

## АКТИВНОСТЬ БИНАРНЫХ ИНДИЙ-КОБАЛЬТОКСИДНЫХ НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДОВ АЗОТА(I, II) МОНООКСИДОМ УГЛЕРОДА

© Т. М. Бойчук, С. Н. Орлик

Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины,  
03028, г. Киев, пр. Науки, д. 31  
E-mail: boichuk.tm@gmail.com

Поступила в Редакцию 27 февраля 2019 г.

После доработки 18 октября 2019 г.

Принята к публикации 14 декабря 2019 г.

*Бинарные индий-кобальтоксидные нанесенные катализаторы показали высокую активность при совместном восстановлении оксидов азота(I, II) монооксидом углерода, которая определяется не только составом, но и очередностью введения активных компонентов. Во влажных реакционных смесях ( $N_2O + NO + CO + H_2O$ ) лучшие показатели достигнуты на катализаторах  $In_2O_3, Co_3O_4/Al_2O_3$ : конверсия реагентов 90–98% при температурах 450–500°C.*

Ключевые слова:  $DeNO_x$ ; In-Co-оксидные катализаторы; диоксид циркония; оксид алюминия; монооксид углерода; влагоустойчивость

DOI: 10.31857/S0044461820020164

Процессы сгорания ископаемого топлива на тепловых электростанциях и в двигателях внутреннего сгорания являются главными источниками загрязнения атмосферы оксидами азота и серы ( $NO_x$ ,  $N_2O$ ,  $SO_2$ ), твердыми частицами, монооксидом углерода, углеводородами и приводят к образованию фотохимического смога, разрушению озонового слоя стратосферы, парниковому эффекту. Одним из наиболее эффективных методов нейтрализации  $NO_x$  выбросных газов является каталитическое восстановление до молекулярного азота монооксидом углерода или углеводородами (СКВ-процесс для содержащих кислород нитрозных газов) [1, 2]. Монооксид углерода привлекателен как восстановитель  $N_2O$  и  $NO$ , поскольку большинство выбросных газов техногенного происхождения наряду с оксидами азота содержат и  $CO$ , и их нейтрализация может быть осуществлена без дополнительного введения восстановителя (безреагентный метод).

Особенностью индийсодержащих катализаторов является стойкость к действию паров воды и диоксида серы [3, 4]. Ранее показано, что наибольшую

активность и влагоустойчивость в реакции селективного восстановления оксида азота(II) легкими углеводородами проявили образцы на основе  $Al_2O_3$ , полученного методом осаждения, содержащие 2.5 и 5.0 мас%  $In_2O_3$  [5]. Среди нанесенных цирконий-оксидных катализаторов наиболее высокую активность как в прямом разложении  $N_2O$ , так и в реакциях восстановления оксида азота(I) показал катализатор 5%  $CoO/ZrO_2$ . При этом в интервале температур 200–300°C монооксид углерода является более эффективным восстановителем  $N_2O$ , чем алканы [6]. Кобальтоксидные алюмоциркониевые композиции  $CoO/(ZrO_2-Al_2O_3)$  проявили высокую активность в реакции СКВ  $NO$  легкими алканами [5].

Бинарные индий-кобальтоксидные катализаторы на основе цеолитов MOR и FER показали высокую активность в реакции разложения закиси азота [7] и СКВ  $NO$  метаном [8], в том числе в присутствии  $H_2O$ .

Для процессов очистки выбросных газов, которые осуществляются при высоких линейных скоростях газовых потоков, используют каталитические ком-

позиции, нанесенные на керамические носители сотовой структуры.

В настоящей работе с целью выяснения влияния состава и способа приготовления бинарных индий-кобальтоксидных катализаторов на их  $\text{deNO}_x$ -активность были приготовлены In–Co-оксидные композиции, нанесенные на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и (или)  $\text{ZrO}_2$ , а также на матрицы сотовой структуры из каолин-аэросила (КА), и изучена их активность в процессе совместного восстановления оксидов азота(I, II) монооксидом углерода, в том числе в присутствии окислителей ( $\text{H}_2\text{O}$  и кислорода).

### Экспериментальная часть

Для приготовления нанесенных катализаторов использовали промышленный образец оксида алюминия марки А-1,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  и бинарный носитель ( $\text{ZrO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ ). Активную фазу, оксиды  $\text{In}_2\text{O}_3$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4$  наносили пропиткой носителя раствором  $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (х.ч.) и (или)  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (х.ч.) необходимой концентрации с последующей просушкой при  $120^\circ\text{C}$  в течение 4 ч и прокаливанием (при  $600^\circ\text{C}$  для индийсодержащих образцов и при  $320^\circ\text{C}$  для кобальтсодержащих образцов) в течение 6 ч [5]. Расчетное содержание активной фазы в приготовленных образцах катализаторов (мас%): 2.5 и 5  $\text{In}_2\text{O}_3$ , 2.5–10  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (в пересчете на металл).

Блочные катализаторы приготовлены путем последовательной пропитки керамических матриц из каолин-аэросила (содержание каолина — 35 мас%, аэросила — 65 мас%) растворами оксинитрата алюминия  $\text{Al}(\text{OH})_k(\text{NO}_3)_m \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $k = 1-2$ ,  $m = 1-2$ ,  $n = 0-2$ ) или оксихлорида циркония ( $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) с последующим импрегнированием активного компонента — оксидов  $\text{In}_2\text{O}_3$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Содержание основных компонентов в каолине (мас%):  $\text{SiO}_2$  — 52–56,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 32–39,  $\text{TiO}_2$  — 1.18–1.3,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 0.79–1.0,  $\text{CaO}$  — 0.5–1.0. Размер каналов и толщина стенок каолин-аэросильного блока составляют  $2 \times 2$  мм и 0.4 мм [9]. Вторичное покрытие из оксидов алюминия, диоксида циркония наносили с целью развития поверхности блочных матриц и повышения дисперсности нанесенных активных компонентов. Расчетное содержание активной фазы в приготовленных образцах катализаторов (мас%): 5  $\text{In}_2\text{O}_3$ , 7–10  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (в пересчете на металл).

Величины удельной поверхности образцов определяли по тепловой десорбции азота. Удельная поверхность каолин-аэросила составила  $110 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ , образцов с вторичным покрытием из  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 59 и  $34.6 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  соответственно. Снижение удельной

поверхности каолин-аэросила при нанесении вторичного оксидного покрытия может быть вызвано как блокированием его пор оксидами алюминия и циркония, так и взаимодействием вторичного носителя с оксидами, которые входят в состав блочной матрицы ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

Электронно-микроскопическое исследование образцов выполнено с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ-125К). Дифрактограммы образцов получали с использованием дифрактометра X'Pert Pro MRD XL (Philips) в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении ( $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$ ). Область  $2\theta$  сканирования —  $20-100^\circ$ .

Каталитическую активность Co-, In-оксидных образцов характеризовали степенью превращения  $\text{N}_2\text{O}$  и NO до молекулярного азота, которую определяли в проточной установке с безградиентным кварцевым реактором при атмосферном давлении в интервале температур  $150-600^\circ\text{C}$ . Предварительно перед катализом образцы катализаторов прогревали в потоке гелия (1 ч,  $600^\circ\text{C}$ ). Температурные зависимости конверсии реагентов получали в режиме снижения температуры. Для совместного восстановления оксидов азота(I, II) использовали реакцию смесь (РС) состава (об%): 0.5  $\text{N}_2\text{O} + 0.2 \text{ NO} + 1.5 \text{ CO}$ . Объемная скорость газового потока составляла  $6000 \text{ ч}^{-1}$ . Для исследования влияния избыточных количеств кислорода в реакцию смесь добавляли 5%  $\text{O}_2$ . Влияние паров воды на активность катализаторов изучали, пропуская реакцию смесь через сатуратор при  $20^\circ\text{C}$  со скоростью  $100 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$  (достигается насыщение газа 2 об%  $\text{H}_2\text{O}$ ). В отдельных опытах в реакцию смесь (0.5%  $\text{N}_2\text{O} + 0.2\% \text{ NO} + 1.5\% \text{ CO} + 2\% \text{ H}_2\text{O}$ ) добавляли 0.01%  $\text{SO}_2$ . Анализ реагентов и продуктов реакции проводили хроматографически (Кристаллюкс 4000М с детектором по теплопроводности):  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$  идентифицировали на колонке с молекулярными ситами СаА;  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  — Полисорб-1.

### Обсуждение результатов

Изучение образца 5%  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) свидетельствует о полидисперсной структуре носителя. Конгломераты оксида алюминия различного размера (до 100 нм) состоят из частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  размером  $\sim 10$  нм. Оксид алюминия имеет кубическую гранцентрированную структуру [10].

Фазовый состав In-содержащих образцов на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZrO}_2$  представлен в табл. 1. На дифрактограммах индийсодержащих (5 мас%  $\text{In}_2\text{O}_3$ ) катализаторов на основе промышленного оксида алюминия

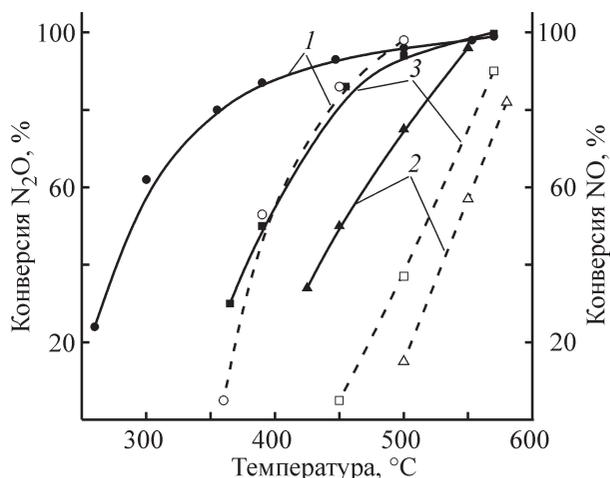
марки А-1 и полученного методом осаждения присутствуют рефлексы основной фазы носителя —  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и слабоинтенсивные рефлексы фазы  $\text{In}_2\text{O}_3$  кубической сингонии.

Дифрактограммы прокаленных образцов на основе диоксида циркония содержат рефлексы моноклинной модификации  $\text{ZrO}_2$ . Диоксид циркония в составе бинарного носителя ( $\text{ZrO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ ) характеризуется смесью тетрагональной и моноклинной (следы) модификаций, фаза оксида алюминия —  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Изучение кислотных характеристик поверхности катализаторов методом ТПДА [11] показало, что индийоксидные образцы (5 мас%  $\text{In}_2\text{O}_3$ ) на основе А-1 и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  характеризуются слабыми кислотными центрами (табл. 1).

Индийсодержащие образцы 5%  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (А-1) проявили различную активность по отношению к  $\text{N}_2\text{O}$  (см. рисунок). Высокие 90–99%-ные конверсии  $\text{N}_2\text{O}$  на образце 5%  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  достигаются в интервале температур 480–550°C, 50%-ная конверсия — при 390°C, тогда как на катализаторе 5%  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{A-1}$  50 и 90%-ная конверсия  $\text{N}_2\text{O}$  достигается при более высоких (на 50–60°) температурах. При этом на обоих катализаторах восстановление  $\text{NO}$  происходит при температурах выше 450°C, высокие 80–98%-ные конверсии  $\text{CO}$  и  $\text{NO}$  достигаются при 570–580°C.

Поскольку содержание и способ введения оксида индия, удельная поверхность и фазовый состав носителя изученных образцов одинаковы, различие в активности катализаторов относительно  $\text{N}_2\text{O}$  может определяться разными кислотными свойствами их поверхности. Катализатор 5%  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  характеризуется большей суммарной концентрацией кислотных центров поверхности и более высокой активностью в отношении  $\text{N}_2\text{O}$  в РС ( $\text{NO} + \text{N}_2\text{O} + \text{CO}$ ). В работах [12, 13] показано, что координационно-ненасыщенные катионы металлов на поверхности оксидов, в нашем случае  $\text{Al}^{3+}$ , могут быть центрами адсорбции молекул закиси азота и монооксида углерода. Будучи



Температурные зависимости конверсии оксида азота(I) (сплошные линии) и оксида азота(II) (штриховые линии) в реакции их совместного восстановления монооксидом углерода на катализаторах  $\text{In}_2\text{O}_3, \text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

1 — 5%  $\text{In}_2\text{O}_3$ –5%  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , 2 — 5%  $\text{Co}_3\text{O}_4$ –5%  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  
3 — 5%  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

слабым основанием (средство к протону в газовой фазе составляет  $645 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ),  $\text{CO}$  с кислотными центрами Льюиса образует только комплексы с низкой энергией связи  $\text{Me}-\text{CO}$ , для которых адсорбционное равновесие устанавливается быстро даже при низких температурах [13], что, по-видимому, является одной из причин высокой эффективности монооксида углерода как восстановителя оксидов азота(I, II) при температурах до 400°C на катализаторах цирконий- и алюмооксидной основы [6, 14]. В случае селективного восстановления  $\text{NO}$  (в избытке кислорода) пропиленом на  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  катализаторах положительное влияние кислотности поверхности связано с активацией углеводорода-восстановителя на кислотных центрах [6].

Отметим, что для достижения более высоких конверсий  $\text{N}_2\text{O}$  и  $\text{NO}$  требуется избыток восстановителя

Таблица 1

Структурные и кислотные характеристики поверхности In-оксидных катализаторов

Образец	Проиндексированные фазы, $2\theta$ , град	Кислотность, ммоль $\text{NH}_3/\text{г}$ ( $T_{\text{max}}$ , °C)
5% $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{In}_2\text{O}_3$ (cubic): 21.0; 30.5; 37.67; 60.6 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 37.6 ; 45.7; 67.3	$K = 0.65$ (170)
5% $\text{In}_2\text{O}_3/\text{A-1}$	$\text{In}_2\text{O}_3$ (cubic): 21.0; 30.5; 37.67; 60.6 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 37.6 ; 45.7; 67.3	$K = 0.35$ (170)
5% $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$	$\text{In}_2\text{O}_3$ (cubic): 21.0; 30.5; 37.67; 60.6 $m$ - $\text{ZrO}_2$ : 24.3; 28.1; 31.6; 35.41; 50.4	$K = 0.09$ (200)

(CO) в реакционной смеси, что обусловлено большей скоростью взаимодействия адсорбированного монооксида углерода с оксидами азота(I, II) по сравнению с ударным взаимодействием CO из газовой фазы при низких температурах [6, 15].

Кобальтоксидный катализатор на основе диоксида циркония, содержащий 5% CoO, проявил более высокую активность, чем индийсодержащий — 5% In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>, при совместном восстановлении оксидов азота относительно конверсии как NO, так и N<sub>2</sub>O (табл. 2) [6].

При температуре 400°C на кобальтоксидном образце достигается степень превращения закиси азота 83% и 98% NO, тогда как на образце 5% In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/*m*-ZrO<sub>2</sub> конверсия оксидов азота даже при повышении температуры до 550°C составила 52–55%. Меньшая активность индий-цирконийоксидного образца может быть обусловлена рядом факторов: моноклинной модификацией носителя ZrO<sub>2</sub> с более низкой удельной поверхностью — 67 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup> по сравнению с 109 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup> для образца 5% CoO/*t*-ZrO<sub>2</sub>, а также низкой кислотностью со слабыми кислотными центрами ( $K = 0.09$  ммоль NH<sub>3</sub>/г с  $T_{\text{макс}} = 200^\circ\text{C}$ ) (табл. 1). Известно, что катализаторы на основе тетрагональной модификации ZrO<sub>2</sub> (в частности, хром-, кобальтоксидные) более активны в реакциях превращения NO<sub>x</sub> [5, 16].

Активность бинарных индий-кобальт-алюмооксидных катализаторов в восстановлении NO и N<sub>2</sub>O зависит не только от количества, но и последовательности введения активных компонентов. При последовательном нанесении на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> вначале оксида кобальта, а затем оксида индия значительное увеличение конверсии N<sub>2</sub>O при относительно низких температурах наблюдается в присутствии бинарного катализатора 5% In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/5% Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: степень превращения N<sub>2</sub>O составляла 50–80% в интерва-

ле температур 290–360°C. Бинарный катализатор с меньшим содержанием оксида индия 2.5% In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/5% Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, как и образец с обратной последовательностью введения оксидов кобальта и индия 5% Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/5% In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, проявили меньшую активность. На наиболее активном катализаторе с 5% In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и последовательностью введения компонентов 1) Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 2) In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при температуре 450°C достигается 90%-ная конверсия всех реагентов — NO, N<sub>2</sub>O и CO. Уменьшение активности кобальт-индийоксидных катализаторов алюмооксидной основы (см. рисунок), вероятно, связано с частичной блокировкой активных центров оксида индия оксидом кобальта.

Возможной причиной положительного влияния оксида индия в составе бинарного оксидного катализатора In-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> может быть способствование In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> образованию на поверхности носителя высокодисперсных кластеров оксида кобальта, в которых кобальт стабилизирован преимущественно в состоянии Co(II), аналогично установленному для In-Co-содержащих цеолитных катализаторов [7, 8]. Так, при введении оксида индия в цеолитный катализатор Co-MOR наблюдали не только увеличение его активности в реакции разложения закиси азота, но и повышение влагуостойчивости [7]. Промотирующий эффект индия связывают со стабилизацией ионов Co<sup>2+</sup> — активных центров deN<sub>2</sub>O в β-позициях решетки цеолита после термообработки, поскольку ионы Co<sup>2+</sup> образуют большее число координационных связей с кислородом цеолитной решетки, что в свою очередь предотвращает его переход из катионной позиции во внекаркасные оксосоединения — кластеры CoO<sub>x</sub>, тем самым сохраняя активность катализатора [7]. Бинарный катализатор In/Co-ferrierit показал высокую активность в СКВ NO метаном, в том числе в присутствии H<sub>2</sub>O [8], что обусловлено наличием центров активации реагентов — ионов InO<sup>+</sup>

Таблица 2

Совместное восстановление оксидов азота(I, II) CO в присутствии окислителей (H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>)

Катализатор ( $S_{\text{уд}}$ , м <sup>2</sup> ·г <sup>-1</sup> )	Конверсия N <sub>2</sub> O [NO], %/T, °C, для реакционных смесей		
	N <sub>2</sub> O + NO + CO	N <sub>2</sub> O + NO + CO + H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O + NO + CO + H <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub>
5% In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (80)	90/480 [83/570]	93/560 [61/580]	17/570 [99/450]
5% In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> (67)	55/550 [52/550]	55/550 [52/550]	—
5% In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /5% Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (74)	90/450 [98/500]	90/500 [91/500]	23/570 [99/310]
2.5% In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /10% Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /80% ZrO <sub>2</sub> + 20% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (140)	90/580 [90/570]	90/570 [90/570]	45/580 [99/380]
5% In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /7% Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /9% ZrO <sub>2</sub> /каолин-аэросил	65/550 [98/500]	60/550 [98/500]	49/550[80/500]*

\* Для реакционной смеси 0.5% N<sub>2</sub>O + 0.2% NO + 1.5% CO + 2% H<sub>2</sub>O + 0.01% SO<sub>2</sub>.

и Co(II), последние образуются при введении индия в кобальтсодержащий цеолит. В случае обратной последовательности введения компонентов в Co/In-ferrierit наблюдали образование преимущественно частиц Co(III), менее активных в процессе СКВ NO.

Наиболее активные образцы In–Co-содержащих катализаторов были протестированы в реакции совместного восстановления оксидов азота(I, II) монооксидом углерода в присутствии в реакционной смеси H<sub>2</sub>O и кислорода [в количестве, на порядок превышающем содержание оксидов азота(I, II)], результаты представлены в табл. 2. Активность индий-алюмооксидного катализатора в присутствии паров воды (H<sub>2</sub>O + NO + CO + H<sub>2</sub>O) снижается, в большей степени по отношению к NO: степень превращения >60% достигается при температуре 580°C; конверсия N<sub>2</sub>O составила 90% при 550°C. После удаления воды из реакционной смеси активность катализатора полностью восстанавливается. В меньшей степени пары воды влияют на активность бинарного катализатора 5% In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/5% Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: при 500°C достигается 90%-ная конверсия NO и N<sub>2</sub>O. Присутствие паров воды не влияет на активность 5% In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> и In–Co-оксидного катализатора бинарной основы (80% ZrO<sub>2</sub> + 20% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Ранее показано, что в присутствии In–Co-цирконий- и алюмооксидных катализаторов пары воды оказывают промотирующий эффект, способствуют увеличению конверсии NO в процессе селективного восстановления пропиленом [5, 17].

В реакционных смесях, содержащих избыточные количества окислителей (N<sub>2</sub>O + NO + CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O + O<sub>2</sub>), наряду с полной конверсией NO и CO низкая конверсия N<sub>2</sub>O (17–45% при 570°C) может быть связана с конкуренцией молекул окислителей N<sub>2</sub>O, NO и O<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>O) за активные центры катализатора. Кластеры оксида кобальта(II) в составе алюмооксидного Co–In/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и изолированные ионы Co<sup>2+</sup> в цеолитных In,Co-HZSM-5(FER) катализаторах являются активными центрами окисления NO молекулярным кислородом до NO<sub>2</sub> [8, 18, 19] — наиболее реакционноспособного окислителя по отношению к CO в ряду NO<sub>2</sub> > O<sub>2</sub> > NO [20]. Этим можно объяснить высокую активность 5% In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/5% Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора по отношению к NO: при 310°C достигается 100%-ная конверсия монооксида азота и CO. При этом наиболее активный катализатор характеризуется влагоустойчивостью: конверсия NO и N<sub>2</sub>O в реакционной смеси (N<sub>2</sub>O + NO + CO + H<sub>2</sub>O) достигает 90% при 500°C.

Активность бинарных In–Co-оксидных катализаторов на структурированных носителях несколько ниже гранулированных (табл. 2), что можно объяснить уменьшением удельной поверхности образцов. Катализатор состава 5% In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/7% Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/9% ZrO<sub>2</sub>/каолин-аэросил проявил достаточную влагоустойчивость, однако при добавлении диоксида серы в реакционную смесь (N<sub>2</sub>O + NO + CO + H<sub>2</sub>O + SO<sub>2</sub>) активность снизилась: при 550°C конверсия N<sub>2</sub>O — 49% и 80% NO, что может быть связано с блокировкой активных центров катализатора лабильными серосодержащими поверхностными соединениями. При удалении из реакционной смеси паров воды и диоксида серы первоначальная активность катализатора полностью восстанавливается.

### Выводы

Активность бинарных In–Co-оксидных нанесенных катализаторов в реакции совместного восстановления оксидов азота(I, II) монооксидом углерода зависит как от состава (количества активных компонентов, природы носителя), так и от очередности введения активных компонентов.

Большая каталитическая активность In–Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> может быть связана с положительным влиянием In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на стабилизацию кобальта в состоянии Co(II) в составе высокодисперсных кластеров оксида кобальта, при этом катализатор характеризуется большей влагоустойчивостью. Лучшие показатели совместного восстановления N<sub>2</sub>O и NO монооксидом углерода во влажных реакционных смесях (N<sub>2</sub>O + NO + CO + H<sub>2</sub>O) достигнуты на катализаторах In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 90–98%-ная конверсия реагентов при температурах 450–500°C.

Из наиболее активных индий-кобальтоксидных композиций сформированы катализаторы на блочных носителях сотовой структуры из каолин-аэросила, на которых высокие конверсии (80–99%) NO и N<sub>2</sub>O достигаются в интервале температур 400–550°C.

### Конфликт интересов

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

### Информация об авторах

Бойчук Татьяна Михайловна, к.х.н., доцент, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-1487-5997>

Орлик Светлана Никитична, д.х.н., чл.-корр.  
НАНУ, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5529-9474>

### Список литературы

- [1] Roy S., Hegde M. S., Madras G. Catalysis for NO<sub>x</sub> abatement // *Appl. Energy*. 2009. V. 86. N 11. P. 2283–2297. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2009.03.022>
- [2] Skalska K., Miller J. S., Ledakowicz S. Trends in NO<sub>x</sub> abatement: A review // *Sci. Total. Environment*. 2010. V. 408. N 19. P. 3976–3989. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.06.001>
- [3] Pitukmanorom P., Ying J. Y. Selective catalytic reduction of nitric oxide by propene over In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites // *Nanotoday*. 2009. V. 4. P. 220–226. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2009.03.001>
- [4] Golovanov V., Maki-Jaskari M. A., Rantala T. T. Experimental and theoretical studies of indium oxide gas sensors fabricated by spray pyrolysis // *Sensors Actuators B*. 2005. V. 106. N 2. P. 563–571. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2004.07.026>
- [5] Орлик С. Н., Миронюк Т. В., Бойчук Т. М. Структурно-функциональный дизайн катализаторов конверсии оксидов азота(I), (II) // Теорет. и эксперим. химия. 2012. Т. 48. № 2. С. 67–87 [Orlik S. N., Mironyuk T. V., Boichuk T. M. Structural functional design of catalysts for conversion of nitrogen(I, II) oxides // *Theoret. Experim. Chem*. 2012. V. 48. N 2. P. 73–97. <https://doi.org/10.1007/s11237-012-9244-z>].
- [6] Бойчук Т. М., Орлик С. Н. Влияние палладия на активность кобальт-церий-цирконийоксидных катализаторов в реакциях восстановления оксидов азота(I), (II) монооксидом углерода // Теорет. и эксперим. химия. 2013. Т. 49. № 5. С. 300–304 [Boichuk T. M., Orlyk S. M. Effect of palladium on the activity of cobalt–cerium–zirconium oxide catalysts in the reduction of N<sub>2</sub>O and NO by carbon monoxide // *Theoret. Experim. Chem*. 2013. V. 49. N 5. P. 315–319. <https://doi.org/10.1007/s11237-013-9331-9>].
- [7] Zhang X., Shen Q., He C., Ma C., Liu Z., Hao Z. Promotional effects and mechanism of second cations on activity and stability of Co-MOR for nitrous oxide decomposition: UV–Vis spectroscopy and EXAFS analysis // *Chem. Eng. J*. 2013. V. 226. P. 95–104. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.03.122>
- [8] Kubacka A., Janas J., Sulikowski B. In/Co-ferrierite: A highly active catalyst for the CH<sub>4</sub>-SCR NO process under presence of steam // *Appl. Catal. B*. 2006. V. 69. P. 43–48. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.05.014>
- [9] Канцеровва М. Р., Орлик С. Н., Швеиц А. В. Влияние состава оксидного покрытия и способа приготовления катализаторов на структурированных носителях на их активность в реакции глубокого окисления метана // Катализ в пром-сти. 2014. № 1. С. 8–14 [Kantserova M. R., Orlik S. N., Shvets A. V. Effect of the composition of an oxide coating and the preparation method of block catalysts on their activity in the deep oxidation of methane // *Catal. Ind*. 2014. V. 6. N 2. P. 88–93. <https://doi.org/10.1134/S2070050414020032>].
- [10] Миронюк Т. В., Анич И. Г., Орлик С. Н. Влияние природы носителя и способа приготовления индийсодержащих оксидных катализаторов на их активность в СКВ монооксида азота углеводородами C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub> // Теорет. и эксперим. химия. 2007. Т. 43. № 2. С. 107–111 [Mironyuk T. V., Anich I. G., Orlik S. N. The effect of the carrier nature and the method of preparation of oxide catalysts containing indium on their activity in the selective catalytic reduction of nitrogen monoxide with C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub> hydrocarbons // *Theoret. Experim. Chem*. 2007. V. 43. N 2. P. 114–111. <https://doi.org/10.1007/s11237-007-0016-0>].
- [11] Орлик С. Н., Стружко В. Л., Миронюк Т. В., Тельбиз Г. М. Влияние кислотности поверхности на активность промотированных родием цирконийоксидных катализаторов в реакции восстановления NO углеводородами // Теорет. и эксперим. химия. 2001. Т. 37. № 5. С. 306–309 [Orlik S. N., Struzhko V. L., Mironyuk T. V., Tel'biz G. M. Effect of acidity of the surface on the activity of rhodium promoted zirconium oxide catalysts in the reduction of NO by hydrocarbons // *Theoret. Experim. Chem*. 2001. V. 37. N 5. P. 311–314. <https://doi.org/10.1023/A:1013863117597>].
- [12] Miller T. M., Grassian V. H. Environmental catalysis: Adsorption and decomposition of nitrous oxide on zirconia // *J. Am. Chem. Soc*. 1995. V. 117. N 44. P. 10969–10975. <https://doi.org/10.1021/ja00149a020>
- [13] Паукитис Е. А. Изучение бифункциональных катализаторов методами колебательной спектроскопии. Новосибирск: Изд. отдел ИК СО РАН, 2013. С. 195–240.
- [14] Liu K., Yu Q., Qin Q., Wang C. Selective catalytic reduction of nitric oxide with carbon monoxide over alumina-pellet-supported catalysts in the presence of excess oxygen // *Environmental Technol*. 2018. V. 39. N 15. P. 1878–1885. <https://doi.org/10.1080/09593330.2017.1341554>
- [15] Chang K. S., Peng X. NO presence effects on the reduction of N<sub>2</sub>O by CO over Al–Pd–Co oxide catalyst // *J. Ind. Eng. Chem*. 2010. V. 16. P. 455–460. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2010.01.046>
- [16] Campa M. C., Indovina V., Rossi S., Ferraris G., Ghiotti G., Prinetto F., Chiorino A. Reduction of nitric oxide with hydrogen on chromia/zirconia catalysts // *Appl. Catal. B*. 1994. V. 4. P. 257–273. [https://doi.org/10.1016/0926-3373\(94\)00022-0](https://doi.org/10.1016/0926-3373(94)00022-0)
- [17] Haneda M., Kintaichi Y., Bion N., Hamada H. Mechanistic study of the effect of coexisting H<sub>2</sub>O on

- the selective reduction of NO with propene over sol-gel prepared  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalyst // *Appl. Catal. B.* 2003. V. 42. P. 57–68.  
[https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(02\)00215-1](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(02)00215-1)
- [18] *Liu Zh., Hao J., Fu L.* Activity enhancement of bimetallic Co–In/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst for the selective reduction of NO by propene // *Appl. Catal. B.* 2004. V. 48. P. 37–48.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2003.09.005>
- [19] *Lonyi F., Solt H. E., Vallyon J.* The SCR of NO with methane over In,H- and Co,In,H-ZSM-5 catalysts: The promotional effect of cobalt // *Appl Catal. B.* 2012. V. 117–118. P. 212–223.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.01.022>
- [20] *Martsenyuk-Kukharuk M. G., Orlik S. N., Ostapyuk V. A.* Development and investigation of the catalysts for complex purification of natural gas combustion products // *Envir. Catalysis / Ed. G. Centi. SCI Pub., Rome (Italy), 1995. P. 567–570.*
-