десорбция;  $T_{\max}$  – температура, соответствующая максимальной скорости десорбции;  $w$  – скорость десорбции;  $N_{\text{дес.СО}_2}$  – количество десорбированного СО<sub>2</sub>;  $N_{\text{дес.СО}}$  – количество десорбированного СО;  $N_{\text{адс.СО}}$  – количества адсорбированного СО;  $N_{\text{дес.СО+СО}_2}$  – общее количество десорбированного газа;  $V$  – кислородные вакансии;  $N_{\text{H}_2}$  – суммарное количество поглощенного водорода на квадратном метре оксида;  $N_p$  – количество водорода, рассчитанное по реакции  $\text{CuO} + \text{H}_2 = \text{Cu}^0 + \text{H}_2\text{O}$ ;  $n$  – отношение количеств десорбированного СО в экспериментах ТПД СО и ТПД СО + O<sub>2</sub>.

низких температур. Она может быть решена при модифицировании медных центров ионами металлов с подходящими окислительно-восстановительными свойствами [5], либо усовершенствованием свойств носителя при добавлении других оксидов в  $\text{CeO}_2$  [6].

Так, из работы известно [7], что при введении Zr в структуру оксида церия образуются твердые растворы  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  со стабильной структурой и определенным размером кристаллитов. По сравнению с  $\text{CeO}_2$  они обладают окислительно-восстановительными свойствами при высокой термостабильности, способностью аккумулировать и выделять кислород, а также обеспечивают высокую дисперсность нанесенного металла на поверхности. Литературные данные об эффективности использования медьсодержащих катализаторов  $\text{CuO}/\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  для реакции селективного окисления CO неоднозначны и различаются в зависимости от содержания в образцах ионов Zr и методов синтеза носителя [8–11]. Наибольший интерес представляют работы [8, 10], где сообщается об активности катализаторов  $\text{CuO}/\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$  и  $\text{CuO}(5\%)-\text{CeO}(47.5\%)-\text{ZrO}_2(47.5\%)$ , которая сопоставима и даже превышает активность  $\text{CuO}/\text{CeO}_2$ .

В [12–14] мы исследовали низкотемпературную реакцию окисления CO кислородом в водородсодержащей смеси на катализаторах  $\text{CuO}/\text{CeO}_2$  и  $\text{CuO}/\text{ZrO}_2$  с разным содержанием нанесенного оксида меди и показали, что конверсия CO в  $\text{CO}_2$  достигает 98.5% при 150°C на образце (5–6.4)%  $\text{CuO}/\text{CeO}_2$  и не превышает 87% при 160°C в присутствии 5%  $\text{CuO}/\text{ZrO}_2$ . Было также установлено, что активность  $\text{CuO}/\text{ZrO}_2$  зависит от фазового состава носителя. Так, оксид меди на тетрагональной фазе  $\text{ZrO}_2(\text{T})$ , значительно активнее, чем на моноклинной  $\text{ZrO}_2(\text{M})$  как в адсорбции, так и в селективном окислении CO. Несмотря на то, что количество хемосорбированного CO при 20°C на образце 5%  $\text{CuO}/\text{ZrO}_2(\text{T})$  было таким же, как на 5%  $\text{CuO}/\text{CeO}_2$ , его активность в окислении CO в присутствии водорода была ниже. Образцы 5%  $\text{CuO}/\text{CeO}_2$ , 5%  $\text{CuO}/\text{ZrO}_2$ , 5%  $\text{CuO}/\text{Zr}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}$ , приготовленные микроэмульсионным методом и имеющие размер кристаллитов  $d = 5$  нм, были менее активны, чем катализаторы такого же состава с  $d = 15-20$  нм, полученные пиролизом азотнокислых солей.

В настоящей работе проведено детальное изучение влияния ионов Ce и Zr в структуре носителей  $\text{CeO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$  медьсодержащих катализаторов на активность и селективность в окислении CO кислородом в присутствии водорода.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Носители  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  с  $x = 0, 0.2, 0.5, 0.8$  и 1 синтезировали методом Печини в соответствии с [15]. Полученные порошки пропитывали при

20°C раствором азотнокислой меди  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  в такой концентрации, чтобы содержание CuO в готовом продукте составляло 5 мас. %. После пропитки образцы сушили и прогревали на воздухе, повышая температуру до 500°C со скоростью 10°C/мин, а затем выдерживали при 500°C в течение 1 ч.

Удельную поверхность образцов ( $S_{\text{уд}}$ ) определяли методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции аргона. Дифрактограммы записывали на приборе ДРОН-3М (“Буревестник”, Россия) в диапазоне углов  $2\theta$  от 8° до 90°. Фазовый состав и параметры решетки находили, сопоставляя полученные дифрактограммы с данными из международной картотеки JCPDS [16]. Средний размер кристаллитов оценивали по формуле Дебая–Шерера для линии с максимальной интенсивностью. По линиям дифрактограммы образца определяли усредненную величину параметра элементарной ячейки [17].

Реакцию окисления CO кислородом в избытке водорода проводили на установке проточного типа. Образец (смесь, содержащую 50 мг порошка катализатора и 70 мг кварца фракции 0.10–0.25 мм) помещали в кварцевый реактор (трубка с внутренним диаметром 3 мм) и прокаливали в токе кислорода при 500°C в течение 20 мин. Затем реактор охлаждали до 40°C и заменяли поток кислорода на реакционную смесь с объемным составом 98%  $\text{H}_2$ , 1% CO и 1%  $\text{O}_2$ . Смесь подавали в реактор со скоростью 20 мл/мин. Активность катализатора оценивали по конверсии CO в  $\text{CO}_2$  при разных температурах. Температуру повышали ступенчато с шагом 20°C. Продукты реакции разделяли на колонках с молекулярными ситами 13X и силикагелем и регистрировали с помощью детектора по теплопроводности на хроматографе Кристалл 2000М (“Хроматек”, Россия).

Взаимодействие образцов с водородом изучили методом ТПВ- $\text{H}_2$  в потоке смеси 6%  $\text{H}_2$  с Ar (30 мл/мин) при нагревании образца со скоростью 5°C/мин в области от 30 до 700°C. Навеску образца (100 мг) помещали в U-образный реактор, прокаливали в потоке кислорода при 500°C в течение 10 мин, охлаждали до 30°C, заменяли поток кислорода на водородную смесь и записывали профиль ТПВ- $\text{H}_2$ , используя детектор по теплопроводности. Количество поглощенного водорода определяли по площади пика ТПВ- $\text{H}_2$ , сопоставляя ее с соответствующей величиной, полученной для стандарта (NiO).

Адсорбцию и окисление CO исследовали методом ТПД CO в вакууме. Навеску образца 100 мг предварительно вакуумировали при 20°C, прогревали при температуре 500°C и остаточном давлении  $10^{-4}$  Па в течение 1 ч, после чего напускали в реактор кислород до давления  $P = 3 \times 10^2$  Па и выдерживали в течение 20 мин, а затем охлаждали до комнатной температуры и вакуумировали. Полу-

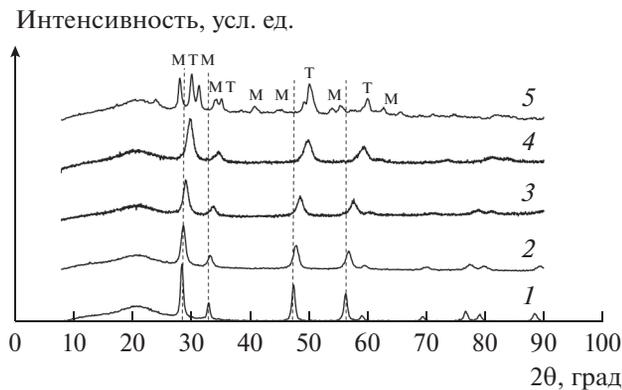


Рис. 1. Дифрактограммы образцов  $\text{CeO}_2$  (1),  $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$  (2),  $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  (3),  $\text{Ce}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_2$  (4) и  $\text{ZrO}_2(\text{M} + \text{T})$  (5).

ченный катализатор далее называется **окисленным**. После этого на нем при  $20^\circ\text{C}$  в течение 10 мин адсорбировали  $\text{CO}$  при  $P = 3.3 \times 10^3$  Па, откачивали газ в течение 20 мин и записывали профили ТПД  $\text{CO}$  в условиях постоянного вакуумирования при скорости нагревания образца  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Изменение давления в профиле ТПД  $\text{CO}$  отражает зависимость скорости десорбции ( $w$ ) от температуры. Давление регистрировали манометром Пирани с автоматической записью показаний [18]. Чтобы выделить в спектре ТПД пики десорбции  $\text{CO}$  и продукта окисления —  $\text{CO}_2$ , диоксид углерода вымораживали в U-образной ловушке, размещенной между образцом и манометром и охлаждаемой жидким азотом. Такая методика позволяла записывать профили совместной десорбции  $\text{CO} + \text{CO}_2$  и, отдельно, десорбции  $\text{CO}$ , а вычитая второй из первого, получать профиль десорбции  $\text{CO}_2$ . Количество десорбированного  $\text{CO}_2$  ( $N_{\text{дес. CO}_2}$ ) определяли по давлению  $\text{CO}_2$  после его размораживания, а количество десорбированного  $\text{CO}$  ( $N_{\text{дес. CO}}$ ) рассчитывали с помощью уравнения баланса:  $N_{\text{дес. CO}} = N_{\text{алс. CO}} - N_{\text{дес. CO}_2} = N_{\text{дес. CO} + \text{CO}_2} - N_{\text{дес. CO}_2}$ . При выполнении расчетов исходили либо из известного количества адсорбированного  $\text{CO}$  ( $N_{\text{алс. CO}}$ ), либо из общего количества десорбированного газа ( $N_{\text{дес. CO} + \text{CO}_2}$ ), найденного в отдельном ТПД-опыте в замкнутом реакторе без вакуумирования. Точность определения  $N_{\text{дес. CO} + \text{CO}_2}$  и  $N_{\text{алс. CO}}$  соответствовала точности измерения давления газа и составляла 20%.

В адсорбционных исследованиях использовали  $\text{CO}$  и  $\text{O}_2$ . Эти газы получали по методикам, описанным в руководстве [19]. Для устранения неконтролируемых примесей их вводили на образец через ловушку, охлаждаемую жидким азотом.

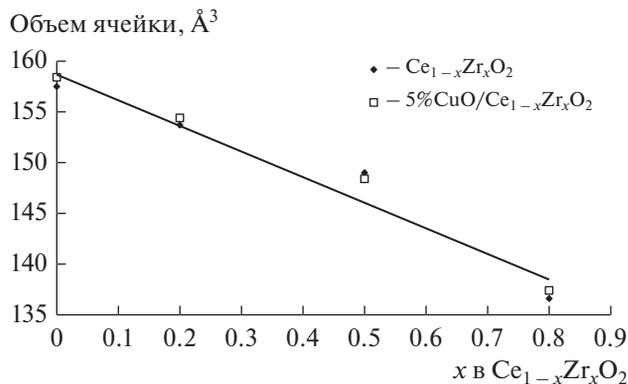


Рис. 2. Зависимость объема ячейки от содержания катионов  $\text{Zr}^{4+}$  в твердых растворах  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  и  $5\% \text{CuO}/\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

### Характеристики образцов

На рис. 1 представлены дифрактограммы синтезированных образцов  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ . Из дифрактограмм 1–4 видно, что образцы имеют кубическую модификацию (К) [20]. При увеличении содержания  $\text{Zr}$  в образцах рефлексы смещаются в область больших значений углов  $2\theta$  из-за уменьшения параметра решетки  $a$  ( $\text{Å}$ ) элементарной ячейки куба. В образцах с  $x = 0, 0.2, 0.5$  и  $0.8$  параметры решетки равны 5.41, 5.37, 5.30 и 5.15  $\text{Å}$  соответственно. На рис. 2 приведена зависимость объема ячейки  $a^3$  от  $x$ , имеющая линейный вид. Согласно [20–22] значения параметров ячейки и линейная зависимость ее объема от  $x$  подтверждают образование твердых растворов с кубической модификацией. Дифрактограмма 5 соответствует оксиду циркония, состоящему из смеси моноклинной и тетрагональной фаз (M + T).

Из табл. 1 следует, что образцы  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  имеют  $S_{\text{уд}} \approx 30\text{--}60$   $\text{м}^2/\text{г}$  и размер кристаллитов 7–13 нм. Нанесение оксида меди уменьшает удельную поверхность твердых растворов на 25–50%, но не влияет на размер кристаллитов. Дифрактограммы образцов  $5\% \text{CuO}/\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  совпадают с дифрактограммами носителей  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ . Отсутствие на них рефлексов  $\text{CuO}$  свидетельствует о его высокой дисперсности. Взаимодействие оксида меди с носителем не изменяет параметры элементарной ячейки носителей (рис. 2), следовательно, нанесение оксида меди на носители  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ , вероятно, уменьшает их пористость.

Влияние содержания  $\text{Zr}$  на свойства кислорода в  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  и в медьсодержащих центрах катализаторов  $5\% \text{CuO}/\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  исследовали методом ТПВ- $\text{H}_2$ .

Таблица 1. Характеристики образцов

Образец	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	Размер кристаллитов, нм	$N_{H_2} \times 10^4$ моль/м <sup>2</sup>	$N_p \times 10^4$ моль/м <sup>2</sup>	$N_{H_2}/N_p$
CeO <sub>2</sub>	37	8.0	0.08	—	—
Ce <sub>0.8</sub> Zr <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub>	32	7.4	0.26	—	—
Ce <sub>0.5</sub> Zr <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub>	54	10.3	0.18	—	—
Ce <sub>0.2</sub> Zr <sub>0.8</sub> O <sub>2</sub>	56	8.7	0.12	—	—
ZrO <sub>2</sub>	20	13	0	—	—
CuO/CeO <sub>2</sub>	35	7.5	0.31	0.18	1.7
CuO/Ce <sub>0.8</sub> Zr <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub>	29	11.0	0.5	0.21	2.4
CuO/Ce <sub>0.5</sub> Zr <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub>	27	9.6	0.47	0.23	2
CuO/Ce <sub>0.2</sub> Zr <sub>0.8</sub> O <sub>2</sub>	42	8.4	0.20	0.15	1.3
CuO/ZrO <sub>2</sub>	20	13	0.37	0.31	1.2

Прочерки означают, что в образцах не содержится оксид меди.

*Термопрограммированное восстановление водородом образцов  $Ce_{1-x}Zr_xO_2$  и 5%CuO/ $Ce_{1-x}Zr_xO_2$*

На рис. 3 приведены профили ТПВ-Н<sub>2</sub> предварительно окисленных образцов  $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ . Профиль 1 оксида церия сложный и имеет пики поглощения водорода с максимумами при 350 и 510°C. Согласно [22] они обусловлены восстановлением нестехиометрического оксида CeO<sub>x</sub>. Суммарное количество поглощенного водорода на квадратном метре оксида ( $N_{H_2}$ ) определяли как отношение количества поглощенного водорода для 1 г катализатора к величине его удельной поверхности. Как видно из табл. 1, для CeO<sub>2</sub> оно равно  $0.08 \times 10^{-4}$  моль/м<sup>2</sup> и близко к стехиометрическому количеству ионов кислорода на поверхности —  $0.1 \times 10^{-4}$  моль/м<sup>2</sup>. Это позволяет полагать, что в температурном интервале 300–600°C водород окисляется кислородом поверхности, поскольку окисление водорода кислородом из объема оксида CeO<sub>2</sub> протекает при  $T > 700^\circ\text{C}$ . В

профилях 2 и 3 образцов Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> и Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> максимумы пиков наблюдаются при более высоких температурах — 550 и 570°C, а количества поглощаемого водорода образцами увеличиваются до  $0.26 \times 10^{-4}$  и  $0.18 \times 10^{-4}$  моль/м<sup>2</sup> соответственно. В этом случае в реакции участвует поверхностный и приповерхностный кислород твердых растворов, согласно данным [23, 24]. Профиль 4 образца Ce<sub>0.2</sub>Zr<sub>0.8</sub>O<sub>2</sub> содержит пики при 375 и 550°C. Суммарное количество поглощенного этим образцом водорода близко к количеству ионов кислорода на поверхности, причем площадь первого пика (а, следовательно, и количество водорода) больше, чем второго. Высокотемпературный пик при 550°C может быть связан с поглощением водорода в приповерхностном слое. Природа пика при 375°C не ясна. Подобный пик наблюдали в [14] в профиле ТПВ-Н<sub>2</sub> образца Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> с размером кристаллитов ~5 нм. Авторы объяснили его присутствие понижением энергии связи кислорода с поверхностью из-за уменьшения размера кристаллитов. Отсутствие пиков поглощения водорода в профиле 5 для ZrO<sub>2</sub> свидетельствует о высокой прочности связи кислорода в нем. Поглощение водорода оксидом циркония при 730°C было отмечено в [25].

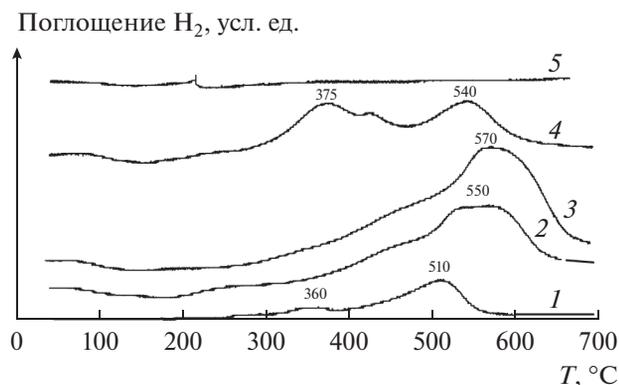


Рис. 3. Профили ТПВ-Н<sub>2</sub> для образцов CeO<sub>2</sub> (1), Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> (2), Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> (3), Ce<sub>0.2</sub>Zr<sub>0.8</sub>O<sub>2</sub> (4), ZrO<sub>2</sub> (5).

Кривые ТПВ-Н<sub>2</sub> образцов 5%CuO/ $Ce_{1-x}Zr_xO_2$  на рис. 4 не содержат пиков, присутствующих в профилях носителей. Это позволяет полагать, что максимумы на них связаны с восстановлением оксида меди. Суммарные количества поглощенного в ТПВ-экспериментах водорода  $N_{H_2}$  для образцов 5%CuO/ $Ce_{1-x}Zr_xO_2$  сопоставлены в табл. 1 с количеством водорода  $N_p$ , рассчитанным по реакции  $CuO + H_2 = Cu^0 + H_2O$  в предположении, что все катионы меди в окисленных образцах находятся в состоянии Cu<sup>2+</sup>, согласно [26, 27]. Из отношения  $N_{H_2}/N_p$  видно, что количества  $N_{H_2}$  для образцов с  $x = 0-0.5$  больше количества водорода, необходимого для восстановления в них оксида

меди. Избыточное поглощение  $H_2$  указывает на восстановление оксида меди вместе с носителями. Для образцов  $5\%CuO/ZrO_2$  и  $5\%CuO/Ce_{0.2}Zr_{0.8}O_2$  получены близкие значения  $N_{H_2}$  и  $N_p$ , что свидетельствуют о преимущественном восстановлении в них оксида меди.

В профиле 1 образца  $5\%CuO/CeO_2$  имеются два пика с максимумами при  $140$  и  $180^\circ C$ , что ниже температуры восстановления фазы  $CuO(M)$  ( $320^\circ C$ , профиль 6). Их относят к восстановлению двух форм высокодисперсного оксида  $CuO$  согласно [28–32]. Как полагают в [9], при  $140^\circ C$  может восстанавливаться только  $CuO$ , а при  $180^\circ C$  —  $CuO$  совместно с  $CeO_2$ . Понижение температуры восстановления взаимодействующих оксидов  $CuO$  и  $CeO_2$  по сравнению с таковыми для этих оксидов по отдельности (максимум при  $T > 300$ ) обусловлено синергическим эффектом. Низкотемпературное восстановление атомами водорода носителя, неактивного в адсорбции  $H_2$  при  $180^\circ C$ , протекает легче при их спilloвере с меди, которая образуется при  $140^\circ C$  [28].

В профилях 2 и 3 образцов  $5\%CuO/Ce_{1-x}Zr_xO_2$  с  $x = 0.2$  и  $0.5$  пики поглощения водорода разделяются и смешаются в область повышенных температур относительно пиков в профиле 1. Так, в образце  $5\%CuO/Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$  две формы оксида меди восстанавливаются водородом с максимумами на кривых ТПВ- $H_2$  при  $163$  и  $268^\circ C$  (профиль 2). Авторы [9, 33] полагают, что первая форма образуется в результате сильного взаимодействия высокодисперсного оксида  $CuO$  и носителя, а вторая форма соответствует частицам фазы  $CuO$ , которые слабо связаны с поверхностью. В образце  $5\%CuO/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$  эти две формы оксида меди восстанавливаются при  $190$  и  $370^\circ C$  (профиль 3). Повышение температуры восстановления можно связать с увеличением размера частиц оксида меди при уменьшении поверхности образцов после нанесения  $CuO$  (табл. 1). Для проверки этого предположения был исследован образец  $5\%CuO/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ , имеющий  $S_{уд} = 65$  м<sup>2</sup>/г, в котором носитель — твердый раствор  $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$  — синтезировали соосаждением солей по методике [33]. Кривая ТПВ- $H_2$  для этого образца не отличалась от профиля 3. С другой стороны, профили 2 и 3 для образцов  $5\%CuO/Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$  и  $5\%CuO/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$  с близкими  $S_{уд}$  ( $29$  и  $27$  м<sup>2</sup>/г соответственно) различаются. Следовательно, особенности восстановления  $CuO$  в катализаторах  $5\%CuO/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$  и  $5\%CuO/Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$  не связаны непосредственно с величинами их удельной поверхности, а зависят от их структурных свойств, изменяющихся в зависимости от состава катионов в твердом растворе. Это позволяет полагать, что повышение температуры восстановления от  $163$  до  $190^\circ C$  при возрастании содержания  $Zr$  в образце  $5\%CuO/Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$  обусловлено усилением его взаимодействия с носителем. Восстановление образца  $5\%CuO/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$  в

Поглощение  $H_2$ , усл. ед.

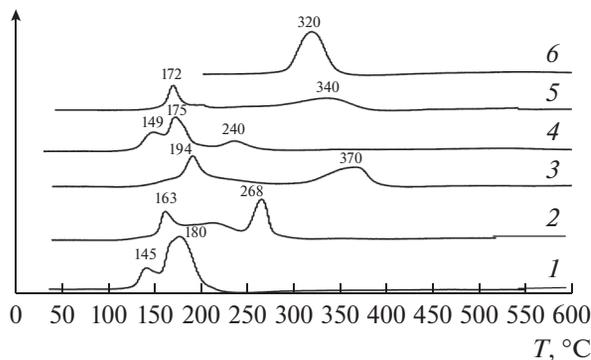


Рис. 4. Профили ТПВ- $H_2$  для образцов  $5\%CuO/CeO_2$  (1),  $5\%CuO/Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$  (2),  $5\%CuO/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$  (3),  $5\%CuO/Ce_{0.2}Zr_{0.8}O_2$  (4),  $5\%CuO/ZrO_2$  (5),  $CuO$  (6).

области  $370^\circ C$  может быть связано с частицами фазы оксида  $Cu_2O$  [30] и носителя (см. рис. 3).

Для катализатора  $5\%CuO/Ce_{0.2}Zr_{0.8}O_2(K)$ , в котором  $N_{Zr} > N_{Ce}$ , температура восстановления оксида меди понижается (профиль 4). На кривой ТПД- $H_2$  для этого образца присутствуют три пика. Пики с максимумами при  $145$  и  $170^\circ C$  соответствуют восстановлению кластеров  $CuO$ , пик при  $240^\circ C$  — частиц фазы  $CuO$  [13, 34]. В профиле 5 образца  $5\%CuO/ZrO_2(M + T)$  при  $174^\circ C$  восстанавливаются кластеры оксида меди на кристаллитах  $ZrO_2(T)$ , а пик при  $340^\circ C$  относится к восстановлению оксида меди в  $ZrO_2(M)$  [13].

Представленные данные показывают, что водород легче окисляется кислородом приповерхностного слоя твердых растворов  $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ , чем кислородом из объема оксида  $CeO_2$ . Для образцов  $5\%CuO/Ce_{1-x}Zr_xO_2$  ( $x = 0-0.5$ ) наблюдается синергический эффект, который ослабевает с повышением значения  $x$ : температура совместного восстановления оксида меди и носителей растет с увеличением содержания катионов  $Zr$  в носителе. При  $x > 0.5$  синергический эффект незначителен. В этих случаях температура восстановления оксида меди зависит от особенностей его взаимодействия с поверхностью кристаллитов разного фазового состава в образцах  $Ce_{0.2}Zr_{0.8}O_2(K)$  и  $ZrO_2(M + T)$ .

#### Окисление $CO$ кислородом в избытке $H_2$ на $5\%CuO/Ce_{1-x}Zr_xO_2$

На рис. 5 приведены зависимости конверсии  $CO$  в  $CO_2$  ( $\gamma$ ) от температуры ( $T$ ) для катализаторов  $5\%CuO/Ce_{1-x}Zr_xO_2$  в водородсодержащей смеси  $CO + O_2 + H_2$ . Видно, что для  $5\%CuO/CeO_2$  конверсии  $CO$  увеличивается от 0 до максимального значения  $\gamma_{max} = 98-100\%$  при изменении температуры от  $40$  до  $120^\circ C$  (кривая 1). Конверсии  $100\%$  сохраняется в интервале  $120-160^\circ C$  и далее

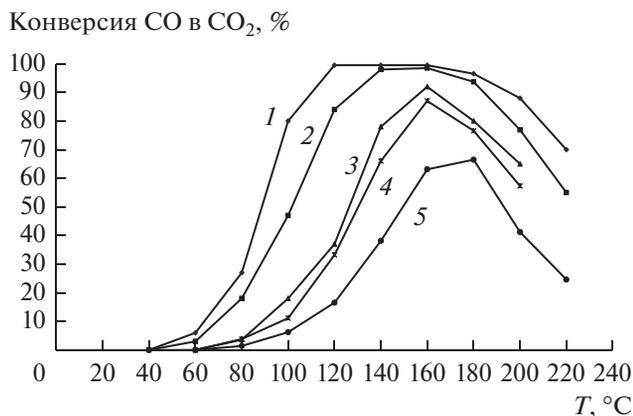


Рис. 5. Зависимость конверсии CO в CO<sub>2</sub> от температуры для образцов 5%CuO/CeO<sub>2</sub> (1), 5%CuO/Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub> (2), 5%CuO/Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> (3), 5%CuO/Ce<sub>0,2</sub>Zr<sub>0,8</sub>O<sub>2</sub> (4), 5%CuO/ZrO<sub>2</sub> (5).

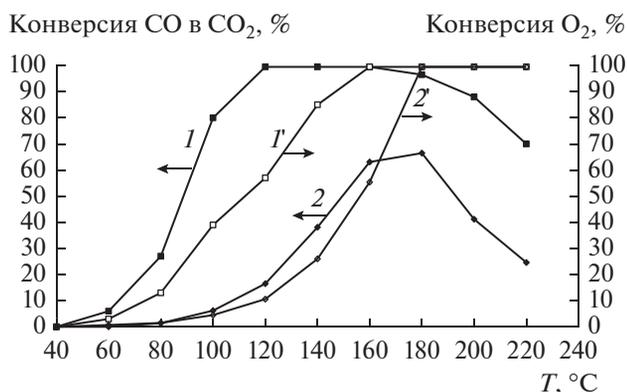


Рис. 6. Зависимости конверсии CO (1, 2) и O<sub>2</sub> (1', 2') от температуры для образцов 5%CuO/CeO<sub>2</sub> (1, 1') и 5%CuO/ZrO<sub>2</sub> (2, 2').

уменьшается до 70% при 220°C. Подобные зависимости  $\gamma(T)$  наблюдаются для других образцов (кривые 2–5). Из представленных на рис. 5 данных следует, что с увеличением доли Zr в катализаторах от 0.2 до 1 температура реакции повышается с одновременным понижением конверсии. Зависимость  $\gamma_{\max}(T)$  от содержания Zr в катализатора позволяет получить для них ряд активности: 5%CuO/CeO<sub>2</sub> (100%, 120–160°C) > 5%CuO/Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub> (98%, 160°C) > 5%Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> (92%, 160°C) > 5%CuO/Ce<sub>0,2</sub>Zr<sub>0,8</sub>O<sub>2</sub> (87%, 160°C) > 5%CuO/ZrO<sub>2</sub> (67%, 180°C).

Одновременно с конверсией CO измеряли конверсию O<sub>2</sub>. Зависимости конверсии CO и O<sub>2</sub> от температуры для образцов 5%CuO/CeO<sub>2</sub> и 5%CuO/ZrO<sub>2</sub> сопоставлены на рис. 6. Так, на образце 5%CuO/CeO<sub>2</sub> реакция окисления CO начинается при 60°C. При повышении температуры до

120°C реакция протекает со 100% селективностью, так как при этих условиях отношение количеств расходуемых молекул CO и O<sub>2</sub> соответствует их отношению, полученному из уравнения реакции  $\text{CO} + 0.5\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$  (сравни рис. 6, кривые 1 и 1'). В интервале 100–120°C поглощение кислорода замедляется с уменьшением содержания CO в потоке. При 120°C конверсия O<sub>2</sub> составляет 50% при конверсии CO, близкой к 100%. При повышении температуры до 160°C конверсия O<sub>2</sub> увеличивается из-за участия кислорода в окислении водорода, а конверсия CO остается неизменной и составляет 100%. При  $T \geq 160^\circ\text{C}$  кислород из смеси полностью расходуется в двух реакциях. В этих условиях конкуренции за кислород конверсия CO понижается до 70% (220°C) из-за возрастающей скорости расходования кислорода в реакции с водородом относительно скорости его расходования в реакции с оксидом углерода.

В случае образца 5%CuO/ZrO<sub>2</sub> реакции окисления CO и H<sub>2</sub> начинаются практически одновременно, так как на начальной стадии процесса (100–140°C) расход кислорода выше чем тот, что затрачивается на окисление CO (сравни рис. 6., кривые 2 и 2'). Из-за большей скорости расходования кислорода в реакции окисления водорода, чем в окислении CO при 160–220°C, конверсия CO в CO<sub>2</sub> достигает только 67% при 180°C и далее понижается до 20% при 220°C. То есть во всем в интервале температур 100–220°C селективность образования CO<sub>2</sub> ниже 100%.

Таким образом, увеличение содержания катионов Zr в CeO<sub>2</sub> понижает активность катализаторов 5%CuO/Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> в реакции окисления CO кислородом в избытке водорода: повышается температура начала реакции, уменьшается конверсия  $\gamma_{\max}$  со смещением соответствующей ей температуры в высокотемпературную область. Падение активности обусловлено конкуренцией за кислород в реакциях окисления CO и H<sub>2</sub>. Наименьшей активностью обладал катализатор 5%CuO/ZrO<sub>2</sub>(M + T). При модифицировании структуры ZrO<sub>2</sub> даже небольшим количеством церия активность катализатора 5%CuO/Ce<sub>0,2</sub>Zr<sub>0,8</sub>O<sub>2</sub> увеличивается с 67% (180°C) до 87% (160°C).

Активированный характер реакции селективного окисления CO может быть обусловлен превращением поверхностных интермедиатов, образующихся при адсорбции CO и O<sub>2</sub>. Для установления их природы были изучены формы адсорбции CO, их термостабильность и влияние на них адсорбции кислорода.

#### Окисление CO кислородом катализатора и адсорбированным кислородом на 5%CuO/Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub>

На рис. 7 приведены кривые ТПД CO для окисленных образцов 5%CuO/Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> после

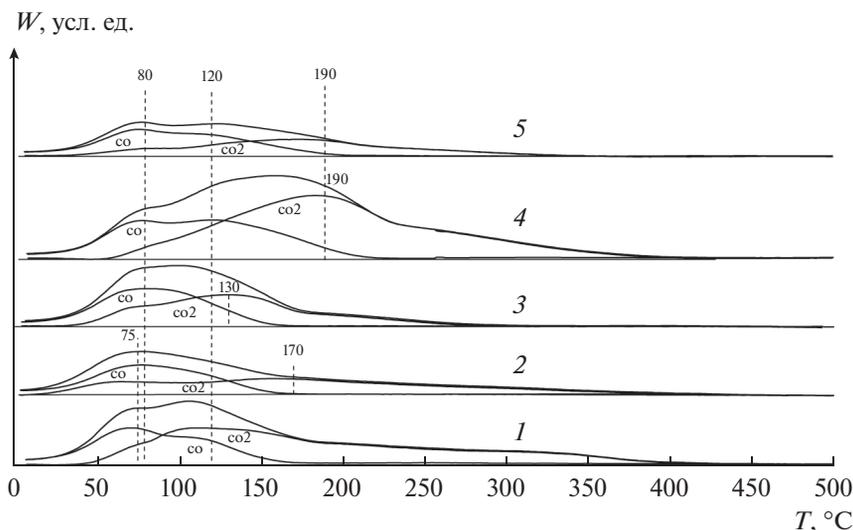


Рис. 7. Профили ТПД СО для образцов 5%CuO/CeO<sub>2</sub> (1), 5%CuO/Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub> (2), 5%CuO/Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> (3), 5%CuO/Ce<sub>0,2</sub>Zr<sub>0,8</sub>O<sub>2</sub> (4), 5%CuO/ZrO<sub>2</sub> (5).

адсорбции на них СО при  $P = 3.3 \times 10^3$  Па в течение 10 мин и вакуумирования 20 мин при 20°C. Профили 1–5 формируются при десорбции СО и СО<sub>2</sub> с центров адсорбции и окисления соответственно. Данные о количестве десорбированных молекул СО и СО<sub>2</sub>, отнесенных на квадратный метр образца, и температурах  $T_{\max}$ , соответствующих максимальным скоростям десорбции газов, представлены в табл. 2. На основании полученных ранее в [26, 27] результатов можно полагать, что профили 1 и 5 образцов 5%CuO/CeO<sub>2</sub> и 5%CuO/ZrO<sub>2</sub> формируются при разложении одного и двух типов линейных карбонильных комплексов Cu<sup>+</sup>–СО с десорбцией СО и мостиковых моно- и бидентатных карбонатных комплексов с десорбцией СО<sub>2</sub> в разных специфических температурных областях. Профили 2–4 образцов 5%CuO/Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> с  $x = 0.2, 0.5$  и  $0.8$  подобны кривым ТПД СО 1 и 5. Следовательно, на этих катализаторах при адсорбции СО образуются такие же карбонильные и карбонатные структуры, как и на 5%CuO/CeO<sub>2</sub> и 5%CuO/ZrO<sub>2</sub>. Близкие температурные области десорбции СО и СО<sub>2</sub> и значения  $T_{\max}$  в профилях 4 и 5 свидетельствуют об идентичности карбонильных и карбонатных структур в 5%CuO/ZrO<sub>2</sub> и 5%CuO/Ce<sub>0,2</sub>Zr<sub>0,8</sub>O<sub>2</sub>. Одинаковые карбонилы двух типов имеются и в образцах 5%CuO/CeO<sub>2</sub>, 5%CuO/Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub> и 5%CuO/Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> (профили 1–3), что нельзя сказать про карбонаты, так как параметры профилей десорбции СО<sub>2</sub> ( $T_{\max}$  и  $\Delta T$  – область десорбции, количество десорбированных молекул) для этих образцов различается при изменении содержания в носителях Zr, влияющего на свойства кислорода поверхности, который участвует в образовании карбонатных структур.

Было изучено влияние адсорбции кислорода на свойства карбонильных и карбонатных комплексов. На рис. 8 приведены профили ТПД СО + О<sub>2</sub>. Они были получены после адсорбции кислорода ( $P = 3 \times 10^2$  Па,  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $\tau_{\text{адс}} = 10$  мин) на образцах с предварительно адсорбированным на них СО в условиях, описанных выше. Из сравнения профилей на рис. 7 и 8 и данных в табл. 2 и 3 видно, что после адсорбции О<sub>2</sub> количество десорбированного СО уменьшается, а десорбированного СО<sub>2</sub> увеличивается в соответствующих температурных областях. Т.е. СО карбонильных комплексов окисляется адсорбированным кислородом с образованием карбонатов, температура разложения которых ниже температуры разложения карбонатов на центрах окисления. Самая высокая эффективность реакции окисления СО в карбонильных комплексах при адсорбции кислорода наблюдается на образце 5%CuO/CeO<sub>2</sub>. Для него, как видно из табл. 3, отношение количеств десорбированного СО в экспериментах ТПД СО и ТПД СО + О<sub>2</sub> ( $n$ ) составляет 4.5. Для образцов с  $x = 0.2$ –1 оно меняется в интервале 1.75–2.4

На катализаторах 5%CuO/CeO<sub>2</sub> и 5%CuO/Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub> часть молекул СО в карбонильных комплексах окисляется кислородом до СО<sub>2</sub> ( $2.7 \times 10^{19}$  г<sup>-1</sup>) с последующей его десорбцией при комнатной температуре. Десорбция СО<sub>2</sub> пренебрежимо мала в случае образцов с  $x \geq 0.5$  ( $0.47 \times 10^{19}$  г<sup>-1</sup>). Обработка кислородом образцов 5%CuO/Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> с адсорбированным СО также понижает температуру разложения поверхностных карбонатов на центрах окисления на ~50°C. Это согласуется с данными работы [26], в которой было показано, что на окисленной поверхности 5%CuO/CeO<sub>2</sub> температура разложения

Таблица 2. Характеристики ТПД СО

Образец	СО		СО <sub>2</sub>		$N_{\text{дес.СО+СО}_2} \times 10^{-18}, \text{М}^{-2}$	$N_{\text{Cu+2}}/N_{\text{дес.СО+СО}_2}$
	$T_{\text{max}}, ^\circ\text{C}$	$N_{\text{дес.СО}} \times 10^{-18}, \text{М}^{-2}$	$T_{\text{max}}, ^\circ\text{C}$	$N_{\text{дес.СО}_2} \times 10^{-18}, \text{М}^{-2}$		
5%CuO/CeO <sub>2</sub>	75; 114	0.9	80; 110	1.8	2.7	3.7
5%CuO/Ce <sub>0.8</sub> Zr <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub>	80	1.1	70; 168	1.3	2.4	5.4
5%CuO/Ce <sub>0.5</sub> Zr <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub>	80	1.4	75; 130	1.5	2.8	5
5%CuO/Ce <sub>0.2</sub> Zr <sub>0.8</sub> O <sub>2</sub>	75; 120	1.2	190	2.3	3.5	2.6
5%CuO/ZrO <sub>2</sub>	80; 120	1.4	96; 180	1.5	2.9	6.6

Таблица 3. Характеристики ТПД СО + О<sub>2</sub>

Образец	СО		СО <sub>2</sub>		$N_{\text{дес.СО+СО}_2} \times 10^{-18}, \text{М}^{-2}$	$n$
	$T_{\text{max}}, ^\circ\text{C}$	$N_{\text{дес.СО}} \times 10^{-18}, \text{М}^{-2}$	$T_{\text{max}}, ^\circ\text{C}$	$N_{\text{дес.СО}_2} \times 10^{-18}, \text{М}^{-2}$		
5%CuO/CeO <sub>2</sub>	71; 110	0.2	75; 123	2.1	2.3	4.5
5%CuO/Ce <sub>0.8</sub> Zr <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub>	85	0.5	110	1.7	2.2	2.2
5%CuO/Ce <sub>0.5</sub> Zr <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub>	90	0.8	120	1.0	1.8	1.75
5%CuO/Ce <sub>0.2</sub> Zr <sub>0.8</sub> O <sub>2</sub>	70; 120	0.5	164	2.6	3.1	2.4
5%CuO/ZrO <sub>2</sub>	93	0.8	130	2.3	3.1	1.75

карбонатов в СО<sub>2</sub> ниже, чем на восстановленной. Следовательно, при адсорбции кислорода протекает совместное окисление карбониллов и катализатора.

Таким образом, на образцах 5%CuO/Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> при адсорбции СО на центрах адсорбции и окисления образуются карбонильные и карбонатные

комплексы при комнатной температуре. Их термостабильность и количество зависят от содержания Zr в CeO<sub>2</sub>. Карбонилы окисляются до карбонатов при адсорбции кислорода при 20°C. Температура разложения этих карбонатов ниже, чем у карбонатов на центрах окисления. На образцах 5%CuO/CeO<sub>2</sub> и 5%CuO/Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> кислород

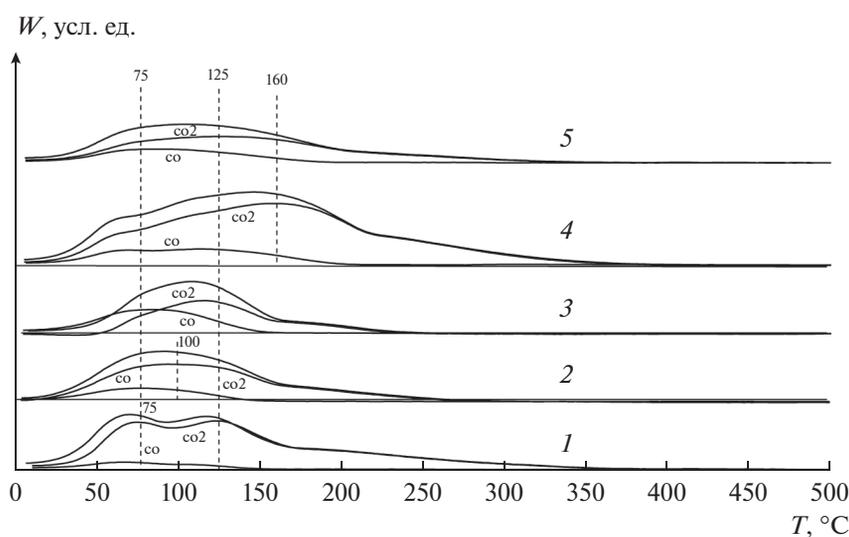


Рис. 8. Профили ТПД СО + О<sub>2</sub> для образцов 5%CuO/CeO<sub>2</sub> (1), 5%CuO/Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> (2), 5%CuO/Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> (3), 5%CuO/Ce<sub>0.2</sub>Zr<sub>0.8</sub>O<sub>2</sub> (4), 5%CuO/ZrO<sub>2</sub> (5).

окисляет CO карбонильных комплексов до CO<sub>2</sub> даже при комнатной температуре. Параллельно с реакцией окисления карбониллов в карбонаты происходит окисление катализаторов, что приводит к понижению температуры разложения на них карбонатов в CO<sub>2</sub> на центрах окисления.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### *Центры адсорбции и окисления CO на образцах 5%CuO/Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub>*

В [12, 13] мы установили, что при содержании оксида меди 0.5–15% на образцах CuO/CeO<sub>2</sub> и CuO/ZrO<sub>2</sub> максимальное количество центров хемосорбции CO и активных центров в селективном окислении CO достигается при концентрации CuO ~5%. Частицы фазы CuO и оксокомплексы CuO<sub>m</sub> в вышеуказанных процессах неактивны. Следовательно, участие этих частиц в реакциях на 5%CuO/Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> также маловероятно. Во всех образцах присутствует высокодисперсный оксид меди. В зависимости от свойств носителя температура его восстановления водородом изменяется в интервале 145–194°C (рис. 4). В этой температурной области могут восстанавливаться разные формы CuO: оксид меди, сильно взаимодействующий с носителем; малые двух- и трехмерные кластеры оксида меди, слабо взаимодействующие с носителем; твердые растворы; дефекты внедрения или замещения в решетке носителя [28, 31].

В образцах 5%CuO/CeO<sub>2</sub>, 5%CuO/Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> и 5%CuO/Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>, как мы полагаем, низкотемпературные пики при 145, 163 и 194°C относятся к восстановлению высокодисперсного оксида меди, сильно взаимодействующего с носителем [33, 35]. Температура восстановления этой формы CuO зависит от содержания катионов Zr в носителе и не связана с изменением удельной поверхности образцов. Повышение температуры можно объяснить увеличением прочности связи кислорода в CuO при его взаимодействии с катионами Zr. В пользу этого свидетельствует тот факт, что на поверхности CeO<sub>2</sub> и ZrO<sub>2</sub> прочность связи заряженных форм кислорода O<sub>2</sub><sup>-</sup> и O<sub>2</sub><sup>2-</sup> с катионами Zr<sup>4+</sup> выше, чем с Ce<sup>4+</sup> [36]. Вышеуказанная форма меди содержит активный кислород на границе димеров или небольших кластеров CuO с носителем в структурах –Cu–O–Ce– [11, 35]. С таким кислородом связывают низкотемпературное окисление CO на 5%CuO/CeO<sub>2</sub> и 5%CuO/Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> в работе [28].

Активность образца 5%CuO/ZrO<sub>2</sub>(M + T) в хемосорбции CO при 20°C и в низкотемпературном окислении CO связана с оксидом CuO на кристаллитах ZrO<sub>2</sub>(T), так как CuO на ZrO<sub>2</sub>(M) не активен в этих реакциях [13]. Авторы [37] полагают, что на поверхности оксида ZrO<sub>2</sub>(T), (тетрагональную фазу в образце стабилизировали введением ионов Y), присутствуют кислородные вакансии

(V). Их взаимодействие с кислородом кластеров CuO (–V–O<sup>2-</sup>–Cu<sup>2+</sup>–) понижает энергию связи кислорода с катионом меди и таким образом увеличивает реакционную способность кислорода в окислении CO по сравнению с кислородом фазы CuO. По-видимому, активный кислород вышеуказанных медьсодержащих центров на кристаллитах тетрагофальной фазы ZrO<sub>2</sub> отвечает за адсорбцию и реакцию окисления CO на 5%CuO/ZrO<sub>2</sub>(M + T). Активный кислород участвует в восстановлении кластеров CuO водородом при 170°C (рис. 4).

В профиле 5%CuO/Ce<sub>0.2</sub>Zr<sub>0.8</sub>O<sub>2</sub>(K) три формы CuO восстанавливаются H<sub>2</sub> при 140, 175 и 240°C. Основные пики при 175 и 240°C близки к таковым на профиле для 5%CuO/ZrO<sub>2</sub>(T) и соответствуют восстановлению кластеров и частиц фазы CuO. Пик при 140°C, вероятно, связан со структурой –Cu–O–Ce–, так как пик при этой температуре имеется на кривой ТПВ–H<sub>2</sub> образца 5%CuO/CeO<sub>2</sub>. Следовательно, в катализаторе 5%CuO/Ce<sub>0.2</sub>Zr<sub>0.8</sub>O<sub>2</sub>(K) активные центры адсорбции и окисления CO образуются при взаимодействии кластеров CuO и вакансий на поверхности кристаллитов ZrO<sub>2</sub>. Введение в структуру носителя катионов Ce в низкой концентрации (когда их количество меньше количества катионов Zr в 4 раза) стабилизирует кубическую структуру оксида циркония, которая соответствует таковой для нестехиометрического ZrO<sub>1.87</sub>(K) с параметром решетки 5.15 Å и высоким содержанием кислородных вакансий [16]. Это может способствовать увеличению количества центров –V–O<sup>2-</sup>–Cu<sup>2+</sup>– в катализаторе 5%CuO/Ce<sub>0.2</sub>Zr<sub>0.8</sub>O<sub>2</sub>(K), а, следовательно, и его активности в адсорбции и реакции окисления CO по сравнению с 5%CuO/ZrO<sub>2</sub>(M + T). О стабилизации катионами Ce структуры оксида циркония сообщается в [7].

В окисленных образцах 5%CuO/Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> центры окисления (Cu<sup>2+</sup>O<sup>2-</sup>) содержат структуру с активным кислородом, рассмотренные выше. В ходе адсорбции CO на них формируются комплексы при переносе атомов кислорода от Cu<sup>2+</sup>O<sup>2-</sup> в создаваемые карбонатные структуры. В этой реакции часть катионов меди Cu<sup>2+</sup> восстанавливается до Cu<sup>+</sup>-центров адсорбции, расположенных рядом с образовавшимися кислородными вакансиями. Такой механизм формирования центров адсорбции CO исследован на образцах 5%CuO/CeO<sub>2</sub> и 5%CuO/ZrO<sub>2</sub> в [26, 27] и справедлив для медьсодержащих катализаторов, приготовленных на основе твердых растворов, так как наблюдаемые закономерности десорбции CO и CO<sub>2</sub> для образцов 5%CuO/Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> с x = 0.2 и 0.8 совпадают с таковыми для 5%CuO/CeO<sub>2</sub> и 5%CuO/ZrO<sub>2</sub>.

Об эффективности образования адсорбционных комплексов при 20°C в катализаторах можно судить по величине отношения количества нанесенных

катионов меди  $N_{\text{Cu}^{2+}}$  к величине  $N_{\text{дес. CO}+\text{CO}_2}$ , соответствующей суммарному количеству десорбированных молекул  $\text{CO} + \text{CO}_2$  для образцов. Из табл. 2 видно, что это отношение изменяется от 3 до 7 в зависимости от катализатора. Для образцов  $5\% \text{CuO}/\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ ,  $5\% \text{CuO}/\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  и  $5\% \text{CuO}/\text{ZrO}_2(\text{M} + \text{T})$  в среднем на одну адсорбированную молекулу  $\text{CO}$  приходится 5–7 катионов  $\text{Cu}^{+2}$ . Для образцов  $5\% \text{CuO}/\text{CeO}_2$  и  $5\% \text{CuO}/\text{Ce}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_2$  эффективность выше, так как отношение составляет 3–4. Низкая эффективность оксида меди в образовании  $\text{CO}$ -комплексов может быть связана с высокой прочностью связи кислорода в частицах фазы  $\text{CuO}$  и с отсутствием доступа молекул  $\text{CO}$  к оксиду меди, расположенному внутри трехмерных структур  $\text{CuO}$  или твердого раствора, образованного оксидом меди с носителем.

Оксид углерода в комплексах  $\text{Cu}^+ - \text{CO}$  окисляется при адсорбции кислорода до карбонатов (рис. 8). Они разлагаются с десорбцией  $\text{CO}_2$  при более низкой температуре, чем карбонаты на центрах окисления, что позволяет рассматривать их в качестве интермедиатов в реакции селективного окисления  $\text{CO}$  кислородом в водородсодержащей среде. Участие в реакции низкотемпературного окисления  $\text{CO}$  прочно связанных карбонатов на центрах окисления, разлагающихся при  $T > 200^\circ\text{C}$ , маловероятно.

*О механизме реакции окисления CO кислородом в присутствии водорода на образцах  $5\% \text{CuO}/\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  при низких температурах*

В ряду исследованных катализаторов  $5\% \text{CuO}/\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  образец  $5\% \text{CuO}/\text{CeO}_2$  обладает наибольшей активностью в реакции селективного окисления  $\text{CO}$  кислородом в избытке водорода. С увеличением содержания ионов  $\text{Zr}$  в катализаторах повышается температура начала реакции из-за возрастания прочности связи кислорода в  $\text{CuO}$  [38]. Снижение  $\gamma_{\text{max}}$  при росте температуры, соответствующей максимальной конверсии, можно объяснить конкуренцией за кислород реакций окисления  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  (рис. 6). Оксид меди восстанавливается водородом. В нем сокращается количество центров хемосорбции  $\text{CO}$ , что, согласно [12], приводит к падению конверсии  $\text{CO}$ .

Маршрут окисления  $\text{CO} - \text{Cu}^+$  при адсорбции кислорода играет ключевую роль в реакции низкотемпературного окисления  $\text{CO}$  кислородом в присутствии водорода на катализаторах  $\text{CuO}/\text{CeO}_2$ . На это указывает корреляция между активностью катализатора в окислении  $\text{CO}$  и концентрацией в нем катионов  $\text{Cu}^+$  [4] и перекрывание температурных областей конверсии  $\text{CO}$  ( $40 - 160^\circ\text{C}$ ) и разложения карбонатов на центрах адсорбции  $\text{Cu}^+$  ( $30 - 150^\circ\text{C}$ ) (рис. 6 и рис. 8). В области от  $100$  до  $220^\circ\text{C}$  в величину конверсии также вносит вклад

реакция окисления  $\text{CO}$  кислородом центров окисления из-за понижения температуры разложения карбонатов на этих центрах на  $50^\circ\text{C}$  при адсорбции кислорода.

Активированный характер реакции обусловлен превращением карбонатов в  $\text{CO}_2$ , так как хемосорбция  $\text{CO}$  с образованием карбонатных и карбонильных комплексов, окисление кислородом карбонильных комплексов и катализатора протекают при  $20^\circ\text{C}$ .

Подобный механизм окисления  $\text{CO}$  в  $\text{CO}_2$  на  $5\% \text{CuO}/\text{ZrO}_2$  был рассмотрен в [13]. В отличие от  $5\% \text{CuO}/\text{CeO}_2$  из-за большей прочности связи кислорода в карбонатных комплексах на образце  $5\% \text{CuO}/\text{ZrO}_2(\text{T})$  реакция окисления  $\text{CO}$  кислородом катализатора и газовой фазы в изотермических условиях протекает при более высокой температуре —  $100 - 220^\circ\text{C}$ . Активность образца  $5\% \text{CuO}/\text{Ce}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_2(\text{K})$  ( $\gamma_{\text{max}} = 87\%$  при  $160^\circ\text{C}$ ) выше, чем у  $5\% \text{CuO}/\text{ZrO}_2(\text{M} + \text{T})$  ( $\gamma_{\text{max}} = 67\%$  при  $180^\circ\text{C}$ ). Вероятно, это связано с ростом числа кислородных вакансий на поверхности оксида  $\text{ZrO}_2(\text{K})$ , участвующих в образовании активного кислорода в  $\text{CuO}$ . Избыток вакансий образуются при стабилизации катионами  $\text{Ce}$  нестехиометрической кубической структуры оксида циркония.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Катализаторы  $5\% \text{CuO}/\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  синтезировали на основе оксидов  $\text{CeO}_2$ , и  $\text{ZrO}_2$  и твердых растворов  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  с  $x = 0.2 - 0.8$ , используя метод Печини.

В образцах  $5\% \text{CuO}/\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  с  $x = 0, 0.2$  и  $0.5$  наблюдается синергический эффект: с увеличением в них содержания катионов циркония повышается температура восстановления оксида меди и носителя водородом. Синергический эффект мал в случае  $5\% \text{CuO}/\text{Ce}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_2$  и  $5\% \text{CuO}/\text{ZrO}_2$ : температура восстановления оксида меди в них зависит от особенностей его взаимодействия с поверхностью кристаллитов разного фазового состава.

Высокодисперсный оксид меди присутствует в катализаторах  $5\% \text{CuO}/\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ . При сильном взаимодействии с носителями он образует активный кислород, который участвует в хемосорбции  $\text{CO}$  и низкотемпературной реакции окисления  $\text{CO}$  в присутствии водорода.

Активность катализаторов  $5\% \text{CuO}/\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  в реакции окисления  $\text{CO}$  понижается при увеличении содержания циркония: повышается температура начала реакции, уменьшается  $\gamma_{\text{max}}$  со смещением температуры, соответствующей максимальной конверсии, в высокотемпературную область. Снижение активности  $5\% \text{CuO}/\text{CeO}_2$  при модифицировании  $\text{CeO}_2$  катионами  $\text{Zr}$  обусловлено возрастанием прочности связи кислорода в медьсодержащих центрах. Модифицировании

ZrO<sub>2</sub> катионами Се увеличивает максимальную конверсию с 67% при 180°C до 87% при 160°C на образце 5%CuO/Ce<sub>0.2</sub>Zr<sub>0.8</sub>O<sub>2</sub> в результате роста в носителе количества кислородных вакансий, участвующих в образовании активного кислорода в CuO.

С учетом свойств комплексов СО, образующихся на медьсодержащих центрах окисления и адсорбции, и взаимодействия комплексов с адсорбированным кислородом рассмотрено их участие в реакции низкотемпературного окисления в водороде на катализаторах 5%CuO/CeO<sub>2</sub> и 5%CuO/ZrO<sub>2</sub>

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-03-00627 А в рамках государственного задания ФАНО России (тема V.46. 13, 0082-2014-0007, № АААА-А18-118020890105-3).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Mishra A., Prasad R. // Bull. Chem. React. Eng. & Catal. 2011. V. 6. № 1. P. 1.
- Ола Д., Геннерт А., Прокаш С. Метанол и энергетика будущего, когда закончатся нефть и газ. Москва: Бином, 2009. С. 237.
- Avgouropoulos G., Ioannides T. // Appl. Catal. A: Gen. 2003. V. 244. P. 155.
- Martinez-Arias A., Gamarra D., Hungria A.B., Fernandez-Garcia M., Munuera G., Hornes A., Bera P., Conesa J.C., Camara A.L. // Catalysts. 2013. V. 3. P. 378.
- Фирсова А.А., Ильичев А.Н., Хоменко Т.И., Горобинский Л.В., Максимов Ю.В., Суздалев И.П., Корчак В.Н. // Кинетика и катализ. 2007. Т. 48. № 2. С. 298.
- Balducci G., Islam M.S., Kaspar J., Fornasiero P., Graziani M. // Chem. Mater. 2003. V. 15. P. 3781.
- Kaspar J., Fornasiero P., Hickey N. // Catal. Today. 2003. V. 77. P. 419.
- Cao J.-L., Wang Y., Zhang T.-Y., Wu S.-H., Yuan Z.-Y. // Appl. Catal. B: Env. 2008. V. 78. P. 120.
- Manzoli M., Monte R.D., Boccuzzi F., Coluccia S., Kaspar J. // Appl. Catal. B: Env. 2005. V. 61. P. 192.
- Ratnasamy P., Strinivas D., Satyanarayana C.V.V., Manikandan P., Kumaran R.S.S., Sachin M., Shetti V.N. // J. Catal. 2004. V. 221. P. 455.
- Martinez-Arias A., Fernandez-Garcia M., Galvez O., Coronado J.M., Anderson J.A., Conesa J.C., Soria J., Munuera G. // J. Catal. 2000. V. 195. P. 207.
- Ильичев А.Н., Фирсова А.А., Корчак В.Н. // Кинетика и катализ. 2006. Т. 47. № 4. С. 602.
- Ильичев А.Н., Быховский М.Я., Фаттахова З.Т., Шашкин Д.П., Матышак В.А., Корчак В.Н. // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. № 2. С. 206.
- Фирсова А.А., Хоменко Т.И., Ильичев А.Н., Корчак В.Н. // Кинетика и катализ. 2011. Т. 52. № 3. С. 445.
- Sadykov V.A., Simonov M.N., Mezentseva N.V., Pavlova S.N., Fedorova Y.E., Bobin A.S., Bepalko Y.N., Ishchenko A.V., Krieger T.A., Glazneva T.S., Larina T.V., Cherepanova S.V., Kaichev V.V., Saraev A.A., Chesalov Y.A., Shmakov A.N., Roger A.-C., Adamski A. // Open Chem. 2016. V. 14. P. 363.
- Powder Diffraction File. Alphabetical Index. Inorganic phases, JCPDS, International Center for Diffraction Data, Pennsylvania, USA, 1983.
- Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: Государственное издательство физико-математической литературы, 1961. С. 223.
- Третьяков И.И., Шуб Б.Р., Скляров А.В. // Журн. физ. химии. 1970. Т. 44. С. 2112.
- Руководство по неорганическому синтезу / Под ред. Брауэра Г. М.: Мир, 1985. Т. 2–3.
- Rodriguez J.A., Hanson J.C., Kim J.-Y., Liu G., Iglesias-Juez A., Fernandez-Garcia M. // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. P. 3535.
- Narula C.K., Haack L.P., Chun W., Jen H.-W., Graham G.W. // J. Phys. Chem. B. 1999. V. 103. P. 3634.
- Trovarelli A., Zamar F., Llorca J., Leitenburg C., Dolcetti G., Kiss J.T. // J. Catal. 1997. V. 169. P. 490.
- Fornasiero P., Balducci G., Monte R.D., Kaspar J., Sergio V., Gubitosa G., Ferrero A., Graziani M. // J. Catal. 1996. V. 164. P. 173.
- Fully F., Perrichon V., Vidal H., Kaspar J., Blanco G., Pintado J.M., Bernal S., Golon G., Daturi M., Lavalley J.C. // Catal. Today. 2000. V. 59. P. 373.
- Maity S.K., Rana M.S., Srinavas B.N., Bej S.K., Dhar G.M., Prasada Rao T.S.R. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2000. V. 153. P. 121.
- Ильичев А.Н., Матышак В.А., Корчак В.Н. // Кинетика и катализ. 2015. Т. 56. № 1. С. 125.
- Ильичев А.Н., Шашкин Д.П., Матышак В.А., Корчак В.Н. // Кинетика и катализ. 2015. Т. 56. № 2. С. 198.
- Luo M.F., Ma J.-M., Lu J.-Q., Song Y.-P., Wang Y.-J. // J. Catal. 2007. V. 246. P. 52.
- Gomez-Cortes A., Marquez Y., Arenas-Alatorre J., Diaz G. // Catal. Today. 2008. V. 133–135. P. 743.
- Polster C.S., Naier H., Baertsch C.D. // J. Catal. 2009. V. 266. P. 308.
- Moretti E., Storaro L., Talon A., Lenarda M., Riello P., Frattini R., Yuso M.V.M., Jimenez-Lopez A., Rodriguez-Gastellon E., Ternero F., Caballero A., Holgado J.P. // Appl. Catal. B: Env. 2011. V. 102. P. 627.
- Arango-Diaz A., Cecilia J.A., Moretti E., Talon A., Nunez P., Morrero-Jerez J., Jimenez-Jimenez J., Jimenez-Lopez A., Rodriguez-Gastellon E. // Int. J. Hydrogen Energy. 2014. V. 39. P. 4102.
- Wang S.-P., Zheng X.-C., Wang X.-Y., Wang S.-R., Zhang S.-M., Yu L.-H., Huang W.-P., Wu S.-H. // Catal. Lett. 2005. V. 105. № 3–4. P. 163.
- Dow W.-P., Huang T.-J. // J. Catal. 1996. V. 160. P. 171.
- Dow W.-P., Wang Y.P., Huang T.-J. // Appl. Catal. A: Gen. 2000. V. 190. P. 25.
- Ильичев А.Н., Шашкин Д.П., Хоменко Т.И., Фаттахова З.Т., Корчак В.Н. // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. № 5. С. 769.
- Dow W.-P., Wang Y.P., Huang T.-J. // J. Catal. 1996. V. 160. P. 155.
- Крылов О.В. Гетерогенный катализ. М.: Академкнига, 2004. С. 355.