

УДК 542.543.7:546.262.3-31:543.422.8:546.43'655-31

ПРИРОДА АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ (0.5–15)%CoO/CeO₂ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО КИСЛОРОДОМ В ИЗБЫТКЕ ВОДОРОДА

© 2022 г. А. Н. Ильичев^а, * М. Я. Быховский^а, З. Т. Фаттахова^а, Д. П. Шашкин^а, В. Н. Корчак^а^аФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия

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

Поступила в редакцию 18.01.2022 г.

После доработки 21.04.2022 г.

Принята к публикации 24.05.2022 г.

Изучены образцы (0.5–15)%CoO/CeO₂, Co₃O₄ и CeO₂ в реакции окисления СО в СО₂ в смеси СО + О₂ + Н₂ в области 40–340°С. Наибольшей активностью в окислении СО обладает 10%CoO/CeO₂ с характерной величиной конверсии СО в СО₂ $\gamma_{50} = 50\%$ при $T_{50} \approx 140^\circ\text{C}$ и $\gamma \approx 100\%$ при $T = 180\text{--}220^\circ\text{C}$. Выход СО₂ понижается при 220–240°С в результате конкуренции за кислород в реакциях окисления СО и Н₂, а при $T > 240^\circ\text{C}$ – из-за расхода СО в реакции метанирования. По данным РФА и ТПВ-Н₂ оксид кобальта в образце 10%CoO/CeO₂ присутствует в двух формах высокодисперсного оксида Со₃О₄ (кластеров Со_хО_у), взаимодействующих с носителем, и в виде фазы Со₃О₄. Окисление СО в области 60–180°С протекает на кластерах Со_хО_у. В этих условиях активность частиц фазы Со₃О₄ в чистом оксиде и в катализаторе 10%CoO/CeO₂ ниже, чем у кластеров. Исследовано влияние свойств адсорбционных комплексов, образующихся с участием кислорода кластеров и газовой фазы, на зависимость конверсии СО от температуры.

Ключевые слова: оксиды, СоО/СеО₂-катализаторы, низкотемпературное окисление СО в смеси СО + О₂ + Н₂

DOI: 10.31857/S0453881122050045

ВВЕДЕНИЕ

Топливные элементы преобразуют химическую энергию окисления водорода кислородом воздуха в электрическую практически без вредных отходов. В перспективе мобильные и стационарные установки на их основе могут заменить двигатели внутреннего сгорания и решить проблему загрязнения окружающей среды автомобильными выхлопами. Указанная реакция протекает на платиносодержащих мембранах с высокой эффективностью при 80°С, если примесь ингибитора СО в потоке Н₂ не превышает 10 м. д. [1]. В промышленности водород получают из органического сырья, и в нем содержится около 2% примеси оксида углерода. Такую смесь можно очистить от СО до необходимого уровня, используя гетерогенную реакцию селективного окисления СО кислородом в водороде при низкой температуре на каталитических системах, таких как нанесенные металлические катализаторы, содержащие Pt, Pd, Ir, Ru, Rh и Au, и нанесенные оксидные катализаторы с оксидами переходных металлов [2]. Интерес катализаторам второй группы

обусловлен их низкой стоимостью по сравнению с катализаторами первой группы. Так, медно-цебриевые системы не уступают по своим свойствам системам с благородными металлами из-за синергического взаимодействия оксидов в катализаторах CuO/CeO₂ [3–6]. Оксид Со₃О₄ обладает уникальной способностью окислять СО при низкой температуре ($T_{50} = -63^\circ\text{C}$) [7, 8], однако его активность уменьшается в результате изменения структуры Со₃О₄ и состояния окисления Со. В работе [9] отмечалось, что свойство оксида Со₃О₄ в катализаторах можно оптимизировать при увеличении его дисперсности, благодаря чему повышается доля частиц с активными центрами на поверхности носителя. Взаимодействие частиц с носителем предотвращает их рост при термоактивации катализатора в условиях реакции и влияет на каталитическую активность в результате синергического эффекта [10–14].

Так, в реакции окисления СО в СО₂ в смеси СО + О₂ + Н₂ наибольшая активность оксида кобальта, нанесенного на оксиды CeO₂, ZrO₂, Al₂O₃, TiO₂ и SiO₂, была зафиксирована в случае катализатора 10%CoO/ZrO₂ [15]. Среди оксидов CuO, CoO_x, MnO₂, NiO, Cr₂O₃, Fe₃O₄ и V₂O₅, нанесенных на CeO₂, самым активным был 10%CoO_x/CeO₂, в при-

Сокращения и обозначения: РФА – рентгенофазовый анализ; ТПВ-Н₂ – термопрограммированное восстановление водородом; БЭТ – метод Брунауэра–Эммета–Теллера.

сутствии которого конверсия CO в CO₂ составила 100% при 175°C [16]. Активность образца 10%CoO/CeO₂ сохранялась в течение длительного время в условиях реакции и объяснялась высокой адсорбцией CO на дисперсном оксиде кобальта [17]. Для проверки этого предположения в работе [18] мы исследовали адсорбцию CO на образцах (0.5–15)%CoO/CeO₂ при 20°C и установили, что количество хемосорбированного CO повышается с увеличением содержания оксида кобальта в результате образования карбонильных и карбонатных комплексов на кластерах нанесенного оксида.

В настоящей работе изучен структурный состав катализаторов (0.5–15)%CoO/CeO₂ и формы нанесенного оксида кобальта методами РФА и ТПВ-Н₂. Об активности образцов в реакции окисления CO кислородом в избытке Н₂ судили по зависимости конверсии CO в CO₂ от температуры. Также было исследовано влияние содержания и форм оксида кобальта на конверсию.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы CoO/CeO₂ готовили методом пропитки. Оксид CeO₂ получали пиролизом азотнокислой соли Ce(NO₃)₃ · 6H₂O при 500°C в течение 3 ч, пропитывали раствором азотнокислого кобальта Co(NO₃)₂ · 6H₂O из расчета содержания в готовом катализаторе 0.5, 1, 2.5, 5, 10 и 15 мас. % CoO, сушили, прогревали на воздухе, повышая температуру от 20 до 500°C со скоростью 10 град/мин, и выдерживали при 500°C в течение 1 ч. Оксид Co₃O₄ синтезировали пиролизом азотнокислого кобальта при 500°C на воздухе в течение 2 ч.

Удельную поверхность образцов находили методом БЭТ. Рентгенофазовый анализ выполняли на дифрактометре ДРОН-3М (“Буревестник”, Россия) в диапазоне углов 2θ от 8° до 70°. Фазовый состав образцов и параметры решетки определяли, сопоставляя полученные рентгенограммы с дифракционными данными из международной картотеки JCPDS [19]. Средний размер кристаллитов оценивали по формуле Дебая–Шеррера.

Формы оксида кобальта в катализаторах изучали методом ТПВ-Н₂ в потоке смеси 6% Н₂ с Ar (30 мл/мин) при нагревании образца со скоростью 5°C/мин в области от 30 до 700°C в соответствии с методикой работы [12]. Образец весом 100 мг помещали в реактор, прогревали в потоке кислорода при 500°C в течение 10 мин и охлаждали до 30°C. Такой образец будем называть **окисленным**. Далее на окисленный образец напускали водородную смесь и записывали профиль ТПВ-Н₂, используя детектор по теплопроводности. Количество по-

глощенного водорода определяли по площади под профилем, сопоставляя ее с соответствующей величиной, полученной для стандарта (NiO). Количество, положение и площади пиков в профилях анализировали с помощью программы OriginPro 2016.

Активность катализаторов изучали в потоке газа с объемным составом 98% Н₂, 1% CO и 1% O₂ при скорости потока 20 мл/мин в соответствии с [12]. На предварительно окисленный образец, содержащий смесь 50 мг порошка катализатора и 70 мг кварца фракции 0.10–0.25 мм, напускали реакционную смесь. Продукты реакции разделяли на колонках с молекулярными ситами 13X и силикагелем и регистрировали на хроматографе Кристалл 2000 М (“Хроматек”, Россия). Значения конверсии CO (γ), O₂ (β) и выхода продуктов CO₂ (δ) и CH₄ (ε) вычисляли при разных температурах по формулам:

$$\begin{aligned}\gamma &= ([CO]_{\text{нач}} - [CO]_{\text{кон}}) / [CO]_{\text{нач}} \times 100\%, \\ \beta &= ([O_2]_{\text{нач}} - [O_2]_{\text{кон}}) / [O_2]_{\text{нач}} \times 100\%, \\ \delta &= [CO_2]_{\text{кон}} / [CO]_{\text{нач}} \times 100\%, \\ \varepsilon &= [CH_4]_{\text{кон}} / [CO]_{\text{нач}} \times 100\%.\end{aligned}$$

Концентрации реагентов [CO]_{нач}, [CO]_{кон}, [O₂]_{нач}, [O₂]_{кон} и [CH₄]_{кон} определяли на входе и выходе из реактора. При нахождении концентраций реагентов хроматографическим методом с погрешностью 5% ошибка для значений γ и δ составляла Δ = ±(3–4)%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристики образцов по данным РФА

В табл. 1 приведены данные РФА для образцов CeO₂, Co₃O₄ и (0.5–15)%CoO/CeO₂. Межплоскостные расстояния (*d*, Å) и размер кристаллитов (*L*, нм) рассчитаны на основании наиболее интенсивных рефлексов (*I*, %) для соответствующих фаз. Сопоставление значений параметра *d* показывает, что в образцах (0.5–15)%CoO/CeO₂ оксид церия находится в кубической модификации. В образцах (10–15)%CoO/CeO₂ также присутствует фаза кобальтовой шпинели с параметрами, характерными для чистого оксида Co₃O₄.

Из табл. 1 видно, что оксид Co₃O₄ с наибольшим размером кристаллитов *L* = 20 нм обладает наименьшей удельной поверхностью (*S*_{уд} = 6 м²/г). Поверхность оксида CeO₂ (*S*_{уд} = 66 м²/г) выше, чем у образцов (0.5–15)%CoO/CeO₂, для которых ее значение понижается от 60 до 44 м²/г с увеличением содержания в них оксида кобальта.

Образование фазы Co₃O₄ в образцах (10–15)%CoO/CeO₂ ожидаемо, так как количество катионов кобальта в них ((1.6–2.8) × 10¹⁹ м⁻²)

Таблица 1. Характеристики образцов CeO₂, Co₃O₄ и (0.5–15)%CoO/CeO₂

Образец	S _{уд} , м ² /г	Фазовый состав	Параметры рентгенограмм		Размер кристаллитов, нм
			d, Å	I, %	
CeO ₂	66	CeO ₂ (кубическая решетка)	3.127	100	11
Оксид кобальта	6	Co ₃ O ₄ (шпинель)	2.437	100	20
(0.5–5)%CoO/CeO ₂	60–56	CeO ₂ (кубическая решетка)	3.127	100	11
10%CoO/CeO ₂	50	CeO ₂ (кубическая решетка)	3.123	100	10
		Co ₃ O ₄ (шпинель)	2.436	7	7
15%CoO/CeO ₂	44	CeO ₂ (кубическая решетка)	3.130	100	11
		Co ₃ O ₄ (шпинель)	2.441	12	10

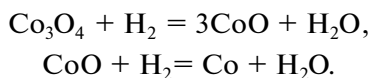
Примечание. d – межплоскостное расстояние, I – интенсивность основных рефлексов в разных фазах.

превышает количество ионов на поверхности носителя. Размер кристаллитов нанесенного Co₃O₄(7–10 нм) меньше, чем у чистого оксида Co₃O₄ (20 нм). Фаза Co₃O₄ не наблюдается в образцах с содержанием 0.5–5% CoO. Вероятно, при синтезе этих катализаторов скорость агрегации частиц оксида кобальта в структуру Co₃O₄ может быть невелика как из-за низкой концентрации частиц CoO, так и возможности их достаточно сильного взаимодействия с носителем. Сила взаимодействия между CoO и CeO₂ в этом процессе может быть определяющей, так как, например, на инертном носителе SiO₂ с высокой удельной поверхностью (46 и 196 м²/г) в образцах 5%CoO/SiO₂ весь нанесенный оксид кобальта образует кобальтовую шпинель, как было показано нами ранее в [12].

Таким образом, отсутствие рефлексов фазы Co₃O₄ в дифрактограммах образцов 0.5–5%CoO/CeO₂, небольшой размер кристаллитов фазы Co₃O₄ в катализаторах (10–15)%CoO/CeO₂, по сравнению с таковым в Co₃O₄ и сохранение структурных параметров носителя в кобальтсодержащих образцах свидетельствуют о высокой дисперсности оксида кобальта и его стабилизации на поверхности CeO₂ в результате достаточно сильного взаимодействия между оксидами.

Формы оксида кобальта в образцах (0.5–15)%CoO/CeO₂ по данным ТПВ-H₂

На рис. 1 приведены профили ТПВ-H₂ для образцов (0.5–15)%CoO/CeO₂, Co₃O₄ и CeO₂. В случае оксида кобальта профиль имеет плечо при 330°C и максимум при T_{max} = 385°C (кривая δ), что соответствует последовательному восстановлению Co₃O₄:



В первой реакции катионы Co³⁺ в октаэдрической координации восстанавливаются до Co²⁺, а во второй катионы Co²⁺ в тетраэдрической координации восстанавливаются до металлического Co. Водород в реакциях расходуется в отношении 1 : 3 [20]. Профиль оксида церия (кривая I) имеет пики поглощения водорода при T_{max} равной 390 и 506°C. В соответствии с [21] они обусловлены восстановлением нестехиометрического оксида CeO_x. В табл. 1 и 2 приведены количества поглощенного катализаторами водорода ([H₂], моль/г) и удельные поверхности образцов (S_{уд}, м²/г). Отношение этих величин соответствует количеству поглощенного водорода на квадратном метре оксида (N_{H₂}, моль/м²). Для CeO₂ значение N_{H₂} = 0.13 × 10⁻⁴ моль/м², что близко к стехиометрическому количеству ионов кислорода на поверхности (~0.11 × 10⁻⁴ моль/м²). Следовательно, можно полагать, что в температурном интервале 300–600°C водород окисляется кислородом поверхности оксида. В пользу этого свидетельствует и тот факт, что окисление водорода кислородом из объема оксида CeO₂ протекает при T > 700°C.

На рис. 1 профили для образцов (0.5–15)%CoO/CeO₂ представлены кривыми 2–7. В работе [22] полагают, что сильно взаимодействующий с носителем высокодисперсный оксид Co₃O₄ присутствует в катализаторах в двух формах. В них частицы Co₃O₄ отличаются размером и температурой восстановления. Так, форма 1 состоит из частиц оксида кобальта небольшого размера, которые восстанавливаются водородом в области 70–175°C. Более крупные частицы этого оксида в форме 2 восстанавливаются только при 170–225°C. Продукт этих реакций CoO восстанавливается до металла в области 225–325°C согласно [22]. Пик поглощения водорода, обусловленный восстановлением CoO, смещается в область высоких температур от 270 до 290°C с увеличением содержания оксида кобальта в об-

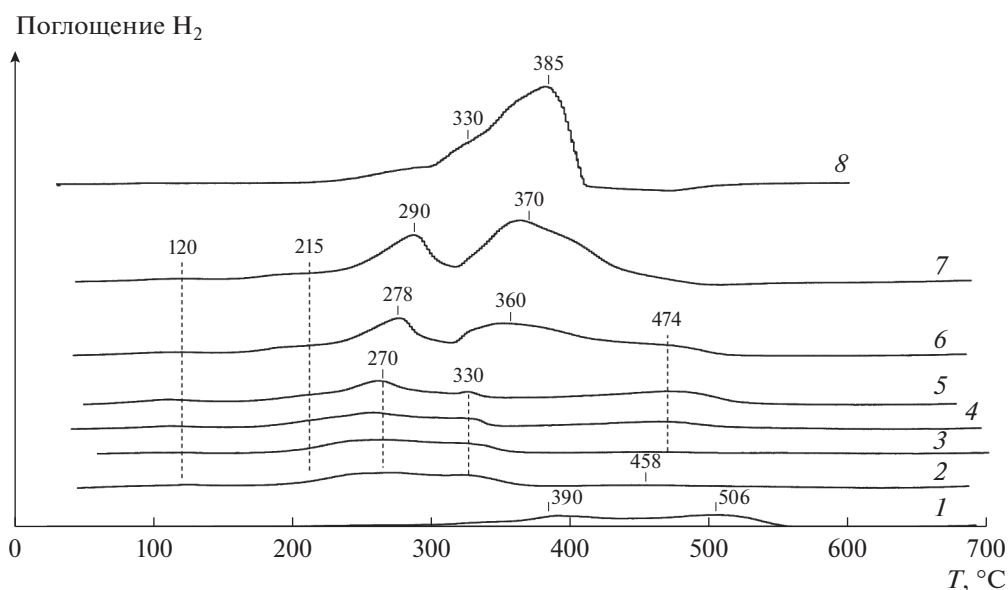


Рис. 1. Профили ТПВ- H_2 для окисленных образцов CeO_2 (1), 0.5% CoO/CeO_2 (2), 1% CoO/CeO_2 (3), 2.5% CoO/CeO_2 (4), 5% CoO/CeO_2 (5), 10% CoO/CeO_2 (6), 15% CoO/CeO_2 (7), Co_3O_4 (8).

разцах от 5 до 15%. Такой сдвиг можно объяснить возрастанием размера кристаллитов оксида кобальта. В профилях образцов (10–15)% CoO/CeO_2 (кривые 6 и 7) имеются интенсивные пики в области 325–425°C, соответствующей восстановлению чистого оксида Co_3O_4 (кривая 8). Эти пики, наиболее вероятно, характеризуют восстановление крупных частиц фазы Co_3O_4 , слабо взаимодействующей с носителем [16, 23]. Ее присутствие в образцах подтверждают данные РФА из табл. 1. В профилях 2–7 наблюдаются пики при $T_{max} = 458–474^\circ C$, расположенные выше температурной области восстановления фазы Co_3O_4 . Они связаны с оксидом кобальта, так как их интенсивность и положение зависят от содержания нанесенного оксида в образцах. В соответствии с [12, 23] в этой температурной области восстанавливаются частицы оксида CoO , сильно взаимодействующего с носителем, который, возможно,

формируется в водороде из дисперсного оксида Co_3O_4 .

Таким образом, в окисленных образцах (0.5–15)% CoO/CeO_2 присутствуют две формы дисперсного оксида Co_3O_4 . Они восстанавливаются водородом до CoO в разных температурных областях: 70–175 и 170–225°C. Катализаторы 10% CoO/CeO_2 и 15% CoO/CeO_2 содержат фазу Co_3O_4 (325–425°C). Повышение температуры окисления водорода кислородом этих структур свидетельствует об увеличении в них прочности связи кислорода при возрастании размера частиц оксида кобальта.

В табл. 2 приведены общие количества поглощенного водорода $[H_2]$ образцами (0.5–15)% CoO/CeO_2 и рассчитанные количества водорода $[H_2]_p$, которые необходимо затратить на восстановление всего нанесенного Co_3O_4 до металла. Их разность $\eta = [H_2] - [H_2]_p$ соответствует количеству атомов

Таблица 2. Количество поглощенного водорода образцами в ТПВ- H_2

Образец	$[H_2] \times 10^3$, моль/г	$[H_2]_p \times 10^3$, моль/г	$([H_2] - [H_2]_p) \times 10^3$, моль/г
0.5% CoO/CeO_2	1.0	0.088	0.9
1% CoO/CeO_2	0.74	0.18	0.56
2.5% CoO/CeO_2	1.1	0.44	0.66
5% CoO/CeO_2	1.56	0.88	0.68
10% CoO/CeO_2	2.35	1.76	0.59
15% CoO/CeO_2	2.96	2.64	0.32
CeO_2	0.88	0	0.88

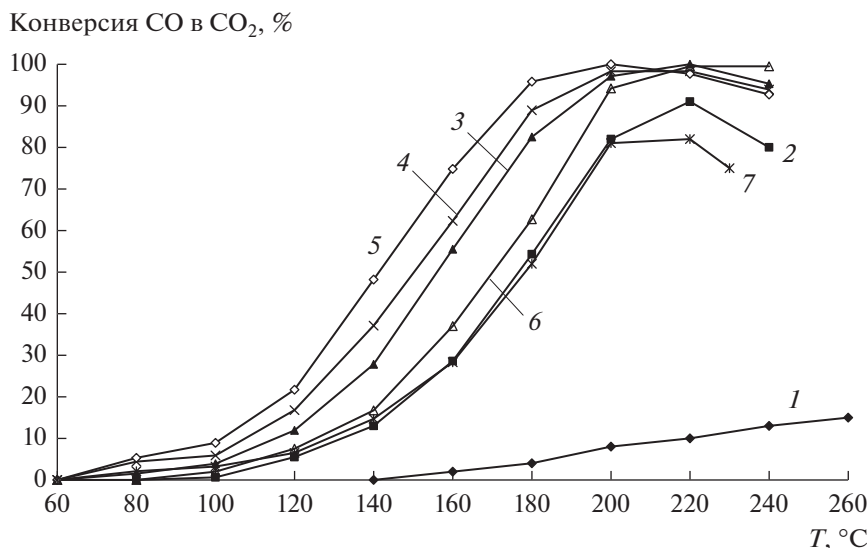


Рис. 2. Зависимости конверсии СО в СО₂ от температуры для образцов CeO₂ (1), 1%CoO/CeO₂ (2), 2.5%CoO/CeO₂ (3), 5%CoO/CeO₂ (4), 10%CoO/CeO₂ (5), 15%CoO/CeO₂ (6), Co₃O₄ (7).

кислорода катализатора, поставляемому носителем в реакцию окисления водорода. Так, при содержании 0.5% CoO величина $\eta = 0.9 \times 10^{-3}$ моль/г сопоставима с количеством атомов кислорода, поставляемых оксидом CeO₂ (0.88×10^{-3} моль/г) для окисления водорода. Для образца 1%CoO/CeO₂ значение η уменьшается до 0.56×10^{-3} моль/г, а далее с ростом содержания оксида кобальта до 5% повышается до 0.68×10^{-3} моль/г. Это означает, что в указанных катализаторах кислород нанесенного оксида и носителя окисляет водород. В случае образцов 10%CoO/CeO₂ и 15%CoO/CeO₂ количество атомов кислорода носителя, участвующего в окислении водорода, уменьшается до 0.59×10^{-3} и 0.3×10^{-3} моль/г соответственно, вероятно, из-за увеличения покрытия поверхности CeO₂ частицами фазы Co₃O₄, слабо связанными с носителем.

Как видно из рис. 1, в профилях 2–7 кобальт-содержащих образцов отсутствуют широкие пики поглощения водорода при 390 и 506°С, которые наблюдаются в профиле 1 образца CeO₂. Это обусловлено синергическим эффектом, благодаря которому при сильном взаимодействии Co₃O₄–CeO₂ понижается энергия связи кислорода в оксидах, а температура реакции окисления водорода таким кислородом падает до 70–290°С относительно таковой для чистых оксидов Co₃O₄ (300–400°С) и CeO₂ (300–550°С).

Окисление СО кислородом в избытке водорода на образцах (1–15)%CoO/CeO₂

На рис. 2 приведены зависимости конверсии СО в СО₂ от температуры $\gamma(T)$ в области 60–

260°С, которые получены в потоке смеси СО + O₂ + H₂ на образцах (1–15)%CoO/CeO₂ и оксидах Co₃O₄ и CeO₂. Видно, что с ростом содержания оксида кобальта в образцах от 0 до 15% конверсия СО увеличивается, зависимости $\gamma(T)$ смещаются в область низких температур (кривые 1–5). Максимальная конверсии γ_{max} , близкая 100% при 180°С, отмечается для образце 10%CoO/CeO₂. В области 60–200°С конверсия СО в его присутствии выше, чем на 15%CoO/CeO₂ (кривые 5 и 6). Это может быть связано с уменьшением адсорбции СО при повышении содержания фазы оксида кобальта в указанных образцах согласно [18]. В случае оксида Co₃O₄ значение γ_{max} составляет 83% при $T = 220$ °С (кривая 7), а на CeO₂ величина γ_{max} достигает 15% при 260°С (кривая 1).

Наблюдаемое увеличение конверсии СО в низкотемпературной области 60–200°С с ростом содержания оксида кобальта в образцах (1–15)%CoO/CeO₂ относительно этого показателя для оксидов Co₃O₄ и CeO₂ позволяет полагать, что реакция протекает на дисперсных формах Co₃O₄, в которых прочность связи кислорода ниже, чем в отдельных оксидах.

Влияние реакций окисления водорода и метанирования на конверсию СО в СО₂

На рис. 3 приведены зависимости конверсии СО, O₂ и выход СО₂, CH₄ от температуры в области 60–340°С, полученные на самом активном в окислении СО образце 10%CoO/CeO₂. Так, в интервале от 60 до 160°С реакция окисления СО в СО₂ протекает со 100% селективностью, поскольку

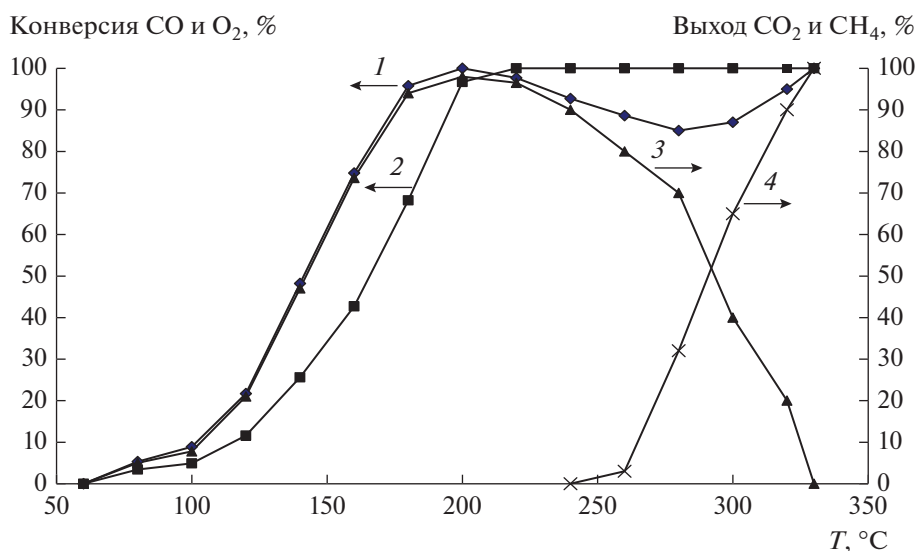


Рис. 3. Зависимости конверсии СО (1), О₂ (2) и выхода продуктов СО₂ (3), СН₄ (4) от температуры в присутствии катализатора 10%CoO/CeO₂ в потоке смеси СО + О₂ + Н₂.

ку количества расходуемого оксида углерода (кривая 1) и кислорода (кривая 2) соответствуют стехиометрическим коэффициентам уравнения $\text{CO} + 0.5\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$. При $T > 160^\circ\text{C}$ расход кислорода увеличивается и превосходит величину, необходимую для окисления СО, из-за участия О₂ в реакции окисления водорода. В соответствии с данными ТПВ-Н₂ при этих температурах водород окисляется кислородом на дисперсном Co₃O₄. Несмотря на то, что в температурной области 180–220°C кислород расходуется полностью в этих реакциях ($\beta = 100\%$), конверсия СО близка к 100%, вероятно, из-за протекания реакций на разных формах Co₃O₄. Скорость окисления СО в СО₂ при 220–240°C понижается (кривые 1 и 3) в результате увеличения скорости расходования кислорода на окисление водорода по сравнению со скоростью его расходования на окисление СО. При температуре выше 240°C наблюдается метан в газовой фазе (кривая 4). В этом случае выход СО₂ падает из-за дополнительного расхода СО в реакции метанирования. В тоже время метанирование приводит к увеличению конверсии СО.

На рис. 4 сопоставлены зависимости выхода СО₂ и СН₄ от температуры для образцов 10%CoO/CeO₂ и Co₃O₄. Видно, что в случае Co₃O₄ в области температур $T > 220^\circ\text{C}$, когда выход СО₂ становится ниже ~50%, в газовой фазе появляется метан (кривые 3 и 4). Реакция метанирования начинается при 220°C, и при 280°C выход СН₄ достигает 100%. На катализаторе 10%CoO/CeO₂ образование метана наблюдается при более высоких температурах — от 260 до 330°C (кривая 2).

Согласно [10] метанирование протекает при диссоциативной адсорбции реагентов СО и Н₂ на частицах металла Со. Так как в нашем случае температура реакции ниже температуры полного восстановления водородом оксида Co₃O₄ до металлического кобальта (~385°C) (рис. 1), то на частично восстановленном оксиде Co₃O₄ процесс может идти через адсорбцию СО на катионах Со³⁺ и диссоциацию молекул СО и Н₂ на катионах Со²⁺, расположенных рядом с кислородными вакансиями, в соответствии с механизмом, предложенным для Co₃O₄ в [24]. В случае образца 10%CoO/CeO₂ активными центрами в метанировании могут быть как частицы металлического кобальта, образующиеся при восстановлении дисперсного Co₃O₄ водородом при $T \leq 260^\circ\text{C}$, так и катионы кобальта в частично восстановленной фазе Co₃O₄. Механизма метанирования на кобальтцириевых катализаторах требует дополнительного исследования.

Из рис. 4 видно, что окисление СО в водородсодержащей смеси протекает в более широком температурном окне (60–350°C) на образце 10%CoO/CeO₂, чем на оксиде кобальта (60–260°C) (кривые 1 и 3). Это связано с особенностями восстановления образцов в смеси СО + О₂ + Н₂ при высоких температурах. Оксид Co₃O₄ восстанавливается легче, чем 10%CoO/CeO₂, поэтому его активность в метанировании выше (кривые 2 и 4), а в окислении СО — меньше (кривые 1 и 3), чем у катализатора. Более высокая активность в окислении СО оксида кобальта в составе катализатора 10%CoO/CeO₂ по сравнению с Co₃O₄ в области

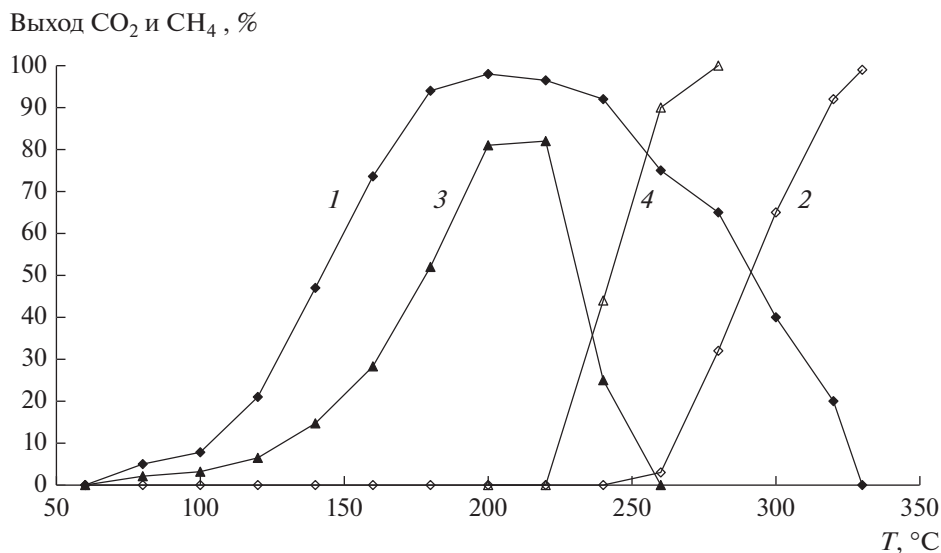


Рис. 4. Зависимости выхода продуктов CO₂ (1 и 3) и CH₄ (2 и 4) от температуры в потоке смеси CO + O₂ + H₂ в присутствии образцов 10%CoO/CeO₂ (1 и 2) и Co₃O₄ (3 и 4).

220–350°C может быть связана с поддержанием кобальтовых центров в окисленном состоянии за счет кислорода носителя.

Для выяснения природы оксида кобальта, участвующего в реакции окисления CO при низких температурах, было проведено сравнение активностей окисленного катализатора и образца, подвергнутого восстановительно-окислительной обработке, изменяющей соотношение форм оксида кобальта.

Природа оксида кобальта, участвующего в низкотемпературном окислении CO на катализаторе 10%CoO/CeO₂

На рис.5 сопоставлены профили ТПВ-H₂ для образца 10%CoO/CeO₂: окисленного (образец 1, кривая 1) и восстановленного в опыте ТПВ-H₂, а затем окисленного в потоке кислорода при 500°C в течение 20 мин (образец 2, кривая 2). Профили состоят из шести пиков с максимумами при температурах T_{max}. Количества поглощенного водорода (моль/г) в пиках (Σ(T_{max})) приведены в табл. 3 для образцов 1 и 2 соответственно. Видно, что после восстановительно-окислительной обработки образец 2 содержит примерно в три раза меньше атомов кислорода в двух формах дисперсного Co₃O₄ (130°C), Co₃O₄ (245°C) и оксиде CoO (470°C), чем в таких же формах оксида кобальта в окисленном образце 1. В образцах 1 и 2 количество кислорода в форме CoO (270, 277°C) практически совпадает, а при восстановлении фазы Co₃O₄ (344, 375°C) и Co₃O₄ (336, 375°C) расходует-

ся 1.034 × 10⁻³ и 1.13 × 10⁻³ моль/г атомов кислорода соответственно. В шести пиках суммарное количество кислорода для образца 1 (2.36 × 10⁻³ моль/г) больше, чем для образца 2 (1.798 × 10⁻³ моль/г) на ~24%. Это различие можно объяснить присутствием в образце 2 либо частиц металлического Co, окисление которых кислородом затруднено, либо соединений CeCoO_x с высокой прочностью связи кислорода, не активного в окислении водорода [25].

На рис. 6 приведены зависимости конверсии CO в CO₂ от температуры, полученные в смеси CO + O₂ + H₂ для окисленного образца 10%CoO/CeO₂ (кривая 1), для образца 10%CoO/CeO₂, восстановленного в условиях ТПВ-H₂, а затем окисленного в потоке кислорода (кривая 2), и окисленного образца Co₃O₄ (кривая 3). Видно, что окисленный образец 10%CoO/CeO₂ обладает наибольшей активностью в реакции. Так, в его присутствии получена 50% конверсия при T₅₀ ≈ 140°C, а при 180–220°C этот показатель близок к 100%. После восстановительно-окислительной обработки активность образца практически совпадает с активностью чистого оксида Co₃O₄. На них 50% конверсия CO достигается только при T₅₀ ≈ 170°C, максимальные значения конверсии (80 и 91%) зафиксированы при 200 и 220°C. С учетом данных табл. 3 можно полагать, что активность в окислении CO окисленного образца 10%CoO/CeO₂ в температурной области T₅₀ ≈ 140°C обусловлена дисперсным оксидом Co₃O₄, так как уменьшение в 3 раза количества частиц в этой форме оксида согласуется со сни-

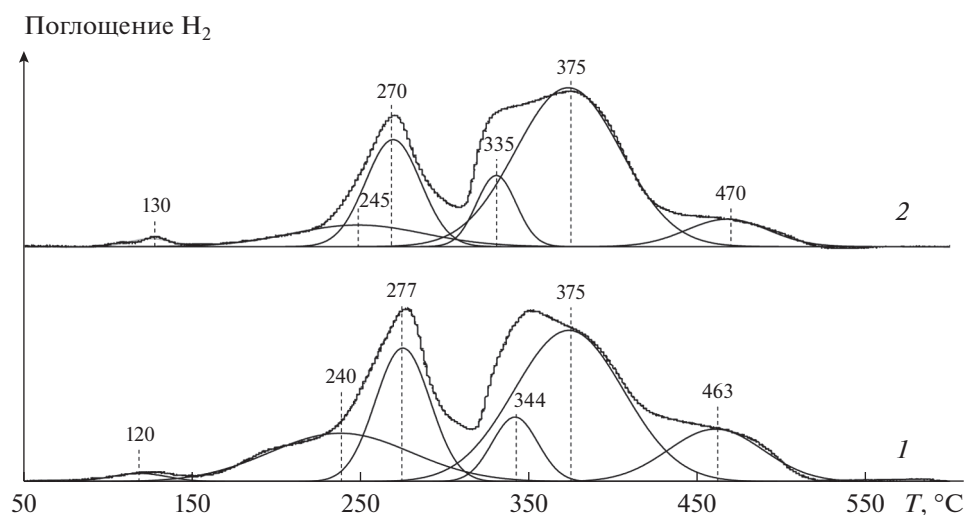


Рис. 5. Профили ТПВ-Н₂ для образца 10%CoO/CeO₂: окисленного (1); восстановленного в опыте ТПВ-Н₂ а затем окисленного в потоке кислорода при 500°C в течение 20 мин (2).

жением активности катализатора в реакции окисления СО. После восстановительно-окислительной обработки в образце 10%CoO/CeO₂ оксид кобальта присутствует в двух основных формах: оксид CoO (270°C) и фаза Co₃O₄ (335–375°C), на которых может протекать окисление СО при температуре $T_{50} = 170^\circ\text{C}$. Участие частиц нанесенной фазы Co₃O₄ в реакции при 170°C подтверждается также данными об ее активности в катализаторах CoO/SiO₂ и CoO/ZrO₂ в [12]. Маловероятно участие CoO (460–470°C) в составе образца

10%CoO/CeO₂ в окислении СО из-за высокой прочности в нем связи кислорода.

О механизме реакции окисления СО при низких температурах в смеси СО + O₂ + H₂ на катализаторах CoO/CeO₂

Среди исследованных образцов (1–15)%CoO/CeO₂, Co₃O₄ и CeO₂ в реакции окисления СО в СО₂ в потоке смеси СО + O₂ + H₂ максимальной активностью обладает катализатор 10%CoO/CeO₂. В его присутствии температура 50%-ного превращения

Таблица 3. Площади пиков $\Sigma(T_{\max})$ в профилях ТПВ-Н₂ образца 10%CoO/CeO₂: окисленного (образец 1) и подвергнутого восстановительно-окислительной обработке (образец 2)

Образец	$T_{\max}, ^\circ\text{C}$	$\Sigma(T_{\max}) \times 10^3$, моль/г	Восстановление в водороде	Состояние оксида кобальта
1	120	0.055	Co ³⁺ → Co ²⁺	Co ₃ O ₄ (форма 1)
	240	0.52	Co ³⁺ → Co ²⁺	Co ₃ O ₄ (форма 2)
	277	0.4	Co ²⁺ → Co ⁰	CoO (формы 1, 2)
	344	0.184	Co ³⁺ → Co ²⁺	Фаза Co ₃ O ₄
	375	0.85	Co ²⁺ → Co ⁰	Фаза CoO
	463	0.35	Co ²⁺ → Co ⁰	CoO (форма 1 или 2)
2	130	0.018	Co ³⁺ → Co ²⁺	Co ₃ O ₄ (форма 1)
	245	0.17	Co ³⁺ → Co ²⁺	Co ₃ O ₄ (форма 2)
	270	0.35	Co ²⁺ → Co ⁰	CoO (формы 1, 2)
	335	0.17	Co ³⁺ → Co ²⁺	Фаза Co ₃ O ₄
	375	0.96	Co ²⁺ → Co ⁰	Фаза CoO
	470	0.13	Co ²⁺ → Co	CoO (форма 1 или 2)

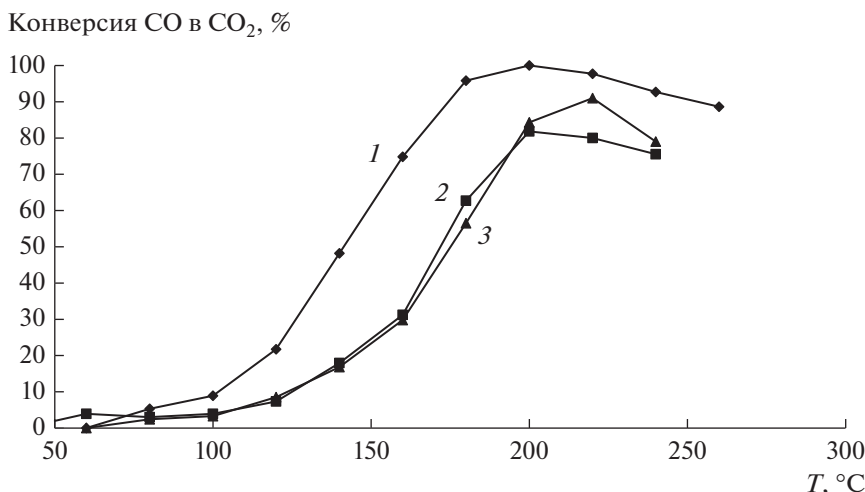


Рис. 6. Зависимости конверсии СО в СО₂ от температуры, полученные на окисленном образце 10%СоО/СеО₂ (1), на образце 10%СоО/СеО₂, подвергнутом восстановительно-окислительной обработке (2), и на окисленном образце Со₃О₄ (3).

СО в СО₂ составляет 140°C при селективности 100% (рис. 3). В области 180–220°C конверсия СО в СО₂ близка к 100% при содержании СО на выходе ~10 м. д. Далее выход СО₂ понижается при 220–240°C в результате конкуренции за кислород в реакциях окисления СО и Н₂, а выше 240°C — из-за увеличения расхода СО в метанировании.

На образце 10%СоО/СеО₂ температурное окно окисления оксида углерода находится в интервале 60–330°C и значительно шире такового для фазы оксида Со₃О₄ (100–260°C). Это обусловлено высокой активностью дисперсного оксида Со₃О₄ при низких температурах и его малой активностью при высоких температурах в реакциях окисления водорода и метанирования по сравнению с активностью в окислении СО (рис. 2 и 4). В соответствии с данными табл. 3 в окисленном образце 10%СоО/СеО₂ дисперсный оксид кобальта присутствует в двух формах: Со₃О₄ (120°C) и Со₃О₄ (240°C). В них активный кислород легче окисляет водород при указанных температурах, чем кислород фазы Со₃О₄ (375°C). Это позволяет полагать, что дисперсный оксид кобальта присутствует в катализаторе в виде кластеров Со_xО_y. В результате их сильного взаимодействия с носителем они, возможно, имеют искаженную структуру Со₃О₄. В ней присутствует больше ионов кислорода, энергия связи которых меньше, чем у таковых в фазе Со₃О₄, слабо связанной с СеО₂ [26, 27]. Этим объясняется высокая активность кластеров в окислении СО по сравнению с фазой Со₃О₄ в чистом оксиде кобальта (рис. 2) или в катализаторах 5%СоО/СиО₂ и 10%СоО/ЗгО₂ [12]. В пользу этого свидетельствует также уменьшение активности образца 10%СоО/СеО₂ при низких температурах

после его восстановительно-окислительной обработки, в результате которой кластеры превращаются в частицы фазы Со₃О₄ и оксида СоО (рис. 5 и 6).

Имеется корреляция между активностями образцов (1–10)%СоО/СеО₂ в реакции окисления СО в СО₂ в смеси СО + О₂ + Н₂ и в хемосорбции СО при 20°C, изученной в [18]. Повышение скорости окисления и количества адсорбированного СО в этих процессах с увеличением содержания оксида кобальта в образцах предполагает их протекание на кластерах Со_xО_y. Так, на образце 10%СоО/СеО₂ оксид углерода окисляется в основном на кластерах Со_xО_y, которые характеризуются температурой восстановления в Н₂ при 240°C. Они содержат достаточное количество ионов кислорода (0.52×10^{-3} моль/г) с низкой связью для образования на них адсорбционных комплексов в количествах 0.18×10^{-3} и 0.21×10^{-3} моль/г при адсорбции СО и СО + О₂ соответственно. Вклад в окисление и адсорбцию СО кластеров Со_xО_y (120°C) мал из-за низкого содержания в них ионов кислорода (0.055×10^{-3} моль/г). Маловероятно также участие в реакции окисления СО адсорбционных комплексов, образующихся на поверхности, не занятой оксидом кобальта, так как при адсорбции СО на СеО₂ их количество не превышает 0.83×10^{-5} моль/г, и они обладают высокой температурой разложения ($T > 300^\circ\text{C}$) согласно [18]. С этим связана низкая конверсия $\gamma_{\text{max}} = 15\%$ при 260°C на СеО₂ (рис. 2).

Корреляция между активностями образцов (1–15)%СоО/СеО₂ в реакции окисления СО в СО₂ в смеси СО + О₂ + Н₂ и в хемосорбции СО при 20°C позволяет объяснить температурную за-

висимость конверсии CO в CO₂ с помощью температурной зависимости разложения адсорбционных комплексов, которые формируются при адсорбции CO с участием кислорода кластеров оксида кобальта и газовой среды [18]. Так, в начале хемосорбции CO окисляется кислородом центров окисления в кластерах с образованием Н- и бидентатных и 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 CO на поверхности катализатора. Появление карбонатных комплексов сопровождается созданием анионных вакансий и восстановлением катионов. При взаимодействии CO с Co²⁺, Co⁺ и Co⁰ формируются карбонильные комплексы. Комплексы Co⁺-CO и Co⁰-CO, расположенные рядом с кислородными вакансиями, представляют собой центры диссоциативной адсорбции молекулярного кислорода. При адсорбции O₂ на этих центрах адсорбированный CO окисляется им до CO₂, и залечивает кислородные вакансии при 20°C. Залечивание вакансий понижает энергию связи кислорода в карбонатных комплексах, смещает температурную область разложения Н- и бидентатных карбонатов до 50–200°C и поддерживает центры окисления в окисленном состоянии, активном в отношении последующей адсорбции и окисления CO. Также понижается температура разложения более прочно связанных с поверхностью монодентатных карбонатных комплексов до 200–400°C.

На основании вышесказанного можно полагать, что конверсия CO в CO₂ при низких температурах 60–220°C на образце 10%CoO/CeO₂ обусловлена температурной зависимостью разложения Н- и бидентатных карбонатов. При T > 220°C в условиях конкуренции за кислород в реакциях окисления CO и H₂ в окислении CO могут участвовать монодентатные карбонаты. Следует отметить, что разложение карбонатных комплексов — лимитирующая стадия в реакции CO + O₂ → CO₂ на катализаторе, так как стадии образования карбонатных комплексов при хемосорбции CO и O₂, реокисления катализатора и десорбции CO₂ протекают при 20°C и являются быстрыми согласно [18]

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами РФА и ТПВ-Н₂ изучены окисленные образцы (0.5–15)%CoO/CeO₂, в которых оксид кобальта присутствует в двух формах высокодисперсного Co₃O₄, взаимодействующих с носителем (кластеров Co_xO_y), и в виде фазы Co₃O₄.

Наибольшей активностью в реакции окисления CO в CO₂ в водородсодержащей смеси обла-

дает образец 10%CoO/CeO₂ при низкой температуре T₅₀ ≈ 140°C. Конверсия CO в CO₂ близкая к 100% достигается при 180–220°C. При температуре 220–240°C выход CO₂ понижается в результате конкуренции за кислород в реакциях окисления CO и H₂, а при T > 240°C — из-за увеличения расхода CO в реакции метанирования.

Окисление CO в области 60–180°C протекает на кластерах Co_xO_y. При этой температуре активность частиц фазы Co₃O₄ в чистом оксиде и в катализаторе 10%CoO/CeO₂ меньше, чем у кластеров.

На основании данных о свойствах адсорбционных комплексов, образующихся на поверхности изученных катализаторов с участием кислорода катализатора и адсорбированного кислорода, сделан вывод об участии Н- и бидентатных карбонатов в реакции окисления CO в CO₂ в смеси CO + O₂ + H₂ при низких температурах 50–200°C.

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. 416 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 Compd. 2019. V. 784. P. 1248.
5. Kim H.J., Lee G., Jang M.G., Noh K.J., Han L.W. // 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. Jansson J. // J. Catal. 2000. V. 194. P. 55.
8. Jansson J., Palmqvist A.E.C., Fridell E., Skoglundh M., Osterlund L., Thornahlend P., Langer V. // J. Catal. 2002. V. 2011. P. 387.
9. Feng Y., Li L., Niu S., Qu Y., Zhang Q., Li Y., Zhao W., Li H., Shi J. // Appl. Catal. B: Env. 2012. V. 111–112. P. 461.
10. 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.
11. Yung M.M., Holmgren E.M., Ozkan U.S. // J. Catal. 2007. V. 247. P. 356.

12. Ильичев А.Н., Быховский М.Я., Шашкин Д.П., Фаттахова З.Т., Корчак В.Н. // Кинетика и катализ. 2021. Т. 62. № 6. С. 744. (Ilichev A.N., Bykhovsky M.Ya., Fattakhova Z.T., Shashkin D.P., Korchak V.N. // Kinet. Catal. 2021. V. 62. № 6. P. 787.).
13. Lu J., Wang J., Zou Q., Zhou Q., Fang J., He S., He D., Luo Y. // J. Alloys Compd. 2019. V. 784. P. 1248.
14. Иванин И.А., Кротова И.Н., Удалова О.В., Занавескин К.Л., Шилина М.И. // Кинетика и катализ. 2021. Т. 62. № 6. С. 757.
15. Zhao Z., Yung M.M., Ozkan U.S. // Catal. Commun. 2008. V. 9. P. 1465.
16. Kang M., Song M.M., Lee C.H. // Appl. Catal. A: Gen. 2003. V. 251. P. 143.
17. Woods M.P., Gawade P., Tan B., Ozkan U.S. // Appl. Catal. B: Env. 2010. V. 97. P. 28.
18. Ильичев А.Н., Фаттахова З.Т., Шашкин Д.П., Матышак В.А., Корчак В.Н. // Кинетика и катализ. 2016. Т. 57. № 5. С. 694. (Ilichev A.N., Fattakhova Z.T., Shashkin D.P., Matyshak V.A., Korchak V.N. // Kinet. Catal. 2016. V. 57. № 5. P. 686.)
19. Powder Diffraction File. Alphabetical Index. Inorganic phases, JCPDS, International Center for Diffraction Data, Pennsylvania, USA, 1992.
20. Liotta L.F., Carlo G.D., Pantaleo G., Venezia A.M., Deganelo G. // Appl. Catal. B: Env. 2006. V. 66. P. 217.
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. (Ilichev A.N., Bykhovsky M.Ya., Fattakhova Z.T., Shashkin D.P., Fedorova Yu.E., Matyshak V.A., Korchak V.N. // Kinet. Catal. 2019. V. 60. № 5. P. 661.)
22. Arango-Diaz A., Cecilia J.A., Marrero-Jerez J., Nunez P., Jimenez-Jimenez J., Rodriguez-Castellon E. // Ceramic Int. 2016. V. 42. P. 7462.
23. Luo J.-Y., Meng M., Li X., Li X.-G., Zha Y.-Q., Hu T.-D., Xie Y.-N., Zhang J. // J. Catal. 2008. V. 254. P. 310.
24. Zhu H., Razzaq R., Jiang L., Li C. // Catal. Commun. 2012. V. 23. P. 43.
25. Фирсова А.А., Хоменко Т.И., Сильченкова О.Н., Корчак В.Н. // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. № 2. С. 317. (Firsova A.A., Khomenko T.I., Silchenkova O.N., Korchak V.N. // Kinet. Catal. 2010. V. 51. № 2. P. 299.)
26. Yu K., Lou L., Liu S., Zhou W. // Adv. Sci. 2020. V. 7. P. 1.
27. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. Москва: Академкнига, 2004. 679 с.

The Nature of the Activity of CoO/CeO₂ Catalysts in CO Oxidation with Oxygen in Excess Hydrogen

A. N. Ilichev¹*, M. Ya. Bykhovsky¹, Z. T. Fattakhova¹, D. P. Shashkin¹, and V. N. Korchak¹

¹*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia*

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

Samples of (0.5–15)%CoO/CeO₂, Co₃O₄ and CeO₂ in the oxidation reaction of CO to CO₂ in a mixture of CO + O₂ + H₂ in the region of 40–340°C were studied. The greatest activity in the oxidation of CO is 10%CoO/CeO₂ with a characteristic value of the conversion of CO to CO₂ $\gamma_{50} = 50\%$ at $T_{50} \approx 140^\circ\text{C}$ and $\gamma \approx 100\%$ at $T = 180\text{--}220^\circ\text{C}$. The CO₂ yield decreases at 220–240°C as a result of competition for oxygen in the oxidation reactions of CO and H₂, and at $T > 240^\circ\text{C}$ – due to the consumption of CO in the methanation reaction. According to XRD and TPR-H₂, cobalt oxide in the sample of 10%CoO/CeO₂ is present in two forms of highly dispersed oxide Co₃O₄ (Co_xO_y clusters) interacting with the carrier, and in the form of a phase of Co₃O₄. CO oxidation in the region of 60–180°C occurs on Co_xO_y clusters. Under these conditions, the activity of Co₃O₄ phase particles in pure oxide and in a 10%CoO/CeO₂ catalyst is lower than that of clusters. The influence of the properties of adsorption complexes formed with the participation of oxygen clusters and the gas phase on the dependence of CO conversion on temperature.

Keywords: oxides, CoO/CeO₂ catalysts, low-temperature oxidation of CO in a mixture of CO + O₂ + H₂