

## ПРИРОДА АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ $\text{CoO}/\text{ZrO}_2$ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО КИСЛОРОДОМ В ИЗБЫТКЕ ВОДОРОДА

© 2021 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>, В. Н. Корчак<sup>а</sup>

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

\*e-mail: [Illichev-alix@yandex.ru](mailto:Illichev-alix@yandex.ru)

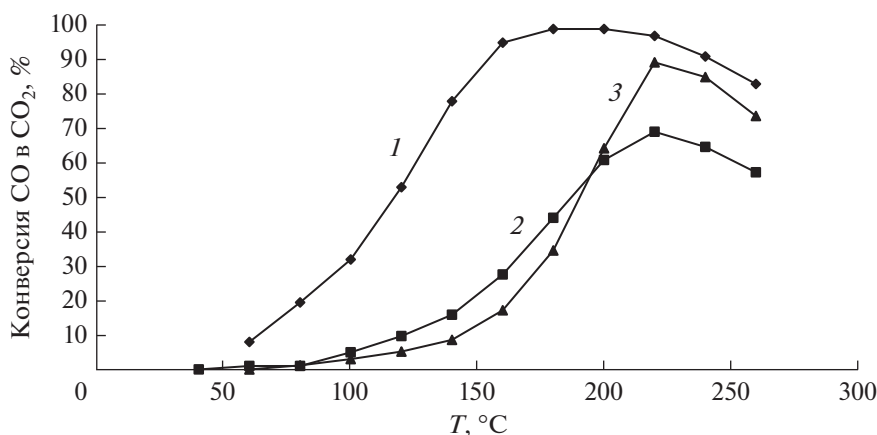
Поступила в редакцию 06.04.2021 г.

После доработки 23.07.2021 г.

Принята к публикации 31.07.2021 г.

Методами РФА и ТПВ- $\text{H}_2$  изучены катализаторы (5–15)% $\text{CoO}/\text{ZrO}_2(\text{T} + \text{M})$ . Установлено, что в окисленных образцах 80–90% оксида кобальта присутствует в виде высокодисперсного  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , взаимодействующего с носителем (кластеров  $\text{Co}_x^3+\text{Co}_y^2+\text{O}_z^{2-}$ ), а остальная его часть (10–20%) находится в фазе  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и дисперсном оксиде  $\text{CoO}$ . Наиболее активны в реакции окисления СО в  $\text{CO}_2$  были образцы  $\text{CoO}/\text{ZrO}_2(\text{T} + \text{M})$ , содержащие 10 и 15% кобальта при  $T_{50} = 120^\circ\text{C}$ . Конверсия СО в  $\text{CO}_2$ , близкая к 100%, наблюдается на 10% $\text{CoO}/\text{ZrO}_2(\text{T} + \text{M})$  при 160–200°C. Этот показатель при 220–260°C снижается в результате конкуренции за кислород в реакциях окисления СО и  $\text{H}_2$ , а при 280–360°C – из-за увеличения расхода СО в реакции метанирования. Окисление СО в области 50–200°C протекает на кластерах, локализованных на частицах  $\text{ZrO}_2(\text{T})$ . В этих условиях фаза  $\text{Co}_3\text{O}_4$  в чистом оксиде и в катализаторах 5% $\text{CoO}/(\text{SiO}_2, \text{ZrO}_2(\text{M}))$  обладает низкой активностью. Обсуждается зависимость конверсии СО от температуры на основе данных о свойствах адсорбционных комплексов, образующихся с участием кислорода кластеров и газовой фазы.

### Графический реферат



Активность образцов 10% $\text{CoO}/\text{ZrO}_2$  с дисперсным  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (1),  $\text{Co}_3\text{O}_4$  фазой (2) и образца 5% $\text{CoO}/\text{SiO}_2$ , содержащего фазу  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (3)

**Ключевые слова:** оксиды,  $\text{CoO}/\text{ZrO}_2$ -катализаторы, низкотемпературное окисление СО в смеси  $\text{CO} + \text{O}_2 + \text{H}_2$

**DOI:** 10.31857/S0453881121060071

### ВВЕДЕНИЕ

Экологически чистые топливные элементы, созданные на основе протонных обменных мембран, вырабатывают электроэнергию при  $80^\circ\text{C}$  с

высокой эффективностью при окислении водорода кислородом воздуха [1]. В будущем они могут применяться при разработке стационарных и автомобильных энергетических установок. Водород получают из органического сырья. Он содержит около 2% оксида углерода, который понижает генерацию электроэнергии в топливных элементах из-за ингибирования реакции окисления

**Сокращения и обозначения:** РФА – рентгенофазовый анализ; ТПВ- $\text{H}_2$  – термoprogramмированное восстановление водородом; БЭТ – метод Брунауэра–Эммета–Теллера.

водорода, протекающей на Pt-анодах. Очистка водорода от CO до 10 м. д. обеспечивает надежную работу элементов. Для этого можно использовать водородные селективные мембраны, реакцию метанирования CO и реакцию селективного окисления CO кислородом в избытке водорода, протекающую при низких температурах [2]. Большое внимание уделяется поиску оксидных систем для реакции селективного окисления CO. Перспективными являются системы, содержащие оксиды меди и кобальта, которыми можно будет заменить дорогие катализаторы с благородными металлами Pt, Pd, Ir, Ru, Rh и Au [3–7].

Интерес к оксиду  $\text{Co}_3\text{O}_4$  обусловлен его способностью окислять CO при низкой температуре (температура 50%-ного превращения составляет  $T_{50} = -63^\circ\text{C}$ ). Однако  $\text{Co}_3\text{O}_4$  быстро теряет активность в результате изменения своей структуры и перехода в другое окисленное состояние [8, 9]. В работе [10] полагают, что свойства оксида  $\text{Co}_3\text{O}_4$  в катализаторах можно оптимизировать увеличением его удельной поверхности, так как уменьшение размера частиц оксида кобальта способствует росту доли частиц с более активными плоскостями решетки. Высокая поверхность носителя обеспечивает также достаточно однородное распределение частиц активной фазы и предотвращает их рост как при термоактивации катализатора, так и в условиях реакции. Активность кобальтсодержащих оксидных систем в селективном окислении CO при низких температурах зависит также от силы взаимодействия оксида кобальта с носителем. Эта зависимость остается предметом исследований [11].

Нанесенный оксид кобальта исследован в реакции окисления CO в смеси  $\text{CO} + \text{H}_2 + \text{O}_2$ . Так, среди катализаторов  $10\%\text{CoO}_x/(\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{NiO}, \text{ZrO}_2 \text{ и } \text{CeO}_2)$  самым активным является  $10\%\text{CoO}/\text{ZrO}_2$  ( $T_{50} = 125\text{--}130^\circ\text{C}$ ) [12]. Его активность остается высокой в течение длительного времени, предположительно, из-за сохранения адсорбции CO на окисленных формах высокодисперсного оксида кобальта, стабилизированного на поверхности носителя [13]. Для проверки этого предположения в работе [14] мы исследовали адсорбцию CO на  $(0.5\text{--}15)\%\text{CoO}/\text{ZrO}_2$  при  $20^\circ\text{C}$  и установили, что количество хемосорбированного CO растет с увеличением содержания оксида кобальта. Карбонильные и карбонатные комплексы эффективно формируются на кластерах оксида кобальта в образцах  $\text{CoO}/\text{ZrO}_2(\text{T} + \text{M})$ , содержащих тетрагональную модификацию (Т) оксида циркония и не образуются в образцах  $\text{CoO}/\text{ZrO}_2(\text{M})$ , в которых оксид циркония имеет моноклинную модификацию (М).

Полагая, что вышеперечисленные свойства  $\text{CoO}/\text{ZrO}_2$ , ответственные за хемосорбцию CO,

могут способствовать возрастанию активности образцов в окислении CO при низких температурах, в настоящей работе были исследованы кобальтсодержащие образцы в реакции окисления CO кислородом в избытке  $\text{H}_2$ . Изучено влияние структуры носителя, содержания и форм оксида кобальта на протекание реакции. Об активности образцов судили по зависимости конверсии CO в  $\text{CO}_2$  от температуры. Структурный состав катализаторов и формы нанесенного оксида кобальта исследовали методами РФА и ТПВ  $\text{H}_2$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оксид циркония был синтезирован в разных модификациях. Так,  $\text{ZrO}_2(\text{T})$  готовили из гидроксида. Используя методику [15], его получали осаждением при смешивании растворов аммиака и соли  $\text{ZrOCl}_4$  (“Aldrich”) в определенных концентрациях при pH 10 и  $T = 100^\circ\text{C}$ . Осадок отмывали от ионов  $\text{Cl}^-$ , сушили на воздухе при  $100^\circ\text{C}$  и разлагали до оксида циркония при нагревании образца со скоростью  $\beta = 10^\circ\text{C}/\text{мин}$  до  $500^\circ\text{C}$ .  $\text{ZrO}_2(\text{M})$  готовили пиролизом соли  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (марка “ЧДА”) на воздухе при нагревании ее до  $500^\circ\text{C}$  со скоростью  $\beta$  и последующем выдерживании образца при  $500^\circ\text{C}$  в течение 1 ч. При быстром разложении соли  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  на воздухе при  $500^\circ\text{C}$  в течение 10 мин формировался оксид  $\text{ZrO}_2(\text{T} + \text{M})$ .

Образцы  $\text{CoO}/\text{ZrO}_2$  получали пропиткой оксида циркония раствором азотнокислого кобальта  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  из расчета содержания в готовом катализаторе 1–15 мас. % CoO. После пропитки их сушили и прогревали на воздухе, повышая температуру до  $500^\circ\text{C}$  со скоростью  $\beta$ , а затем при  $500^\circ\text{C}$  в течение 1 ч. Аналогично были приготовлены образцы  $5\%\text{CoO}/\text{SiO}_2$  на основе аэросила (“Aldrich”) для сравнения их свойств со свойствами  $\text{CoO}/\text{ZrO}_2$ .

Удельную поверхность образцов определяли методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции аргона. Их дифрактограммы регистрировали на дифрактометре ДРОН-3М (“Буревестник”, Россия) в диапазоне углов  $2\theta$  от  $8^\circ$  до  $50^\circ$ . Фазовый состав образцов и параметры решетки определяли, сопоставляя полученные дифрактограммы с дифракционными данными из международной картотеки JCPDS [16]. Средний размер кристаллитов оценивали по формуле Дебая–Шерера по линии с максимальной интенсивностью.

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 прокачивали в токе кис-

лорода при 500°C в течение 20 мин. Затем реактор охлаждали до 4°C и заменяли поток кислорода на реакционную смесь с объемным составом 98% H<sub>2</sub>, 1% CO и 1% O<sub>2</sub>. Смесь подавали в реактор со скоростью 20 мл/мин. Активность катализатора оценивали по конверсии CO в CO<sub>2</sub> 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 2000 М (“Хроматек”, Россия). Конверсии CO ( $\gamma$ , %) и O<sub>2</sub> ( $\delta$ , %) определяли из отношений

$$\gamma = ([CO]_{\text{нач}} - [CO]_{\text{кон}}) / [CO]_{\text{нач}} \times 100\%,$$

$$\delta = ([O_2]_{\text{нач}} - [O_2]_{\text{кон}}) / [O_2]_{\text{нач}} \times 100\%,$$

а выходы продуктов CO<sub>2</sub> ( $\epsilon$ ) и CH<sub>4</sub> ( $\eta$ ) рассчитывали из соотношений

$$\epsilon = [CO_2]_{\text{кон}} / [CO]_{\text{нач}} \times 100\%,$$

$$\eta = [CH_4]_{\text{кон}} / [CO]_{\text{нач}} \times 100\%,$$

исходя из концентраций [CO]<sub>нач</sub>, [CO]<sub>кон</sub>, [O<sub>2</sub>]<sub>нач</sub>, [O<sub>2</sub>]<sub>кон</sub> и [CO<sub>2</sub>]<sub>кон</sub>, [CH<sub>4</sub>]<sub>кон</sub> на входе и на выходе из реактора.

Взаимодействие образцов с водородом изучили методом ТПВ-H<sub>2</sub> в потоке смеси 6% H<sub>2</sub> с Ar (30 мл/мин) при нагревании образца со скоростью 5°C/мин от 30 до 700°C. Навеску образца 100 мг помещали в U-образный реактор, прокачивали в потоке кислорода при 500°C в течение 10 мин, охлаждали до 30°C, заменяли поток кислорода на водородную смесь и записывали профиль ТПВ-H<sub>2</sub>, используя детектор по теплопроводности. Образующуюся при восстановлении

оксидов воду удаляли с помощью поглотителя Mg(Cl<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Ловушку с поглотителем устанавливали между реактором и детектором. Перед опытом поглотитель обезживали в вакууме при P = 0.1 Па и T = 150°C в течение 1 ч. Количество поглощенного водорода определяли по площади пика ТПВ, сопоставляя ее с соответствующей величиной, полученной для стандарта (NiO). Количество, положение и площади пиков в профилях анализировали с помощью программы Origin Pro 2016.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Характеристики образцов

На рис. 1 приведены дифрактограммы оксида ZrO<sub>2</sub>, приготовленного разными методами. Образец, синтезированный из гидроксида, имеет тетрагональную структуру (спектр 1). При разложении соли ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O формируется образец в моноклинной модификации (спектр 2), а в случае разложения соли ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O образуются кристаллиты тетрагональной и моноклинной фазы (спектр 3). На рис. 2 представлены дифрактограммы образцов (5–15)%CoO/ZrO<sub>2</sub>(Т + М). Они содержат рефлексы носителей. В дифрактограммах катализаторов (10–15)%CoO/ZrO<sub>2</sub>(Т + М) также присутствуют рефлексы фазы Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в кубической модификации (К). В табл. 1 указаны межплоскостные расстояния (*d*, Å), рассчитанные на основании наиболее интенсивных рефлексов (*I*, %) соответствующих фаз, размер кристаллитов в этих фазах и данные об удельной поверхности образцов (*S*<sub>уд</sub>, м<sup>2</sup>/г). Видно, что в кобальтсодержащих катализаторах структурные параметры носителей и фазы Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> близки к та-

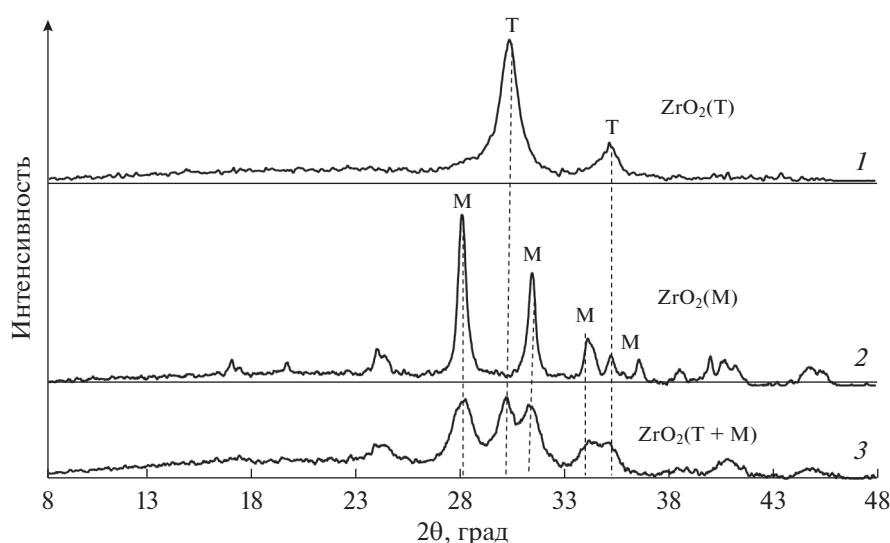


Рис. 1. Дифрактограммы образцов ZrO<sub>2</sub>, полученных пиролизом гидроксида (1), солей ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O (2) и ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O (3).

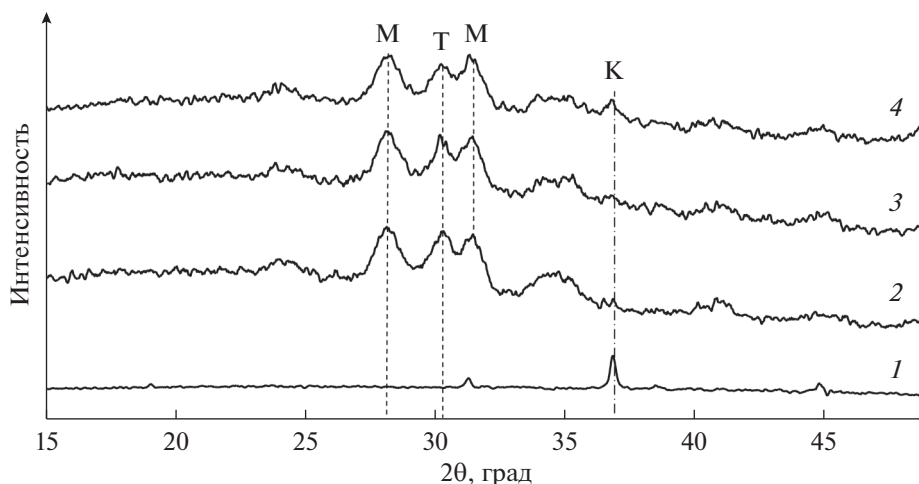


Рис. 2. Дифрактограммы оксида  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (1) и катализаторов  $\text{CoO}/\text{ZrO}_2(\text{T} + \text{M})$  с содержанием оксида кобальта 5 (2), 10 (3) и 15% (4).

ковым для индивидуальных оксидов. Параметры  $\text{Co}_3\text{O}_4$  несколько отличаются, но находятся в пределах значений 2.43–2.47 Å, характерных для чистого  $\text{Co}_3\text{O}_4$  по данным [16]. Это свидетельствует о слабом влиянии фаз оксидов друг на друга и локализации оксида кобальта на поверхности носите-

лей. Кристаллиты наибольшего размера ( $L = 19$  нм) присутствуют в оксиде  $\text{ZrO}_2(\text{M})$ . Он обладает наименьшей удельной поверхностью ( $S_{\text{уд}} = 5 \text{ м}^2/\text{г}$ ) по сравнению с оксидами  $\text{ZrO}(\text{T})$  и  $\text{ZrO}(\text{T} + \text{M})$  ( $S_{\text{уд}} = 130$  и  $80 \text{ м}^2/\text{г}$  соответственно),

Таблица 1. Характеристики образцов

Образец	$S_{\text{уд}}$ , $\text{м}^2/\text{г}$	Фазовый состав	Параметры рентгенограмм		Размер кристаллитов, нм
			$d$ , Å	$I$ , %	
$\text{ZrO}_2(\text{T})$	130	Тетрагональная фаза	2.959	100	7.5
$\text{ZrO}_2(\text{M})$	5	Моноклинная фаза	3.168	100	19
$\text{ZrO}_2(\text{M}+\text{T})$	80	Моноклинная и тетрагональная фаза	3.171	97	6
			2.961	100	8
$\text{Co}_3\text{O}_4$	6	Кубическая фаза (шпинель)	2.437	100	20
5% $\text{CoO}/\text{ZrO}_2(\text{T})$	130	$\text{ZrO}_2$ (тетрагональная фаза)	2.958	100	8
5% $\text{CoO}/\text{ZrO}_2(\text{M})$	5	$\text{ZrO}_2$ (моноклинная фаза) $\text{Co}_3\text{O}_4$ (кубическая фаза)	3.171	100	18
			2.445	13	—
			—	—	—
5% $\text{CoO}/\text{ZrO}_2(\text{T} + \text{M})$	70	$\text{ZrO}_2$ (моноклинная и тетрагональная фазы)	3.171	97	6
			2.9497	100	8
			—	—	—
10% $\text{CoO}/\text{ZrO}_2(\text{T} + \text{M})$	69	$\text{ZrO}_2$ (моноклинная и тетрагональная фазы) $\text{Co}_3\text{O}_4$ (кубическая фаза)	3.171	100	6
			2.961	97	9
			2.441	40	—
			—	—	—
15% $\text{CoO}/\text{ZrO}_2(\text{T} + \text{M})$	64	$\text{ZrO}_2$ (моноклинная и тетрагональная фаза) $\text{Co}_3\text{O}_4$ (кубическая фаза)	3.170	100	6
			2.961	88	7
			2.442	52	6
			—	—	—
5% $\text{CoO}/\text{SiO}_2$	195	$\text{SiO}_2$ (аморфная фаза)	4.044	100	—
		$\text{Co}_3\text{O}_4$ (кубическая фаза)	2.436	80	10
5% $\text{CoO}/\text{SiO}_2$	46	$\text{SiO}_2$ (аморфная фаза)	4.044	100	—
		$\text{Co}_3\text{O}_4$ (кубическая фаза)	2.436	67	15

Прочерки означают, что размер кристаллитов не определяли.

для которых размер кристаллитов составляет 7.5 и 6–8 нм. Изменение содержания оксида кобальта от 0 до 15% в образцах  $\text{CoO/ZrO}_2(\text{T} + \text{M})$  сопровождается сокращением их удельной поверхности от 80 до 64  $\text{м}^2/\text{г}$ .

Формирование фазы  $\text{Co}_3\text{O}_4$  в катализаторах зависит от количества катионов кобальта на поверхности и силы взаимодействия между оксидами. В образцах 5% $\text{CoO/ZrO}_2(\text{M})$  и (10–15)% $\text{CoO/ZrO}_2(\text{T} + \text{M})$  образование фазы  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ожидается, так как в них количество катионов кобальта превышает количество ионов на поверхности носителя. В образцах (10–15)% $\text{CoO/ZrO}_2(\text{T} + \text{M})$  с  $S_{\text{уд}} = 64\text{--}69 \text{ м}^2/\text{г}$  размер кристаллитов  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (6 нм) меньше, чем у чистого оксида  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (20 нм) и фазы  $\text{Co}_3\text{O}_4$  в катализаторе 5% $\text{CoO/SiO}_2$  ( $S_{\text{уд}} = (5\text{--}10 \text{ м}^2/\text{г})$ ).

Фаза  $\text{Co}_3\text{O}_4$  легко образуется на инертном носителе  $\text{SiO}_2$  с высокой поверхностью (46 и 195  $\text{м}^2/\text{г}$ ) даже при содержании 5% $\text{CoO}$ . Из-за низкой прочности связи между оксидами скорость агрегации частиц  $\text{CoO}$  в модификацию  $\text{Co}_3\text{O}_4$  при 500°C может быть высокой. С другой стороны, фаза  $\text{Co}_3\text{O}_4$  не наблюдается в образцах 5% $\text{CoO/ZrO}_2(\text{T} + \text{M}, \text{T})$ . Вероятно, на указанных носителях агрегация протекает медленнее благодаря сильному взаимодействию между оксидами. В таком случае количество сформировавшихся частиц этой фазы в образцах может быть ниже чувствительности метода РФА.

Таким образом, отсутствие рефлексов фазы  $\text{Co}_3\text{O}_4$  в дифрактограммах образцов 5% $\text{CoO/ZrO}_2(\text{T} + \text{M}, \text{T})$ , небольшой размер кристаллитов фазы  $\text{Co}_3\text{O}_4$  в (10–15)% $\text{CoO/ZrO}_2(\text{T} + \text{M})$ , по сравнению с таковым для  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и 5% $\text{CoO/SiO}_2$ , и сохранение структурных параметров носителей при взаимодействии с оксидом кобальта свидетель-

ствуют о высокой дисперсности оксида кобальта и его стабилизации на поверхности  $\text{ZrO}_2(\text{T} + \text{M}, \text{T})$  в результате достаточно сильного взаимодействия между оксидами.

#### Термопрограммированное восстановление водородом образцов (2.5–15)% $\text{CoO/ZrO}_2$

На рис. 3 приведены профили ТПВ- $\text{H}_2$  для образцов (2.5–15)% $\text{CoO/ZrO}_2(\text{T} + \text{M})$ , 5% $\text{CoO/SiO}_2$  (46  $\text{м}^2/\text{г}$ ) и  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . В случае оксида кобальта профиль имеет плечо при 330°C и максимум при  $T_{\text{макс}} = 385^\circ\text{C}$  (кривая 6), что соответствует последовательному восстановлению  $\text{Co}_3\text{O}_4$  в реакциях:  $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{H}_2 = 3\text{CoO} + \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CoO} + \text{H}_2 = \text{Co} + \text{H}_2\text{O}$ . В первой реакции катионы  $\text{Co}^{3+}$  в октаэдрической координации восстанавливаются до  $\text{Co}^{2+}$ , а во второй катионы  $\text{Co}^{2+}$  в тетраэдрической координации восстанавливаются до металлического  $\text{Co}$ . Водород в этих процессах расходуется в отношении 1 : 3 [17, 18].

В зависимости от метода приготовления, состава катализатора и дисперсности частиц процесс восстановления  $\text{Co}_3\text{O}_4$  может протекать в одну стадию ( $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}$ ). Крупные частицы восстанавливаются сразу до металла, а восстановление дисперсного оксида протекает в две стадии, что и имеет место в нашем случае. Пошаговое восстановление также характерно для дисперсного оксида  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , взаимодействующего с носителями  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  [18, 19].

Профиль образца 5% $\text{CoO/SiO}_2$  с плечом при 300°C и максимумом при  $T_{\text{макс}} = 330^\circ\text{C}$  (кривая 5) подобен профилю оксида  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и смещен в область меньших температур на ~40°C. Этот сдвиг объясняется разным размером кристаллитов оксида кобальта в образцах [18]. Кристаллиты  $\text{Co}_3\text{O}_4$

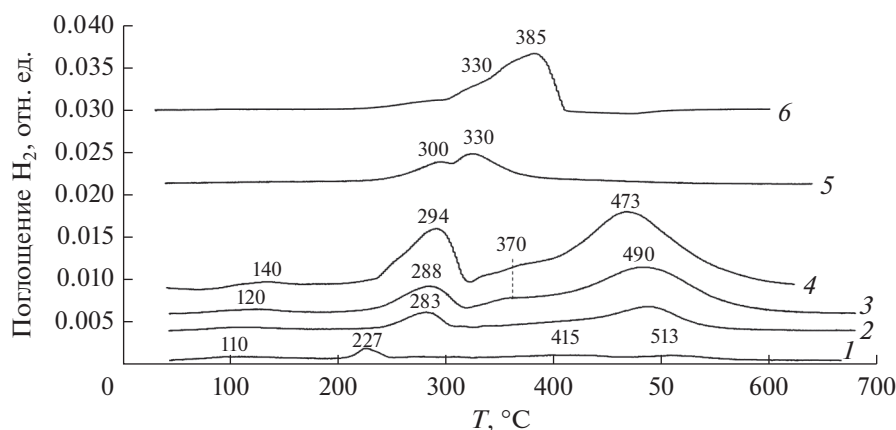


Рис. 3. Профили ТПВ- $\text{H}_2$  для образцов  $\text{CoO/ZrO}_2(\text{T} + \text{M})$  с содержанием оксида кобальта 2.5 (1), 5 (2), 10 (3), 15% (4), образца 5% $\text{CoO/SiO}_2$  (46  $\text{м}^2/\text{г}$ ) (5) и оксида  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (6).

**Таблица 2.** Общее количество поглощенного H<sub>2</sub> и количества H<sub>2</sub>, поглощенного разными формами оксида кобальта, в образцах (5–15)%CoOZrO<sub>2</sub>(Т + М) в экспериментах ТПВ-H<sub>2</sub>

Образец	[H <sub>2</sub> ] × 10 <sup>3</sup> , моль/г	[H <sub>2</sub> ] <sub>p</sub> × 10 <sup>3</sup> , моль/г	T <sub>макс</sub> , °C	Формы оксида кобальта	[H <sub>2</sub> ] × 10 <sup>3</sup> , моль/г	R
5%CoO/ZrO <sub>2</sub>	0.78	0.88	110	CoO → Co	0.055	3
			283	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> → CoO	0.183*	
			513	CoO → Co	0.552**	
10%CoO/ZrO <sub>2</sub>	1.79	1.76	125	CoO → Co	0.08	3.6
			288	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> → CoO	0.320*	
			370	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> → Co	0.239	
			490	CoO → Co	1.16**	
15%CoO/ZrO <sub>2</sub>	2.8	2.64	130	CoO → Co	0.083	2.9
			220	—***	0.119	
			294	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> → CoO	0.62*	
			370	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> → Co	0.184	
			473	CoO → Co	1.80**	

Примечание. Звездочками (\*) и (\*\*) помечены количества водорода, потраченного при последовательном восстановлении дисперсного оксида Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, протекающем в первой и второй температурной областях соответственно. Их отношение R = [H<sub>2</sub>]\*\*/[H<sub>2</sub>]\*. \*\*\*Неидентифицированная форма оксида кобальта.

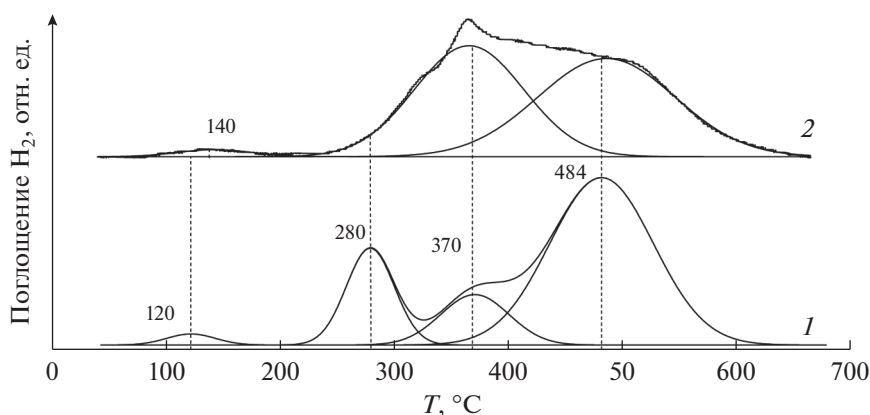
меньшего размера (10–15 нм) восстанавливаются легче, чем крупные кристаллиты оксида (20 нм). Количество окисленного образцом водорода [H<sub>2</sub>] = 0.82 моль/г практически совпадает с рассчитанным количеством [H<sub>2</sub>]<sub>p</sub> = 0.88 моль/г, необходимым для полного восстановления нанесенного оксида кобальта до металлического Co при условии, что он весь находится в модификации Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Так как в профиле не зарегистрированы другие пики, то весь нанесенный оксид кобальта присутствует в образце в виде фазы Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Это подтверждает эффективность ее формирования на поверхности инертного SiO<sub>2</sub>.

Профили поглощения водорода для образцов (2.5–15)%CoO/ZrO<sub>2</sub>(Т + М) представлены на рис. 3 кривыми 1–4. В табл. 2 приведены общие количества поглощенного водорода [H<sub>2</sub>] (моль/г) катализаторами (5–15)%CoO/ZrO<sub>2</sub>(Т + М). Этого достаточно для полного восстановления нанесенного оксида кобальта в модификации Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, так как величины [H<sub>2</sub>] практически совпадают с рассчитанными затратами [H<sub>2</sub>]<sub>p</sub> на его восстановление.

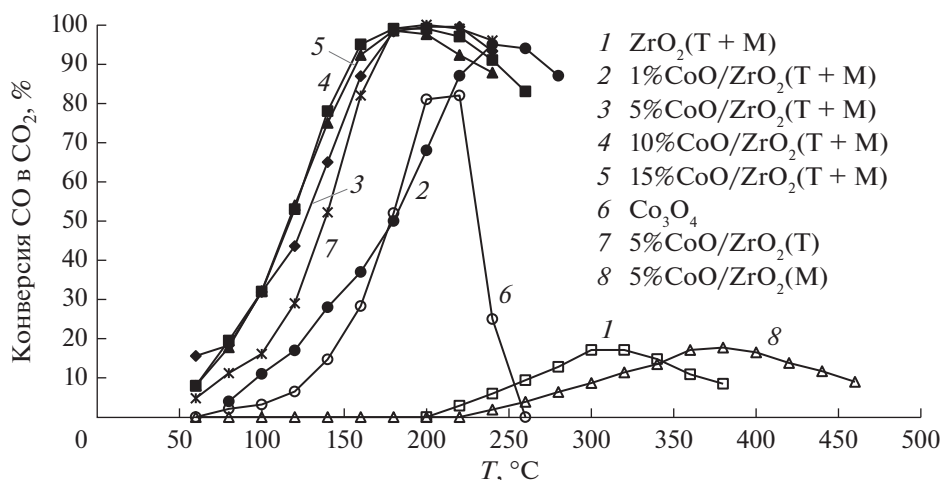
Анализ профилей ТПВ-H<sub>2</sub> с помощью программы Origin Pro 2016 свидетельствует о наличии разных форм оксида кобальта в образцах (5–15)%CoO/ZrO<sub>2</sub>(Т + М). На рис. 4 приведен профиль для катализатора 10%CoO/ZrO<sub>2</sub>(Т + М) (кривая 1). В профиле присутствует пик низкой интенсивности при 120°C. В работе [20] его приписали к восстановлению высокодисперсного CoO, сильно взаимодействующего с носителем. Два интенсивных пика поглощения водорода при T<sub>макс</sub> = 280 и 484°C обусловлены восстановлением

оксида Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, сильно взаимодействующим с носителем, согласно [19]. На достаточно прочную связь этой формы оксида с носителем указывает температурный интервал ~200°C между стадиями реакции Co<sup>3+</sup> → Co<sup>2+</sup> → Co<sup>0</sup>, так как при двухстадийном восстановлении чистого оксида Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> он не превышает 100°C, а при его восстановлении в одну стадию интервал уменьшается до нуля. Пик при 370°C характеризует восстановление небольшого количества частиц фазы Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, слабо взаимодействующей с носителем. Эта форма оксида соответствует фазе Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в образце, идентифицированной методом РФА. Аналогичные формы оксида кобальта присутствуют и в других образцах. Их количество и активность в реакции окисления водорода зависят от содержания нанесенного оксида. Это видно из данных табл. 2 при сопоставлении количеств поглощенного водорода разными формами оксида кобальта в образцах (5–15)%CoOZrO<sub>2</sub>(Т + М), которые были определены при интегрировании отдельных пиков в температурных областях при T<sub>макс</sub>. Так, образец 5%CoO/ZrO<sub>2</sub>(Т + М) не содержит фазы Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, поскольку в его профиле отсутствует пик при T<sub>макс</sub> = 370°C. Эта фаза присутствует в катализаторах CoO/ZrO<sub>2</sub>(Т + М), содержащих 10 и 15%CoO. В профилях образцов (5–15)%CoO/ZrO<sub>2</sub>(Т + М) пики поглощения водорода в областях 250–320 и 300–600°C обусловлены восстановлением дисперсного оксида кобальта, сильно взаимодействующего с носителем. Отношения количеств поглощенного водорода во втором и первом пиках близко к 3, что характерно для восстановления Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Следовательно, дисперсный оксид ко-





**Рис. 4.** Профили ТПВ- $H_2$  для образца 10%CoO/ZrO<sub>2</sub>(Т + М): окисленного (1); восстановленного в опыте ТПВ- $H_2$ , а затем окисленного в потоке кислорода при 500°C в течение 20 мин (2).



**Рис. 5.** Зависимости конверсии CO в CO<sub>2</sub> от температуры для окисленных образцов: ZrO<sub>2</sub>(Т + М) (1), 1%CoO/ZrO<sub>2</sub>(Т + М) (2), 5%CoO/ZrO<sub>2</sub>(Т + М) (3), 10%CoO/ZrO<sub>2</sub>(Т + М) (4), 15% CoO/ZrO<sub>2</sub>(Т + М) (5), Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (6), 5%CoO/ZrO<sub>2</sub>(Т) (7), 5%CoO/ZrO<sub>2</sub>(М) (8).

бальта в образцах находится в форме Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, что согласуется с результатами работы [19]. На восстановление дисперсного Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> расходуется 80–90% поглощенного катализаторами водорода. Остальной H<sub>2</sub> участвует в восстановлении CoO (110–130°C), фазы Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (370°C) и неидентифицированной формы оксида кобальта (220°C), которая присутствует в образце 15%CoO/ZrO<sub>2</sub>(Т + М). Пик при ~200°C в профиле ТПВ- $H_2$  для аналогичных катализаторов наблюдали в [19]. Он был обусловлен десорбцией оксида азота при разложении следовых количеств соли азотнокислого кобальта в CoO/ZrO<sub>2</sub> из-за неполного превращения этой соли в оксид кобальта при 300°C и исчезал после термообработки образца при 500°C. Поэтому в случае 15%CoO/ZrO<sub>2</sub>(Т + М), подвергнутого термообработке при 500°C, пик при 220°C следует

отнести к оксиду кобальта. Для выяснения его структуры нужны дополнительные исследования.

На образцах (5–15)%CoO/ZrO<sub>2</sub>(Т + М) водород окисляется кислородом нанесенного оксида кобальта. В пользу этого утверждения свидетельствует соответствие общего количества кислорода катализаторов, потраченного на окисление водорода, количеству кислорода в нанесенном оксиде кобальта, в составе которого присутствует дисперсный оксид Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, сильно взаимодействующий с носителем (80–90%), и высокодисперсный CoO и фаза Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (10–20%). Участие кислорода носителя в окислении водорода маловероятно, так как оксид ZrO<sub>2</sub>(Т + М) неактивен в этой реакции [21].

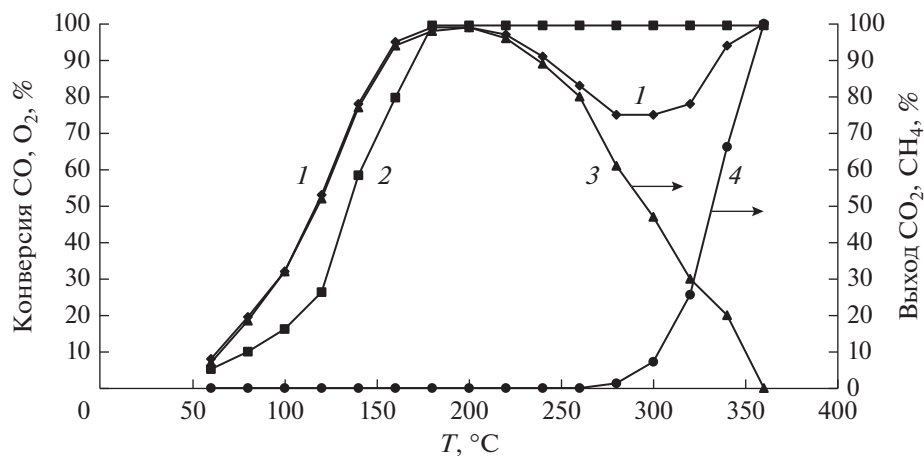


Рис. 6. Зависимости конверсии CO (1) и O<sub>2</sub> (2) и выхода продуктов CO<sub>2</sub> (3) и CH<sub>4</sub> (4) от температуры в присутствии катализатора 10%CoO/ZrO<sub>2</sub>(T + M) в потоке смеси CO + O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>.

*Окисление CO кислородом в избытке водорода на образцах (1–15)%CoO/ZrO<sub>2</sub>*

На рис. 5 приведены зависимости конверсии CO в CO<sub>2</sub> от температуры γ(T), полученные в реакции окисления CO + O<sub>2</sub> в избытке водорода на образцах (1–15)%CoO/ZrO<sub>2</sub>(T + M) и оксидах Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и ZrO<sub>2</sub>. Видно, что с ростом содержания оксида кобальта в образцах от 0 до 15% конверсия CO увеличивается и смещается в область низких температур (кривые 1–5). Максимальная величина конверсии γ<sub>max</sub>, близкая 100% при 160°C, достигается в присутствии катализаторов (10–15)%CoO/ZrO<sub>2</sub>(T + M). При T > 160°C конверсия CO на образце 10%CoO/ZrO<sub>2</sub>(T + M) выше, чем на 15%CoO/ZrO<sub>2</sub>(T + M). Это может быть связано с уменьшением адсорбции CO при повышении содержания нанесенного CoO в образце [14]. Для оксида Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> наблюдается γ<sub>max</sub> = 83% при T = 220°C (кривая 6), а для ZrO<sub>2</sub>(T + M) – γ<sub>max</sub> = 15–20% при 300–320°C (кривая 1).

Рост конверсии CO в низкотемпературной области (50–200°C), отмечаемый для образцов (1–15)%CoO/ZrO<sub>2</sub>(T + M) по сравнению с чистыми оксидами Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и ZrO<sub>2</sub>(T + M), позволяет полагать, что реакция протекает на дисперсном Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, взаимодействующем с носителем.

На рис. 5 также сопоставлены зависимости конверсии CO от температуры для образцов 5%CoO/ZrO<sub>2</sub>(T), 5%CoO/ZrO<sub>2</sub>(M) и 5%CoO/ZrO<sub>2</sub>(T + M). Видно, что активность 5%CoO/ZrO<sub>2</sub>(T) и 5%CoO/ZrO<sub>2</sub>(T + M) высока. Для них значения конверсии близкие к 100% получены в области 160–200°C (кривые 3 и 7), в то время как в аналогичных условиях конверсия CO на образце 5%CoO/ZrO<sub>2</sub>(M) невелика (кривая 8). Этот показатель достигает максимальной величины 20% при 370°C.

Следовательно, низкотемпературное окисление CO эффективно протекает на дисперсном Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, взаимодействующем с частицами тетрагональной фазы оксида циркония в образцах CoO/ZrO<sub>2</sub>(T + M).

*Влияние реакций окисления водорода и метанирования на конверсию CO в CO<sub>2</sub>*

На рис. 6 сопоставлены зависимости конверсий CO и O<sub>2</sub> и выхода продуктов CO<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub> от температуры в присутствии самого активного катализатора 10%CoO/ZrO<sub>2</sub>(T + M) в потоке смеси CO + O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>. Так, оксид углерода окисляется кислородом до CO<sub>2</sub> интервале 50–360°C (кривые 1 и 2). Эта реакция протекает со 100% селективностью при температуре 60 до 120°C, поскольку количества расходуемого оксида углерода и кислорода соответствуют стехиометрическим коэффициентам уравнения CO + 0.5O<sub>2</sub> → CO<sub>2</sub>. При T > 120°C расход кислорода увеличивается и превосходит величину, необходимую для окисления CO, из-за его участия в окислении водорода. В соответствии с данными ТПВ-H<sub>2</sub> при этих температурах водород окисляется кислородом на дисперсном CoO. При протекании реакции окисления H<sub>2</sub> конверсия CO достигает максимальной величины γ<sub>max</sub> ~ 100% при 160°C и практически не изменяется при повышении температуры до 200°C. В интервале 160–200°C при δ = 100% кислород расходуется полностью в реакциях. Сохранение высоких значений γ<sub>max</sub> в этих условиях свидетельствует о несущественном влиянии реакции окисления H<sub>2</sub> на окисление CO, что может быть связано с протеканием реакций на разных центрах. Конверсия CO в CO<sub>2</sub> при 220–260°C снижается (рис. 6, кривые 1, 3) из-за увеличения скорости расходования кислорода на окисление водорода.



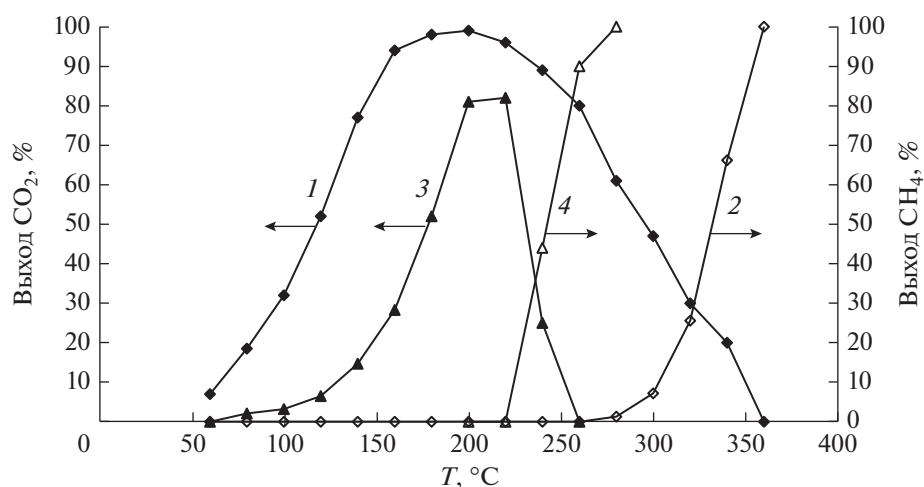


Рис. 7. Зависимости выхода продуктов  $\text{CO}_2$  (1, 3) и  $\text{CH}_4$  (2, 4) от температуры в реакциях окисления  $\text{CO}$  в  $\text{CO}_2$  и метанирования в смеси  $\text{CO} + \text{O}_2 + \text{H}_2$  в присутствии образцов  $10\%\text{CoO}/\text{ZrO}_2(\text{T} + \text{M})$  (1, 2) и  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (3, 4).

да по сравнению со скоростью его расходования на окисление  $\text{CO}$ .

На рис. 7 сопоставлены зависимости выхода продуктов  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$  от температуры для образцов  $10\%\text{CoO}/\text{ZrO}_2(\text{T} + \text{M})$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Видно, что в области температур  $T > 200^\circ\text{C}$ , когда выход  $\text{CO}_2$  становится ниже  $\sim 50\%$  (кривые 1 и 3), в газовой фазе появляется метан (кривые 2 и 4). Скорость метанирования на  $\text{Co}_3\text{O}_4$  выше, чем на  $10\%\text{CoO}/\text{ZrO}_2$ . В присутствии оксида кобальта реакция начинается при  $\sim 230^\circ\text{C}$ , при  $280^\circ\text{C}$  выход  $\text{CH}_4$  достигает  $100\%$ . На катализаторе  $10\%\text{CoO}/\text{ZrO}_2(\text{T} + \text{M})$  она характеризуется температурами  $260$  и  $360^\circ\text{C}$  соответственно.

Отметим, что метанирование идет при  $T$  ниже температур полного восстановления водородом оксида  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и дисперсного  $\text{Co}_3\text{O}_4$  в катализаторе до металлического кобальта (рис. 3). Известно, что на металлическом  $\text{Co}$  реакция начинается с диссоциативной адсорбции реагентов  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  [11]. В нашем случае на частично восстановленных катализаторах процесс, вероятно, протекает при адсорбции  $\text{CO}$  на катионах  $\text{Co}^{3+}$  и диссоциации молекул  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  на катионах  $\text{Co}^{2+}$ , расположенных рядом с кислородными вакансиями в соответствии с механизмом, предложенным для  $\text{Co}_3\text{O}_4$  в [22].

Таким образом, в области  $220\text{--}260^\circ\text{C}$  конверсия  $\text{CO}$  в  $\text{CO}_2$  на образце  $10\%\text{CoO}/\text{ZrO}_2(\text{T} + \text{M})$  понижается в результате конкуренции за кислород в реакциях окисления  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ , а в области  $280\text{--}360^\circ\text{C}$  — из-за увеличения расхода  $\text{CO}$  в реакции метанирования.

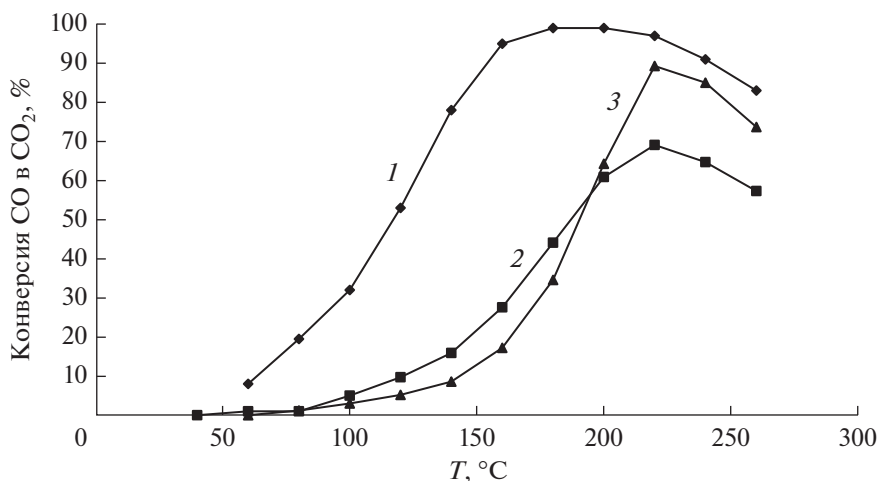
Для выяснения природы оксида кобальта, участвующего в реакции окисления  $\text{CO}$  при низких температурах, была сопоставлена активность окис-

ленного катализатора с активностью образца, подвергнутого восстановительно-окислительной обработке, изменяющей соотношение форм оксида кобальта.

*Природа оксида кобальта, участвующего в низкотемпературном окислении  $\text{CO}$  на катализаторе  $10\%\text{CoO}/\text{ZrO}_2(\text{T} + \text{M})$*

На рис. 4 сопоставлены профили ТПВ- $\text{H}_2$  образца  $10\%\text{CoO}/\text{ZrO}_2(\text{T} + \text{M})$ : окисленного (кривая 1) и восстановленного в опыте ТПВ- $\text{H}_2$ , а затем окисленного в потоке кислорода при  $500^\circ\text{C}$  в течение 20 мин (кривая 2). Видно, что в профиле 2 пик восстановления  $\text{CoO}$  смещается от  $120$  до  $140^\circ\text{C}$ , и практически отсутствует пик при  $280^\circ\text{C}$ , соответствующей восстановлению высокодисперсного  $\text{Co}_3\text{O}_4$  в  $\text{CoO}$ . Увеличивается интенсивность пика при  $370^\circ\text{C}$ , связанного с восстановлением фазы  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Наблюдаемое плечо  $310\text{--}320^\circ\text{C}$  может быть обусловлено двухстадийным восстановлением частиц фазы  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Количество поглощенного водорода в пике при  $370^\circ\text{C}$  возрастает от  $0.24 \times 10^{-3}$  до  $0.8 \times 10^{-3}$  моль/г. Понижается интенсивность пика при  $480^\circ\text{C}$ , характеризующего восстановление  $\text{CoO}$  ( $0.88 \times 10^{-3}$  моль/г). Общее количество водорода, потраченного на восстановление оксида кобальта до металла в окисленном образце ( $1.8 \times 10^{-3}$  моль/г), выше, чем для образца, подвергнутого восстановительно-окислительной обработке ( $1.68 \times 10^{-3}$  моль/г). Это различие можно объяснить образованием при ТПВ небольшого количества цирконата кобальта, восстановление которого происходит при высоких температурах, как было отмечено в [20].

Таким образом, в результате восстановительно-окислительной обработки дисперсный оксид



**Рис. 8.** Зависимость конверсии СО в СО<sub>2</sub> от температуры на окисленном образце 10%CoO/ZrO<sub>2</sub>(Т + М) (1), на образце 10%CoO/ZrO<sub>2</sub>(Т + М), подвергнутом восстановительно-окислительной обработке (2), и на окисленном образце 5%CoO/SiO<sub>2</sub>(46 м<sup>2</sup>/г) (3).

Со<sub>3</sub>О<sub>4</sub> в образце трансформируется в фазу Со<sub>3</sub>О<sub>4</sub>(370°C) и оксид СоО(484°C).

На рис. 8 приведены зависимости конверсии СО в СО<sub>2</sub> от температуры в реакции окисления СО + О<sub>2</sub> в избытке водорода для окисленного 10%СоО/ЗrО<sub>2</sub>(Т + М) (кривая 1), окисленного в кислороде 10%СоО/ЗrО<sub>2</sub>(Т + М) после его восстановления в опыте ТПВ-Н<sub>2</sub> (кривая 2) и окисленного 5%СоО/SiО<sub>2</sub>(46 м<sup>2</sup>/г) (кривая 3). Видно, что наибольшая конверсия СО в СО<sub>2</sub>, близкая 100% (160–200°C), достигается на окисленном катализаторе, содержащем дисперсный Со<sub>3</sub>О<sub>4</sub>. Конверсия понижается до 69% (220°C) на образце, подвергнутом восстановительно-окислительной обработке, в результате трансформации дисперсного оксида Со<sub>3</sub>О<sub>4</sub> в менее активные, согласно данным ТПВ-Н<sub>2</sub>, фазы Со<sub>3</sub>О<sub>4</sub> и СоО. Следовательно, дисперсный Со<sub>3</sub>О<sub>4</sub> ответственен за активность катализатора при низких температурах.

Окисление СО при 220°C на образце 10%СоО/ЗrО<sub>2</sub>, подвергнутом восстановительно-окислительной обработке, вероятно, протекает на фазе Со<sub>3</sub>О<sub>4</sub>, в которой прочность связи кислорода меньше, чем в оксиде СоО. Зависимость конверсии СО в СО<sub>2</sub> от температуры на фазе Со<sub>3</sub>О<sub>4</sub> в окисленном образце 5%СоО/SiО<sub>2</sub>(46 м<sup>2</sup>/г) (кривая 3) имеет тот же вид, что и кривая 2. Кривые 2 и 3 характеризуются одинаковыми температурами Т<sub>50</sub> = 190°C и Т<sub>экс</sub> = 220°C, при которых значения конверсии достигают 50% и экстремальных величин – 69 и 80% соответственно. Это также свидетельствует в пользу активности частиц фазы Со<sub>3</sub>О<sub>4</sub> в образце 10%СоО/ЗrО<sub>2</sub>(Т + М) в окислении СО при 190–220°C.

Таким образом, окисление СО в СО<sub>2</sub> в потоке смеси СО + О<sub>2</sub> + Н<sub>2</sub> при низких температурах (50–200°C) на катализаторе 10%СоО/ЗrО<sub>2</sub>(Т + М) протекает на дисперсном оксиде Со<sub>3</sub>О<sub>4</sub>, взаимодействующим с кристаллитами тетрагональной модификации носителя. В низкотемпературной области активность фазы Со<sub>3</sub>О<sub>4</sub> в чистом оксиде и образце 5%СоО/SiО<sub>2</sub> невысока. Она достигает значений γ<sub>max</sub> = 69 и 80% только при 220°C.

#### *О механизме реакции окисления СО при низких температурах в смеси СО + О<sub>2</sub> + Н<sub>2</sub> на кобальтсодержащих катализаторах*

Среди исследованных образцов (1–15)%СоО/ЗrО<sub>2</sub>(Т + М), Со<sub>3</sub>О<sub>4</sub>, ЗrО<sub>2</sub>(Т + М) и 5%СоО/ЗrО<sub>2</sub>(М), в реакции окисления СО в СО<sub>2</sub> в смеси СО + О<sub>2</sub> + Н<sub>2</sub> самой высокой активностью обладает образец 10%СоО/ЗrО<sub>2</sub>(Т + М). В его присутствии Т<sub>50</sub> = 120°C при 100% селективности (рис. 5 и 6). Конверсия СО в СО<sub>2</sub>, близкая к 100%, достигается при 160–200°C, содержание СО на выходе составляет ~10 м. д. Выход СО<sub>2</sub> в области 220–260°C понижается в результате конкуренции за кислород в реакциях окисления СО и Н<sub>2</sub>, а выше 260°C – из-за увеличения расхода СО в реакции метанирования.

На образце 10%СоО/ЗrО<sub>2</sub>(Т+М) СО окисляется в температурном окне 50–360°C, которое значительно шире того, что наблюдается для фазы оксида Со<sub>3</sub>О<sub>4</sub> (120–260°C). Такое расширение температурного окна обусловлено тем, что дисперсный оксид Со<sub>3</sub>О<sub>4</sub> на частицах ЗrО<sub>2</sub>(Т) обладает высокой активностью при низких температурах, а также демонстрирует низкую актив-

стью при высоких температурах в реакциях окисления водорода и метанирования по сравнению с активностью в окислении СО (рис. 5 и 6).

Мы полагаем, что на поверхности кристаллитов  $ZrO_2(T)$  присутствуют кластеры  $(Co_x^{3+}Co_y^{2+}O_z^{2-})$  с активным кислородом. Они имеют искаженную структуру  $Co_3O_4$  в результате их сильного взаимодействия с носителем. Энергия связи такого кислорода меньше, чем у кислорода в фазе  $Co_3O_4$  [23, 24]. С этим связана высокая активность кластеров в окислении СО по сравнению с таковой фазы  $Co_3O_4$  в чистом оксиде и в катализаторе 5%CoO/SiO<sub>2</sub>. В пользу этого свидетельствует уменьшение активности образца 10%CoO/ZrO<sub>2</sub>, после его восстановительно-окислительной обработки, в результате которой кластеры превращаются в менее активные частицы фазы  $Co_3O_4$ , слабо взаимодействующие с носителем. Присутствующие в образце частицы CoO, вероятно, неактивны в окислении СО, так как обладают высокой прочностью связи кислорода, обусловленной сильным взаимодействием с носителем (рис. 4 и 8).

Активность образцов (1–15)%CoO/ZrO<sub>2</sub>(Т + М) в реакции окисления СО в СО<sub>2</sub> в смеси СО + О<sub>2</sub> + Н<sub>2</sub> коррелирует с их активностью в хемосорбции СО, изученной в [14]. Так, активность в хемосорбции и окисления СО повышается с увеличением содержания оксида кобальта в образцах CoOZrO<sub>2</sub>(Т, Т + М), в то время как активность образцов CoO/ZrO<sub>2</sub>(М) в этих реакциях низкая. Следовательно, хемосорбция и окисление СО протекают на одних и тех же кластерах  $Co_3O_4$ . В этом случае зависимость конверсии СО в СО<sub>2</sub> от температуры можно объяснить температурной зависимостью разложения карбонатов, образующихся с участием кислорода кластеров и газовой среды. Вклад в реакцию карбонатов, формирующихся на поверхности носителя, будет незначительным из-за их низкой концентрации и высокой температуры разложения согласно [14] и данным рис. 5.

Так, в начале хемосорбции СО окисляется кислородом центров окисления в кластерах  $Co_3O_4$  с формированием монодентатных карбонатов. Увеличение содержания оксида кобальта в кластерах понижает температуру разложения карбонатов от 400 до 300°C вследствие уменьшения энергии связи кислорода, участвующего в окислении СО. Образование карбонатов сопровождается восстановлением катионов оксида кобальта. При взаимодействии СО с центрами адсорбции –  $Co^{2+}$ ,  $Co^+$  и  $Co^0$  – формируются карбонильные комплексы. Прочно связанные молекулы СО в карбонильных комплексах окисляются кислородом газовой фазы при 20°C, образуя монодентатные карбонаты с низкой температурой разложения – 100 и 180°C. Параллельно с окислением карбони-

лов окисляется катализатор: атомами кислорода залечиваются вакансии в кластерах, появившиеся при формировании карбонатов с участием кислорода кластеров. Это приводит к уменьшению энергии связи кислорода в карбонатах на центрах окисления и снижению их температуры разложения от 300 до 260°C. Отметим, что окисление кислородом при 20°C кластеров и карбонильных протекает более эффективно, чем только окисление кластеров, восстановленных под действием СО.

Таким образом, зависимость конверсии СО в СО<sub>2</sub> от температуры в области 50–200°C обусловлена маршрутом образования карбонатов при окислении карбонильных кислородом газовой фазы. При  $T > 200°C$  в условиях конкуренции за кислород в реакциях окисления СО и Н<sub>2</sub> процесс окисления СО протекает по маршруту, в котором карбонаты формируются с участием кислорода кластеров. Стадии разложения карбонатов с десорбцией СО<sub>2</sub> являются лимитирующими, поскольку стадии их возникновения при адсорбции СО и О<sub>2</sub> следует считать быстрыми – они протекают при 20°C.

По адсорбционным данным можно оценить количество катионов кобальта в кластере. Если все нанесенные катионы кобальта образуют на поверхности кластеры одного химического и количественного состава, и на каждом из них окисляется три молекулы СО и формируются три карбонильных комплекса на  $Co^{2+}$ ,  $Co^+$  и  $Co^0$ , то отношение количества нанесенных катионов к количеству адсорбированных молекул СО дает число катионов в кластере. Так, в образце 10%CoO/ZrO<sub>2</sub>(Т + М) содержатся катионы кобальта в концентрации  $1.2 \times 10^{19} \text{ м}^{-2}$ , и на нем адсорбируется  $0.19 \times 10^{19} \text{ м}^{-2}$  молекул СО согласно [14]. Значит, в среднем на одно адсорбционное место приходится ~6 катионов кобальта, а в шести центрах адсорбции их число должно составлять не меньше 36.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами РФА и ГПВ-Н<sub>2</sub> изучены образцы (5–15)%CoO/ZrO<sub>2</sub>(Т + М). 80–90% содержащегося в них оксида кобальта находится в виде частиц дисперсного  $Co_3O_4$ , взаимодействующего с носителем (кластеров  $Co_x^{3+}Co_y^{2+}O_z^{2-}$ ), а остальная его часть (10–20%) образует частицы фазы  $Co_3O_4$  и высокодисперсного CoO.

Наибольшей активностью в реакции окисления СО в СО<sub>2</sub> в присутствии водорода обладают образцы (10 и 15)%CoO/ZrO<sub>2</sub>(Т+М) при  $T_{50} = 120°C$ . Величина конверсии СО в СО<sub>2</sub> близкая к 100% наблюдается на катализаторе 10%CoO/ZrO<sub>2</sub>(Т + М) в области 160–200°C. При 220–260°C конверсия

понижается в результате конкуренции за кислород в реакциях окисления CO и H<sub>2</sub>, а при 280–360°C – из-за увеличения расхода CO в реакции метанирования.

Окисление CO в области 50–200°C протекает на кластерах Co<sub>x</sub><sup>3+</sup>Co<sub>y</sub><sup>2+</sup>O<sub>z</sub><sup>2-</sup>, локализованных на частицах фазы ZrO<sub>2</sub>(Т). В этих условиях фаза Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в чистом оксиде и в катализаторах CoO/(SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>(М)) обладает низкой активностью.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема V.46. 13, 0082-2014-0007, №АААА-А18-118020890105-3).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ола Д., Геннерт А., Прокаш С. Метанол и энергетика будущего, когда закончатся нефть и газ. Москва: Бином, 2009. 237 с.
2. Mishra A., Prasad R. // Bull. Chem. React. Eng. & Catal. 2011. V. 6. № 1. P. 1.
3. Royer S., Duprez D. // ChemCatChem. 2011. V. 3. P. 24.
4. Lu J., Wang J., Zou Q., Zhao Y., Fang J., He S., He D., Luo Y. // J. Alloys Comp. 2019. V. 784. P. 1248.
5. Kim H.J., Lee G., Jang M.G., Noh K.J., Han L.W. // J. ChemCatChem. 2019. V. 11. № 9. P. 2288.
6. Malwadkar S., Bera P., Satyanarayana C.V.V. // J. Rare Earth. 2020. V. 38. P. 941.
7. Gomez L.E., Tiscornia I.S., Boix A.V., Miro E.E. // Appl. Catal. A: General. 2011. V. 401. P. 124.
8. Jansson J. // J. Catal. 2000. V. 194. P. 55.
9. Jansson J., Palmqvist A.E.C., Fridell E., Skoglundh M., Osterlund L., Thornahlend P., Langer V. // J. Catal. 2002. V. 201. P. 387.
10. Feng Y., Li L., Niu S., Qu Y., Zhang Q., Li Y., Zhao W., Li H., Shi J. // Appl. Catal. B: Environ. 2012. V. 111–112. P. 461.
11. Nyathi T.M., Ficher N., York A.P.E., Morgan D.G., Hutchings G.J., Gibson E.K., Wells P.P., Catlow C.R.A., Caeyns M. // ACS Catal. 2019. V. 9. P. 7166.
12. Zhao Z., Yung M.M., Ozkan U.S. // Catal. Commun. 2008. V. 9. P. 1465.
13. Yung M.M., Zhao Z., Wood M.P., Ozkan U.S. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2008. V. 279. P. 1.
14. Ильичев А.Н., Фаттахова З.Т., Шашкин Д.П., Матышак В.А., Корчак В.Н. // Кинетика и катализ. 2017. Т. 58. № 3. С. 315.
15. Jung K.T., Bell A.T. // Top. Catal. 2002. V. 20. № 1–4. С. 97.
16. Powder Diffraction File. Alphabetical Index. Inorganic phases, JCPDS, International Center for Diffraction Data, Pennsylvania, USA, 1983.
17. Liotta L.F., Carlo G.D., Pantaleo G., Venezia A.M., Deganelo G. // Appl. Catal. B: Environ. 2006. V. 66. P. 217.
18. Arango-Diaz A., Cecilia J.A., Marrero-Jerez J., Nunez P., Jimenez-Jimenez J., Rodriguez-Castellon E. // Ceramic Int. 2016. V. 42. P. 7462.
19. Yung M.M., Holmgren E.M., Ozkan U.S. // J. Catal. 2007. V. 247. P. 356.
20. Фирсова А.А., Хоменко Т.И., Сильченкова О.Н., Корчак В.Н. // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. № 2. С. 317.
21. Ильичев А.Н., Быховский М.Я., Фаттахова З.Т., Шашкин Д.П., Федорова Ю.Е., Матышак В.А., Корчак В.Н. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 5. С. 654.
22. Zhu H., Razzag R., Jiang L., Li C. // Catal. Commun. 2008. V. 23. P. 43.
23. Yu K., Lou L., Liu S., Zhou W. // Adv. Sci. 2020. V. 7. P. 1.
24. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. Москва: Академкнига, 2004. 679 с.

## The Nature of the Activity of CoO/ZrO<sub>2</sub> Catalysts in the Oxidation Reaction with Oxygen in Excess of Hydrogen

A. N. Il'ichev<sup>1</sup>, \*, M. Ya. Bykhovskiy<sup>1</sup>, Z. T. Fattakhova<sup>1</sup>, D. P. Shashkin<sup>1</sup>, and V. N. Korchak<sup>1</sup>

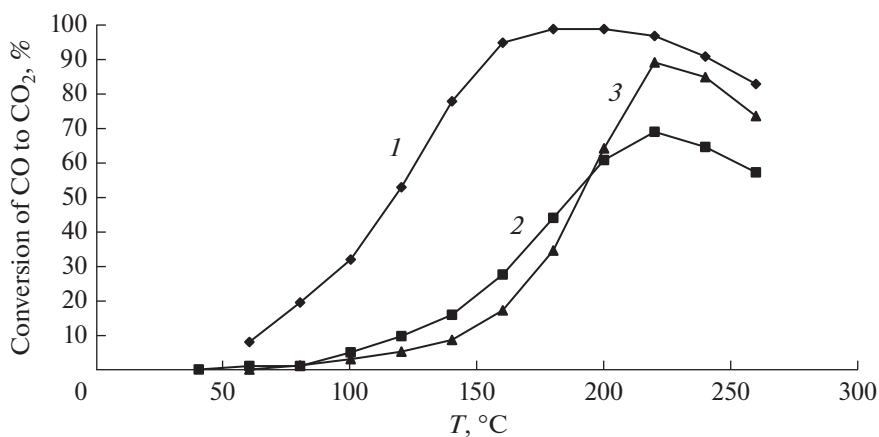
<sup>1</sup>Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

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

The catalysts of (5–15)%CoO/ZrO<sub>2</sub>(Т + М) were studied by the methods of XRD and TPR-H<sub>2</sub>. It was found that in the oxidized samples, 80–90% of cobalt oxide is present in the form of highly dispersed Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> interacting with the carrier (Co<sub>x</sub><sup>3+</sup>Co<sub>y</sub><sup>2+</sup>O<sub>z</sub><sup>2-</sup> clusters), and the rest of it (10–20%) is in the Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> phase and dispersed CoO. The most active in the CO-to-CO<sub>2</sub> oxidation reaction were CoO/ZrO<sub>2</sub>(Т + М) samples containing 10 and 15% cobalt at T<sub>50</sub> = 120°C. The conversion of CO to CO<sub>2</sub> close to 100% is observed at 10%CoO/ZrO<sub>2</sub>(Т + М) at 160–200°C. This indicator decreases at 220–260°C as a result of competition for

oxygen in the oxidation reactions of CO and H<sub>2</sub>, and at 280–360°C – due to an increase in the consumption of CO in the methanation reaction. CO oxidation in the region of 50–200°C occurs on clusters localized on ZrO<sub>2</sub>(T) particles. Under these conditions, the Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> phase in pure oxide and in catalysts of 5%CoO/(SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>(M)) has low activity. The dependence of the CO conversion on temperature is discussed on the basis of data on the properties of adsorption complexes formed with the participation of oxygen clusters and the gas phase.

#### Graphical abstract



Activity of samples of 10%CoO/ZrO<sub>2</sub> with dispersed Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (1), Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> phase (2) and a sample of 5%CaO/SiO<sub>2</sub> containing Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> phase (3)

**Keywords:** oxides, CoO/ZrO<sub>2</sub> catalysts, low-temperature oxidation of CO in a mixture of CO + O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>