

УДК 542.943.7:546.11:546.655:546.73

СИНЕРГИЗМ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ КОБАЛЬТА И ЦЕРИЯ В СЕЛЕКТИВНОМ ОКИСЛЕНИИ СО НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТАХ Co/Ce/ZSM-5

© 2021 г. И. А. Иванин^{а, *}, И. Н. Кротова^а, О. В. Удалова^б, К. Л. Занавескин^с, М. И. Шилина^{а, **}

^аМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва, 119991 Россия

^бФедеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, просп. Косыгина, 4, к. 1, Москва, 119991 Россия

^сИнститут нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Ленинский просп., 29, Москва, ГСП-1, 119991 Россия

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

**e-mail: mish@kinet.chem.msu.ru

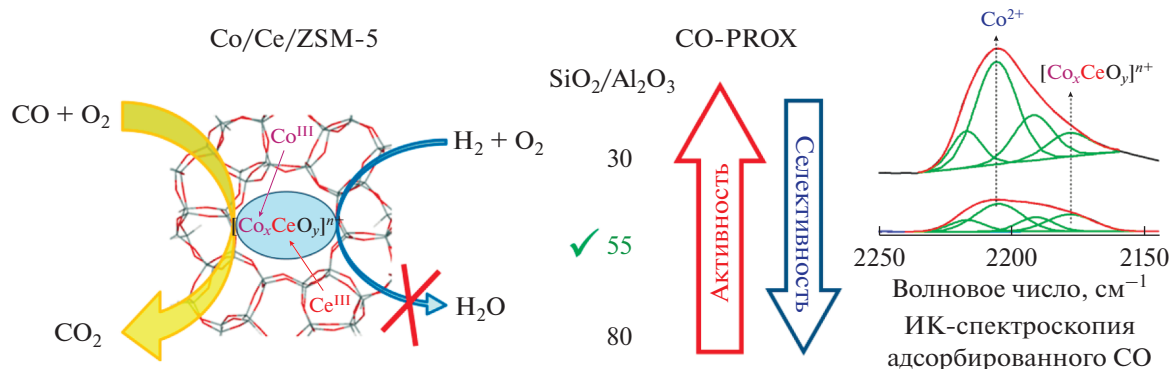
Поступила в редакцию 04.06.2021 г.

После доработки 28.07.2021 г.

Принята к публикации 28.07.2021 г.

Серия моно- и биметаллических кобальт-цериевых катализаторов на основе цеолита ZSM-5 с различным силикатным модулем ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30, 55, 80$) синтезирована методом пропитки по влагоемкости. Атомное отношение металлов (Co + Ce)/Al в биметаллических образцах находилось в пределах 0.5–1.5. В полном и селективном окислении СО в избытке водорода (СО-PROX) проявляется синергизм каталитического действия кобальта и церия в полученных композитах. Наибольшей активностью обладают катализаторы, в которых атомное соотношение Со и Се близко к 3. Конверсия СО в реакции СО-PROX достигает в этих случаях 95% при 190–200°С. С использованием методов ПЭМ, СЭМ, а также ИК-спектроскопии диффузного отражения адсорбированного СО, включая исследования *in situ* процессов восстановления под действием СО, показано, что ключевую роль в реакциях окисления играют оксокаатионы кобальта и смешанные оксокаатионы кобальта и церия, расположенные в обменных позициях цеолита. Достижению оптимального баланса между высокой активностью Со/Се-катализаторов в окислении СО и селективностью образования СО₂ в присутствии водорода способствует использование цеолита с $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 55$.

Графический реферат



Ключевые слова: катализ, ZSM-5, кобальт, церий, СО-PROX, ИК-спектроскопия ДО адсорбированного СО

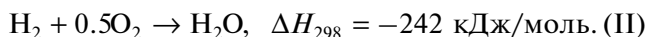
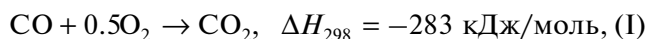
DOI: 10.31857/S0453881121060083

1. ВВЕДЕНИЕ

Процесс селективного окисления СО в присутствии водорода (СО-PROX) на сегодняшний день рассматривается с практической и экономической точек зрения как наиболее простой и эф-

фективный подход для удаления СО из потока водорода, что позволяет получать высокочистый водород для работы топливных элементов с протонообменными мембранами [1]. В этом процессе возможно параллельное протекание окисле-

ния CO и водорода, чему способствует конкурентная адсорбция CO и H₂ на поверхности катализатора и близкие значения энтальпий реакций:



Таким образом, необходимо достичь высокой скорости окисления CO при умеренной температуре и с высокой селективностью, избегая побочных реакций окисления водорода и метанирования [1, 2].

Часто для селективного окисления CO используют катализаторы, содержащие нанесенные благородные металлы (Pt [3, 4], Rh, Ru, Ir [3], Au [5], Pd [6]). В последнее время внимание исследователей привлекают более доступные и дешевые альтернативы – системы на основе оксидов переходных металлов, особенно – Co [2, 7–12] и Cu [1, 13–17]. По данным [18] наночастицы чистого Co₃O₄, подвергнутого восстановительной обработке, демонстрируют высокую эффективность в реакции CO-PROX. На активность и селективность систем на основе оксидов переходных металлов большое влияние оказывает взаимодействие между нанесенными частицами и носителем, например, Al₂O₃ [12]. Значительный интерес представляют каталитические системы, в которых осуществляется взаимодействие частиц Co₃O₄ или CuO с оксидом церия CeO₂, который в отличие от Al₂O₃ способен к обратимому восстановлению–окислению в условиях протекания каталитической реакции. Так, системы CuO/CeO₂ почти не уступают, а в некоторых случаях и превосходят благородные металлы по каталитическим характеристикам в процессе PROX [19, 20]. Это объясняется высокой кислородной емкостью таких систем, легкостью восстановления Ce⁴⁺ → Ce³⁺, а также синергическим взаимодействием Cu–Ce. В системах Co₃O₄–CeO₂, также как и в системах CuO–CeO₂, наблюдается эффект синергизма: так, по данным [2] температура 90% конверсии CO составила 170°C на Co₃O₄ и 142°C на 10% CeO₂–Co₃O₄, а скорость реакции при 70°C в присутствии CeO₂–Co₃O₄ оказалась более чем в 2.5 раза выше по сравнению с Co₃O₄. Синергическое взаимодействие Co–Ce на поверхности приводит к увеличению количества ионов Co³⁺, которые, как считается, ответственны за каталитическую активность в окислении CO [7]. К

недостаткам систем на основе оксидов кобальта относят их относительно низкую стабильность, а также невысокую селективность в процессах PROX [2, 7, 8]. Одной из причин нестабильной работы считают сильную адсорбцию молекул CO₂ на ионах Co²⁺, препятствующую их обратному окислению в Co³⁺ кислородом газовой фазы или решеточным кислородом CeO₂, что приводит к разрыву каталитического цикла и дезактивации катализатора [21].

Известно, что цеолиты могут способствовать стабилизации нетипичных степеней окисления переходных металлов и созданию активных центров, не характерных для оксидных систем [22–24]. В ряде работ сообщается о высокой активности катализаторов на основе цеолитов, модифицированных переходными металлами, в окислении CO кислородом при отсутствии водорода [25, 26]. Недавно мы показали [27], что катализатор на основе Co-модифицированного цеолита ZSM-5 оказывается более активным и стабильным в окислении CO по сравнению с нанесенным Co₃O₄. Ключевую роль в адсорбции и окислении CO на таком катализаторе играют оксокаатионы кобальта [Co_xO_y]ⁿ⁺ (n = 1, 2), содержащие Co(III). Биметаллические системы на основе Cu–Ce/ZSM-5 [26] и Co–Ce/ZSM-5 [28] обладают высокой активностью в окислении CO в отсутствие водорода, значительно превосходя монометаллические аналоги. С применением различных физико-химических методов мы продемонстрировали [28], что синергизм в каталитическом действии кобальта и церия в модифицированных цеолитах обусловлен взаимодействием между оксокаатионами двух металлов в каналах цеолита или даже с образованием новых Co–Ce-содержащих структур.

Цель настоящей работы – выяснить возможность использования каталитических систем на основе цеолитов ZSM-5, модифицированных кобальтом и церием, в процессе селективного окисления CO-PROX в избытке H₂ и установить роль оксокаатионных комплексов в этой реакции. Состав приготовленных катализаторов был выбран так, чтобы атомное отношение (Co + Ce)/Al не превышало 1. В этом случае формирование и возможное участие в катализе оксидных частиц на поверхности цеолита минимизируется. В то же время количество оксокаатионных структур в катализаторах близкого состава можно варьировать путем изменения силикатного модуля исходного носителя.

С применением метода ИК-спектроскопии адсорбированных молекул, включая термо-восстановление *in situ* под действием CO, мы показали, что оксокаатионные Co и Ce структуры проявляют высокую каталитическую активность не только по отношению к CO, но и к H₂. Сблуде-

Сокращения и обозначения: CO-PROX – процесс селективного окисления CO в избытке водорода; ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия; СЭМ – сканирующая электронная микроскопия; АЭС – атомно-эмиссионной спектроскопия; ЭДА – энергодисперсионный анализ; БЭТ – метод Брунауэра–Эммета–Теллера; ДО – диффузное отражение.

Таблица 1. Состав приготовленных катализаторов

Образец	Содержание металлов, ммоль/г ^а		M/Al, ат. ^б	Ce/(Co + Ce), ат.
	Co	Ce		
2Ce/Z-30	0	0.14	0.14	1
2Co/Z-30	0.34	0	0.33	0
2Co/2Ce/Z-30	0.34	0.14	0.5	0.3
2Ce/Z-55	0	0.14	0.25	1
2Co/Z-55	0.34	0	0.6	0
4Ce/1.7Co/Z-55	0.29	0.29	1	0.5
1.7Co/4Ce/Z-55	0.29	0.29	1	0.5
1.7Co/2Ce/Z-55	0.29	0.14	0.75	0.33
2.5Co/2Ce/Z-55	0.42	0.14	1	0.25
4Co/2Ce/Z-55	0.68	0.14	1.4	0.17
2Co/1.6Ce/Z-80	0.34	0.11	1.1	0.25
2.7Co/2.1Ce/Z-80	0.46	0.15	1.5	0.25

^а По данным АЭС. ^б M/Al = (Co + Ce)/Al.

ние баланса между активностью катализатора и селективностью окисления CO возможно за счет использования Co–Ce-цеолита ZSM-5 с отношением SiO₂/Al₂O₃ = 55.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Исходные реагенты

Цеолиты NH₄ZSM-5 (“Zeolyst”) с разным силикатным модулем (SiO₂/Al₂O₃ = 0; 55; 30) и удельными поверхностями (425, 425 и 405 м²/г соответственно) прессовали в таблетки, которые затем измельчали. Использовали гранулы диаметром 0.4–0.8 мм. Для получения водородной формы исходный цеолит прокаливали при 550°C в токе воздуха в течение 8 ч. Тетрагидрат ацетата кобальта(II) Co(CH₃COO)₂ · 4H₂O (х. ч., “Иреа 2000”) и гексагидрат нитрата церия(III) Ce(NO₃)₃ · 6H₂O (99%, “Aldrich”) применяли без дополнительной очистки.

2.2. Приготовление катализаторов

Синтез монометаллических образцов Co/ZSM-5 осуществляли методом пропитки по влагоемкости. Навеску ацетата кобальта растворяли в небольшом количестве дистиллированной воды, полученным раствором пропитывали гранулы прокаленного цеолита. Сушили при комнатной температуре в течение суток, затем в печи при 120°C в течение 8 ч. После этого образцы прокаливали в токе воздуха при 450°C в течение 3 ч.

Синтез монометаллических образцов Ce/ZSM-5 проводили аналогично, но вместо ацетата кобальта использовали нитрат церия.

Для приготовления биметаллических катализаторов Co/Ce/ZSM-5 гранулы прокаленного HZSM-5 вначале пропитывали раствором нитрата церия, сушили при комнатной температуре в течение суток, затем в печи при 120°C в течение 8 ч. После этого выполняли пропитку раствором ацетата кобальта и термообработку как описано выше для получения Co/ZSM-5.

Образец 4Ce/1.7Co/Z-55 готовили по аналогичной методике, однако порядок введения металлов был обратным описанному выше: вначале пропитывали раствором ацетата кобальта, а затем – раствором нитрата церия.

2.3. Анализ образцов

2.3.1. Атомно-эмиссионная спектроскопия. Состав катализаторов определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС) на спектрометре iCAP 6300 Duo (“Thermo Fisher Scientific”, США); результаты представлены в табл. 1. Удельную поверхность образцов измеряли на приборе Autosorb 1-C/TCD/MS (“Quantachrome”, США) по адсорбции азота при –196°C по методу БЭТ. Перед измерением образцы дегазировали в течение 3 ч при 250°C. Для измерения объема микропор использовали метод t-plot.

2.3.2. Сканирующая (СЭМ) и просвечивающая (ПЭМ) электронная микроскопия. Исследование поверхности катализаторов методом СЭМ проводили на сканирующем электронном микроскопе JSM-6000 NeoScore (“JEOL”, Япония) со встроенным рентгеновским анализатором EX-230 для энергодисперсионного анализа (ЭДА). Изображения регистрировали в режиме высокого вакуу-

ма с ускоряющим напряжением 10–15 кВ. Режим детектирования сигнала – SEI (изображение во вторичных электронах).

Микроструктуру образцов методом ПЭМ исследовали на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2100F/UHR (“JEOL”, Япония) с ускоряющим напряжением 200 кВ. Образцы диспергировали в этаноле ультразвуковой обработкой и наносили на медную сетку с углеродным покрытием. ЭДА и элементное картирование проводили с помощью рентгеновского спектрометра JED-2300 (“JEOL”, Япония). Межплоскостные расстояния измеряли путем Фурье-преобразования ПЭМ-изображений высокого разрешения, содержащих видимые области упорядоченных атомов. Данную процедуру осуществляли с использованием программы ImageJ [29].

2.3.3. ИК-спектроскопические исследования. Исследования методом Фурье ИК-спектроскопии диффузного отражения (ДО) выполняли на Фурье-спектрометре Инфралюм ФТ-801 (“Люм-экс-Сибирь”, Россия), снабженном приставкой ДО, в диапазоне 6000–900 см⁻¹. ИК-спектры ДО образцов с величиной гранул 0.4–0.8 мм регистрировали в кварцевых кюветах, оснащенных отростком с оптическим окошком из фторида кальция, при комнатной температуре. Образцы подвергали предварительной термовакуумной обработке: нагревали при вакуумировании до остаточного давления 1×10^{-3} кПа до 200°C и выдерживали при этой температуре в течение 60 мин, затем поднимали температуру до 400°C и выдерживали при ней в течение 100 мин. После охлаждения закрытую кювету отсоединяли от вакуумной установки и регистрировали опорный спектр. Далее образцы снова подсоединяли к вакуумной установке и подавали в кювету определенный объем СО при измеренном давлении (для адсорбции малых количеств СО, 5–25 мкмоль/г), либо отбирали газ при равновесном давлении (0.2–0.67 кПа). Отбор СО проводили с использованием низкотемпературной ловушки из жидкого N₂ для предотвращения возможного попадания примесей воды и СО₂. После регистрации спектра образец вакуумировали и повторяли адсорбцию СО, переходя от меньших количеств СО к большему.

2.4. Каталитические испытания

Реакцию каталитического окисления монооксида углерода осуществляли в проточном режиме в кварцевом реакторе при температурах 50–250°C и атмосферном давлении циклами нагревания–охлаждения (2–4 цикла). Порцию катализатора 250 мг (гранулы 0.4–0.8 мм) смешивали с 250 мг кварцевого песка и помещали на сетку реактора с внутренним диаметром 6 мм. Карман с термопа-

рой располагался в слое катализатора, температуру измеряли с помощью измерителя температур “Овен” (Россия). Температуру регулировали с помощью программатора Ursamar-RK42 (Германия). Образцы предварительно прогревали в потоке He при 450°C в течение 60 мин. Изменение температуры проводили с шагом 20°C и выдерживали при каждом значении в течение 20 мин. Точность поддержания заданной температуры составляла 1°C.

Окисление СО исследовали как в отсутствие водорода (состав исходной смеси: 1 об. % СО, 1 об. % O₂, 98 об. % He), так и в его присутствии (1 об. % СО, 1 об. % O₂, 98 об. % H₂). Анализ состава газовой смеси на выходе реактора осуществляли с помощью хроматографа Кристалл 2000 (“Хроматек”, Россия) с детектором по теплопроводности. Для оценки каталитической активности образцов использовали две характеристики: температуру достижения 50% конверсии СО (T_{50} , °C) и кажущуюся скорость реакции r (моль г_{кат}⁻¹ с⁻¹) при определенной температуре. Кажущуюся скорость реакции вычисляли по формуле:

$$r = \frac{N_{\text{CO}} \times X_{\text{CO}}}{m_{\text{кат}}},$$

где N_{CO} – скорость потока СО на входе реактора (моль/с), X_{CO} – конверсия СО, $m_{\text{кат}}$ – масса катализатора в реакторе. В свою очередь, конверсию СО находили по формуле:

$$X_{\text{CO}} = \frac{[\text{CO}]_{\text{вх}} - [\text{CO}]_{\text{вых}}}{[\text{CO}]_{\text{вх}}} \times 100\%,$$

где $[\text{CO}]_{\text{вх}}$ и $[\text{CO}]_{\text{вых}}$ – концентрации СО (об. %) на входе и выходе реактора соответственно.

Селективность окисления СО в СО₂ рассчитывали по формуле:

$$S_{\text{CO}} = \frac{X_{\text{CO}}}{2X_{\text{O}_2}} \times 100\%,$$

где X_{CO} – конверсия СО, X_{O_2} – конверсия O₂.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Серию катализаторов приготовили согласно методике, описанной в Экспериментальной части. Состав полученных образцов указан в табл. 1. Содержание кобальта и церия, силикатный модуль использованного цеолита и порядок введения компонентов отражены в обозначении образца: например, образец 1.7Co/4Ce/Z-55 содержит 1.7 мас. % Со и 4 мас. % Се, для приготовления применяли цеолит с отношением SiO₂/Al₂O₃ = 55; сначала вводили церий, а затем кобальт. Образец 4Ce/1.7Co/Z-55 отличается обратным порядком введения компонентов.

3.1. Анализ катализаторов

3.1.1. Текстуальные характеристики и морфология. На рис. 1 приведены микрофотографии ПЭМ биметаллического образца 2.5Co/2Ce/Z-55. На изображениях наблюдаются небольшие темные пятна, соответствующие оксидным частицам размером в несколько нанометров, расположенным на поверхности кристаллов цеолита (рис. 1а). Измеренные на изображениях высокого разрешения (рис. 1б и 1в) межплоскостные расстояния $3.2 \pm 0.1 \text{ \AA}$ соответствуют кристаллографическим плоскостям (111) структуры оксида церия CeO_2 , а $2.9 \pm 0.1 \text{ \AA}$ и $4.7 \pm 0.1 \text{ \AA}$ – плоскостям (220) и (111) кристаллов оксида кобальта Co_3O_4 . Частицы Co_3O_4 склонны скапливаться в определенных местах поверхности и образовывать агрегаты (рис. 1в).

Элементное картирование поверхности катализаторов выполнено методами СЭМ-ЭДА и ПЭМ-ЭДА. На рис. 2 для примера приведены СЭМ- и ПЭМ-изображения поверхности образца 2.5Co/2Ce/Z-55 и соответствующие им карты

распределения элементов. Из рис. 2а–2г видно, что в масштабах одной гранулы катализатора по данным СЭМ-ЭДА кобальт (рис. 2в) и церий (рис. 2г) распределены равномерно по всей поверхности образца.

Аналогичный вывод следует также из данных ПЭМ-ЭДА (рис. 2ж, 2з), где локализацию элементов на отдельных участках поверхности можно увидеть уже на уровне индивидуального кристалла цеолита. Как видно, распределение модифицирующих добавок Co и Ce по поверхности катализатора в целом равномерное и совпадает с таковым алюминия (рис. 2е). Таким образом, метод последовательной пропитки по влагоемкости позволяет равномерно нанести металлы на поверхность катализатора и создать условия для их контакта. Небольшие локальные неоднородности, связанные, по-видимому, со скоплением оксидных частиц в некоторых местах поверхности, практически совпадают на картах кобальта и це-

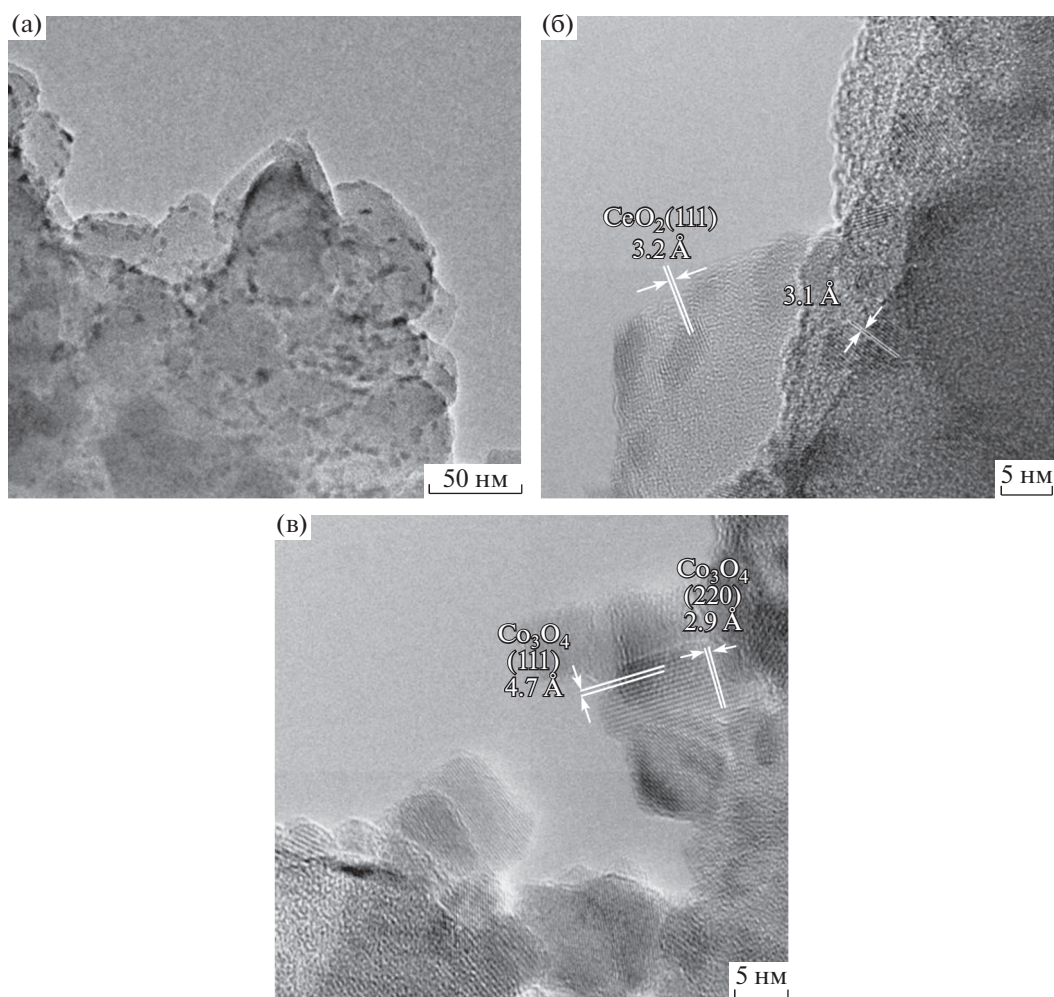


Рис. 1. Микрофотографии ПЭМ образца 2.5Co/2Ce/Z-55.

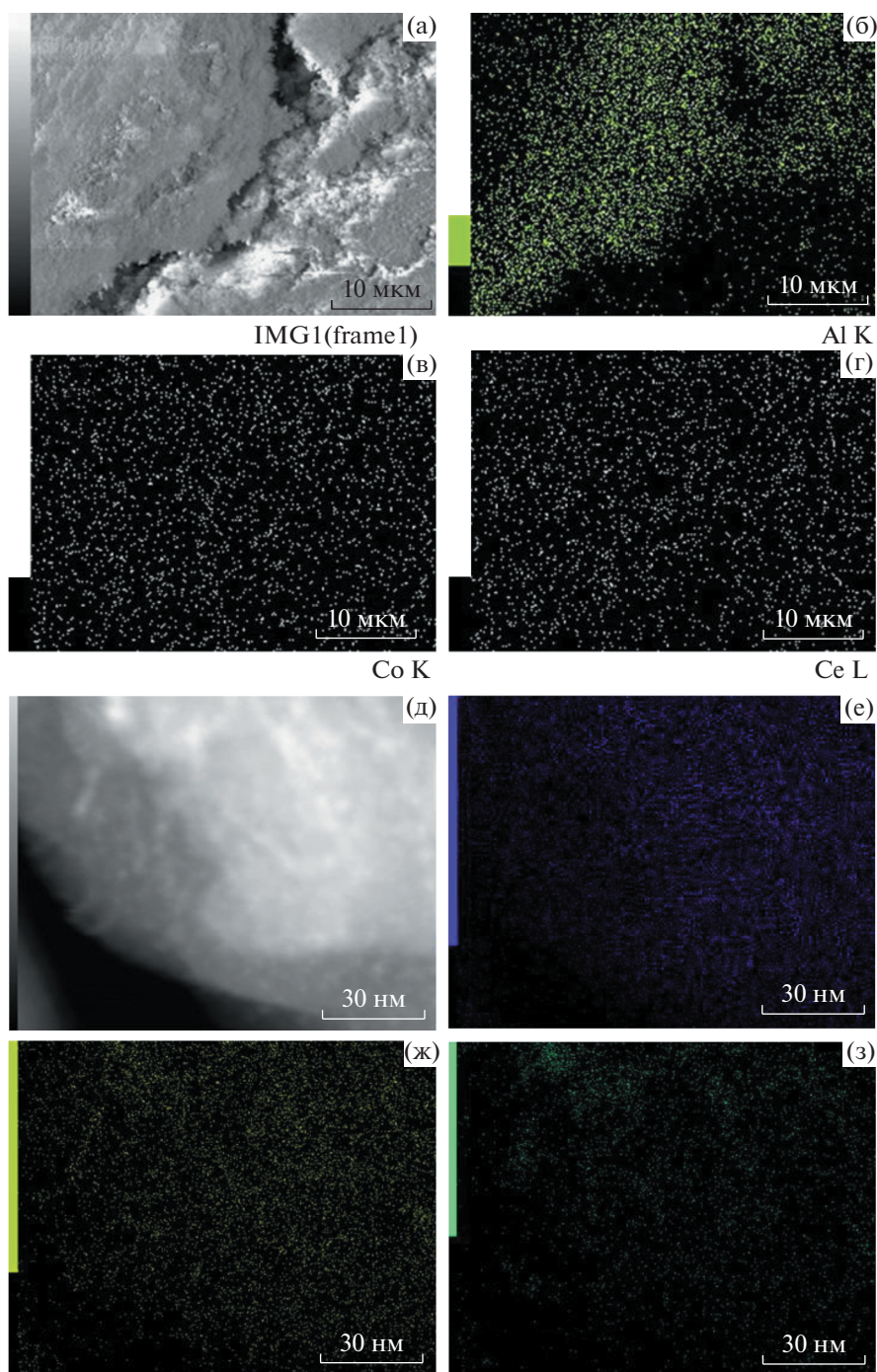


Рис. 2. Микрофотографии СЭМ (а) и ПЭМ в режиме темного поля (д) образца 2.5Co/2Ce/Z-55 и соответствующие карты распределения элементов: Al (б), Co (в), Ce (СЭМ) (г), Al (е), Co (ж), Ce (ПЭМ) (з).

рия, что также говорит о возможности их тесного контакта.

В табл. 2 приведены текстурные характеристики образцов, полученные методом низкотемпературной адсорбции азота. Как видно из табл. 2, введение 2–4 мас. % церия в цеолиты Z-30 и Z-55 практически не приводит к изменению внутренней поверхности и объема микропор исходных

носителей. Это может быть связано с тем, что только некоторая часть катионов церия занимает ионообменные позиции цеолита; остальная часть откладывается на внешней поверхности в виде оксидных наночастиц, что подтверждается данными ПЭМ. При введении 2–2.5 мас. % кобальта внутренняя поверхность и объем микропор образцов заметно сокращаются, что указывает на

Таблица 2. Текстуальные характеристики катализаторов по данным низкотемпературной адсорбции азота

Состав	Поверхность (БЭТ), м ² /г	Поверхность (внешн.), м ² /г	Поверхность (внутр.), м ² /г	Объем микропор, см ³ /г
HZ-30	417	19	398	0.161
2Ce/Z-30	418	23	395	0.160
2Co/Z-30	383	13	371	0.147
2Co/2Ce/Z-30	374	22	352	0.139
HZ-55 ^a	409	45	364	0.153
4Ce/Z-55 ^a	398	37	361	0.152
1.7Co/Z-55 ^a	383	38	345	0.146
2.5Co/2Ce/Z-55 ^a	371	44	327	0.138
HZ-80	457	37	419	0.174
2.7Co/2.1Ce/Z-80	475	29	446	0.178

^a Данные работы [28].

протекание при синтезе Co/Z обменных процессов с формированием катионов и оксокатионов кобальта в каналах цеолита. В случае биметаллических образцов, содержащих Co и Ce, уменьшение внутренней поверхности и объема микропор происходит в еще большей степени. Например, для цеолита Z-30 величина внутренней поверхности снижается в образце 2Co/2Ce/Z-30 на 46 м²/г, в то время как при введении такого же количества Co – только на 27 м²/г, что в ~1.5 раза меньше. Аналогичный эффект наблюдался ранее и для цеолита Z-55 для образцов близкого состава [28]. По всей видимости, кобальт и церий совместно находятся в каналах цеолита, формируя смешанные структуры.

Таким образом, в биметаллических образцах кобальт и церий равномерно распределены и могут находиться в тесном контакте не только на внешней поверхности, но и в каналах цеолита.

3.2. Исследование адсорбционных центров методом ИК-спектроскопии ДО адсорбированного СО

3.2.1. Сравнение моно- и биметаллических образцов на основе цеолита Z-30. На рис. 3 приведены ИК-спектры ДО образцов 2Co/Z-30 и 2Co/2Ce/Z-30 в области валентных колебаний СО после адсорбции разных количеств монооксида углерода. После адсорбции малых порций СО (до 25 мкмоль СО/г) в спектрах обоих образцов наблюдается одна интенсивная полоса в области 2208–2206 см⁻¹, относящаяся к комплексам СО с наиболее сильными адсорбционными центрами, представленными преимущественно катионами Со²⁺, находящимися в ионообменных позициях цеолита [27, 28, 30, 31]. Адсорбция СО на исходном HZSM-5 и церийсодержащем цеолите не проявляется в ИК-спектрах при этих

условиях [22, 28]. Повышение давления приводит к увеличению интенсивностей и уширению пика в спектрах СО, что свидетельствует о присутствии и других, более слабых, адсорбционных центров в образцах. Несмотря на кажущуюся близость спектров двух образцов на рис. 3, детальный анализ свидетельствует об изменении электронного состояния кобальта в присутствии церия. В этом можно убедиться, сравнивая разностные спектры, полученные путем вычитания спектров, записанных при адсорбции малого количества СО (25 мкмоль СО/г) из спектров, измеренных при более высоком давлении газа (рис. 3в, 3г).

Из рис. 3в видно, что при повышении давления СО в спектре образца 2Co/Z-30 наблюдается прирост интенсивности полосы поглощения в области 2200 см⁻¹. Смещение максимума полосы в область более низких частот обусловлено вкладом адсорбционных центров оксокатионов кобальта [Co–O–Co]²⁺, которым соответствуют более низкие частоты ν_{СО} колебаний (2188–2195 см⁻¹) [27, 28, 30, 31].

В случае церийсодержащего образца 2Co/2Ce/Z-30 (рис. 3г) максимум прироста полосы поглощения еще сильнее сдвинут в область низких частот (2192 см⁻¹). По всей видимости, присутствие церия влияет на состав формирующихся адсорбционных центров, и наряду с оксокатионами кобальта в Со/Ce-модифицированном цеолите 2Co/2Ce/Z-30 также образуются смешанные кобальт-цериевые оксокатионы [Co_xO_yCe]ⁿ⁺, обнаруженные нами ранее в катализаторах на основе цеолита Z-55 [28]. В ИК-спектрах адсорбированного СО они проявляются в области ~2180 см⁻¹. Для лучшего понимания состава формирующихся центров мы провели деление спектров исследованных образцов на составляющие компоненты.

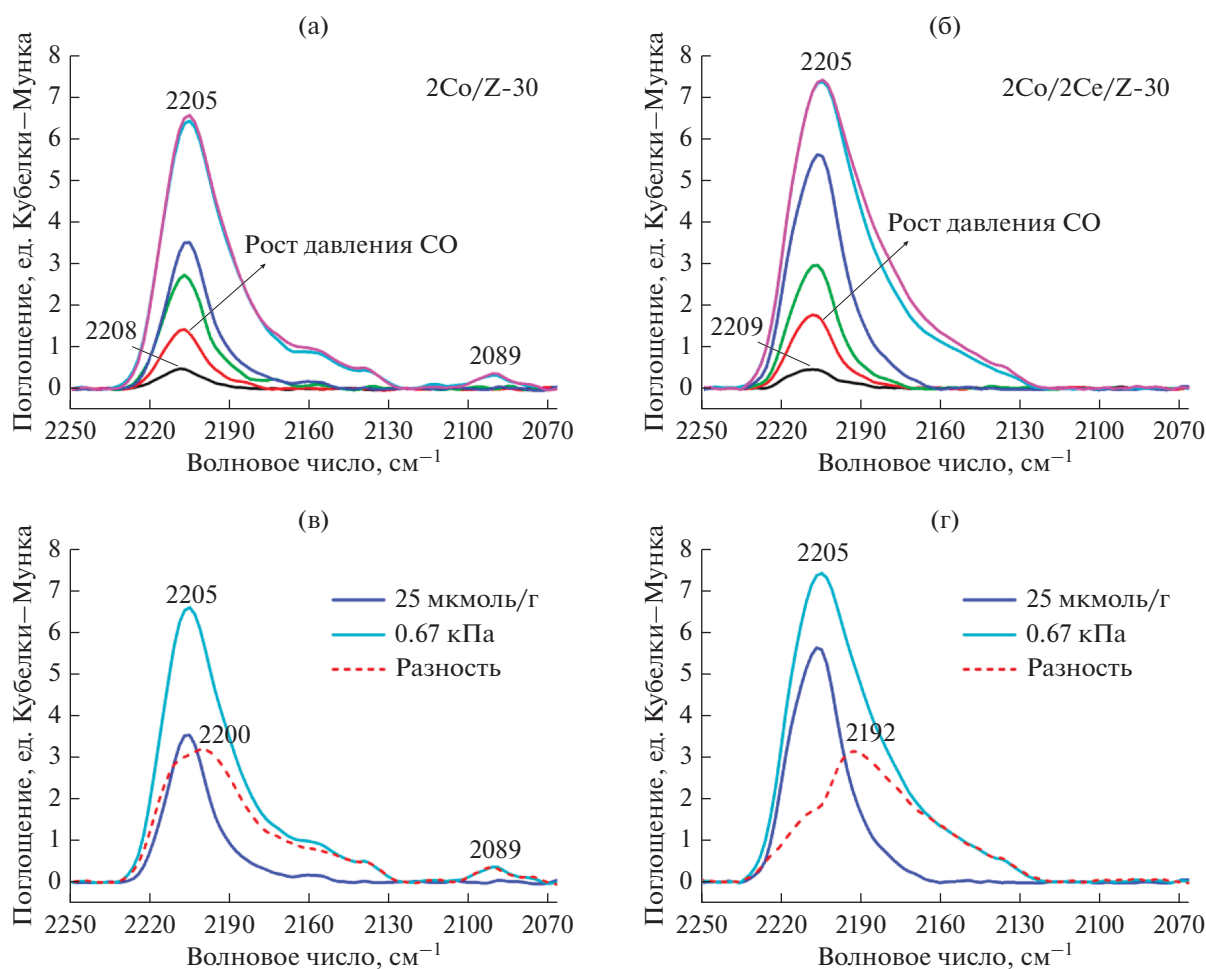


Рис. 3. ИК-спектры ДО образцов 2Co/Z-30 (а, в) и 2Co/2Ce/Z-30 (б, г): после адсорбции разных количеств СО (5, 10, 15 и 25 мкмоль/г) и равновесных давлений СО 0.2 и 0.67 кПа (а и б) и после адсорбции СО при равновесном давлении 0.67 кПа и 25 мкмоль/г СО, и их разностные спектры (в и г).

3.2.2. Влияние силикатного модуля цеолита на формирование адсорбционных центров. Ранее на примере цеолита Z-55 мы показали, что спектр адсорбированного СО на Co/ZSM-5 и Co/Ce/ZSM-5 можно разложить как минимум на 4 гауссовых компоненты, соответствующие оксокаations Co(III) (2216–2218 см⁻¹), катионам Co²⁺ (2205–2206 см⁻¹), оксокаations Co(II) (2188–2194 см⁻¹) и суперпозиции оксида СоО и смешанных Со/Се-оксокаations (2175–2180 см⁻¹) [28].

Монометаллические образцы. На рис. 4а показано разложение спектров двух монометаллических образцов 2Co/Z-30 и 2Co/Z-55 после адсорбции СО при давлении 0.67 кПа. Интегральные интенсивности полученных компонентов представлены в табл. 3. Из приведенных данных видно, что в спектре образца 2Co/Z-30 интегральная интенсивность компоненты 2205–2206 см⁻¹, относящейся к катионам Со²⁺ в ионообменных позициях цеолита, оказалась значительно выше,

чем в спектре 2Co/Z-55. Повышенное содержание алюминия в каркасе цеолита с меньшим силикатным модулем обеспечивает больше ионообменных позиций, что благоприятствует стабилизации “голых” катионов Со²⁺ [30]. Действительно, отношение Со/Al в образцах 2Co/Z уменьшается почти в 2 раза при переходе от Z-55 к Z-30 (0.6 и 0.3 соответственно). В то же время доля оксидных частиц, проявляющихся в спектрах адсорбированного СО при 2175–2180 см⁻¹, заметно ниже в цеолите 2Co/Z-30, чем в образце 2Co/Z-55 (рис. 4а).

Кроме того, в образце 2Co/Z-30 с меньшим силикатным модулем интегральная интенсивность полос 2190 и 2217 см⁻¹, отвечающих оксокаations кобальта(II и III) также значительно выше, чем в цеолите 2Co/Z-55, что свидетельствует о формировании большего количества не только катионов, но также и оксокаations кобальта в случае Z-30. Этот вывод подтверждают данные по восстановлению образцов под действием СО, полученные методом ИК-спектроскопии ДО *in situ*.

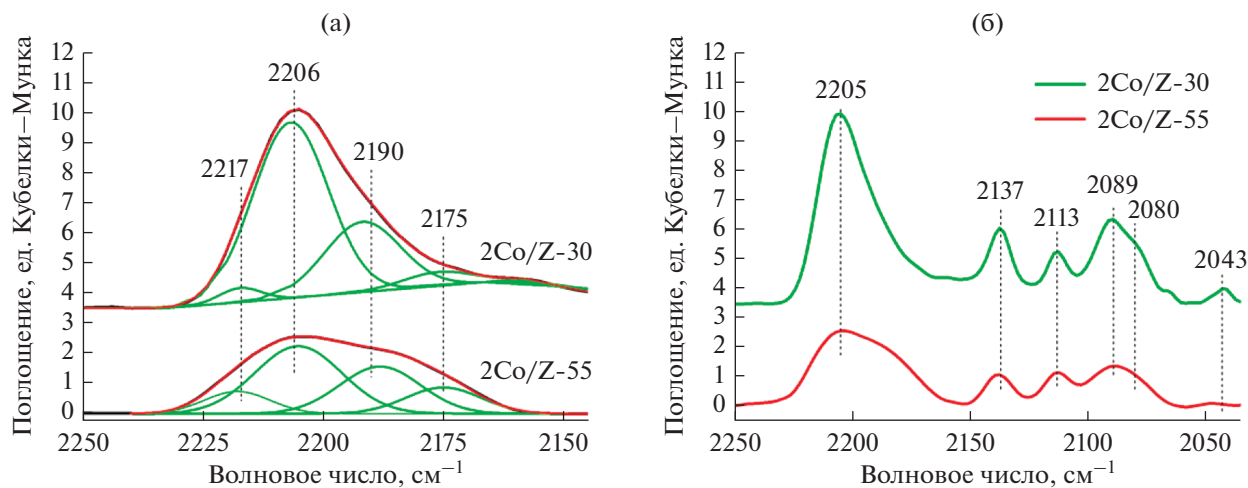
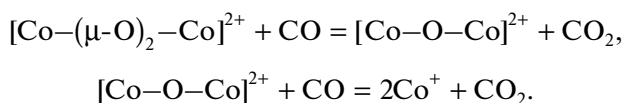


Рис. 4. ИК-спектры ДО адсорбированного СО на образцах 2Co/Z-55 и 2Co/Z-30 до (а) и после (б) восстановительной обработки путем нагревания в атмосфере СО при давлении 0.67 кПа и температуре 280°С в течение 30 мин. Все спектры сняты при комнатной температуре и давлении 0.67 кПа. Приведено разложение исходных спектров (а) на гауссовы компоненты.

На рис. 4б приведены спектры тех же цеолитов 2Co/Z-30 и 2Co/Z-55, записанные после нагревания в атмосфере СО при температуре 280°С в течение 30 мин, вакуумирования и последующей адсорбции СО при том же давлении, что и на исходные образцы. Из рис. 4б видно, что кроме вышеупомянутой широкой полосы в районе 2205 см⁻¹ появляются новые полосы в низкочастотной области спектра, относящиеся к бикарбонатам Co⁺(CO)₂ (2113 и 2043 см⁻¹) и трикарбонатам Co⁺(CO)₃ (2137, 2089, 2080 см⁻¹) [24, 31]. Катионы кобальта в степени окисления +1 являются продуктами восстановления оксокаатионов кобальта(III) и (II):



Видно, что интенсивность полос карбониллов Co⁺ в спектре образца 2Co/Z-30 выше, чем в спектре 2Co/Z-55. По всей вероятности, большее количество катионов Co⁺, образовавшихся после восстановления первого образца, связано с боль-

шим исходным содержанием оксокаатионных форм кобальта [Co_xO_y]ⁿ⁺ в этом катализаторе по сравнению с 2Co/Z-55.

Таким образом, количество катионных и оксокаатионных форм кобальта увеличивается в Со-содержащих цеолитах при уменьшении отношения Si/Al.

Биметаллические образцы. На рис. 5 показаны ИК-спектры ДО двух образцов Со/Се-цеолитов с разным отношением Si/Al и близким содержанием модифицирующих добавок. Здесь же приведено разложение спектров на 4 гауссовых компоненты, соответствующие разным типам адсорбционных центров, по аналогии с тем, как сделано выше для монометаллических систем. Из рис. 5 и данных табл. 3 видно, что в образце 2Co/2Ce/Z-30 с более низким силикатным модулем интенсивность всех четырех компонент спектра выше, чем в более высококремнистом аналоге 1.7Co/2Ce/Z-55. Особенно заметно увеличение вклада полос 2206 и 2191 см⁻¹, отвечающих катионам Co²⁺ в ионообменных позициях и оксокаатионам [Co-O-Co]²⁺ соответственно, что объясняется, как и в случае

Таблица 3. Результаты разложения на гауссовы компоненты ИК-спектров моно- и биметаллических образцов в области валентных колебаний адсорбированного СО

Образец	Площади компонентов спектров, ед. К.-М. см ⁻¹			
	2217 см ⁻¹	2206 см ⁻¹	2191 см ⁻¹	2178 см ⁻¹
2Co/Z-30	8.4	107.4	45.3	8.6
2Co/Z-55	12.4	50.5	32.8	16.8
2Co/2Ce/Z-30	31.0	119.4	50.3	28.6
1.7Co/2Ce/Z-55	11.6	36.6	14.6	22.8

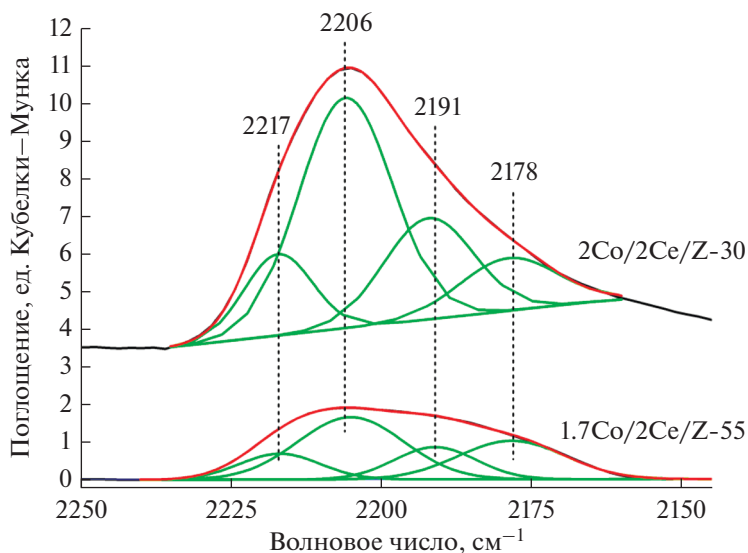


Рис. 5. ИК-спектры ДО образцов 1.7Co/2Ce/Z-55 и 2Co/2Ce/Z-30 после адсорбции СО при равновесном давлении 0.67 кПа и комнатной температуре. Показано разложение на гауссовы компоненты.

монометаллических образцов 2Co-Z, бóльшим числом обменных позиций в цеолите с пониженным силикатным модулем.

В то же время сравнение результатов разложения спектров образцов 2Co/2Ce/Z-30 и 2Co/Z-30 (табл. 3) показывает, что присутствие церия приводит к заметному росту вклада компонент 2217 и 2175–2178 cm^{-1} . Первая относится к оксокаатионам Co(III) [27], а вторая – к оксиду CoO [27, 28, 30] и смешанным Co–Ce-оксокаатионам [28]. Поскольку для катализаторов 2Co/Z-30 и 2Co/2Ce/Z-30 отношение M/Al составляет 0.3 и 0.5, т.е. значительно меньше 1 в обоих случаях, то образование большого количества оксида в них маловероятно, а значит, обе полосы 2217 и 2175–2178 cm^{-1} отвечают оксокаатионным центрам. Аналогичная картина наблюдается и в случае Co- и Co/Ce-цеолитов Z-55 (рис. 5).

Ранее [28] мы показали, что формирование смешанных оксокаатионных структур $[\text{Co}_x\text{O}_y\text{Ce}]^{n+}$ сопровождается изменением электронного состояния обоих металлов. По данным РФЭ-спектроскопии в биметаллических образцах увеличивается доля кобальта и церия в степенях окисления 3+. Таким образом, в цеолитах Co/Ce/ZSM-5 при $(\text{Co} + \text{Ce})/\text{Al} < 1$ и близком содержании модифицирующих добавок доля стабилизированных в обменных позициях катионных форм металлов, включая изолированные ионы, оксокаатионы и смешанные Co–Ce-структуры, возрастает при уменьшении силикатного модуля цеолита. Бóльшее содержание оксокаатионных композиций в цеолитах Z-30 может способствовать более высокой каталитической активности этих систем в окислении СО.

3.3. Каталитическое окисление монооксида углерода

Ранее [28], на примере моно- и биметаллических цеолитов Co/Ce/Z-55, мы детально исследовали зависимость активности катализаторов в реакции полного окисления СО от соотношения Co : Ce. В настоящей работе мы проверили активность этих систем в реакции СО-PROX в избытке водорода, а также проанализировали влияние силикатного модуля цеолита на активность образцов Co/Ce-Z близкого состава в полном и селективном окислении СО.

3.3.1. Реакция полного окисления СО в отсутствие водорода. В табл. 4 приведены данные тестирования моно- и биметаллсодержащих цеолитов с различным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Видно, что активность катализаторов, в состав которых входит кобальт, увеличивается при уменьшении силикатного модуля цеолита. Например, для образцов 2Co/Z температура 50% конверсии СО снижается с 176 до 142°C при переходе от Z-55 к Z-30. Аналогично, и в биметаллических композициях близкого состава (Co/Ce ~ 3) максимальная активность наблюдается для Co/Ce-катализаторов, содержащих наибольшее количество атомов алюминия в кристаллической решетке.

По данным ИК-спектроскопии адсорбированного СО в образцах 2Co/Z-30 и 2Co/2Ce/Z-30 формируется повышенное количество Co- и Co/Ce-оксокаатионов по сравнению с аналогичными образцами на цеолите Z-55 (табл. 3). Поскольку именно оксокаатионные комплексы, как было показано ранее [28], являются самыми активными центрами в реакции окисления СО, то увеличение доли таких структур в обменных позициях цеолитов и приводит, по-видимому, к ро-

Таблица 4. Кажущиеся скорости окисления CO в смеси 1% CO, 1% O₂, 98% He при 130°C (в расчете на г катализатора (r_{130}) и на г кобальта ($r_{130(\text{Co})}$) и температуры 50%-конверсии CO (T_{50})

Катализатор	Co : Ce	$T_{50}, ^\circ\text{C}$	$r \times 10^7,$ моль $\text{г}_{\text{кат}}^{-1} \text{с}^{-1}$	$r_{(\text{Co})} \times 10^4,$ моль $\text{г}_{\text{Co}}^{-1} \text{с}^{-1}$
2Ce/Z-30	—	>250	2.9	—
2Ce/Z-55	—	>250	1.8	—
2Co/Z-30	—	142	27	5.3
2Co/Z-55	—	176	8.6	1.7
2Co/2Ce/Z-30	2.4 : 1	78	74	15
1.7Co/2Ce/Z-55 ^a	2 : 1	135	32	7.6
2.5Co/2Ce/Z-55 ^a	3 : 1	98	71	11
2Co/1.6Ce/Z-80	3 : 1	157	19	3.9
2.7Co/2.1Ce/Z-80	3 : 1	116	51	7.5

^a Пересчитанные данные работы [28]. Прочерки во 2-м столбце (атомное отношение кобальта к церию) означают, что в составе соответствующих образцов присутствует только один металл (Co либо Ce). Прочерки в 5-м столбце (скорость реакции в расчете на 1 г кобальта) означают отсутствие кобальта в образцах.

сту конверсии CO и снижению температурного интервала на катализаторах с меньшим отношением Si/Al. Однако присутствие водорода в реакционной смеси значительно осложняет протекание реакции.

3.3.2 Селективное окисление CO в присутствии водорода (PROX). На рис. 6а приведены зависимости конверсии CO от температуры в реакции PROX на моно- и биметаллических катализаторах Co/Ce/Z-55, содержащих различные количества кобальта и церия. Видно, что в присутствии водорода зависимость конверсии CO от температуры носит экстремальный характер, проходя через максимум. Наблюдаемое снижение конверсии CO при дальнейшем повышении температуры связано с протеканием побочной реакции (II)

окисления водорода. Более активные катализаторы позволяют достичь большей конверсии CO при меньшей температуре.

Многочисленные испытания в режимах последовательного повышения и понижения температуры показали, что образцы работают достаточно стабильно. Отклонения в температурах достижения 50% конверсии CO (T_{50}) не превышают $\pm 3^\circ\text{C}$ в 4-х последовательных циклах. Для характеристики катализаторов использовали значения T_{50} и кажущиеся скорости реакции окисления CO, измеренные при температуре 130°C, которые были достигнуты в ходе первого цикла нагревания. Для сравнения образцов, отличающихся содержанием введенных металлов, значения скорости были

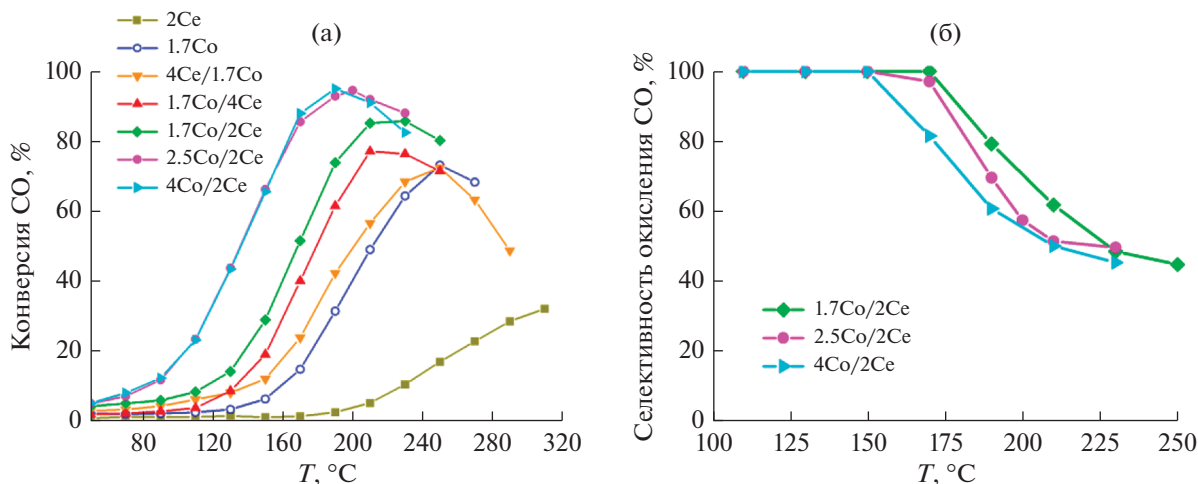


Рис. 6. Конверсия CO (а) и селективность образования CO₂ (б) на различных моно- и биметаллических катализаторах Co/Ce/Z-55 в зависимости от температуры.

Таблица 5. Кажущиеся скорости окисления CO в смеси 1% CO, 1% O₂, 49% H₂, 49% He при 130°C (в расчете на г катализатора (r_{130}) и на г кобальта ($r_{130(\text{Co})}$) и температуры достижения 50% (T_{50}) и максимальной конверсии CO

Катализатор	Co : Ce	Макс. конверсия CO (T , °C)	T_{50} , °C	$r \times 10^7$, моль $\Gamma_{\text{кат}}^{-1} \text{c}^{-1}$	$r_{(\text{Co})} \times 10^4$, моль $\Gamma_{\text{Co}}^{-1} \text{c}^{-1}$
2Co/Z-30	—	77% (230°C)	194	7.4	1.5
2Co/2Ce/Z-30	2.4 : 1	93% (210°C)	148	28	5.6
2Ce/Z-55	—	32% (310°C)	—	1.0	0.5
2Co/Z-55	—	73% (250°C)	211	2.5	1.4
4Ce/1.7Co/Z-55	1 : 1	72% (250°C)	200	6.0	1.2
1.7Co/4Ce/Z-55	1 : 1	76% (230°C)	178	6.4	1.5
1.7Co/2Ce/Z-55	2 : 1	86% (230°C)	168	11	2.5
2.5Co/2Ce/Z-55	3 : 1	95% (200°C)	136	33	5.2
4Co/2Ce/Z-55	4.8 : 1	95% (190°C)	136	32	3.2
2Co/1.6Ce/Z-80	3 : 1	82% (210°C)	161	19	3.8
2.7Co/2.1Ce/Z-80	3 : 1	95% (190°C)	141	27	4.0

Прочерки во 2-м столбце (атомное отношение кобальта к церию) означают, что в составе соответствующих образцов присутствует только один металл (Co либо Ce). Прочерк в 4-м столбце (температура 50% конверсии) означает, что на соответствующем катализаторе конверсия 50% в условиях эксперимента не достигается.

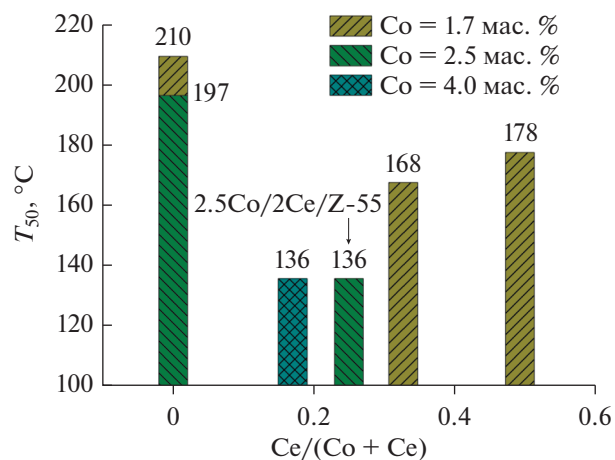
отнесены к массовому содержанию в них кобальта ($r_{(\text{Co})}$) (табл. 5).

Как видно из приведенных данных, монометаллический церийсодержащий катализатор 2Ce/Z-55 малоактивен: максимальная конверсия CO на нем не превышает 32% при 310°C. На монометаллическом образце 2Co/Z-55 значение этого показателя достигает 73% уже при 250°C. Совместное введение церия и кобальта приводит к существенному возрастанию каталитической активности, то есть наблюдается синергизм действия двух металлов. Увеличение доли кобальта с 1.7 до 2.5% при одинаковом содержании церия (2 мас. %) сопровождается, как видно из рис. 6 и данных табл. 5, ростом максимальной конверсии CO и снижением температуры ее достижения. Однако дальнейшее повышение количества Co не оказывает почти никакого эффекта. Наибольшая кажущаяся скорость окисления CO отнесенная на 1 г Co ($r_{(\text{Co})}$) наблюдается в случае образца 2.5Co/2Ce/Z-55 (5.2×10^{-4} моль $\Gamma_{\text{Co}}^{-1} \text{c}^{-1}$); при увеличении содержания кобальта до 4% величина $r_{(\text{Co})}$ падает до 3.2×10^{-4} моль $\Gamma_{\text{Co}}^{-1} \text{c}^{-1}$.

Зависимость активности катализаторов от соотношения в них металлов носит экстремальный характер. Это наглядно видно из рис. 7, где приведены температуры 50% конверсии CO для ряда образцов Co/Ce/Z-55 с суммарным содержанием металлов M/Al ≤ 1 и разным мольным отношением Ce/(Co + Ce). Наименьшие значения T_{50} в реакции CO-PROX наблюдаются для катализаторов, в которых отношение Ce/(Co + Ce), как и в

случае полного окисления [28], близко к 0.25 (т.е. Co : Ce = 3 : 1). Таким образом, для окисления CO в присутствии водорода и в его отсутствие необходимо оптимальное соотношение Co и Ce в катализаторах на основе цеолита ZSM-5, способствующее формированию активных центров.

Зависимость селективности реакции CO-PROX от температуры для наиболее активных катализаторов Co/Ce/Z-55 приведена на рис. 6б. Видно, что 100%-селективность образования CO₂, наблюдаемая ниже 150°C, начинает падать при повышении температуры. Более сильное снижение происходит в образцах, где содержание кобальта

**Рис. 7.** Температуры 50% конверсии CO в присутствии водорода (T_{50}) на Co/Ce/Z-55 в зависимости от состава катализатора.

выше при одинаковом количестве церия ($4\text{Co}/2\text{Ce}$ и $2\text{Co}/2\text{Ce}$ соответственно). Аналогичная закономерность наблюдалась авторами работы [8] в ряду оксидных систем $1\% \text{CoO}_x/\text{CeO}_2$ – $2\% \text{CoO}_x/\text{CeO}_2$ – $10\% \text{CoO}_x/\text{CeO}_2$.

Таким образом, катализатор состава $2.5\text{Co}/2\text{Ce}$ в исследованной серии цеолитов Z-55 оказывается наилучшим с точки зрения баланса активности и селективности в реакции CO-PROX, как и в условиях полного окисления [28]. Представляет интерес проследить, как изменится активность катализаторов близкого к оптимальному состава, но полученных на цеолитах с различным силикатным модулем.

Из табл. 5 видно, что при уменьшении отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, активность Co-содержащих катализаторов, как и случае реакции в отсутствие водорода (табл. 4), увеличивается. Например, для монометаллических образцов $2\text{Co}/\text{Z}$ температура 50% конверсии CO снижается с 211 до 194°C при переходе от цеолита Z-55 к Z-30. Аналогично, и в биметаллических композициях близкого к оптимальному составу ($\text{Co}/\text{Ce} \sim 3$) максимальная активность наблюдается у катализаторов, в кристаллической решетке которых находится больше атомов алюминия, что способствует, как показано выше, увеличению количества оксокаатионных комплексов металлов. Значения кажущихся скоростей $r_{(\text{Co})}$ возрастают в ряду $2.7\text{Co}/2.1\text{Ce}/\text{Z}-80 < 2.5\text{Co}/2\text{Ce}/\text{Z}-55 < 2\text{Co}/2\text{Ce}/\text{Z}-30$.

3.3.3. Сравнение реакций полного и селективного окисления CO на Co/Ce-цеолитах. Температуры достижения 50% конверсии повышаются при наличии в газовой смеси водорода практически для всех исследованных Co/Ce-цеолитов. В то же время степень влияния водорода на свойства катализаторов близкого состава, но полученных на разных цеолитах, оказывается различной.

Из данных табл. 4 и 5 видно, что образец $2\text{Co}/\text{Z}-30$ демонстрирует повышенную активность и пониженные значения T_{50} по сравнению с $2\text{Co}/\text{Z}-55$ вне зависимости от условий. Наличие водорода приводит к росту T_{50} , при этом более активный катализатор $2\text{Co}/\text{Z}-30$ заметнее теряет свою активность в присутствии H_2 (разность значений T_{50} для реакций полного и селективного окисления CO составляет 52 и 35°C для $2\text{Co}/\text{Z}-30$ и $2\text{Co}/\text{Z}-55$ соответственно).

Аналогичная картина наблюдается и для биметаллических Co/Ce-цеолитов с близким содержанием металлов $\sim 2\text{Co}/2\text{Ce}/\text{Z}$, но с разным силикатным модулем. Из табл. 4 и 5 видно, что в отсутствие водорода Co/Ce-катализатор на основе цеолита Z-30 существенно превосходит по актив-

ности аналогичный образец на Z-80: значения T_{50} различаются почти на 80°C (78 и 157°C соответственно). В то же время при введении H_2 разница в значениях T_{50} на двух катализаторах не превышает 15°C . Похожий эффект наблюдается и в другой паре катализаторов с близким содержанием металлов – $2.7\text{Co}/2.1\text{Ce}/\text{Z}-80$ и $2.5\text{Co}/2\text{Ce}/\text{Z}-55$ (табл. 4, 5).

На рис. 8 приведены температурные зависимости конверсии CO и селективности образования CO_2 в присутствии Co/Ce-катализаторов на основе цеолитов Z-30 и Z-80. Видно, что во всем диапазоне температур образец с меньшим отношением Si/Al оказывается более активным, однако селективность целевой реакции ниже. Если на Co/Ce/Z-80 100% селективность образования CO_2 наблюдается во всем диапазоне температур вплоть до 170°C , то на катализаторе Co/Ce/Z-30 падение селективности целевой реакции начинается уже при 130°C .

Схожесть закономерностей окисления CO в присутствии и в отсутствие водорода (экстремальная зависимость активности Co/Ce-цеолитов от соотношения металлов на цеолите Z-55, увеличение активности с уменьшением отношения Si/Al), а также данные спектральных исследований свидетельствует в пользу того, что в реакции CO-PROX главную роль играют те же активные центры, что и обнаруженные нами ранее [28] в реакции полного окисления CO на Co/Ce/ZSM-5. В [28] было показано, что в каналах цеолита формируются оксокаатионные структуры, в которых кобальт и церий находятся в тесном контакте и стабилизируются в степенях окисления +3. В качестве наиболее простой модели может быть предложен биядерный комплекс $[\text{Co}-(\mu\text{-O})_2\text{-Ce}]^{2+}$. Однако по данным ИК-спектроскопии ДО адсорбированного CO при восстановлении *in situ* самый активный катализатор Co/Ce/Z с атомным соотношением $\text{Co} : \text{Ce} = 3 : 1$ содержит одновременно два типа мостиковых структур: $\text{Co}-\text{O}-\text{Co}$ и $\text{Co}-\text{O}-\text{Ce}$ [28]. Они могут быть расположены поблизости или даже входить в состав активных центров более сложного состава, например, $[\text{Co}_2\text{CeO}_3]^{2+}$ или $[\text{Co}_3\text{CeO}_4]^{2+}$, включающих Co(II, III) и Ce(III). Подвижный атом кислорода, содержащийся в этих структурах, может участвовать в процессах окисления по механизму Марс-ван Кревелена.

Таким образом, наблюдаемый эффект синергизма Co и Ce в окислении CO на биметаллических катализаторах на основе цеолита ZSM-5 связан с формированием в каналах цеолита смешанных Co(III)–Ce(III)-оксокаатионов. Однако в присутствии H_2 образующиеся оксокаатионы

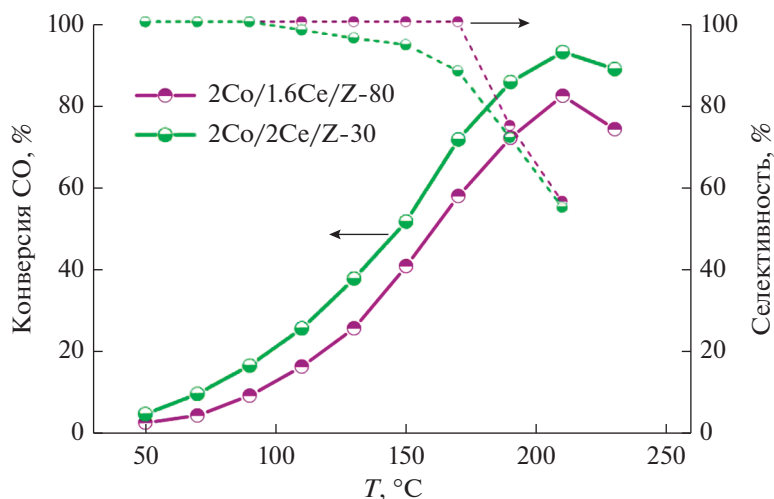


Рис. 8. Конверсия СО (сплошная линия) и селективность образования CO_2 (пунктирная линия) на катализаторах $2\text{Co}/1.6\text{Ce}/\text{Z}-80$ и $2\text{Co}/2\text{Ce}/\text{Z}-30$ в зависимости от температуры.

(в том числе – смешанные) обладают высокой активностью не только в целевой реакции окисления СО, но и в побочной реакции окисления водорода. Образующаяся при этом вода, даже в небольших количествах, может приводить к отравлению катализатора и снижать его активность. Кроме того, уменьшение активности может быть связано с конкурирующей адсорбцией водорода, находящегося в избытке и блокирующего активные центры для адсорбции СО. По данным [2] окисление водорода кислородом в отсутствие СО начинается на оксидах кобальта при более низкой температуре, чем в реакционных смесях в присутствии небольших количеств СО. Из-за конкуренции H_2 и СО за ограниченное количество O_2 , доступного в условиях PROX, низкой концентрации СО при высоких конверсиях, различий в энергиях активации и того факта, что H_2 находится в большом избытке, селективность по CO_2 снижается по мере ускорения окисления H_2 .

Кроме того, известно, что при взаимодействии молекулярного водорода с катионами Co^{2+} , стабилизированными в обменных позициях цеолита, происходит сильная активация Н–Н-связи, которая может приводить даже к диссоциативной адсорбции водорода [32, 33], являющейся, возможно, одной из причин дезактивации Со-содержащих цеолитов. В наибольшей степени влияние этого фактора должно проявляться на цеолитах Z-30, где содержание обменных катионов Co^{2+} по данным ИК-спектроскопии ДО максимальное (см. раздел 3.2.2). С другой стороны, согласно этим данным количество оксокаатионных комплексов, формирующихся в катализаторах Со/Се/Z близкого состава, уменьшается при уве-

личении силикатного модуля (Si/Al) исходного цеолита, а доля оксидных частиц на их поверхности немного увеличивается. При этом катализаторы на основе наиболее высококремнистых цеолитов Со/Се/Z-80 проявляют значительно меньшую активность в окислении СО, чем аналогичные композиты на основе Z-55 и Z-30 (табл. 4). В то же время активность Со/Се/Z-80 катализаторов почти не меняется при введении водорода в реакционную среду. В силу меньшей активности оксидных систем в окислении СО они не взаимодействуют с водородом при температурах ниже 170°C . По данным [13] максимальная конверсия СО в присутствии H_2 на оксидных катализаторах $1\text{--}7\%\text{CoO}/\text{CeO}_2$ достигает только $67\text{--}84\%$ при $230\text{--}240^\circ\text{C}$. Напротив, на полученных в настоящей работе образцах $2.5\text{Co}/2\text{Ce}/\text{ZSM}-5$, в которых основными активными центрами являются оксокаатионные комплексы металлов, наибольшее значение конверсии СО доходит до 95% при $190\text{--}200^\circ\text{C}$.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Серия моно- и биметаллических катализаторов на основе цеолитов ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 80, 55, 30$), модифицированных кобальтом и церием, была протестирована в окислении СО и реакции СО-PROX в избытке водорода. Синергизм в каталитическом действии Со–Се-цеолитов проявляется в обоих процессах окисления. Наибольшей активностью обладают катализаторы, в которых мольное соотношение Со и Се близко к 3, что соответствует наименьшей T_{50} и наибольшей наблюдаемой скорости реакции, а при окислении в присутствии H_2 – максимальной достигаемой

конверсии. С применением ИК-спектроскопии ДО адсорбированного СО показано, что ключевую роль в реакциях окисления в отсутствие и в присутствии водорода играют одни и те же активные центры, а именно, оксокаатионы кобальта и смешанные оксокаатионы Со и Се, расположенные в обменных позициях цеолита. В то же время оказалось, что эти же оксокаатионные структуры проявляют активность и в побочной реакции окисления водорода. Использование цеолита с низким силикатным модулем позволяет получить более активный катализатор за счет формирования большего числа оксокаатионов, однако селективность окисления при этом снижается. Соблюдение баланса между высокой активностью катализатора и селективностью окисления возможно за счет использования цеолита с промежуточным значением силикатного модуля.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственных заданий № АААА-А21-121011590090-7 и 0082-2019-0011. Исследования проводились при поддержке Программы развития МГУ.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность С.В. Максимову и К.И. Маслакову за проведение исследований методами ПЭМ и низкотемпературной адсорбции азота.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Jing P., Gong X., Liu B., Zhang J.* // Catal. Sci. Technol. 2020. V. 10. P. 919.
2. *Lukashuk L., Föttinger K., Kolar E., Rameshan C., Teschner D., Hävecker M., Knop-Gericke A., Yigit N., Li H., McDermott E., Stöger-Pollach M., Rupprechter G.* // J. Catal. 2016. V. 344. P. 1.
3. *Liu K., Wang A., Zhang T.* // ACS Catal. 2012. V. 2. P. 165.
4. *Потёмкин Д.И., Конищева М.В., Задесенец А.В., Снытников П.В., Филатов Е.Ю., Корнев С.В., Собынин В.А.* // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. № 4. С. 499.
5. *Pereira J.M., Ciotti L., Vaz J.M., Spinacé E.V.* // Mat. Res. 2018. V. 21. e20170756.
6. *Zlotea C., Oumellal Y., Provost K., Morfin F., Piccolo L.* // Appl. Catal. B: Environ. 2018. V. 237. P. 1059.
7. *Gu C., Li Y., Lan J., Feng S.* // React. Kinet. Mech. Catal. 2020. V. 129. P. 135.
8. *Choi Y.I., Yoon H.J., Kim S.K., Sohn Y.* // Appl. Catal. A: General. 2016. V. 519. P. 56.
9. *Gawade P., Bayram B., Alexander A.-M.C., Ozkan U.S.* // Appl. Catal. B: Environ. 2012. V. 128. P. 21.
10. *Bao T., Zhao Z., Dai Y., Lin X., Jin R., Wang G., Muhammad T.* // Appl. Catal. B: Environ. 2012. V. 119–120. P. 62.
11. *Cwele T., Mahadevaiah N., Singh S., Friedrich H.B.* // Appl. Catal. B: Environ. 2016. V. 182. P. 1.
12. *Nyathi T.M., Fischer N., York A.P.E., Morgan D.J., Hutchings G.J., Gibson E.K., Wells P.P., Catlow C.R.A., Claeys M.* // ACS Catal. 2019. V. 9. P. 7166.
13. *Konsolakis M., Lykaki M.* // Catalysts. 2020. V. 10. P. 160.
14. *Guo X., Qiu Z., Mao J., Zhou R.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. V. 20. P. 25983.
15. *Фирсова А.А., Хоменко Т.И., Ильичев А.Н., Корчак В.Н.* // Кинетика и катализ. 2008. Т. 49. № 5. С. 713.
16. *Морозова О.С., Фирсова А.А., Тюленин Ю.П., Воробьева Г.А., Леонов А.В.* // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 5. С. 741.
17. *Ильичев А.Н., Быховский М.Я., Фаттахова З.Т., Шапкин Д.П., Корчак В.Н.* // Кинетика и катализ. 2021. Т. 62. № 1. С. 44.
18. *Nguyen L., Zhang S., Yoon S.J., Tao F.* // ChemCatChem. 2015. V. 7. P. 2346.
19. *Liu W., Flytzani-Stephanopoulos M.* // Chem. Eng. J., Biochem. Eng. J. 1996. V. 64. P. 283.
20. *Bae C., Ko J., Kim D.* // Catal. Commun. 2005. V. 6. P. 507.
21. *Guo Q., Chen S., Liu Y., Wang Y.* // Chem. Eng. J. 2010. V. 165. P. 846.
22. *Шилина М.И., Удалова О.В., Невская С.М.* // Кинетика и катализ. 2013. Т. 54. № 6. С. 731.
23. *Shilina M.I., Vasilevskii G.Yu., Rostovshchikova T.N., Murzin V.Yu.* // Dalton Trans. 2015. V. 44. P. 13282.
24. *Oda A., Mamenari Y., Ohkubo T., Kuroda Y.* // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. P. 17842.
25. *Tkachenko O., Greish A., Kucherov A., Weston K., Tsybulevski A., Kustov L.* // Appl. Catal. B: Environ. 2015. V. 179. P. 521.
26. *Bin F., Wei X., Li B., Hui K.* // Appl. Catal. B: Environ. 2015. V. 162. P. 282.
27. *Shilina M., Rostovshchikova T., Nikolaev S., Udalova O.* // Mat. Chem. Phys. 2019. V. 223. P. 287.
28. *Shilina M., Udalova O., Krotova I., Ivanin I., Boichenko A.* // ChemCatChem. 2020. V. 12. P. 2556.
29. *Abramoff M., Magalhaes P., Ram S.* // Biophot. Int. 2004. V. 11. P. 36.
30. *Gora-Marek K., Gil B., Sliwa M., Datka J.* // Appl. Catal. A: General. 2007. V. 330. P. 33.
31. *Hadjiivanov K., Tsyntsarski B., Venkov Tz., Klissurski D., Daturi M., Saussey J., Lavalley J.-C.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2003. V. 5. P. 1695.
32. *Kazansky V.B.* // J. Catal. 2003. V. 216. P. 192.
33. *Казанский В.Б.* // Кинетика и катализ. 2014. Т. 55. № 4. С. 517.

Synergistic Effect of Catalytic Action of Cobalt and Cerium in the Preferential Oxidation of CO on Modified Zeolites Co/Ce/ZSM-5

I. A. Ivanin^{1, *}, I. N. Krotova¹, O. V. Udalova², K. L. Zanaveskin³, and M. I. Shilina^{1, **}

¹Lomonosov Moscow State University, Leninskie Gory 1/3, Moscow, 119991 Russia

²Semenov Institute of Chemical Physics RAS, Kosygina street 4, Moscow, 119991 Russia

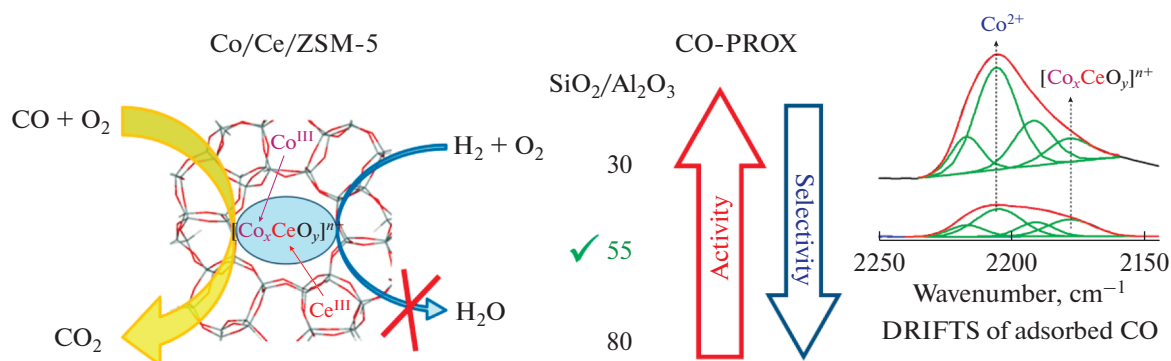
³Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS, Leninsky pr. 29, Moscow, 119991 Russia

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

**e-mail: mish@kinet.chem.msu.ru

A series of mono- and bimetallic cobalt–cerium catalysts based on ZSM-5 zeolite with different silicate module ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30, 55, 80$) was synthesized by incipient wetness impregnation. The atomic ratio of metals $(\text{Co} + \text{Ce})/\text{Al}$ in bimetallic samples ranged from 0.5 to 1.5. In the reactions of total and preferential oxidation of CO in the excess of hydrogen (CO-PROX) the synergistic effect of the catalytic action of cobalt and cerium in the obtained composites is manifested. The most active catalysts are those in which the atomic ratio of Co and Ce is close to 3. The conversion of CO in the CO-PROX reaction in these cases reaches 95% at 190–200°C. Using TEM, SEM, and DRIFT spectroscopy of adsorbed CO, including *in situ* studies of reduction processes under the action of CO, it has been shown that cobalt oxocations and mixed cobalt and cerium oxocations located in exchange positions of the zeolite play a key role in the oxidation reactions. The use of the zeolite with $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 55$ allows to achieve the optimal balance between the high activity of Co/Ce catalysts in CO oxidation and the selectivity of CO_2 formation in the presence of hydrogen.

Graphic abstract



Keywords: catalysis, ZSM-5, cobalt, cerium, CO-PROX, adsorbed CO DRIFTS