

УДК 544.47:544.478:546.171

ЗАВИСИМОСТЬ АКТИВНОСТИ Co/SiO₂-КАТАЛИЗАТОРОВ РАЗЛОЖЕНИЯ АММИАКА ОТ СОДЕРЖАНИЯ В НИХ КОБАЛЬТА

© 2025 г. Р. Е. Яковенко^{1,*}, Т. В. Краснякова², А. Н. Салиев³, В. Н. Соромотин³,
А. В. Волик¹, А. П. Савостьянов¹, С. А. Митченко²

¹ Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова,
г. Новочеркасск, Ростовская обл., 346428 Россия

² Институт физико-органической химии и углехимии имени Л.М. Литвиненко, г. Донецк, 283048 Россия

³ Тульский государственный университет, г. Тула, 300012 Россия

* E-mail: jakovenko39@gmail.com

Поступила в редакцию 20.08.2025

После доработки 22.10.2025

Принята к публикации 24.10.2025

В работе представлены результаты исследования кобальт-силикагелевых катализаторов с варьированной загрузкой активного металла (2.1–32.4 мас.%) в разложении аммиака. Реакцию проводили в непрерывном проточном режиме в температурном интервале 400–550°C при ОСГ 3000 ч⁻¹. Катализаторы охарактеризованы комплексом экспериментальных методов: просвечивающей и сканирующей электронной микроскопией, рентгенофазовым анализом, полимолекулярной адсорбцией Брунауэра–Эммета–Теллера, термопрограммированного восстановления водородом. Оптимальные свойства в разложении аммиака катализатор демонстрирует уже при 15–20 мас.% загрузке кобальтом.

Ключевые слова: разложение аммиака; катализатор Co/SiO₂; каталитическая активность

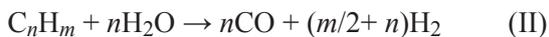
DOI: 10.56304/S2414215825020029; EDN: KYGWLH

Энергетика на основе ископаемого топлива стала основной движущей силой беспрецедентного социально-экономического развития современного общества [1]. Однако в последнее время ограниченность природных ресурсов вместе с ростом населения и связанным с этим значительным увеличением отходов создает потребность поиска экологически чистых и устойчивых альтернативных источников энергии [2]. Идеальное топливо будущего должно способствовать разрешению нарастающего энергетического кризиса и преодолению экологических проблем [3, 4]. В этой связи водород представляется чрезвычайно привлекательным [5–7] благодаря высокой энергоемкости (120 МДж/кг) и безопасности продуктов его окисления (сгорания). Водород способен заменить любой вид горючего в различных отраслях производства и на транспорте, покрыть индустриальные и бытовые энергетические потребности. Его можно получать из возобновляемых источников, например электролитическим или фотокаталитическим разложением воды [2, 8]:



Преимущество электролиза — высокая степень чистоты выделяющегося H₂ (свыше 99%), а также отсутствие необходимости разделения выделяющихся газов. Однако, к сожалению, экономическая база для создания промышленных мощностей получения водорода этим способом пока отсутствует [9]. Фотокаталитические методы разложения воды являются многообещающими для экологически чистого производства H₂, но их основные проблемы — низкая активность [10, 11] и квантовая эффективность процесса [11]. Использование биомассы как универсального возобновляемого сырья для получения водорода [12–14] сопряжено с выделением при ее термическом разложении побочных продуктов — монооксида углерода и метана.

Традиционные технологии производства H₂ из невозобновляемых сырьевых источников сводятся, в основном, к использованию богатых водородом углеродсодержащих соединений [8]. Паровая конверсия углеводородов:



реализуется обычно при 700–925°C и дает больше водорода по сравнению с CO, причем для легких углеводородов выход H₂ выше. Наибольшее молярное соотношение H₂/CO = 3 получается в реакции с метаном:



Когда целью процесса является получение H₂, а не синтез-газа (смеси CO и H₂), дополнительно увеличить выход водорода можно реакцией водяного газа:



Реакция сдвига фаз вода–газ экзотермическая, что позволяет проводить ее при более низких температурах, чем паровой риформинг.

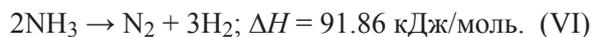
Еще одной возможностью для выработки водорода является разложение метанола: из 1 моль CH₃OH получается 2 моль H₂:



Эту реакцию обычно осуществляют при высоких температурах [8].

Все вышеперечисленные процессы имеют общий существенный недостаток — оставляют «углеродный след». В связи с этим особое место среди способов получения водорода отводится реакции, которая не связана с выбросами CO_x и NO_x в окружающую среду, — разложению NH₃. Аммиак в конденсированном виде содержит 17.8 мас.% H₂ — это на 50% превышает объемную плотность самого жидкого водорода [15]. Тот факт, что давления в ~10 атм достаточно для сжижения аммиака при температуре 25 С [8], делает его хранение в жидкой фазе относительно дешевым, транспортировку — удобной, причем использовать можно имеющиеся логистические возможности.

Реакция разложения NH₃ эндотермическая:



Высокие температуры и низкое давление способствуют ее протеканию, и на практике разложение аммиака обычно проводят при температуре около 850°C [16].

Наиболее активными катализаторами разложения NH₃ считают [17, 18] рутениевые, однако они быстро дезактивируются [19] и к тому же достаточно дорогостоящи, что препятствует их широкомасштабному промышленному применению. В качестве

альтернативы Ru катализаторам зачастую рассматриваются более коммерчески доступные системы на основе Fe, Co, Ni [см., напр., обзоры 19–22], среди которых кобальтовые демонстрируют большую эффективность при меньших температурах [23–27]. В литературе широко представлены Co-катализаторы, полученные различными методами, на разных носителях, с варьированием загрузки активного компонента [28]. Вместе с тем, детальное изучение влияния содержания кобальта на свойства катализаторов в реакции разложения аммиака очень ограничено, причем в анализируемых системах активный компонент нанесен на достаточно экзотичные материалы — многостенные углеродные нанотрубки (MWCNTs) [29], гексаалюминат бария [30] или титанатные нанотрубки [31]. В настоящей работе мы приводим результаты систематического изучения кобальтовых катализаторов xCo/SiO₂ с разной загрузкой x (2.1–32.4 мас.%) активного компонента, нанесенных на широко применяемый носитель — диоксид кремния. Проведенные исследования касаются характеристик поверхности катализаторов xCo/SiO₂ и их активности в разложении NH₃.

Цель работы — определение оптимальной загрузки активного металла в кобальт-силикагелевых катализаторах разложения аммиака.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов. Кобальт-силикагелевые катализаторы xCo/SiO₂ с разной загрузкой x активного компонента готовили методом пропитки носителя водным раствором нитрата кобальта (ГОСТ 4528-78, НПФ ООО «Балтийская мануфактура») как описано в [32]. В качестве носителя использовали силикагель марки КСКГ (ГОСТ 3956-76) производства ООО «Салаватский катализаторный завод». Пропитку носителя осуществляли при температуре 75–80°C в течение 0.5 ч, после чего сушили в интервале температур 80–140°C. После сушки все катализаторы прокаливали 4 ч при температуре 400°C.

Определение содержания кобальта выполняли трилонометрическим методом [33]. Кобальт с роданидом аммония (ГОСТ 27067-86 (СТ СЭВ 222-85)) в среде ацетона (ГОСТ 2768-84) дает комплекс ярко-синего цвета. При титровании трилоном Б (ГОСТ 10652-73) этот комплекс разрушается с образованием комплексоната кобальта розового цвета. Расчет концентрации кобальта в катализаторе производили по формуле:

$$C_{Co} = \frac{V_T V_{\text{раствора}} \cdot 0.003}{m_{\text{кат}} V_{\text{пр}}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где V_T — количество 0.1 н раствора трилона Б, пошедшего на титрование, мл; $V_{\text{раствора}}$ — объем раствора, мл; $m_{\text{кат}}$ — масса навески катализатора, г; $V_{\text{пр}}$ — объем отфильтрованной пробы, мл; 0.003 — практический титр.

Методики каталитических и физико-химических исследований. Реакцию разложения аммиака проводили на проточной установке с интегральным реактором, представленной в [34]. Установка снабжена системой подачи газа с регулированием его расхода, температуры и давления. В реактор загружали 3 см³ образца фракцией 1–2 мм, предварительно восстанавливали 1 ч водородом при 600°C и объемной скорости газа (ОСГ) 3000 ч⁻¹. Катализаторы тестировали в непрерывном проточном режиме в течение 20 ч. Об их активности судили по конверсии X_{NH_3} аммиака, которую оценивали как:

$$X_{\text{NH}_3} = \frac{100 - C_{\text{NH}_3}}{100 + C_{\text{NH}_3}} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где C_{NH_3} — концентрация аммиака на выходе из реактора, об. %.

Удельную скорость разложения аммиака W_{NH_3} рассчитывали по формуле

$$W_{\text{NH}_3} = \frac{n_{\text{NH}_3}}{3600n_{\text{Co}}} \cdot 100\%, \quad (3)$$

где n_{NH_3} — количество прореагировавшего аммиака, моль/ч; n_{Co} — количество активного компонента в катализаторе (в пересчете на чистый металл), моль/см³.

Выходящую из установки газовую смесь анализировали на остаточное содержание NH₃ путем пропускания газового потока при помощи аспиратора и крана через поглотительную склянку Дрекслея, содержащую подкрашенный метиловым оранжевым раствор 10 мл 0.1 н H₂SO₄ в 50 мл воды. Для прохождения газа через поглотительную склянку в ней при помощи аспиратора создавалось разрежение. Газ пропускали через поглотитель до тех пор, пока красная окраска раствора не переходила в желтую. Количество азота и водорода в смеси выходящих газов определяли по объему воды, вытекшей из аспиратора.

Содержание (долю) аммиака в смеси выходящих газов C_{NH_3} (об. %) вычисляли согласно выражению

$$C_{\text{NH}_3} = \frac{a \cdot 100}{\frac{V \cdot 273(P - p)}{(273 + t)P} + a}, \quad (4)$$

где a — объем NH₃ (10 см³ 0.1 н H₂SO₄ соответствует 22.4 см³ NH₃ при 0°C и 1.01 · 10⁵ Па), см³;

V — объем вытекшей из аспиратора воды, см³; P — атмосферное давление, Па; T — температура окружающей среды, К; p — парциальное давление водяных паров при температуре T , Па.

Температурно-программированное восстановление катализаторов (ТПВ) проводили на анализаторе ChemiSorb 2750 (Micromeritics, США). После дегазации в течение 1 ч образцы восстанавливали водородно-азотной смесью (10% H₂ по объему, 20 мл · мин⁻¹) в температурном интервале 20–800°C при скорости нагрева 20°C · мин⁻¹.

Удельную поверхность измеряли по методу Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) с использованием того же анализатора. Для дегазации поверхности образцы предварительно выдерживали 1 ч в токе гелия при 200°C.

Элементный состав поверхности катализаторов изучали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью растрового электронного микроскопа Quanta 200 (FEI, США), оснащенного системой энергодисперсионного анализа EDAX Genesis при ускоряющем напряжении 30 кВ.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре ARL X'pert, TRA (Thermo Fisher Scientific, Швейцария) в CuK α -излучении методом сканирования по точкам (шаг 0.03°, время накопления в точке 1 с) в интервале углов 10°–80°. Фазовый состав идентифицировали с помощью базы данных PDF-2 в программном комплексе Crystallographica. Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) Co₃O₄ оценивали для рефлекса при $2\theta \approx 36.8^\circ$ по уравнению Шеррера [35]:

$$d(\text{Co}_3\text{O}_4) = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (5)$$

где $d(\text{Co}_3\text{O}_4)$ — средний размер кристаллитов Co₃O₄, нм; K — постоянная Шеррера ($K = 0.89$); λ — длина волны рентгеновского излучения ($\lambda = 0.154056$ нм); θ — брэгговский угол, рад; β — ширина рефлекса на полувысоте, рад.

Соответствующие им размеры кристаллитов металлического кобальта оценивали согласно [36, 37] как:

$$d(\text{Co}^0) = d(\text{Co}_3\text{O}_4)0.75. \quad (6)$$

Морфологию восстановленных катализаторов изучали с использованием просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе Tescan G² Spirit BioTWIN (FEI, США) с ускоряющим напряжением 120 кВ в режиме обратнорассеянных электронов. Образцы предварительно были восстановлены водородно-азотной смесью (10% H₂ по объему, 20 мл · мин⁻¹) в температурном интервале 20–500°C при скорости нагрева 20°C · мин⁻¹.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Микрофотографии катализаторов в восстановленной форме с разной загрузкой активного металла представлены на рис. 1. Распределение наночастиц Co⁰ по размерам для всех катализаторов умеренно асимметричное правостороннее — мода распределения практически для всех образцов, как правило, смещена влево относительно среднего арифметического значения размеров наночастиц. Разброс диаметров наночастиц укладывается в диапазон 4–19 нм, причем с ростом содержания кобальта (мас.%) их максимальные размеры увеличиваются с 12 (2.1%) до 19 нм (32.4%). Средние размеры наночастиц Co⁰ также растут с увеличением x (табл. 1).

По данным энергодисперсионного анализа (EDAX) сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) распределение элементов, входящих в состав анализируемых образцов (Co, O, Si), равномерное; для малых x содержание кобальта близко к загруженному количеству металла (табл. 2). Доля кислорода и кремния на поверхности катализаторов монотонно снижается с ростом содержания кобальта.

На дифрактограммах (рис. 2) всех катализаторов в окисленной форме идентифицируется единственная кристаллическая фаза Co₃O₄ [38]. С увеличением загрузки активного компонента интенсивность рефлексов оксида кобальта(II,III) возрастает, а сами линии сужаются. Оцененные из уравнения Шеррера размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) оксида кобальта симбатно увеличиваются с ростом x (табл. 1). Такой же тренд наблюдается для размеров кристаллитов металлического кобальта.

Уширенный рефлекс в области углов 2θ 20–25° (рис. 2) отвечает рентгено-аморфному носителю силикагеля [39]. Относительная интенсивность этого гало снижается с ростом содержания активного компонента.

Профили ТПВ катализаторов x Co/SiO₂ в целом однотипны (рис. 3). Для всех образцов зафиксированы три максимума: один при относительно низких температурах 250–400°C и два в более высокотемпературной области 350–600°C. С увеличением содержания кобальта интенсивность пиков возрастает, а их положение смещается в сторону больших температур.

Во всех анализируемых системах конверсия аммиака ожидаемо растет с увеличением температуры (рис. 4, а).

Степень превращения аммиака плавно возрастает с увеличением загрузки активного компонента (рис. 5). Такой тренд наблюдается для всех используемых в работе температурных режимов.

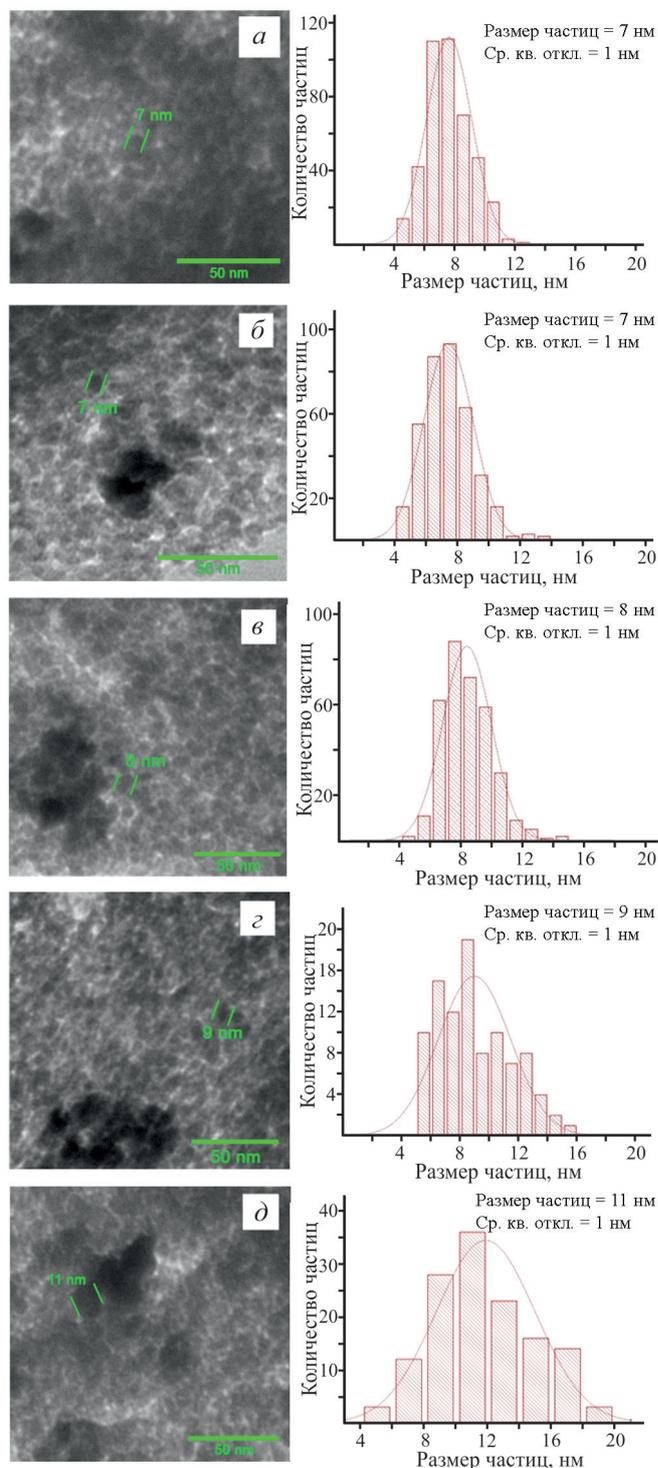


Рис. 1. ПЭМ-микрофотографии и гистограммы распределения частиц Co⁰ (на фотографии черные сферы) по размерам для катализаторов x Co/SiO₂, где x — содержание Co в мас.%. а — 2.1; б — 5.25; в — 10.1; г — 16.5; д — 32.4.

Эффективная энергия активации, определенная из аррениусовской зависимости удельной скорости разложения аммиака от температуры (рис. 4, б),

Таблица 1. Характеристики поверхности катализаторов $x\text{Co}/\text{SiO}_2$ с различным содержанием кобальта (x)

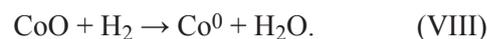
x , мас.%	Средний размер частиц по данным ПЭМ, нм	Области когерентного рассеяния Co_3O_4 по уравнению Шеррера, нм	Области когерентного рассеяния Co^0 по уравнению Шеррера, нм	Удельная поверхность по БЭТ, $\text{м}^2/\text{г}$
2.1	7 ± 1	9.9 ± 1.0	7.4 ± 0.7	300
5.25	7 ± 1	9.8 ± 0.5	7.3 ± 0.4	288
10.1	8 ± 1	13.3 ± 1.0	10.0 ± 0.8	259
16.5	9 ± 1	16.7 ± 1.0	12.5 ± 0.7	234
32.4	11 ± 1	23.5 ± 1.5	17.6 ± 1.1	146

Таблица 2. Содержание элементов, входящих в состав катализаторов $x\text{Co}/\text{SiO}_2$ с различным содержанием x кобальта

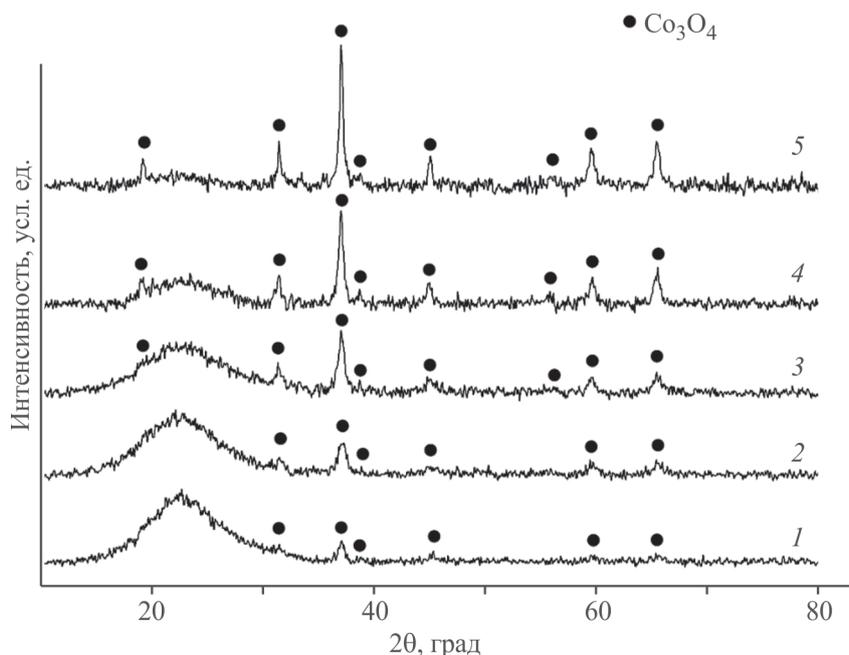
x , мас.%	2.1	5.25	10.1	16.5	32.4
Co	0.9	5.0	8.2	13.3	71.0
Si	38.4	41.4	35.1	34.2	5.7
O	60.7	53.6	56.7	52.5	23.3

монотонно снижается с увеличением содержания кобальта (рис. 6).

Восстановление окисленного кобальта до металла осуществляют по двухстадийной схеме $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$ и $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^0$ в соответствии с уравнениями [40, 41]:



Низкотемпературный максимум (рис. 3) обусловлен восстановлением кобальта $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$, высокотемпературные — переходом $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^0$. Наличие двух пиков в диапазоне $350\text{--}600^\circ\text{C}$ может быть связано с восстановлением CoO , находящегося в двух формах, по-разному взаимодействующих с носителем: самый высокотемпературный максимум обусловлен восстановлением оксида кобальта(II), прочно связанного с SiO_2 [42]. Возрастающая интенсивность максимумов является следствием увеличения содержания кобальта в катализаторах. Смещение максимумов ТПВ в сторону высоких температур с ростом x может быть обусловлено укрупнением наночастиц оксида кобальта — с увеличением размера частицы ее поверхностная энергия уменьшается, и оксидная фаза труднее восстанавливается.

**Рис. 2.** Дифрактограммы катализаторов $x\text{Co}/\text{SiO}_2$ с различным содержанием Co, где x (мас.%): 1 — 2.1; 2 — 5.25; 3 — 10.1; 4 — 16.5; 5 — 32.4.

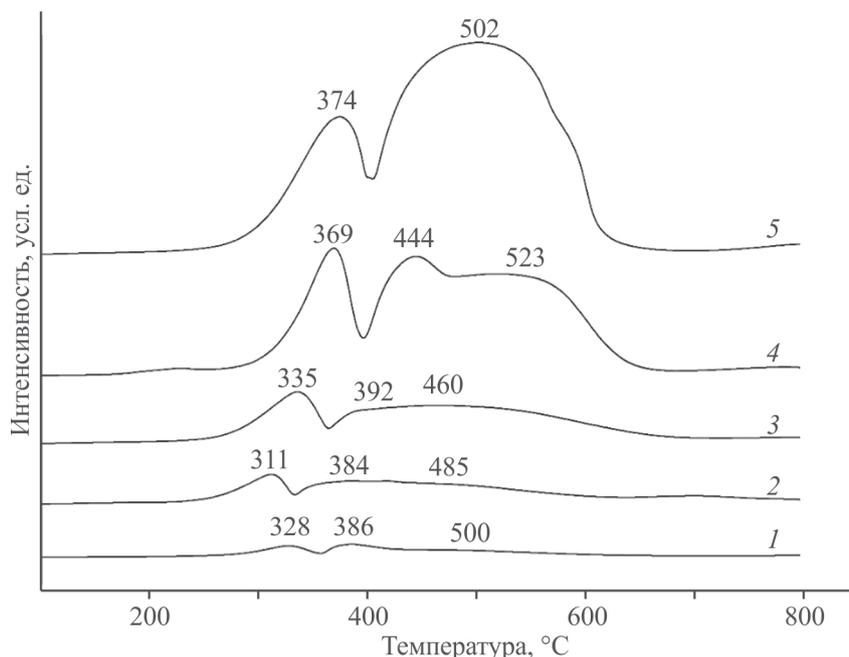


Рис. 3. Профили ТПВ катализаторов $x\text{Co}/\text{SiO}_2$ с различным содержанием Co, где x (мас.%): 1 — 2.1; 2 — 5.25; 3 — 10.1; 4 — 16.5; 5 — 32.4.

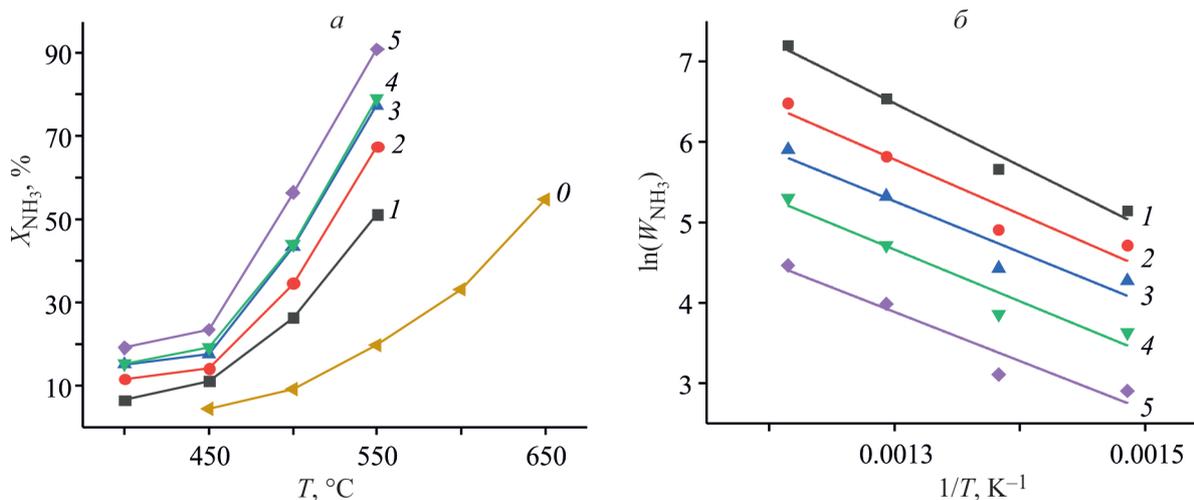


Рис. 4. Температурная зависимость конверсии (*a*) и удельной скорости разложения (*б*) аммиака на кобальт-силикагелевых катализаторах при разной загрузке x (мас.%) активного металла: 0 — без Co, пустой реактор; 1 — 2.1; 2 — 5.25; 3 — 10.1; 4 — 16.5; 5 — 32.4.

Об увеличении размеров наночастиц кобальта с ростом содержания активного металла в образцах катализаторов свидетельствуют следующие экспериментальные факты. Во-первых, по данным ПЭМ распределение частиц по размерам уширяется, а средние значения последних возрастают (табл. 1, рис. 1). Во-вторых, методом РФА продемонстрировано увеличение размеров кристаллитов Co_3O_4 и, как следствие, Co^0 (табл. 1).

Рентгеновская дифракция показала, что симпатно x увеличиваются не только ОКР, но и улучшается

окристаллизованность образцов — интенсивность рефлексов Co_3O_4 растет, а их ширина уменьшается (рис. 2). Отметим, что ожидаемые размеры кристаллитов Co^0 , оцененные из дифракционных данных, для всех систем попадают в диапазон 10–20 нм, что отвечает наиболее производительным катализаторам реакции разложения аммиака [19, 21, 43, 44].

При нанесении все большего количества активного компонента снижение интегральной интенсивности гало, отвечающего аморфному SiO_2 , снижается практически до полного исчезновения при

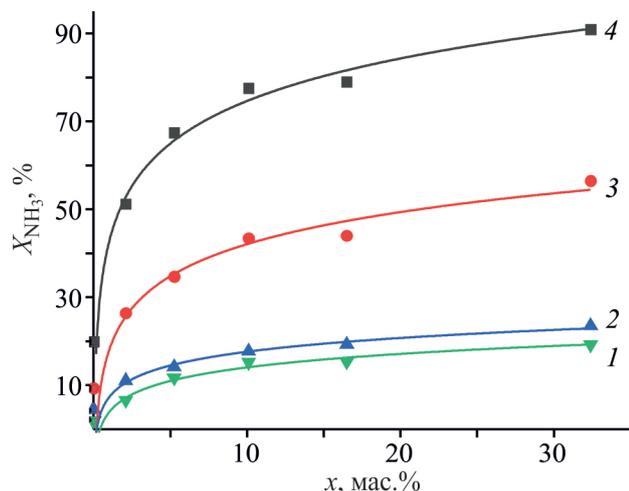


Рис. 5. Зависимость степени разложения аммиака на катализаторах $x\text{Co}/\text{SiO}_2$ от концентрации загруженного кобальта при разных температурах: 1 — 400°C; 2 — 450°C; 3 — 500°C; 4 — 550°C.

максимальной загрузке Co. Это обусловлено большим покрытием поверхности носителя оксидами кобальта(II,III) (рис. 2). Об этом же свидетельствует уменьшение с ростом x вклада кремния и кислорода на поверхности катализаторов, зафиксированное микрорентгеноспектральным анализом СЭМ (EDAX) (табл. 2). Отметим, что для катализатора с максимальной загрузкой катализатора полученное методом EDAX поверхностное содержание кобальта существенно превышает загруженное вследствие покрытия всей поверхности носителя активным компонентом. Еще одним доводом в пользу заполнения поверхности SiO_2 оксидом кобальта является заметное снижение удельной поверхности образцов с ростом содержания кобальта (табл. 2) за счет блокирования пор носителя.

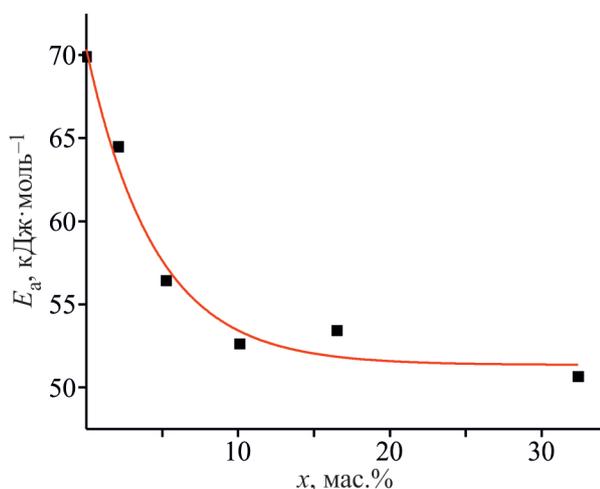


Рис. 6. Зависимость эффективной энергии активации E_a от загрузки x кобальта.

Тестирование кобальт-силикагелевых катализаторов в реакции разложения аммиака ожидаемо показало, что с ростом содержания активного ком-

Таблица 3. Энергия активации E_a Со-содержащих катализаторов с различной загрузкой x -активного компонента

x , мас.%	Носитель	E_a , кДж/моль	Источник
5	MgO–La ₂ O ₃	67.1	[24]
		69.7	
		81.8	
		95.6	
5	MgAl oxide	191.6	[44]
5	MgCe oxide	81.3	[44]
5	MgLa oxide	80.6	[44]
5	MgCeO ₃	76.86	[46]
5	CaCeO ₃	72.58	[46]
5	BaCeO ₃	70.08	[46]
5	SrCeO ₃	72.08	[46]
5	MWCNTs	76.3	[29]
		88.0	
5	Ti-NT	75.8	[31]
7	CNT	93.57	[47]
7	Ax-21	88.74	[47]
7	MSC-30	101.69	[47]
7	MESO C	103.75	[47]
7.3	γ -Al ₂ O ₃ -bor	120.0	[48]
7.6	γ -Al ₂ O ₃ -carb	105.3	[48]
7.7	γ -Al ₂ O ₃ -imp	99.1	[48]
7.7	γ -Al ₂ O ₃ -IWI	103.9	[48]
10	MWCNTs	68.6	[29]
		70.6	
		79.2	
10	Ce _{0.6} Zr _{0.3} Y _{0.1} O ₂	50.1	[49]
10	BHA	85.8	[30]
10	Ti-NT	84.9	[31]
10	SiO ₂	55.8	[50]
15	Al ₂ O ₃	114.8	[51]
20	Ti-NT	84.4	[31]
20	La-MgO	167.3	[52]
20	BHA	78.48	[30]
30	BHA	75.57	[30]
35	BHA	70.09	[30]
40	BHA	71.25	[30]

понента степень превращения аммиака возрастает (рис. 4, а). При этом начиная с 10–15 мас.% загрузки Co конверсия NH₃ уже незначительно меняется с увеличением x (рис. 5). Максимальная эффективная энергия активации разложения аммиака наблюдается для «пустого» реактора (рис. 6), т. е. в присутствии только силикагеля без нанесенного на него кобальта ($x = 0$), с ростом x барьер реакции монотонно снижается. Такое поведение, очевидно, отвечает ситуации, когда аммиак разлагается параллельно на кобальте и на стенках реактора. В этом случае общая скорость расщепления субстрата равна сумме скоростей параллельных потоков. Скорость каждого потока по закону Аррениуса экспоненциально зависит от обратной температуры, а сумму экспонент с относительно небольшими (меньше, чем на порядок величины) отличиями в показателе можно аппроксимировать одной экспоненциальной функцией [45]. Другими словами, наблюдаемое для всех катализаторов значение E_a представляет собой суперпозицию вкладов в энергию активации реакций в «пустом» реакторе и заполненном Co/SiO₂. Вклад реакции на кобальте монотонно растет с увеличением его загрузки, асимптотически достигая при $x > 20\%$ минимума активационного барьера 50.5 кДж/моль. Это, очевидно, свидетельствует о незначительном вкладе «пустого» реактора в конверсию аммиака по сравнению со вкладом реакции на Co/SiO₂ при таких загрузках катализатора. Отметим, что оцененная нами эффективная энергия активации для кобальт-силикагелевых катализаторов оказалась ниже, чем известные из литературы (табл. 3).

Сравнительно небольшое значение энергии активации, полученное для Co/SiO₂, означает, что увеличение температуры будет в меньшей мере влиять на конверсию аммиака и реакцию можно проводить с достаточно высоким выходом при низких температурах. Действительно, для такой загрузки активного компонента конверсия аммиака достигает 90% при относительно невысокой температуре 550°C.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты показывают, что оптимальным в катализаторах $x\text{Co/SiO}_2$ является 15–20 мас.% содержание кобальта. При таких загрузках активного компонента эффективная энергия активации составляет чуть больше 50 кДж/моль и катализатор демонстрирует достаточно высокую активность — конверсия аммиака превышает 80% при относительно низкой температуре 550°C.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках стратегического проекта «Научно-инновационный кластер «Контрактный R&D центр»» Программы развития ЮРГПУ (НПИ) при реализации программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030».

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Яковенко Роман Евгеньевич, к.т.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9137-7265>
Краснякова Татьяна Вадимовна, к.х.н., доцент
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2556-1966>
Салиев Алексей Николаевич, к.т.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5787-3393>
Соромотин Виталий Николаевич, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6236-1966>
Волик Андрей Владимирович
ORCID: <https://orcid.org/0009-0000-4297-5680>
Савостьянов Александр Петрович, д.т.н., профессор
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5319-2443>
Митченко Сергей Анатольевич, д.х.н., профессор
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3562-1256>

ИНФОРМАЦИЯ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ

Р.Е. Яковенко — разработка методик каталитических исследований, участие в обобщении результатов экспериментальных исследований; Т.В. Краснякова — интерпретация и обобщение результатов работы, оценка энергии активации; А.Н. Салиев — синтез катализаторов, проведение физико-химических исследований; В.Н. Соромотин — проведение физико-химических исследований, участие в обобщении результатов экспериментальных исследований; А.В. Волик — проведение экспериментальных исследований, участие в обобщении результатов экспериментальных исследований; А.П. Савостьянов — определение цели исследования и постановка задач; С.А. Митченко — интерпретация результатов работы, участие в обобщении результатов экспериментальных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Charisiou N.D., Polychronopoulou K., Asif A., Goula M.A. The potential of glycerol and phenol towards H₂ production using steam reforming

- reaction: a review // *Surf. Coat. Technol.* 2018. V. 352. P. 92–111.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.08.008>
2. *Singh R., Dutta S.* A review on H₂ production through photocatalytic reactions using TiO₂/TiO₂-assisted catalysts // *Fuel*. 2018. V. 220. P. 607–620.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.02.068>
 3. *Zhang C., Wang H., Yu H., Yi K., Zhang W., Yuan X., Huang J., Deng Y., Zeng G.* Single-Atom catalysts for hydrogen generation: rational design, recent advances, and perspectives // *Adv. Energy Mater.* 2022. V. 12. N 27. ID 2200875.
<https://doi.org/10.1002/aenm.202200875>
 4. *Jiao Y., Zheng Y., Jaroniec M., Qiao S.Z.* Design of electrocatalysts for oxygen-and hydrogen-involving energy conversion reactions // *Chem. Soc. Rev.* 2015. V. 44. N 8. P. 2060–2086.
<https://doi.org/10.1039/C4CS00470A>
 5. *Schueth F.* Chemical compounds for energy storage // *Chemie Ingenieur Technik*. 2011. V. 83. N 11. P. 1984–1993.
<https://doi.org/10.1002/cite.201100147>
 6. *Dresselhaus M.S., Thomas I.L.* Alternative energy technologies // *Nature*. 2001. V. 414. N 6861. P. 332–337.
<https://doi.org/10.1038/35104599>
 7. *Jolaoso L., Zaman S.F.* Catalytic ammonia decomposition for hydrogen production: Utilization of ammonia in a fuel cell. In: *Sustainable Ammonia Production. Green Energy and Technology* / Eds. B.R. Inamuddin, A. Asiri. Cham: Springer, 2020.
https://doi.org/10.1007/978-3-030-35106-9_5
 8. *Afonso R.V., Gouveia J.D., Gomes J.R.* Catalytic reactions for H₂ production on multimetallic surfaces: a review // *J. Phys. Energy*. 2021. V. 3. N 3. ID 032016.
<https://doi.org/10.1088/2515-7655/ac0d9f>
 9. *Григорьев С.А., Порембский В.И., Фатеев В.Н., Самсонов Р.О., Козлов С.И.* Получение водорода электролизом воды: современное состояние, проблемы и перспективы // *Транспорт на альтернативном топливе*. 2008. Т. 3. N 3. С. 62–69.
 10. <https://new.ras.ru/mir-nauky/articles/novye-fotokatalizatory-uskoryayut-vydelenie-kisloroda-iz-vody/> сайт Российской академии наук, 2022 (дата обращения: 15.08.2023)
 11. *Козлова Е.А.* Фотокаталитическое получение водорода // Центр компетенций НТИ «Водород как основа низкоуглеродной экономики»
<https://h2nti.ru/reviews/tpost/88zpo3yuul-fotokataliticheskoe-poluchenie-vodoroda> (дата обращения 23.09.2023).
 12. *Mohanty P., Pant K.K., Mittal R.* Hydrogen generation from biomass materials: challenges and opportunities. In: *Advances in Bioenergy: The Sustainability Challenge* / Eds P.D. Lund, J. Byrne, G. Berndes, I.A. Vasalos. 2016. Pt. 1. P. 93–108.
<https://doi.org/10.1002/9781118957844.ch8>
 13. *Levin D.B., Chahine R.* Challenges for renewable hydrogen production from biomass // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2010. V. 35. N 10. P. 4962–4969.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.08.067>
 14. *Florin N., Harris A.* Hydrogen production from biomass // *Environmentalist*. 2007. V. 27. P. 207–215.
<https://doi.org/10.1007/s10669-007-9027-6>
 15. *Strickland G.* Hydrogen derived from ammonia: small-scale costs // *Int. J. Hydrog. Energy*. 1984. V. 9. N 9. P. 759–766.
[https://doi.org/10.1016/0360-3199\(84\)90279-9](https://doi.org/10.1016/0360-3199(84)90279-9)
 16. *Häussinger P., Lohmüller R., Watson A.M.* Hydrogen. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (Eds.) Germany: John Wiley and Sons, 2013.
https://doi.org/10.1002/14356007.a13_297.pub3
 17. *Lamb K.E., Dolan M.D., Kennedy D.F.* Ammonia for hydrogen storage; A review of catalytic ammonia decomposition and hydrogen generation and purification // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2019. V. 44. N 7. P. 3580–3593.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.024>
 18. *Schüth F., Palkovits R., Schlögl R., Su D.S.* Ammonia as a possible element in an energy infrastructure: catalysts for ammonia decomposition // *Energy Environ. Sci.* 2012. V. 5. N 4. P. 6278–6289.
<https://doi.org/10.1039/C2EE02865D>
 19. *Lucentini I., Garcia X., Vendrell X., Llorca J.* Review of the decomposition of ammonia to generate hydrogen // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2021. V. 60. N 51. P. 18560–18611.
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c00843>
 20. *Le T.A., Do Q.C., Kim Y., Kim T.W., Chae H.J.* A review on the recent developments of ruthenium and nickel catalysts for CO_x-free H₂ generation by ammonia decomposition // *Korean J. Chem. Eng.* 2021. V. 38. N 6. P. 1087–1103.
<https://doi.org/10.1007/s11814-021-0767-7>
 21. *Bell T.E., Torrente-Murciano L.* H₂ production via ammonia decomposition using non-noble metal catalysts: A review // *Top. Catal.* 2016. V. 59. P. 1438–1457.
<https://doi.org/10.1007/s11244-016-0653-4>
 22. *Mukherjee S., Devaguptapu S.V., Sviripa A., Lund C.R., Wu G.* Low-temperature ammonia decomposition catalysts for hydrogen generation // *Appl. Catal. B: Environ.* 2018. V. 226. P. 162–181.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.12.039>
 23. *Lendzion-Bielun Z., Narkiewicz U., Arabczyk W.* Cobalt-based catalysts for ammonia decomposition // *Materials*. 2013. V. 6. N 6. P. 2400–2409.
<https://doi.org/10.3390/ma6062400>
 24. *Podila S., Driss H., Zaman S. F., Alhamed Y.A., AlZahrani A.A., Daous M.A., Petrov L.A.* Hydrogen generation by ammonia decomposition using Co/MgO–La₂O₃ catalyst: Influence of support calcination atmosphere // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2016. V. 414. P. 130–139.
<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.01.012>
 25. *Borisov V.A., Fedorova Z.A., Ichetovkin Z.N., Gerasimov E.Y., Shlyapin D.A., Stroeva A.Y., Temerev V.L., Arbuzov A.B., Tsybulya S.V., Snytnikov P.V.*

- Kuzmin A.V.* La and Co-based materials for ammonia decomposition: activity, stability and structural changes // *Nanosystems: Phys. Chem. Math.* 2025. V. 16. N 4. P. 498–509.
<https://doi.org/10.17586/2220-8054-2025-16-4-498-509>
26. *Li X.K., Ji W.J., Zhao J., Wang S.J., Au C.T.* Ammonia decomposition over Ru and Ni catalysts supported on fumed SiO₂, MCM-41, and SBA-15 // *J. Catal.* 2005. V. 236. N 2. P. 181–189.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.09.030>
27. *Liu H., Wang H., Shen J., Sun Y., Liu Z.* Preparation, characterization and activities of the nano-sized Ni/SBA-15 catalyst for producing CO_x-free hydrogen from ammonia // *Appl. Catal. A: Gen.* 2008. V. 337. N 2. P. 138–147.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.12.006>
28. *Seyfeli R.C., Varisli D.* Ammonia decomposition reaction to produce CO_x-free hydrogen using carbon supported cobalt catalysts in microwave heated reactor system // *Int. J. Hydrog. Energy.* 2020. V. 45. N 60. P. 34867–34878.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.01.124>
29. *Zhang H., Alhamed Y.A., Chu W., Ye Z., AlZahrani A., Petrov L.* Controlling Co-support interaction in Co/MWCNTs catalysts and catalytic performance for hydrogen production via NH₃ decomposition // *Appl. Catal. A: Gen.* 2013. V. 464–465. P. 156–164.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2013.05.046>
30. *Li G., Yu X., Yin F., Lei Z., Zhang H., He X.* Production of hydrogen by ammonia decomposition over supported Co₃O₄ catalysts // *Catal. Today.* 2022. V. 402. P. 45–51.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2022.02.020>
31. *Lara-García H.A., Mendoza-Nieto J.A., Pfeiffer H., Torrente-Murciano L.* CO_x-free hydrogen production from ammonia on novel cobalt catalysts supported on 1D titanate nanotubes // *Int. J. Hydrog. Energy.* 2019. V. 44. N 57. P. 30062–30074.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.09.120>
32. *Яковенко Р.Е., Зубков И.Н., Нарочный Г.Б., Панета О.П., Денисов О.Д., Савостьянов А.П.* Влияние промотирования Re и Al₂O₃ на стабильность работы кобальтовых катализаторов синтеза Фишера–Тропша // *Кинетика и катализ.* 2020. Т. 61. № 2. С. 278–286.
<https://doi.org/10.31857/S0453881120020148>
[*Yakovenko R.E., Zubkov I.N., Narochniy G.B., Papeta O.P., Denisov O.D., Savost'yanov A.P.* Effect of Re and Al₂O₃ promotion on the working stability of cobalt catalysts for the Fischer–Tropsch synthesis // *Kinet. Catal.* 2020. V. 61. N 2. P. 310–317.
<https://doi.org/10.1134/S0023158420020111>]
33. *Williams W.J.* Analytical chemistry of cobalt // *Talanta.* 1958. V. 1. N 1–2. P. 88–104.
[https://doi.org/10.1016/0039-9140\(58\)80012-0](https://doi.org/10.1016/0039-9140(58)80012-0)
34. *Яковенко Р.Е., Краснякова Т.В., Салиев А.Н., Шилов М.А., Волик А.В., Савостьянов А.П., Митченко С.А.* Разложение аммиака на кобальт-силикагелевых катализаторах синтеза Фишера–Тропша // *Кинетика и катализ.* 2023. Т. 64. № 2. С. 203–215.
<https://doi.org/10.31857/S0453881123020090>
[*Yakovenko R.E., Krasnyakova T.V., Saliev A.N., Shilov M.A., Volik A.V., Savost'yanov A.P., Mitchenko S.A.* Ammonia decomposition over cobalt-based silica-supported Fischer–Tropsch synthesis catalysts // *Kinet. Catal.* 2023. V. 64. N 2. P. 180–190.
<https://doi.org/10.1134/S002315842302009X>].
35. *The Rietveld Method.* International Union of Crystallography // Ed. R.A. Young. Oxford University Press, 1993. 298 p.
<https://doi.org/10.1002/crat.2170300412>
36. *Schanke D., Vada S., Blekkan E.A., Hilmen A.M., Hoff A., Holmen A.* Study of Pt-promoted cobalt CO hydrogenation catalysts // *J. Catal.* 1995. V. 156. N 1. P. 85–95.
<https://doi.org/10.1006/jcat.1995.1234>
37. *Zhang H., Alhamed Y.A., Al-Zahrani A., Daous M., Inokawa H., Kojima Y., Petrov L.A.* Tuning catalytic performances of cobalt catalysts for clean hydrogen generation via variation of the type of carbon support and catalyst post-treatment temperature // *Int. J. Hydrog. Energy.* 2014. V. 39. N 31. P. 17573–17582.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.07.183>
38. Powder Diffraction FileTM. International Center for Diffraction Data (ICDD). PDF-2 Release 2012. № (ICDD 42-1467).
<https://www.icdd.com> (дата обращения 20.07.2025)
39. *Ильичёва О.М., Наумкина Н.И., Лыгина Т.З.* О структурном совершенстве природного и синтетического кремнезема.
<https://cyberleninka.ru/article/n/o-strukturnom-sovershenstve-prirodnogo-i-sinteticheskogo-kremnezema/viewer> (дата обращения 3.09.2023)
40. *Lin H.Y., Chen Y.W.* The mechanism of reduction of cobalt by hydrogen // *Mater. Chem. Phys.* 2004. V. 85. N 1. P. 171–175.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2003.12.028>
41. *Li C., Wong L., Tang L., Scarlett N.V., Chiang K., Patel J., Burke N., Sage V.* Kinetic modelling of temperature-programmed reduction of cobalt oxide by hydrogen // *Appl. Catal. A: Gen.* 2017. V. 537. P. 1–11.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.02.022>
42. *Булавченко О.А., Черепанова С.В., Малахов В.В., Довлитова Л.С., Ищенко А.В., Цыбуля С.В.* Дифракционные исследования процесса восстановления нанокристаллических образцов оксида кобальта в условиях *in situ* // *Кинетика и катализ.* 2009. Т. 50. № 2. С. 205–211
[*Bulavchenko O.A., Cherepanova S.V., Malakhov V.V., Dovlitova L.S., Ishchenko A.V., Tsybulya S.V.* *In situ* XRD study of nanocrystalline cobalt oxide reduction // *Kinet. Catal.* 2009. V. 50. N 2. P. 192–198.
<https://doi.org/10.1134/S0023158409020086>]
43. *Gu Y.Q., Jin Z., Zhang H., Xu R.J., Zheng M.J., Guo Y.M., Song Q.S., Jia C.J.* Transition metal nanoparticles dispersed in an alumina matrix as active

- and stable catalysts for CO_x-free hydrogen production from ammonia // *J. Mater. Chem. A*. 2015. V. 3. N 33. P. 17172–17180.
<https://doi.org/10.1039/C5TA04179A>
44. Podila S., Alhamed Y.A., AlZahrani A.A., Petrov L.A. Hydrogen production by ammonia decomposition using Co catalyst supported on Mg mixed oxide systems // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2015. V. 40. N 45. P. 15411–15422.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.09.057>
45. Mitchenko R.S., Krasnyakova T.V., Zhikharev I.V., Mitchenko S.A. Method of determination of the kinetic isotope effect in a mixture of reacting isotopomers // *Theor. Exp. Chem*. 2012. V. 48. P. 157–162.
<https://doi.org/10.1007/s11237-012-9255-9>
46. Al-attar O.A., Podila S., Al-Zahrani A.A. Preparation and study of XCeO₃ (X: Mg, Ca, Sr, Ba) perovskite-type oxide supported cobalt catalyst for hydrogen production by ammonia decomposition // *Arab. J. Sci. Eng.* 2023. V. 48. N 7. P. 8667–8677.
<https://doi.org/10.1007/s13369-022-07255-w>
47. Torrente-Murciano L., Hill A.K., Bell T.E. Ammonia decomposition over cobalt/carbon catalysts—Effect of carbon support and electron donating promoter on activity // *Catal. Today*. 2017. V. 286. P. 131–140.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.05.041>
48. Bell T.E., Ménard H., Carballo J.M.G., Tooze R., Torrente-Murciano L. Hydrogen production from ammonia decomposition using Co/γ-Al₂O₃ catalysts—insights into the effect of synthetic method // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2020. V. 45. N 51. P. 27210–27220.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.07.090>
49. Huang C., Li H., Yang J., Wang C., Hu F., Wang X., Lu Z.H., Feng G., Zhang R. Ce_{0.6}Zr_{0.3}Y_{0.1}O₂ solid solutions-supported NiCo bimetal nanocatalysts for NH₃ decomposition // *Appl. Surf. Sci.* 2019. V. 478. P. 708–716.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.01.269>
50. Wu Z.W., Li X., Qin Y.H., Deng L., Wang C.W., Jiang X. Ammonia decomposition over SiO₂-supported Ni–Co bimetallic catalyst for CO_x-free hydrogen generation // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2020. V. 45. N 30. P. 15263–15269.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.04.007>
51. Gu Y., Xu D., Huang Y., Long Z., Chen G. CO_x-free hydrogen production via ammonia decomposition over mesoporous Co/Al₂O₃ catalysts with highly dispersed Co species synthesized by a facile method // *Dalton Trans.* 2021. V. 50. N 4. P. 1443–1452.
<https://doi.org/10.1039/D0DT03262J>
52. Hu X.C., Wang W.W., Jin Z., Wang X., Si R., Jia C.J. Transition metal nanoparticles supported La-promoted MgO as catalysts for hydrogen production via catalytic decomposition of ammonia // *J. Energy Chem.* 2019. V. 38. P. 41–49.
<https://doi.org/10.1016/j.jechem.2018.12.024>