

Повышение эффективности процесса паровой конверсии монооксида углерода: катализаторы и варианты организации катализаторного слоя

Н.А.Баронская, Т.П.Минюкова, А.А.Хасин, Т.М.Юрьева, В.Н.Пармон

*Институт катализа им. Г.К.Борескова Сибирского отделения Российской академии наук
630090 Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, 5, факс (383) 330–8056*

Обобщены результаты исследований, посвященных поиску катализаторов паровой конверсии СО, высокоактивных в широком интервале температур. Подробно рассмотрены новые композиции на основе традиционных катализаторов средне- и низкотемпературной конверсии СО, а также альтернативные им по составу катализаторы. Обсуждены варианты одностадийной организации процесса паровой конверсии монооксида углерода, обеспечивающие низкие градиенты температуры в радиальном направлении в слое катализатора.

Библиография — 179 ссылок.

Оглавление

I. Введение	1112
II. Исследования, посвященные поиску катализаторов, высокоактивных в широком интервале температур	1113
III. Варианты организации одностадийного процесса паровой конверсии СО	1128
IV. Заключение	1130

I. Введение

Переработка природного газа, состоящего в основном из метана, — основной промышленный метод получения водорода, который используют в синтезе аммиака, процессах

Н.А.Баронская. Кандидат технических наук, научный сотрудник ИК СО РАН. Телефон: (383)326–9768, e-mail: baronskaya@catalysis.ru

Область научных интересов: гетерогенный катализ, адсорбция, инженерное оформление процесса.

Т.П.Минюкова. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник того же института. Телефон: (383)330–9109, e-mail: min@catalysis.ru

Область научных интересов: гетерогенный катализ, катализаторы на основе оксидов переходных металлов, реакции превращения одноуглеродных молекул.

А.А.Хасин. Доктор химических наук, заведующий лабораторией каталитических превращений оксидов углерода того же института. Телефон: (383)330–9109, e-mail: aakhassin@catalysis.ru
Область научных интересов: химия одноуглеродных молекул, гетерогенный катализ.

Т.М.Юрьева. Доктор химических наук, главный научный сотрудник того же института. Телефон: (383)330–9109, e-mail: yurieva@catalysis.ru

Область научных интересов: гетерогенный катализ, структура и свойства медьсодержащих оксидных катализаторов.

В.Н.Пармон. Академик, директор того же института. Телефон: (383)330–8269, e-mail: parmon@catalysis.ru
Область научных интересов: физическая химия, катализ.

гидрирования нефтепродуктов (гидроочистке, гидрокрекинге и т.д.) и других органических соединений, а в последнее время — в качестве топлива в экологически чистом производстве энергии с использованием топливных элементов.^{1,2} От способа конверсии метана зависит количество монооксида углерода в водородсодержащем газе. Высококонцентрированный газ, содержащий до 30–34 об.% СО, получают путем парциального окисления метана; при паровой конверсии метана содержание СО в газе составляет 10–15 об.%.³

Одной из стадий процесса получения водорода, в значительной степени определяющей его эффективность, является паровая конверсия СО, которая протекает с выделением теплоты. При адиабатическом осуществлении реакции происходит разогрев (10–12°С на 1 об.% СО, превращенный в СО₂).³ Степень превращения СО определяется термодинамическим равновесием в реакционной системе и зависит от температуры в слое катализатора, без которого паровая конверсия СО не может быть осуществлена. Зависимость равновесной степени превращения СО при паровой конверсии и оптимальный профиль температуры в слое гипотетического катализатора, термостабильного во всем температурном диапазоне, представлены на рис. 1.⁴ Оптимальным полагают распределение температуры по слою катализатора, обеспечивающее максимальную скорость превращения СО в каждой точке слоя. Очевидно, что при этом необходимая степень превращения СО достигается при минимальной загрузке катализатора.

В промышленной практике оптимальный температурный профиль не был реализован по двум причинам. Во-первых, температурные области устойчивой работы известных промышленных катализаторов паровой конверсии СО ограничены и не пересекаются: Fe–Cr-содержащие катализаторы

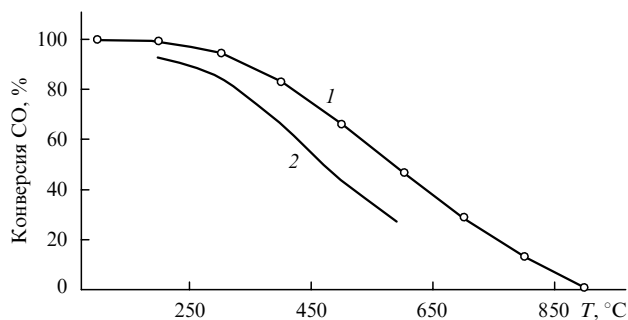


Рис. 1. Температурная зависимость степени превращения CO в процессе паровой конверсии при непрерывном теплосъеме вдоль слоя катализатора.⁴

1 — кривая равновесной степени превращения для состава газа, об. %: CO — 6.3, CO₂ — 4.7, H₂ — 44, H₂O — 45; 2 — оптимальный температурный профиль в слое катализатора, термостабильного в широком диапазоне температур.

среднетемпературной конверсии (СТК) активны при температурах выше 330°C, а Cu–Zn-содержащие катализаторы термостабильны до 280–320°C. Во-вторых, при проведении энергонапряженного экзотермического процесса в неподвижном зернистом слое сталкиваются с трудностями теплопереноса, что приводит к значительным температурным градиентам в радиальном направлении реактора (трубки). В связи с этим промышленный процесс традиционно организован в две адиабатические стадии с промежуточным съемом тепла. Традиционная двухстадийная схема с использованием адиабатических реакторов довольно громоздкая. Важным требованием, предъявляемым к схемам производства энергии в топливных элементах, является компактность составляющих стадий энергоустановки, в частности стадии паровой конверсии CO. Улучшить массогабаритные характеристики можно, если проводить процесс паровой конверсии CO в одностадийном трубчатом реакторе с управляемым температурным профилем вдоль слоя катализатора. Такая схема возможна, если использовать катализаторы, высокоактивные в широком интервале температур. Кроме того, показатели процесса могут быть улучшены при повышении теплопроводности катализаторного слоя, особенно в радиальном направлении.

В данном обзоре обобщены результаты работ, проведенных в последние 15 лет и посвященных поиску катализаторов, температурный диапазон активности и стабильности которых позволяет осуществить процесс в одну стадию. Проанализированы также публикации, рассматривающие подходы к организации одностадийного процесса паровой конверсии CO и разработки форм катализаторов, обеспечивающих низкие градиенты температуры в радиальном направлении.

II. Исследования, посвященные поиску катализаторов, высокоактивных в широком интервале температур

Исследования последних лет, посвященные поиску высокоактивных катализаторов, в основном нацелены на

- повышение активности катализаторов на основе оксидных соединений железа;
- повышение термостабильности катализаторов на основе оксидных соединений меди;

— поиск активных и устойчивых в широкой области температур (250–450°C) катализаторов на основе оксидов других металлов, в том числе благородных.

1. Катализаторы на основе оксидных соединений железа

В процессе паровой конверсии CO на стадии СТК успешно используют железохромовые катализаторы. Опубликовано много патентов, посвященных повышению эффективности таких катализаторов путем модифицирования оксидами разных металлов и применению различных приемов их получения. Эти катализаторы характеризуются устойчивой работой при высоких температурах, однако их активность при температуре < 350°C невысока. Ниже проанализированы работы, выполненные с целью достижения высокой активности железохромового катализатора в низкотемпературной области, в частности исследования влияния исходных реагентов и условий синтеза, фазового и химического состава соединений-предшественников или промоторов на активность, стабильность и селективность катализаторов, а также рассмотрена возможность исключения оксида хрома из состава катализатора СТК.

При обсуждении различных факторов, влияющих на активность катализатора, авторы работы⁵ обратили внимание на тип кристаллической структуры оксида железа, образующегося в процессе приготовления Fe₂O₃/Cr₂O₃-катализаторов. Были рассмотрены кристаллические фазы Fe₂O₃ (α, γ и аморфная) в составе железохромовых катализаторов СТК, полученные соосаждением смеси растворов Fe(NO₃)₂ и Cr(NO₃)₃ при варьировании условий их приготовления. Показано, что начальный кристаллический тип Fe₂O₃ явно влияет на активность Fe₂O₃/Cr₂O₃-катализаторов. По таким свойствам, как развитая поверхность, размер частиц, термостабильность и стабильность каталитической активности кристаллические фазы можно расположить в следующий ряд:

аморфная фаза Fe₂O₃ > α-Fe₂O₃ > γ-Fe₂O₃.

О значительном влиянии на активность катализаторов кристаллической структуры соединений-предшественников сообщается также в работах^{6,7}, посвященных исследованию свойств катализаторов, полученных термообработкой гидроксосоединений железа(III) и хрома(III) со структурами

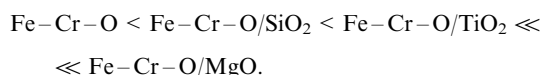
Таблица 1. Константы скорости паровой конверсии CO на фракции катализаторов 0.25–0.5 мм.⁷

Образец-предшественник	Структура	Константа скорости (с ⁻¹) при температуре		
		300°C	330°C	450°C
Fe–Cr	Гётит	1.8	3.9	56
	Гематит	0.2	1.0	21
	Ферригидрит	2.2	5.5	62
Fe–Cr–Cu (2%)	Гётит	4.0	17.0	73
Fe–Cr–Cu (2%)	Ферригидрит	14.0	24.0	127
Fe–Cr–Cu (20%)	То же	18.0	38.0	92
Fe–Cr–Cu (2%)	Гематит	1.0	2.2	60
	(сравнение)			

Примечание. Условия реакции: состав сухой газовой смеси, об. %: CO — 9.6, CO₂ — 7.9, H₂ — 82.5; отношение пар: газ = 0.8, давление 1 атм.

гётита, гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) и гидрогематита (ферригидрита, $\text{FeO}_{(1.5-0.5x)}(\text{OH})_x$). Показано, что активность катализатора на основе ферригидрита в процессе паровой конверсии СО значительно превышает активность катализаторов на основе гидрооксосоединений со структурами гётита или гематита (табл. 1).

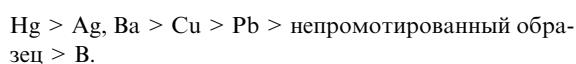
Промотированный ионами меди ферригидрит обеспечивает еще более высокую активность.⁷ Исследованию промотирования железохромовых катализаторов соединениями различных металлов посвящено большое число работ. В статье⁸ паровая конверсия СО при атмосферном давлении в интервале температур 350–450°C исследована на железохромовых катализаторах, нанесенных на SiO_2 , TiO_2 и MgO . Каталитическая активность изменялась в ряду



Авторы отметили, что на основе результатов исследования образцов методами рентгенофазового анализа (РФА) и термопрограммируемого восстановления в токе водорода можно предположить, что каталитическая активность зависит от степени взаимодействия оксида железа с носителем.

В работах^{9,10} исследованы железохромовые катализаторы с добавками (5 мас.%) оксидов марганца, меди, кобальта и цинка. В качестве промотирующих добавок для повышения стабильности железохромовых катализаторов использовали оксиды ванадия и никеля. Эксперименты проводили в проточном реакторе в интервале температур 340–480°C при давлении 2 МПа с использованием реакционной смеси, содержащей 14.7 об.% СО, 9.3 об.% CO_2 , 64 об.% H_2 , 12 об.% N_2 . Объемная скорость влажного газа составила 3000 ч⁻¹, отношение пар:газ = 0.7. Показано, что катализатор $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3$, допированный оксидами меди или кобальта, проявляет повышенную активность (степень конверсии СО составила 85 и 95% при 350°C, скорость реакции 0.45 и 0.5 моль $\text{CO} \cdot (\text{г} \cdot \text{ч})^{-1}$ при 340°C соответственно). Авторы отметили, что добавление никеля к железохромовому катализатору приводит к нежелательному процессу метанирования в реакционных условиях, а добавление кобальта или меди может иметь практическую значимость для производства активных катализаторов СТК.

В работе¹¹ показано, что при введении промоторов в железохромовый катализатор, приготовленный методом соосаждения, изменяется наблюдаемая энергия активации (табл. 2). При одинаковом содержании промоторов (2 мас.%) активность катализаторов в температурном интервале 350–440°C при использовании газовой смеси состава 50 об.% H_2 , 12.5 об.% СО, 37.5 об.% N_2 уменьшается в ряду



К сожалению, авторы не сообщили, какое соединение-предшественник было получено при соосаждении.

Исследования с применением метода термопрограммируемого восстановления¹² показали, что промотирование железохромовых катализаторов оксидом церия (CeO_2) приводит к увеличению поверхности катализатора и понижению температуры восстановления. Восстановленный $\text{Fe}-\text{Ce}-\text{Cr}-\text{O}$ -катализатор может окисляться водой и CO_2 при температурах 300–400°C. Высказано предположение, что механизм паровой конверсии СО на этих катализаторах можно рассматривать как окислительно-восстановительный. На основании результатов исследований методом

Таблица 2. Влияние промоторов на характеристики $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3$ -катализаторов паровой конверсии СО.¹¹

Промотор	Конверсия СО, % (см. ^а)	E_a , кДж·моль ⁻¹ (см. ^б)
—	18.8	112
V	18.7	108
Pb	25.0	90
Cu	27.9	81
Ag	32.9	74
Ba	33.5	83
Hg	37.4	82

^а Конверсия СО при 400°C, 27.6 атм, объемный расход реакционной смеси $1.2 \cdot 10^6$ ч⁻¹. ^б Приведено с точностью ± 4 кДж·моль⁻¹.

ИК-фурье-спектроскопии образцов, на поверхности которых адсорбировали молекулы H_2O и CO_2 , а затем давали определенные объемы (импульсы) реакционной смеси $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}$ (1:1), было предположено, что железохромовые катализаторы, промотированные CeO_2 , чувствительны к модификации структуры и обладают в условиях реакции относительно высокими активностью и селективностью.

В работе¹³ представлены исследования $\text{Fe}-\text{Cr}$ -катализаторов, промотированных оксидами висмута и церия. Основываясь на изучении кристаллической структуры катализаторов до и после восстановления, авторы предположили, что в структурных ячейках не происходит замещения атомов железа атомами промоторов. Функции промоторов в катализаторе различны: Cr_2O_3 и Bi_2O_3 повышают каталитическую активность и стабильность, а также предотвращают увеличение частиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$; CeO_2 располагается в основном на поверхности оксида железа и мало влияет на рост частиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Повышение стабильности железохромового катализатора достигается¹⁴ путем сопромоторирования оксидными соединениями Mn, Mg и Ca, а также Ce, La, Nd и Pr. Активность катализаторов определяли при 350°C в паровой конверсии газа, содержащего 50 об.% СО и 50 об.% N_2 , отношение пар:газ = 3.0. Промотированный катализатор проявляет высокую активность и повышенную стабильность: отношение активности после перегрева образца в смеси $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$ (2.26:1) при 500°C в течение 4 ч к активности исходного катализатора составляет 1.22 (у катализатора сравнения это отношение равно 0.8).

Существенное повышение активности оксидного $\text{Fe}-\text{Cr}$ -катализатора достигается введением в него небольших количеств родия (1 мас.%).^{15,16} Активность измеряли в интервале температур 350–500°C с использованием газовой смеси состава: 9 об.% H_2O , 9 об.% СО, 82 об.% N_2 . Показано, что активность промотированных образцов по сравнению с непромоторованными увеличивается почти в 5 раз при 350°C и в 1.5 раза при 500°C. Недостаток такого катализатора — высокая стоимость родия.

Большое внимание исследователи уделяют промотированию железохромового катализатора оксидом меди. На основе результатов изучения этого процесса методами XAFS (X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy), XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) и XRD (X-Ray Diffraction) в работе¹⁷ обсуждено состояние меди (0.17–1.5 мас.%). Исследовали железохромовый катализатор после восстановления свежеприготовленного образца и образец, предварительно выдержанный в реакционных условиях. Показано, что в образце, выдержанном в реакционных

условиях, наблюдается восстановление ионов Cu(II) до Cu(I) в области температур $120-150^\circ\text{C}$, в то время как в свежеприготовленном образце восстановление протекает при температурах $>250^\circ\text{C}$ одновременно с трансформацией фаз оксидов Fe(III) и Cr(III)/Cr(VI) до фазы хромсодержащего магнетита. В работе¹⁸ отмечено, что при добавлении атомов хрома образуется твердый раствор на основе фазы со структурой магнетита (Fe_3O_4) и стабилизируется структура катализатора. Ионы меди также находятся в твердом растворе. Введение атомов меди приводит к повышению активности катализатора.

В работе¹⁹ обсуждено влияние процесса активации на структуру катализатора $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{CuO}$ высокотемпературной паровой конверсии CO . Катализатор до активации имеет структуру гематита, а после активации образуется фаза со структурой магнетита с отношением $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$, близким к ожидаемому (0.5). В невосстановленных образцах ионы Cu(II) располагаются в искаженных октаэдрических позициях, после активации часть ионов меди восстанавливается до металлического состояния по довольно сложному механизму.

Роль атомов меди как промотора в железохромовых катализаторах СТК продемонстрирована в работе²⁰. Исследование катализаторов $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{CuO}$ методом термопрограммируемого восстановления в газовых средах ($\text{H}_2 + \text{He}$ и $\text{H}_2 + \text{CO}$) показало, что введение атомов меди приводит к повышению активности и уменьшению наблюдаемой энергии активации до $75-80 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Данные получены из расчета нулевого порядка реакции по H_2O и первого порядка по CO . Для непромоторизованного катализатора наблюдаемая энергия активации составила $118 \pm 9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, что совпадает с известным значением. Авторы рекомендуют использовать медьсодержащий катализатор для переработки газа с повышенным содержанием CO .

В более поздней работе⁷ также получены данные об уменьшении наблюдаемой энергии активации паровой конверсии CO на медьсодержащих железохромовых катализаторах. Авторы связали уменьшение энергии активации и повышение активности в области низких температур ($<350^\circ\text{C}$) с образованием в качестве предшественника железохроммедного гидроксосоединения со структурой ферригидрита. Результаты испытания каталитической активности образцов, полученных терморазложением соединений-предшественников разной структуры, представлены в табл. 1. В работе проанализированы условия синтеза желаемых соединений-предшественников.

Природа применяемых реагентов и условий их взаимодействия при синтезе катализаторов рассмотрена в работах^{21,22}. Отмечено, например, что предпочтительное использование нитрата меди при приготовлении катализатора приводит к повышению его активности в низкотемпературной области. По данным исследований методами XRD, BET (Brunauer–Emmet–Teller method), H_2 -TPR (Hydrogen Thermo Programmed Reduction) и XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) введение CuO улучшает способность катализатора к восстановлению — температура его восстановления снижается на $\sim 100^\circ\text{C}$.²¹ Метод приготовления катализатора высокотемпературной паровой конверсии состава 60–95 мас.% Fe_2O_3 , 0–20 мас.% Cr_2O_3 , 0–10 мас.% CuO , промотированного соединениями РЗЭ и лантанидов, с использованием в качестве сырья железа высокой чистоты обеспечивает высокую активность и стабильность катализатора. В работе²³ утверждается, что, подбирая растворы солей железа и хрома, а также способы синтеза катализатора,

можно повысить стабильность железохромового катализатора, модифицированного оксидами Mo , Co , Cu , Al , Ni , Ce , La , Mn и K .

В работе²⁴ рассмотрено влияние метода приготовления на физико-химические свойства оксидного железосодержащего предшественника катализатора. Предложен метод получения железохроммедного катализатора с высокой концентрацией гидроксильных групп на поверхности, что обеспечивает его высокую активность.

Таким образом, основным направлением работ в области поиска путей усовершенствования железохромовых катализаторов являются промотирование оксидами различных металлов, выяснение зависимости свойств катализатора от структуры соединения-предшественника, природы промотирующего соединения и условий синтеза катализатора. Несмотря на то что уровень достигнутых разными авторами результатов оценить сложно (работы различаются условиями тестирования каталитической активности и показателями, характеризующими свойства катализаторов), можно сделать вывод о том, что возможно существенное улучшение свойств железохромовых катализаторов, в частности повышение их стабильности при высоких температурах и активности при низких температурах, а следовательно, снижение стартовой температуры эксплуатации.

Однако железохромовые катализаторы из-за особенностей технологии приготовления могут содержать токсичные соединения хрома(VI). Опубликовано большое число работ, посвященных созданию катализаторов, не содержащих хрома. В статье²⁵ предложено использовать алюминий в качестве заместителя хрома в катализаторах на основе оксидов железа и меди для проведения среднетемпературной конверсии CO . Катализаторы имели структуру гематита и оценивались при более жестких, чем в промышленности, реакционных условиях (отношение пар:газ <0.6). Показано, что при замене токсичного хрома алюминием каталитические свойства исследуемых образцов могут улучшиться. В работе²⁶ установлено, что такой катализатор способен работать в кинетическом режиме в интервале температур $300-400^\circ\text{C}$. Входящие в состав катализатора атомы алюминия и меди повышают его активность и селективность в реакции паровой конверсии CO . Алюминий выступает в качестве текстурного промотора, тогда как медь «работает» как структурный промотор.

Исследования по замене ионов хрома алюминием проведены и в работе²⁷. Катализатор был приготовлен гидролизом растворов нитратов железа и алюминия и протестирован в паровой конверсии CO при отношении пар:газ = 0.6. Авторы сообщили, что предшественник со структурой допированного алюминием гематита является перспективным кандидатом в катализаторы СТК, безопасным для окружающей среды. Однако катализаторы со структурой предшественника типа гематита обладают низкой активностью при температурах $<350^\circ\text{C}$. Исследования железосодержащего катализатора, в котором в качестве заместителя атомов хрома выбран алюминий и промотированного добавками элементов из первого ряда переходных металлов, проведены авторами работы²⁸. По результатам тестирования в процессе среднетемпературной конверсии CO при 400°C и отношении $\text{H}_2\text{O}:\text{CO} = 1$, а также исследований образцов методами рентгенофазового анализа и термопрограммируемого восстановления можно заключить, что при добавлении атомов алюминия повышается устойчивость частиц магнетита к спеканию, а добавка атомов меди приводит к повышению каталитической активности.

В материалах симпозиума Американского химического общества представлены работы^{29,30} по получению катализаторов, не содержащих токсичных соединений хрома, для процесса паровой конверсии СО при высоких температурах. Промышленный, не содержащий хрома катализатор марки NBC-1, приготовленный методом соосаждения с добавлением в качестве промоторов ионов алюминия и церия, показал достаточно высокий уровень активности в паровой конверсии СО.³⁰ Результаты сравнительных исследований активности и стабильности катализатора NBC-1 и коммерческого Fe-катализатора C12-4 при испытаниях в реакторе с неподвижным слоем при 350°C, давлении 1 атм, отношении пар : газ = 1 и объемной скорости сухого газа 3000 ч⁻¹ представлены в табл. 3. Результаты исследований состава и структуры катализатора марки NBC-1 различными физическими методами также подробно изложены в статье³¹.

Промотирование железосодержащего катализатора алюминием и медью существенно повышает его активность в интервале температур 300–400°C и отношении H₂O : СО = 1.²⁹ Метод приготовления Fe–Al–Cu-катализаторов представлен в патенте³². Катализаторы протестированы в процессе паровой конверсии СО при следующих условиях: реакционная смесь содержала СО и H₂O в соотношении 1 : 1, температурный интервал составлял 250–400°C. Результаты сравнительных испытаний представлены на рис. 2.

В работе³³ исследованы катализаторы на основе оксида железа с небольшими количествами оксидов меди и алюминия, промотированные ионами кобальта, приготовленные с разной последовательностью добавления исходных реагентов в процессах нейтрализации и осаждения. Показано, что катализатор до активации имеет структуру гематита, а после активации — магнетита. Последовательность добавления растворов промоторов в процессах нейтрализации и осаждения влияет на площадь поверхности магнетита и размер частиц.

Замена атомов хрома на торий в Fe–Cr–Cu-катализаторе СТК со структурой магнетита приводит к некоторому улучшению его каталитических свойств,³⁴ однако

Таблица 3. Состав, свойства и активность катализаторов NBC-1 и C12-4.³¹

Параметр	NBC-1	C12-4
Состав ^a	(88.6)Fe ₂ O ₃ –(2.0)Al ₂ O ₃ –(0.5)CeO ₂	(81.2)Fe ₂ O ₃ –(8.8)Cr ₂ O ₃
Площадь поверхности, м ² ·г ⁻¹		
до работы	72.8	70.3
после работы	35.2	40.4
X _{CO} , % (см. ^b)	53.0 ^c	53.8 ^c

^a 100 мас.%, включая графит и H₂O; ^b X_{CO} (%) — конверсия СО: 100 · (моль СО на входе – моль СО на выходе) / моль СО на входе; ^c значения рассчитаны при следующих условиях: 350°C, 1 атм, H₂O : газ = 1 : 1, объемная скорость реакционной смеси 3000 ч⁻¹ (состав сухого газа, об.%: СО — 26, СО₂ — 8, Н₂ — 40, N₂ — 26), катализаторы выдержаны при 530°C в течение 15 ч в потоке реакционного газа.

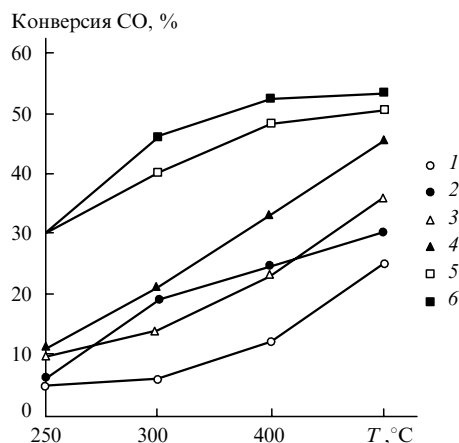


Рис. 2. Температурные зависимости степени превращения СО на Fe–Al–Cu-катализаторах и коммерческом Fe–Cr-катализаторе.³²

Катализатор: 1 — Fe, 2 — Fe–Cu, 3 — Fe–Cr (коммерческий), 4–6 — Fe–Al–Cu при Fe : Cu = 20 (4), 10 (5), 5 (6).

торий — радиоактивный элемент, и с точки зрения экологии такая замена дает сомнительную выгоду. Реакционная смесь содержала 10 об.% СО, 10 об.% СО₂, 50 об.% Н₂, 30 об.% N₂. При отношении пар : газ = 0.6 и температуре реакции 370°C катализатор среднего состава (62.5) Fe–(30.7) Th–(6.9) Cu[†] имел активность несколько выше активности коммерческого катализатора СТК. Результаты испытаний представлены на рис. 3 и в табл. 4.

Авторы работ^{35–37} предложили рассмотреть серию железосодержащих катализаторов с низким содержанием (или полным отсутствием) атомов хрома в составе образцов для паровой конверсии СО при высоких температурах. Два сорта катализаторов — α-Fe₂O₃ и γ-Fe₂O₃, нанесенных на шпинель MgAl₂O₄, а также на активированный уголь, — показали активность, сравнимую с активностью коммерческого катализатора СТК.³⁵ Образцы с основой из MgAl₂O₄ (см.³⁶) содержали ~0.7% Cr₂O₃ (степень превращения СО 92% при 400°C и 84% при 350°C при отношении пар : газ = 1 и объемной скорости 2000 ч⁻¹), образцы с основой из активи-

[†] Здесь и далее в скобках приведены мас.% металла в катализаторе.

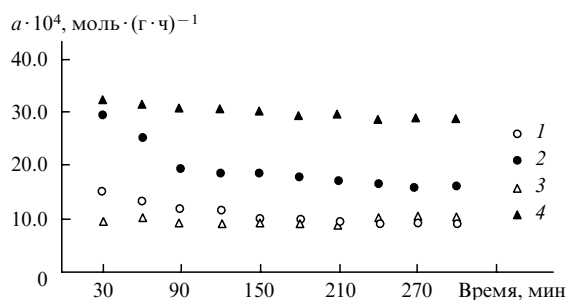


Рис. 3. Активность (a) катализаторов в СТК как функция времени.³⁴

1 — Fe₃O₄, 2 — Fe₃O₄–Cu, 3 — Fe₃O₄–Th, 4 — Fe₃O₄–Cu–Th.

Таблица 4. Каталитическая активность образцов катализаторов в паровой конверсии CO.³⁴

Образец	$(a \pm 0.1) \cdot 10^4$, моль $\cdot$ (г $\cdot$ ч) ⁻¹	$(a \pm 0.1) \cdot 10^5$, моль $\cdot$ (м ² $\cdot$ ч) ⁻¹
Fe ₃ O ₄	8.8	8.8
Fe ₃ O ₄ –Cu	16.1	16.1
Fe ₃ O ₄ –Th	9.2	2.9
Fe ₃ O ₄ –Cu–Th	28.9	11.0
Коммерческий железо-хромовый катализатор	24.7	18.7

рованного угля содержали 4% Cr₂O₃ (степень превращения CO 88% при 400°C и 80% при 350°C).

Железосодержащий катализатор, промотированный оксидами переходных металлов (NiO, V₂O₅ и CuO), не содержащий хрома, был приготовлен методом адсорбции коллоидного γ -Fe₂O₃ на поверхность MgAl₂O₄ и проявил достаточно высокую активность в паровой конверсии CO (степень превращения 95% при 400°C и 80% при 350°C) при объемной скорости реакционной смеси 2000 ч⁻¹ и отношении пар:газ = 1. Высокая каталитическая активность образцов сохранялась и при ужесточении реакционных условий,³⁷ а именно, при уменьшении отношения пар:газ до 0.6 и увеличении объемной скорости до 3000 ч⁻¹. Последующего повышения каталитической активности (степень превращения CO 98% при 400°C) и стабильности катализатора при тех же условиях реакции удалось добиться путем введения в его состав La₂O₃ и Pr₆O₁₁. В работе³⁸ катализатор, приготовленный методом адсорбции коллоидного γ -Fe₂O₃ на поверхность MgAl₂O₄, промотировали рутением (в виде металлических кластеров) и оксидом лантана. Катализатор, содержащий 14 мас.% Fe₂O₃, 0.4 мас.% Ru и 0.7 мас.% La₂O₃, показал высокую активность при низком отношении пар:газ (0.6) и высокой объемной скорости реакционной смеси (3000 ч⁻¹), что, по мнению авторов, связано с высокой дисперсией активного компонента на поверхности катализатора и наличием La₂O₃ в качестве промотора (рис. 4, табл. 5).

При использовании не содержащего хрома катализатора на основе высокодисперсного железа с добавками NiO и V₂O₅, приготовленного методом коллоидной адсорбции на Al–Mg-носитель, не достигнуто усиления каталитической

Конверсия CO, мол. %

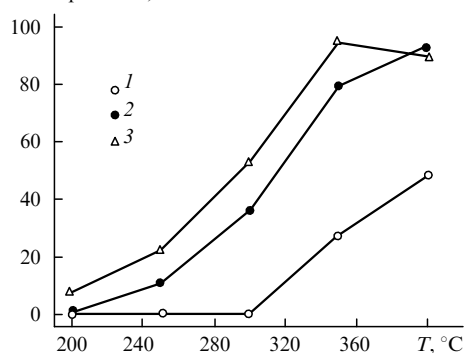


Рис. 4. Температурные зависимости степени превращения CO на катализаторах (14)Fe/MgAl₂O₄ (1), (0.4)Ru–(14)Fe/MgAl₂O₄ (2) и (0.7)La–(0.4)Ru–(14)Fe/MgAl₂O₄ (3).³⁸ Условия реакции — пар:газ = 1.0; объемная скорость реакционной смеси 2000 ч⁻¹.

Таблица 5. Термостабильность катализатора La(0.7)–Ru(0.4)–Fe(14)/MgAl₂O₄ (I) и коммерческого железохромового катализатора B117 (II) до и после высокотемпературной обработки.³⁸

Параметр	I	II
Конверсия CO, мол. %		
до обработки		
350°C	94	80
400°C	89	92
после обработки		
350°C	84	57
400°C	83	82
Площадь поверхности, м ² $\cdot$ г ⁻¹		
до обработки	246	24
после обработки	196	15

Примечание. Условия обработки — 530°C, 15 ч; условия тестирования — пар:газ = 1:1; объемная скорость реакционной смеси 2000 ч⁻¹.

активности: в паровой конверсии CO при отношении пар:газ = 1 и объемной скорости реакционной смеси 2000 ч⁻¹ конверсия CO при температурах 400 и 350°C составила 95 и 80% соответственно.³⁹

В патентах^{40,41} представлены методы синтеза катализаторов СТК, не содержащих хрома. В патенте⁴⁰ катализатор состоит из 80–95 мас.% Fe₂O₃, 0.5–5 мас.% NiO, 2–10 мас.% Bi₂O₃, 1–5 мас.% одного (или более) из следующих оксидов: Al₂O₃, MgO, CaO, MnO₂, либо 0.5–5 мас.% CuO. Катализатор готовили методом осаждения смеси растворов нитратов железа, никеля, висмута с NaOH при пропускании воздуха. После ряда процедур полученный материал пропитывали раствором соли меди. Отмечено, что полученный катализатор обладает высокой активностью. При использовании реакционной смеси состава 14 об.% CO, 8.1 об.% CO₂, 55.3 об.% N₂, 22 об.% N₂ с объемным расходом 2500 ч⁻¹ и отношением пар:газ = 0.45 превращение CO составило в среднем 76–83% при температуре 375°C и давлении 40 атм (4.0 МПа). Состав другого описанного катализатора: 60–90 мас.% Fe₂O₃, 1–20 мас.% MnO₂, 0.5–5 мас.% NiO, 0.5–5 мас.% CuO и 0.5–15 мас.% K₂O. Для приготовления образцов используется метод соосаждения растворов солей марганца и никеля с последующим добавлением CuO и K₂O; упоминается о высокой механической прочности и каталитической активности полученных образцов — конверсия CO составила 80–87% при 350°C.

В патенте⁴² предложен катализатор для производства газа, обогащенного водородом (водородного топлива), по схеме, включающей стадию паровой конверсии CO в интервале температур 150–450°C. Катализатор не содержит благородных металлов, а имеет в своем составе нанесенный или объемный никель и один из следующих металлов (или его оксидов): Ge, Cd, In, Sn, Sb, Te, Pb, Cr, Mn, Cu. Носителем в катализаторе могут выступать оксиды алюминия, циркония, титана, церия, магния, лантана, ниобия, кобальта, иттрия, цеолиты, перовскиты, кварцевая глина или оксид железа.

Исследования на серии модифицированных ферритов, приготовленных допированием оксида железа ионами различных металлов (Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn и Ce), продемонстрировали взаимосвязь между активностью этих катализаторов и профилем их термопрограммируемого восстановления.⁴³ По данным метода TPR (Thermo Programmed Reduc-

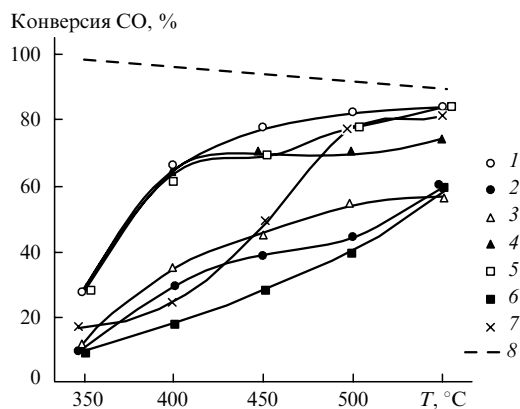


Рис. 5. Температурные зависимости степени превращения CO на катализаторах Fe/M.⁴³ Fe:M = 10:1, M = Cr (1), Mn (2), Co (3), Ni (4), Cu (5), Zn (6) и Ce (7), 8 — равновесная конверсия. Условия реакции — $\text{H}_2\text{O}:\text{CO} = 3.5$; объемная скорость реакционной смеси $60\,000\text{ ч}^{-1}$.

tion) вхождение катионов металла-промотора в кристаллическую структуру гематита изменяет способность к восстановлению частиц гематита, которая, в свою очередь, зависит от природы этих металлических катионов. Результаты каталитических испытаний представлены на рис. 5.

Предложенный в патенте⁴⁴ метод позволяет получить катализатор, не содержащий соединений хрома, с более высокой, чем у традиционного железохромового оксидного катализатора, активностью при сокращении количества технологических операций, а также без образования сточных вод и вредных выбросов токсичных газов в атмосферу. Катализатор получают путем механической активации Fe-содержащего компонента, например металлического железа, с оксидами кальция и меди, смешивают с водой до образования пластичной массы, проводят экструзию, сушат и прокаливают. Механическая активация компонентов завершается продувкой воздухом, обогащенным кислородом (от 30 до 100%). Состав полученного катализатора в среднем $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{CaO}:\text{CuO} = 72:25:3$. Прототипом такого катализатора⁴⁵ является состав с молярным соотношением компонентов $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{CaO}:\text{CuO} = 1:(1-2):(0.03-0.2)$ (процентное отношение от 45:45:10 до 33:66:1), приготовленный также путем механической активации. Каталитическая активность прототипа при 320°C на $\sim 20\%$ ниже активности предлагаемого⁴⁴ катализатора (условия реакции — объемный расход реакционной смеси 5000 ч^{-1} , отношение пар:газ = 0.6, содержание CO на входе 12%).

Результаты нескольких исследований по теме данного раздела опубликованы на китайском языке. По доступной информации в виде краткой аннотации этих работ можно отметить следующие результаты.

В работе⁴⁶ показано влияние промотирования церием катализатора на основе Fe_2O_3 на процесс восстановления. Церий в процессе восстановления способствует увеличению поверхности катализатора, что расширяет температурный интервал — начальная температура восстановления понижается, а конечная повышается.

Авторы статей^{47, 48} представили разработку нового катализатора на основе железа, не содержащего атомов серы и хрома. Основными исходными материалами для приготовления катализатора являются железо и азотная кислота. При исследованиях кристаллической фазы каталитической мат-

рицы различными физическими методами показано, что она представляет собой высокоактивный оксид $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Катализатор рекомендуется использовать в крупнотоннажных установках синтеза аммиака. Катализатор предложено применять в промышленных системах, работающих под атмосферным давлением.

Авторам работы⁴⁹ удалось повысить активность и стабильность упомянутого выше катализатора путем введения в его состав промотора — CoO.

В патенте⁵⁰ описан способ приготовления катализатора, не содержащего хрома, для проведения паровой конверсии CO при высоких температурах. Предложенный высокоэффективный, нетоксичный и недорогой катализатор содержит 65–90% Fe_2O_3 , 1–10% оксида Al–Fe–Si (6:2:1) или силикагеля (Al:Si = 8:2), 0.5–2% оксида ванадия, 0.5–3% MgO, 0.5–3% NiO и 0.1–0.6% K_2O .

В статьях^{51, 52} представлена разработка катализаторов на основе оксидных комплексов железа $\text{La}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{FeO}_3$, не содержащих хрома, со структурой типа перовскита, допированных калием и предназначенных для высокотемпературной конверсии CO. Показано, что данные катализаторы имеют хорошую термостабильность при $x \leq 0.5$ (для $x = 0.5$ степень превращения CO составляла $\sim 68\%$ при 530°C).

Таким образом, разработка катализаторов СТК, не содержащих хрома, — актуальная задача, привлекающая пристальное внимание исследователей и в некоторых случаях успешно решаемая.

Ниже рассмотрены работы, в которых упоминается катализатор Fe_2O_3 на активированном угле в качестве носителя.^{53–56} Авторы публикации⁵³ предложили катализатор со структурой магнетита, нанесенный на активированный уголь. В работе продемонстрировано, что железосодержащие катализаторы, полученные осаждением на активированный уголь, достаточно эффективны в паровой конверсии CO, особенно если уголь имеет хорошо развитую поверхность и большой объем пор. Структура и активность таких катализаторов рассмотрены в следующей работе тех же авторов.⁵⁴ При каталитических испытаниях был использован проточный реактор под давлением 25 атм. Показано, что: во-первых, активным является катализатор, в котором в качестве носителя использован предварительно обработанный уголь (выдержанный при 1900°C в He или при 1900°C в He + 900°C в CO_2); во-вторых, степень дисперсности активной оксидной фазы (магнетита) связана с текстурой носителя — чем меньше поры в углероде, тем выше степень дисперсности железосодержащей оксидной фазы.

Авторы работ^{55, 56} сообщили о новом катализаторе, полученном пиролизом и газификацией железосодержащего викторианского бурого угля из месторождений Австралии. Показано, что в процессе приготовления катализатора на поверхности угля образуются наночастицы железосодержащей фазы со структурой магнетита. Частицы магнетита размером $< 50\text{ нм}$ имеют высокодисперсное распределение в угольной матрице. Испытания образцов катализатора в кварцевом реакторе с неподвижным слоем показали, что его активность в паровой конверсии CO при температурах $300\text{--}450^\circ\text{C}$ сравнима с активностью традиционного железохромового катализатора СТК.

Отдельную группу составляют катализаторы Fe_2O_3 , модифицированные благородными металлами, либо сплавы благородных металлов с добавками железа. Авторы работы⁵⁷ исследовали влияние модифицирующих добавок на каталитическую активность и стабильность катализаторов, содержащих золото, нанесенное на оксидный композит

(Au/Fe₂O₃—MO_x), в реакции паровой конверсии СО. Каталитические свойства образцов Au/Fe₂O₃—MO_x (M = Zr, Mg, Ca, Ni, La, Cu, Zn, Al, Ba, Cr, Co, Ce, Mo, Bi, Ti, Mn) значительно улучшаются при добавлении ZrO₂ и в меньшей степени — при использовании в качестве модифицирующей добавки MgO, CaO, NiO, La₂O₃, Cr₂O₃, CuO. Добавки оксидов висмута, титана и марганца приводят к снижению каталитической активности, а оксидов Zn, Al, Ba, Co, Ce, Mo в явной форме не влияют на каталитическую активность и стабильность образцов (рис. 6). На основании результатов исследований физическими методами авторы сделали вывод, что активность катализаторов Au/Fe₂O₃—MO_x зависит не только от дисперсности частиц золота, но и от восстановительных свойств оксидного композитного носителя.

Способ приготовления катализатора такого типа, содержащего Al₂O₃, ZrO₂, Nb₂O₅ в молярном соотношении (0–0.6):(0–0.6):(0.1–0.6) при молярном соотношении Au:Fe₂O₃:оксидный композитный носитель, равном 1:(10–35):(2–8), предложен в патенте⁵⁸. Результаты исследования влияния наночастиц золота, нанесенных методом соосаждения на текстуру упомянутых выше катализаторов, режимов кристаллизации и термопрограммируемой десорбции СО с поверхности оксида железа представлены в статье⁵⁹.

Сравнение активностей катализаторов Au/CeO₂ и Au/Fe₂O₃, использующихся для окисления СО и в паровой конверсии СО, проведено в работе⁶⁰. Авторы проанализировали процесс приготовления катализаторов и показали, что активность прокаленных, выщелоченных и предварительно выдержанных в среде H₂ при 400°C образцов Au/Fe₂O₃ резко увеличивается в реакции окисления СО (рис. 7).

Влияние условий приготовления катализаторов Au/Fe₂O₃ и Au/TiO₂ на их активность в реакции окисления СО кислородом и в паровой конверсии СО обсуждено в статье⁶¹. Показано, что данные катализаторы достаточно активны в

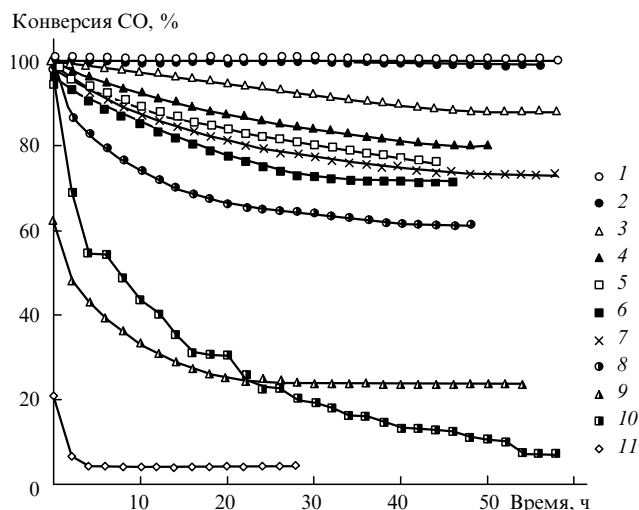


Рис. 6. Временные зависимости активности и стабильности Au/Fe₂O₃-катализаторов в процессе паровой конверсии СО, модифицированных различными оксидами.⁵⁷ Условия реакции — температура 200°C, состав газа: 10 об.% СО в азоте, отношение пар:газ = 1:1, объемная скорость реакционной смеси 10 000 ч^{–1}.

1 — равновесная кривая; оксиды: 2 — Zr, 3 — Mg, 4 — La, 5 — Cu, 6 — Cr, 7 — Zn, 8 — непромотированный образец; 9 — Bi, 10 — Ti, 11 — Mn.

Конверсия СО, %

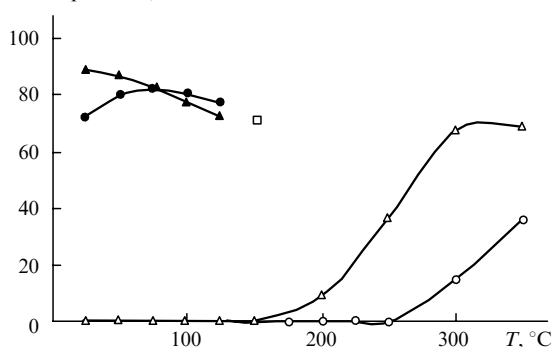


Рис. 7. Степень превращения СО на Au–Fe оксидных катализаторах в реакции окисления СО.⁶⁰

1 — Fe₂O₃, 2 — (2)Au/Fe₂O₃, 3 — (0.7)Au/Fe₂O₃, 4 — (0.7)Au/Fe₂O₃ (восстановленный), 5 — (0.7)Au/Fe₂O₃ (в охлажденном виде). Состав газа: 2% СО, 1% O₂ в гелии; объемная скорость реакционной смеси 100 000 ч^{–1}.

этих реакциях. Авторы пытались найти зависимости каталитической активности от метода приготовления образцов (пропиткой, разложением — осаждением), от содержания ионов щелочных металлов в качестве модифицирующих добавок и от температуры прокаливания катализаторов. Показано, что в реакции окисления СО кислородом более активен катализатор Au/Fe₂O₃, а в паровой конверсии СО — катализатор Au/TiO₂.

Проанализирован механизм дезактивации катализатора Au/Fe₂O₃ в условиях паровой конверсии СО.⁶² Показано, что едва ли не единственной причиной снижения каталитической активности является уменьшение площади поверхности носителя.

В статье⁶³ представлены исследования каталитической активности железосодержащих аэрогелей, допированных 1 и 2% палладия. Испытания проведены в шестиканальном реакторе с неподвижным слоем катализатора при атмосферном давлении в температурном интервале 150–350°C. Газ состава 11 об.% СО, 21 об.% H₂O, остальное N₂, объемная скорость реакционной смеси 28 000 ч^{–1}. Отмечено, что активность катализатора, содержащего 2% Pd, на 50% выше активности образца с 1% Pd.

Данные по исследованию Pd/Ce-, Pt/Ce- и Rh/Ce-катализаторов, промотированных железом, представлены в статье⁶⁴. Наиболее активным при испытаниях был Pd–Fe-катализатор, нанесенный на Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ (табл. 6). Исследования образцов, выдержанных в реакционной среде, методом рентгенофазового анализа показали образование сплава железа и палладия.

О высокой каталитической активности образцов на основе оксида железа, промотированных металлами платиновой группы, упоминается в работе⁶⁵. Оксиды железа серий В и D были получены на основе оксидгидроксидов железа — β- и δ-FeOOH соответственно. Оксид железа серии В не содержал ионов Na⁺, а оксид серии D содержал 0.03 мас.% Na⁺. Оксид железа серии К имел в своем составе 3.6 мас.% K⁺. Условия проведения паровой конверсии СО были следующими: газ состоял из чистого СО (99.9%) и водяного пара, H₂O:СО = 2.5, объемная скорость реакционной смеси 14 000 ч^{–1}, температура реакции 350°C. По данным, представленным в табл. 7, можно сказать, что наилучшие показатели у катализаторов, промотированных рутением.

Таблица 6. Показатели активности катализаторов, нанесенных на $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$, в процессе паровой конверсии CO .⁶⁴

Катализатор ^a	Скорость реакции при 180°C (см. ^b)	E_a , кДж·моль ⁻¹
$\text{Pd/Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$	0.34	49
$\text{Pd-Fe/Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ (см. ^c)	1.97	58
$\text{Pt/Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$	0.30	50
$\text{Pt-Fe/Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ (см. ^c)	0.26	47
$\text{Rh/Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$	0.21	47
$\text{Rh-Fe/Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ (см. ^c)	0.19	55

^a Содержание Pd, Pt и Rh составляло 1 мас.%. ^b 10^{18} молекула·(с·г_{кат})⁻¹. ^c 2.9 мас.% Fe_2O_3 .

Таблица 7. Активность $\text{M/Fe}_2\text{O}_3$ -катализаторов в процессе паровой конверсии CO .⁶⁵

Оксид желе- за серии	Степень превращения CO (мол.%) на катализаторах					
	Fe_2O_3	$\text{Ru/Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Rh/Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Pd/Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Ir/Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Pt/Fe}_2\text{O}_3$
B	0	9	0	0	3	7
D	13	92	4	8	72	80
K	1	95	96	72	81	89

Можно отметить также положительное влияние присутствия в оксидах железа щелочной добавки.

Исследованию катализатора на основе $\text{Ru/Fe}_2\text{O}_3$ посвящена серия работ^{66–69}. Основной целью этих исследований была оптимизация процедуры приготовления системы $\text{Ru/Fe}_2\text{O}_3$, обеспечивающей активность, селективность и стабильность катализатора. Проанализировано влияние таких факторов, как метод приготовления носителя, его модифицирование ионами металлов группы лития и катионами лантанидов, использование различных растворителей для разложения соединений-предшественников рутения, разные пути их разложения на носителе, концентрация рутения и температура активации получаемых систем. Рутениевый катализатор на носителях SiO_2 , Al_2O_3 и La_2O_3 показал низкую селективность в паровой конверсии CO — процесс протекал с существенным вкладом реакции метанирования. Катализатор $\text{Ru/Fe}_2\text{O}_3$ более активен, чем Fe-Sr -катализатор; четырехдневные каталитические испытания катализатора показали неизменный уровень его активности.

Исследовались свойства и роль промоторов для Fe_2O_3 -, $\text{Ru/Fe}_2\text{O}_3$ - и $\text{Ru(Na)/Fe}_2\text{O}_3$ -катализаторов, приготовленных различными способами. Полученные катализаторы протестированы в процессе паровой конверсии CO в проточном реакторе при отношении $\text{H}_2\text{O}:\text{CO} = 2.5$. Показано, что каталитическая активность зависит от природы получаемого оксида железа (метода его приготовления). Наличие атомов рутения играет ключевую роль в повышении активности катализатора, в присутствии ионов щелочных металлов в составе катализатора его активность в низкотемпературной области реакции повышается.

В статье⁶⁹ рассмотрено использование калия в качестве щелочного промотора — его влияние на режим восстановления и каталитические свойства образцов Fe_2O_3 , $\text{Ru/Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{Ru(K)/Fe}_2\text{O}_3$. Эффект промотирования калием характеризуется стабилизацией высокодисперсной фазы рутения на поверхности оксида железа. В присутствии оксида рутения(IV) кинетика восстановления катализатора в значительной степени меняется: восстановление $\text{Ru(K)/Fe}_2\text{O}_3$

существенно отличается от восстановления Fe_2O_3 и определяется восстановлением фазы KFeO_2 .

В патенте⁷⁰ предложен Ru-Co -катализатор, не содержащий платины, для производства обогащенного водородом газа по схеме, включающей стадию паровой конверсии CO при температурах ниже 450°C. В качестве носителя можно использовать оксиды алюминия, циркония, титана, церия, магния, лантана, ниобия, иттрия, цеолиты, перовскиты, кварцевую глину или оксид железа. В состав катализатора входят рутений и его оксиды, кобальт, молибден и их оксиды, а также один из металлов (или его оксид) следующего ряда: Li, Na, K, Rb, Cs, Ti, Zr, Cr, Fe, La, Ce, Eu.

Итак, обзор исследований по поиску катализаторов, способных заменить традиционные катализаторы СТК, показал, что можно повысить каталитическую активность в области низких температур и обеспечить широкий интервал рабочих температур, используя железосодержащие катализаторы, в состав которых, как правило, входят благородные металлы или их оксиды.

2. Катализаторы на основе оксидных соединений меди

Традиционный высокоактивный промышленный катализатор низкотемпературной паровой конверсии CO (НТК) — катализатор на основе Cu-Zn , модифицированный алюминием и/или хромом. Поэтому исследования, посвященные получению катализаторов с устойчивой активностью при повышенных температурах, связаны в основном с поиском соединений на основе Cu-Zn и $\text{Cu-Zn-(Al и/или Cr)}$.

В большинстве случаев Cu-Zn -катализатор паровой конверсии CO получают методом соосаждения при определенных условиях. В работах^{71–73} предложен альтернативный метод приготовления Cu -содержащего катализатора — метод Ренея, который заключается в выщелачивании Cu-Zn -сплавов определенного состава. Начальная активность полученных катализаторов была сравнима с активностью промышленного катализатора, но наблюдалось быстрое снижение активности из-за спекания меди.⁷¹ Авторы работы⁷² предложили решить проблему устойчивости работы катализатора путем увеличения в нем содержания цинка. Действительно, в таком случае имело место значительное (но недостаточное) увеличение стабильности катализатора. На лучшем катализаторе, испытанном при температуре 200°C, объемной скорости 1000 ч⁻¹ и составе сухого газа 10 об.% CO , 90 об.% N_2 , соотношении $\text{CO}:\text{H}_2\text{O} = 1:22.5$, снижение активности составило 10.2% за 900 ч.

Две работы посвящены исследованию различных модифицирующих добавок: Al к Cu-Zn -соединению⁷⁴ и Al, Mn, Cr, Y, Fe, La к соединениям, содержащим только медь.⁷⁵ Они направлены в основном на получение термостабильного катализатора (табл. 8, рис. 8).

Авторы работы⁷⁵ провели сравнительные испытания катализаторов CuAl_2O_4 , CuMn_2O_4 со структурой шпинели и катализаторов Cu-Zn-Al , $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$. Установлено, что CuMn_2O_4 проявляет высокую активность и при температурах >225°C его активность сравнима с активностью Cu-Zn-Al -катализатора. Катализатор CuAl_2O_4 оказался существенно менее активен и только при температуре >300°C достигал активности Cu-Zn-Al -катализатора. Активность исследованных катализаторов превысила активность $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$.

Исследованию активности в процессе паровой конверсии CO катализаторов $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3-\text{MO}_x$, где $\text{M} = \text{Zn, Al, Cr, Mn, Mg}$, посвящена публикация⁷⁶. Такие катализаторы испытыв-

Таблица 8. Удельная активность медьсодержащих катализаторов и кинетические параметры паровой конверсии CO.⁷⁴

Катализатор	Соотношение компонентов	<i>T</i> , К	<i>P</i> _{H₂O} , Тор	<i>P</i> _{CO} , Тор	TOF, ^a центр ⁻¹ ·с ⁻¹	<i>E</i> _a , ккал·моль ⁻¹	<i>n</i>	<i>m</i>
Cu(111)		563–683	10	26	0.02–0.4	17.0	0.5–1	0
Cu/ZnO	33:67	501	304	214	0.07	16.0	0.7	0
Cu/ZnO	33:67	563	10	26	0.02	—	—	—
Cu/ZnO	50:50	—	—	—	—	14.0	—	—
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	23:67:10	523	< 750	< 750	0.002	—	—	—
Cu	—	523	< 750	< 750	0.001	—	—	—
Cu/Al ₂ O ₃	—	673	236	182	12.0	13.3	—	—
	—	403	—	—	—	—	0.38	0.3

Примечание. $\text{TOF} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) P_{\text{H}_2\text{O}}^n P_{\text{CO}}^m$, где *n* — порядок реакции по H₂O, *m* — порядок реакции по CO.

^a При условии 10¹⁵ центров на 1 см².

али при температурах 200 и 250°C. Наиболее высокая активность получена на Cu–Al–Zn-катализаторе и уменьшалась в ряду Zn > Al > Cr > Mn > Mg. Такие же результаты были получены ранее.^{74, 77} К сожалению, данные об устойчивости катализаторов в упомянутых работах не приведены.

Авторы публикации⁷⁸ сообщили, что Cu–Ce-катализаторы непирофорны и стабильны в эксплуатации, мало или почти не дезактивируются в режиме быстрого выключения–включения. Катализатор Cu_{0.2}Ce_{0.8}O_{2–y}, приготовленный методом соосаждения, содержит 7.5 мас.% Cu и проявляет активность в процессе паровой конверсии CO, сравнимую с активностью традиционного катализатора низкотемпературной конверсии, который содержит 42 мас.% Cu. Реакционная газовая смесь состава 1.8 об.% CO, 1.8 об.% H₂O, остальное He; объемный расход смеси — 5000 ч⁻¹. Результаты представлены на рис. 9.

Исследования каталитических свойств в процессе паровой конверсии CO медьсодержащих соединений со структу-

рой шпинели — хромитов, ферритов, алюминатов меди и их твердых растворов — показали,^{79–84} что при частичном (< 40% атомов) замещении ионов Cu(II) ионами Zn(II), Co(II) или Mg(II) каталитическая активность шпинели возрастает.

Все катализаторы на основе медьсодержащей шпинели высокоактивны в паровой конверсии CO и незначительно уступают по активности коммерческому Cu–Zn–Al-катализатору. В то же время эти катализаторы проявляют большую устойчивость при высоких температурах. Например, алюминат Cu–Zn, содержащий 3–5 ат.% Cr, обеспечивает устойчивую работу катализатора до 350°C.

В патенте⁸⁵ предложены катализаторы паровой конверсии CO, в состав которых входят гидрокарбонаты (Cu_xZr_yZn_{1–x–2y})₅(CO₃)₂(OH)₆ (со структурами гидроцинкита и/или аурихальцита) и/или (Cu_xZr_yZn_{1–x–2y})₂(CO₃)(OH)₂ (со структурой розазита), либо продукт их термообработки с общей формулой Cu_xZr_yZn_{1–x–2y}O (со структурой вюрцита), где *x* < 0.7, *y* = 0.01–0.33. Повышения термостабильности удалось добиться путем введения катионов циркония в структуру фазы медь-цинкового гидрокарбоната или фазы оксида меди–цинка в составе катализатора. Предпочтительно, чтобы указанная фаза представляла собой гидрокарбонат меди–цинка–циркония со структурой гидро-

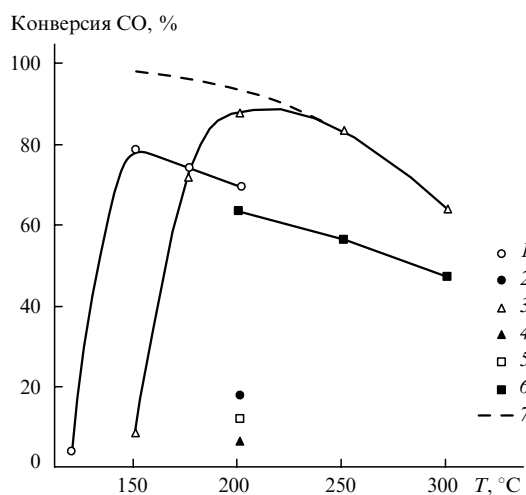


Рис. 8. Температурные зависимости степени превращения CO на Cu-содержащих смешанных оксидных катализаторах.⁷⁵
1 — Cu/Al₂O₄, 2 — Cu/Cr₂O₄, 3 — Cu/Mn₂O₄, 4 — Cu/Y₂O₅, 5 — Cu/Fe₂O₄, 6 — Cu/La₂O₄, 7 — равновесная степень превращения. Состав газа, об. %: H₂ — 37.5, CO — 1.25, H₂O — 25.0, CO₂ — 12.5, O₂ — 1.25; объемная скорость реакционной смеси 6400 ч⁻¹.

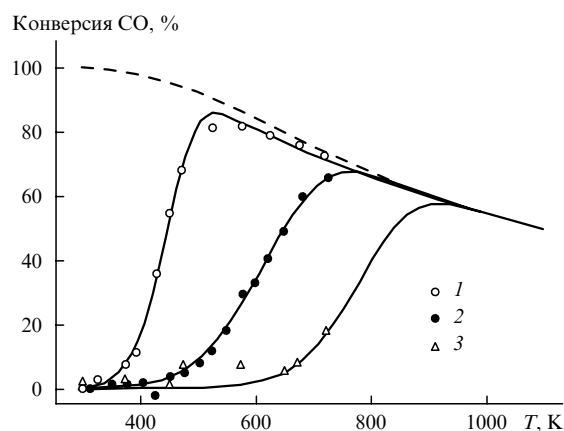


Рис. 9. Температурные зависимости степени превращения CO в процессе паровой конверсии на катализаторах CuO–ZnO–Al₂O₃ (1), Cu_{0.2}Ce_{0.8}O_{2–y} (2) и Cu_{0.1}Ce_{0.9}O_{2–y} (3).⁷⁸

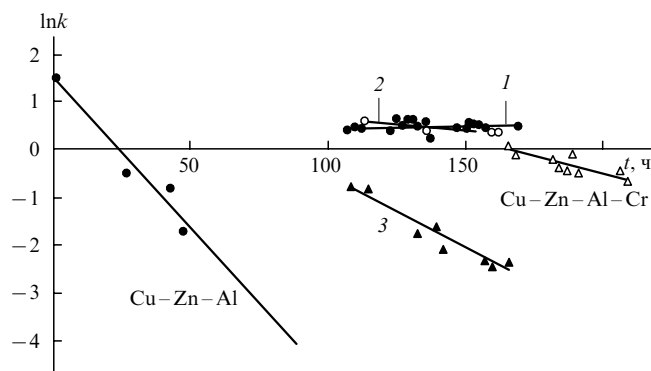


Рис. 10. Экспериментальные данные по изменению каталитической активности при длительных испытаниях катализаторов в виде цилиндрических таблеток размером 5×5 мм в реакционной среде в проточном реакторе под давлением 20 атм и температуре 380°C .⁸⁵

Состав газа, об. %: CO — 13, CO_2 — 7, H_2 — 51, H_2O — 29.

Катализаторы $\text{Cu}_{0.4}\text{Zn}_{0.5}\text{Zr}_{0.1}$ (1) и $\text{Cu}_{0.4}\text{Zn}_{0.45}\text{Zr}_{0.15}$ (2) после термообработки при 400°C содержат одну фазу со структурой типа вюрцита; катализатор $\text{Cu}_{0.4}\text{Zn}_{0.5}\text{Zr}_{0.1}$ (3) после термообработки при 400°C содержит фазу со структурой типа вюрцита и отдельную фазу оксида циркония ZrO_2 . k — константа скорости реакции, t — продолжительность эксперимента.

цинкита или аурихальцита. Такая фаза разлагается в условиях реакции или при термообработке с образованием оксида Cu-Zn-Zr со структурой типа вюрцита. В условиях реакции также происходит восстановление катионов меди в тройном оксиде с образованием металлической меди и сохранением оксида со структурой вюрцита, включающего катионы циркония. Преимущества данного катализатора — устойчивость при проведении паровой конверсии CO в широком диапазоне температур — от 150 до 400°C , возможность замены традиционного промышленного двухстадийного процесса паровой конверсии CO одностадийным и отсутствие в составе катализатора компонентов, вредных для окружающей среды.

Экспериментальные данные по изменению каталитической активности при длительных испытаниях катализаторов в реакционной среде в проточном реакторе представлены на рис. 10. Видно, что известный Cu-Zn-Al -катализатор быстро дезактивируется в течение первых 90 ч работы при 380°C . Катализатор Cu-Zn-Al-Cr при этих условиях дезактивируется с постоянной скоростью. Катализатор 3 также теряет активность в течение испытаний, так как катионы циркония в его составе преимущественно образуют отдельную фазу ZrO_2 . В отличие от этих катализаторов, катализаторы 1 и 2, в которых катионы цинка и циркония входят в состав единого химического соединения, после 100 ч работы (вплоть до 150 ч) проявляют достаточно высокую постоянную активность.

3. Альтернативные катализаторы

В литературе довольно широко представлены исследования по поиску катализаторов, которые можно выделить как альтернативные традиционным катализаторам на основе оксидных соединений Fe-Cr и Cu-Zn и работающие в широком температурном интервале ($200-500^\circ\text{C}$).

При использовании в реакции паровой конверсии CO одного слоя катализатора он должен эффективно работать

в области $200-400^\circ\text{C}$. Это означает, что необходимо иметь высокоактивный и одновременно термостабильный катализатор. Кроме того, желательно, чтобы для активации и пассивации катализатора не требовались особые условия.

Высокая термостабильность катализатора обусловлена его предполагаемым использованием в основном в реакции паровой конверсии CO с целью получения газовой смеси, обогащенной водородом, для применения в топливных элементах. Большое число работ посвящено катализаторам на основе благородных металлов.

В последнее десятилетие в связи с необходимостью создания компактного топливного процессора для нужд транспорта активно исследуют катализаторы, содержащие благородные металлы (в основном Pt , Rh , Ru , Au , Pd), нанесенные на частично восстанавливаемые оксиды (оксиды Ce , Zr , Ti и смеси оксидов Ce и Ce-Zr). Эти катализаторы достаточно активны в интервале температур $250-400^\circ\text{C}$. Типичные образцы таких катализаторов — Au/CeO_2 , Au/TiO_2 , Ru/ZrO_2 , Rh/CeO_2 , Pt/CeO_2 , Pt/ZrO_2 , Pt/TiO_2 и Pd/CeO_2 — подробно рассмотрены в обзоре⁸⁶. Там же обсуждены катализаторы Cu/CeO_2 , Ag/TiO_2 , Cu/TiO_2 , Cu/ZrO_2 , не содержащие благородных металлов.

Катализаторы паровой конверсии CO на основе соединений металлов платиновой группы обладают высокой активностью, но из-за большой стоимости не могут широкого использоваться в промышленности.

Компания «Matsushita Electric Works» (Япония) запатентовала⁸⁷ проведение паровой конверсии CO с использованием платинового катализатора на металл-оксидном носителе для удаления CO из водородсодержащего газа, предназначенного для использования в топливных элементах. Компания «Toyota Motor Corporation» (Япония) разработала⁸⁸ термостойкий катализатор конверсии CO , который представляет собой платину, нанесенную на пористый TiO_2 , содержащий один из оксидов Al , Si , P , S и V . Авторы патента⁸⁹ уточнили пористую структуру носителя и предложили использовать носитель с мезопористой (поры диаметром 3–100 нм) структурой.

В публикации⁹⁰ приведены данные об активности платиновых и палладиевых катализаторов, нанесенных на TiO_2 , с различной структурой. Сделан вывод, что палладиевые катализаторы на TiO_2 со структурой рутила обладают высокой активностью в процессе конверсии CO и при 250°C достигают активности коммерческого Cu-Zn -катализатора.

Для проведения низкотемпературной конверсии CO компанией «Nissan Motor Corporation» (Япония) разработан⁹¹ катализатор, содержащий Pt и Zr на монокристаллическом носителе ZrO_2 . Температурный интервал проведения реакции $150-250^\circ\text{C}$. Подобный катализатор паровой конверсии CO защищен патентом.⁹² Катализатор термостабилен и может эксплуатироваться в интервале температур $200-650^\circ\text{C}$.

В публикациях^{93,94} сообщается о высокой эффективности в паровой конверсии CO катализатора на основе рутения, а именно, модифицированного щелочами рутения на диоксиде циркония. Катализатор работает в интервале температур $200-420^\circ\text{C}$.

Во многих патентах рекомендуется вводить в катализаторы на основе благородных металлов оксиды легко окисляющихся и восстанавливаемых металлов. Так, в патентах^{95,96} заявлены катализаторы паровой конверсии CO на основе благородных металлов (Pt , Pd , Rh , Ru , Ir) в сочетании с легко восстанавливаемыми и окисляющимися

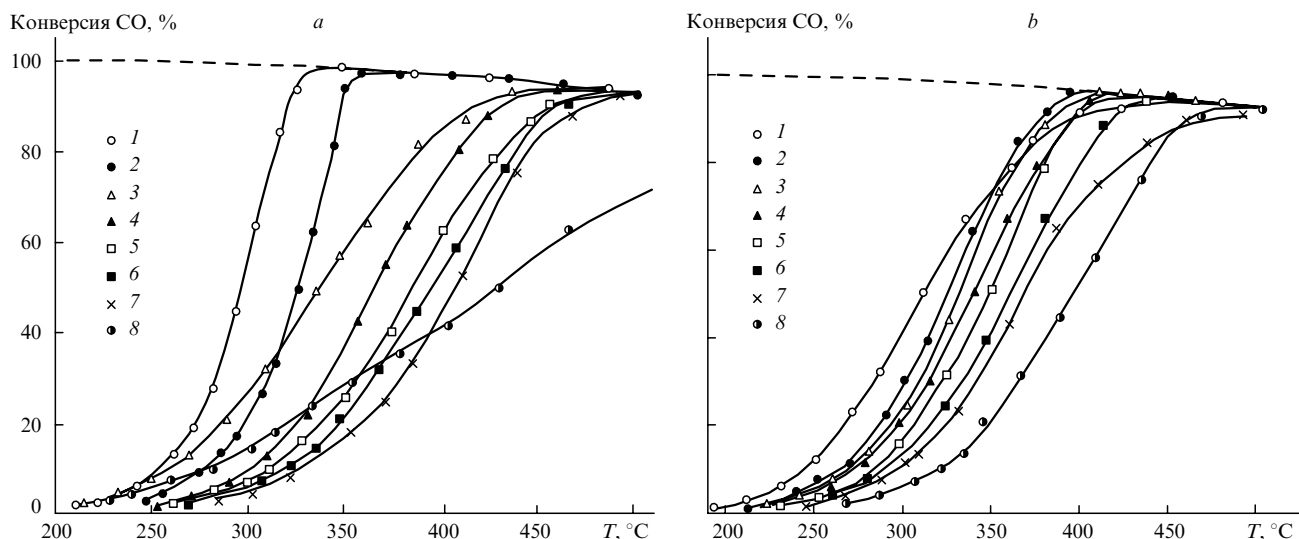


Рис. 11. Температурные зависимости степени превращения CO на катализаторах 0.5% Pt/MO_x-Al₂O₃, где М — переходные металлы (а) и РЗЭ (b).⁹⁹

Для сравнения показана кривая для катализатора 0.5% Pt/Al₂O₃. Содержание MO_x равно 10 мас.%. Пунктир — равновесная степень превращения. Состав газа, об.%: CO — 3, H₂O — 10, He — 87; давление 1 атм, объемная скорость реакционной смеси 120 000 ч⁻¹, размер гранул 0.18–0.25 мм. а: 1 — Co, 2 — Ni, 3 — Ti, 4 — Fe, 5 — Cr, 6 — Pt/Al₂O₃, 7 — Mn, 8 — Cu; б: 1 — Ce, 2 — Ho, 3 — Nd, 4 — La, 5 — Tm, 6 — Sm, 7 — Eu, 8 — Pt/Al₂O₃.

оксидами металлов (Ce, Zr, Ti, V, Mn, Fe) на носителях типа Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, на оксидах РЗЭ или цеолитах.

Авторы работы⁹⁷ исследовали механизм паровой конверсии CO на Pt–Re- и Pd–Re-катализаторах, нанесенных на TiO₂. Показано, что активность Pd–Re/TiO₂ сравнима с активностью низкотемпературных медьсодержащих катализаторов и зависит от содержания рения, тогда как активность Pt–Re/TiO₂ в меньшей степени зависит от добавок рения, а больше на нее влияет температура восстановления катализатора. В работе⁹⁸ сообщается о достаточно высокой активности Pd–Re/TiO₂ и Ir–Re/TiO₂, напрямую зависящей от содержания рения.

Сравнительные исследования активности Pt-содержащих катализаторов, в которых платина наносится на простой (MO_x) и смешанный (MO_x-Al₂O₃, MO_x-TiO₂) оксидные носители (M = Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Y, Zr, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Cd, Ho, Er, Tm), проведены в работе⁹⁹. Испытания проводили в интервале температур 150–500°C с использованием газовой смеси 3% CO, 10% H₂O, 87% He, объемная скорость газа 120 000 ч⁻¹ (рис. 11 и 12).

Показано, что смешанные катализаторы Pt/MO_x-Al₂O₃ и Pt/MO_x-TiO₂ являются вероятными кандидатами для проведения паровой конверсии CO как стадии топливного процессора. К сожалению, ресурсные испытания не были проведены.

Сравнение активности Cu–Zn–Al-катализатора с активностью Pt/Al₂O₃ проведено в работе¹⁰⁰. Показано, что Cu–Zn–Al-катализатор при низких концентрациях CO обладает сравнимой, а при высоком содержании CO — значительно более высокой активностью, чем платиновый катализатор.

В патенте¹⁰¹ предложен катализатор паровой конверсии CO для переработки газа, содержащего H₂ и CO. В состав катализатора входят оксиды магния и циркония, возможно также содержание оксидов таких металлов, как Cu, Ag, Au, Pd, Pt, переходных металлов III–VIII групп и лантанидов. Состав реакционной смеси соответствует составу газа после

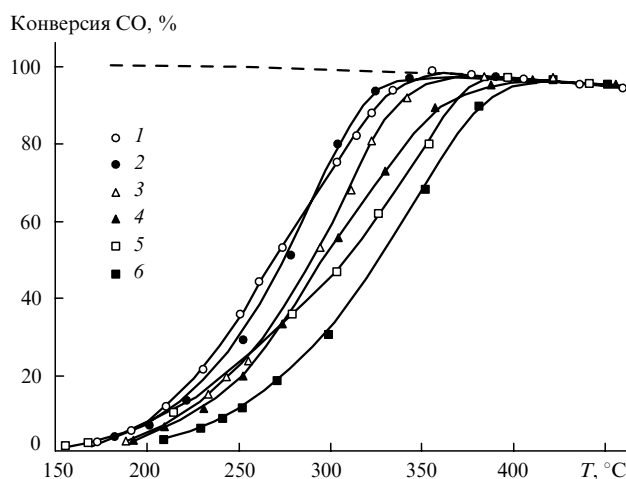


Рис. 12. Температурные зависимости степени превращения CO на катализаторах 0.5% Pt/MO_x-TiO₂, где М = Ce (1), Gd (2), Nd (3), Ho (4) и Y (5).⁹⁹

Для сравнения показана кривая для катализатора 0.5% Pt/TiO₂ (6). Содержание MO_x равно 10 мас.%. Пунктир — равновесная степень превращения. Состав газа, об.%: CO — 3, H₂O — 10, He — 87; давление 1 атм, объемная скорость реакционной смеси 120 000 ч⁻¹, размер гранул 0.18–0.25 мм.

автотермического парового риформинга или после газификации углеводородов либо угля.

Следует отметить, что наибольшее число исследований по использованию легко восстанавливающихся и окисляющихся металлов в сочетании с благородными металлами в процессе конверсии CO посвящено оксиду церия. В обзоре¹⁰² обсуждаются каталитические свойства CeO₂ и CeO₂-содержащих материалов и подробно рассмотрена конверсия CO в

условиях очистки автомобильных выхлопов на этих катализаторах.

Исследованию влияния добавок оксидов кальция, церия и лантана на нанесенные на оксид алюминия платиновые катализаторы очистки выхлопных газов посвящена работа¹⁰³. Установлено, что наибольшую активность проявили катализаторы, промотированные CeO_2 . Это объяснено¹⁰⁴ способностью CeO_2 к передаче кислорода для окисления CO от восстанавливаемого NO .

О высокой активности Pt/CeO_2 -катализаторов в конверсии CO сообщено в публикациях^{105, 106}.

Авторы статей^{107, 108} получили катализатор Pt/CeO_2 , активность которого в процессе конверсии CO сравнима с активностью коммерческого Cu -содержащего катализатора при температуре $> 250^\circ\text{C}$. По их мнению, такой катализатор перспективен для использования в топливных элементах. Для исследования стабильности Pt/CeO_2 -катализаторов паровой конверсии CO их испытывали¹⁰⁹ в течение 300 ч при 250°C на навеске катализатора 0.1 г при скорости потока $251 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$ и составе газа: 7.6 об.% CO , 11.5 об.% CO_2 , 31.1 об.% H_2 , 19.9 об.% H_2O , 29.9 об.% He . Установлено, что скорость дезактивации Pt/CeO_2 -катализаторов зависит от условий их синтеза. Показано, что катализаторы могут быть регенерированы путем прокаливании в токе воздуха при 350°C . Дезактивацию объясняют уменьшением дисперсности металла из-за отложений углерода. В более поздней работе¹¹⁰ получены результаты (рис. 13), свидетельствующие о высокой активности катализатора Pt/CeO_2 при температурах $> 240^\circ\text{C}$.

В публикации¹¹¹ сообщается о разработке компанией «Engelhard Corporation» (США) группы новых катализаторов, названных «Selectra». Эти катализаторы представляют собой благородный металл на носителе. Уровень их активности при 220°C достигает уровня активности коммерческого Cu-Zn -катализатора. Они не пирофорны и не снижают активности под воздействием воздуха и влаги, образующейся при конденсации паров воды при снижении температуры. Утверждается, что катализаторы стабильны, хотя и не указана продолжительность испытаний. Нет сведений о количестве благородного металла в катализаторе. Для подавления активности в отношении реакции метанирования в катализатор вводят ингибитор, однако при этом для сохранения каталитической активности требуется трехкратное

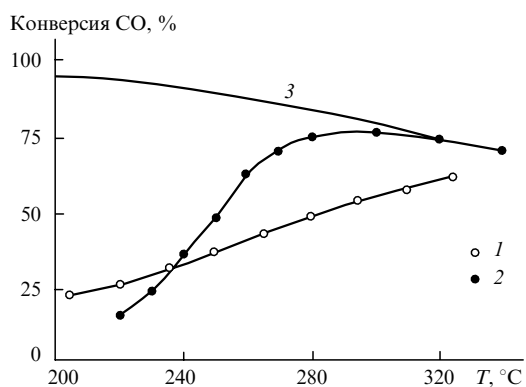


Рис. 13. Температурная зависимость степени превращения CO на промышленном медьсодержащем катализаторе (1) и (3) Pt/CeO_2 (3 мас.%, 2) при одинаковых условиях испытания.¹¹⁰ Объемная скорость реакционной газовой смеси $\sim 144\,000 \text{ ч}^{-1}$; 3 — равновесие.

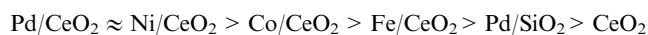
увеличение количества благородного металла. Состав катализатора не указан. В работе¹¹² показано, что дезактивация при температуре $< 150^\circ\text{C}$ катализаторов на основе нанесенных на CeO_2 благородных металлов вызвана образованием карбонатов на поверхности. Дезактивированные катализаторы нельзя регенерировать простым прогревом в рабочем газе, их регенерация возможна только при прокаливании на воздухе при температуре $> 500^\circ\text{C}$.

Изучению кинетики конверсии CO на катализаторах в виде Pt , Pd и Rh , нанесенных на CeO_2 , посвящена работа¹¹³. Авторы считают, что эти металлы не могут быть хорошими катализаторами паровой конверсии CO , так как они трудно окисляются водой.

Поведение катализаторов Pd/CeO_2 и Rh/CeO_2 в процессе адсорбции CO , NO и H_2 исследовалось в работах^{114, 115}. Показано, что атом кислорода из оксида церия мигрирует к поверхности металла и окисляет адсорбированный на ней оксид углерода, частично восстановленный церий легко реокисляется водой. Следовательно, добавка оксида церия к катализаторам на основе металлов платиновой группы позволяет значительно повысить их активность в процессе паровой конверсии CO .

Авторы работы¹¹⁶ исследовали активность и стабильность нескольких катализаторов на основе платины в паровой конверсии газа, содержащего N_2 , CO , CO_2 , H_2 и H_2O , для получения водорода для топливных элементов. Испытания проводили в течение 70 ч. Наблюдалось быстрое снижение активности катализатора Pt/CeO_2 в течение первых нескольких часов и далее более медленное равномерное ее снижение в течение всего времени испытаний. Через 100 ч работы активность катализатора уменьшалась вдвое, т.е. скорость дезактивации была велика, поэтому практическое применение этих катализаторов невозможно. Дезактивацию катализаторов авторы связали с высокой степенью равновесного восстановления оксида церия в реальной реакционной смеси. По их мнению, такая дезактивация характерна для всех катализаторов на основе благородных металлов, нанесенных на CeO_2 . В этой же работе оценено необходимое количество катализатора для энергоустановки мощностью 50 кВт из расчета его начальной активности: катализатора, содержащего 1.5 мас.% Pt , требуется $\sim 50 \text{ кг}$, что соответствует 750 г платины. Объем реактора, необходимый для данного количества катализатора, слишком велик для применения, например, в автомобилях, а использование такого большого количества платины существенно повышает стоимость аппарата (на ~ 33 тыс. долл. США в ценах августа 2008 г.).

Несколько работ посвящено Ce -содержащим катализаторам, предназначенным для среднетемпературной паровой конверсии CO .^{117–120} В работе¹¹⁷ измерены показатели активности катализаторов Pd/CeO_2 , Ni/CeO_2 , Fe/CeO_2 , Co/CeO_2 , Ce-Pd/SiO_2 . Катализатором сравнения был выбран $\text{Cu/ZnO-Al}_2\text{O}_3$. Уровень активности катализаторов авторы оценили по зависимости скорости превращения CO от температуры реакции. Самым активным катализатором считают тот, на котором при наименьшей температуре реакции достигается определенный, выбранный для всех образцов интервал скорости превращения CO . В ряду катализаторов



наиболее активным был Pd/CeO_2 . Его активность близка к активности Ni/CeO_2 и превышает показатели для образцов Co/CeO_2 и Fe/CeO_2 . Исследования, проведенные различными физическими методами, показали, что в Pd/CeO_2 -катализаторе церий существует в восстановленном состоянии и в

процессе реакции покрывается частичками углерода, удалить которые можно только реокислением образца.

В работе¹¹⁸ продемонстрирована активность и стабильность Cu/CeO₂-катализаторов в процессе среднетемпературной паровой конверсии СО. Катализаторы Cu/CeO₂ стабильны в процессе СТК, в отличие от Fe/CeO₂, существенно дезактивирующихся в обогащенной СО₂ газовой среде. Также оксидные железопериевые катализаторы менее активны, чем катализаторы Cu/CeO₂. Авторы утверждают, что поверхностные свойства церия играют решающую роль в высокой каталитической активности и чувствительности образцов к модифицирующим добавкам. Кинетические измерения для катализатора 10 ат.% Cu/Ce(30 ат.% La)O_x проводили в интервале температур 300–450°C. Наблюдаемая энергия активации катализатора, стабилизированного в реакционных условиях при 450°C, составила 70 кДж·моль⁻¹. В начальный промежуток времени катализатор несколько терял свою активность, затем происходила стабилизация состояния. Авторы объяснили начальную потерю активности образца уменьшением площади его поверхности (на ~20%) и обогащением медью поверхности церия в течение реакции при 450°C. Такое заключение противоречит выводам работы¹¹⁶, в которой показаны необратимая деградация носителя CeO₂ и потеря активности даже при более низкой температуре 250°C.

В следующих работах сообщается о применении в качестве катализаторов оксида церия с добавками меди, кобальта или никеля. Исследования Cu_xO/CeO_x-катализаторов и катализаторов Cu/Ce(La)O_x и Ni/Ce(La)O_x в нанокристаллической форме показали,^{121,122} что высокая активность в паровой конверсии СО наблюдается, начиная с температуры 200°C для Cu/Ce(La)O_x и с температуры 300°C для Ni/Ce(La)O_x. Авторы сообщили, что катализатор Cu/Ce(La)O_x сохраняет высокую активность и стабильность до 600°C.

В работе¹²³ рассмотрена возможность использования в реформере с топливным элементом катализаторов на основе оксида церия, промотированных Pt, Au, Ni, Cu, Fe, Co. Тестирование этих катализаторов в процессе паровой конверсии СО проведено в следующих реакционных условиях: температурный интервал 250–350°C, состав газовой смеси 1.6 об.% СО, 41.9 об.% Н₂, 52.3 об.% Н₂O и 4.2 об.% N₂, объемная скорость реакционной смеси ~33 000 ч⁻¹. Результаты представлены на рис. 14.

В работе¹²⁴ рассмотрены катализаторы Ni/CeO₂ и Pt–Ni/CeO₂. Проведено сравнение активностей этих катализаторов в процессе паровой конверсии СО в области температур 200–320°C с активностью коммерческого оксидного Cu–Zn–Al-катализатора. Установлено, что активность катализатора, содержащего 40 мас.% Ni и 0.1–0.2 мас.% Pt, выше активности коммерческого катализатора в исследованной области температур 280–320°C (рис. 15).

В патенте¹¹⁹ описан высокоактивный катализатор паровой конверсии СО для получения водорода из синтез-газа без образования метана. Процесс переработки синтез-газа до СО₂ и Н₂ в процессе паровой конверсии СО без образования метана в температурном интервале 200–425°C предложено проводить на катализаторе, который может иметь в своем составе благородные металлы, а в качестве носителя оксид церия или смесь оксидов церия и циркония либо церия и лантана, причем оксид церия составлял 20–80% от общего количества оксидов. Компонентами катализатора, препятствующими протеканию реакции метанирования, могут выступать оксиды меди, магния, железа или их сочетание. Оптимальными промоторами катализатора могут быть

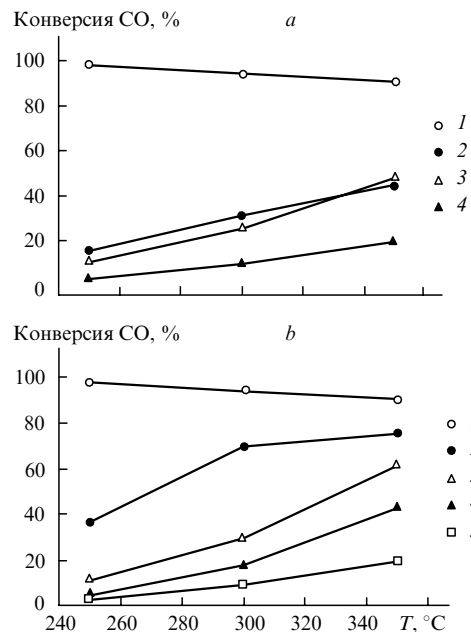


Рис. 14. Результаты тестирования катализаторов на основе CeO₂ в реакторе с неподвижным слоем.¹²³
 а: 1 — Pt, 2 — Cu, 3 — Au, 4 — непромотированный образец;
 б: 1 — Pt, 2 — Ni, 3 — Fe, 4 — Cu, 5 — непромотированный образец.

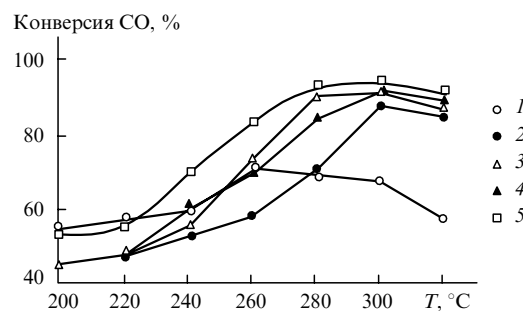


Рис. 15. Температурная зависимость степени превращения СО на оригинальных и коммерческих катализаторах НТК.¹²⁴
 1 — Cu–Zn–Al₂O₃, 2 — (40)Ni/CeO₂, 3 — (1)Pt/CeO₂, 4 — (0.1)Pt–(40)Ni/CeO₂, 5 — (0.2)Pt–(40)Ni/CeO₂.

ионы щелочных либо щелочноземельных металлов. В качестве возможного носителя предложены смеси оксидов церия и меди или циркония и меди, в которых оксиды церия и циркония составляют от 50 до 80%. Реакционные условия и результаты сравнительных испытаний нескольких групп представленных в этом патенте катализаторов приведены в табл. 9. Видно, что два выделенных образца приближаются по активности и селективности к образцу Cu/ZnO–Al₂O₃.

В работе¹²⁰ представлены результаты сравнительных исследований активности коммерческих Cu–Zn–Al- (НТК), Fe–Cr–Cu- (СТК) катализаторов и разработанного авторами высокотемпературного катализатора UFR-C, промотированного медью с добавками церия и циркония, не содержащего благородных металлов. Разработанный катализатор CuO/NiO/ZrO₂–CeO₂ имеет состав, мас. %: CuO — 4.4, NiO — 2.5, ZrO₂ — 46.5, CeO — 46.5. Его активность

Таблица 9. Активность катализаторов паровой конверсии CO.¹¹⁹

Катализатор	T, °C		
	X ≈ 20%	X _{max}	CH ₄
Pt/CeO ₂	300	400	> 400
Pt–Cu/CeO ₂	~340	~425	Нет
Pt–La ₂ O ₃ –CeO ₂	~340	~425	> 425
Pt–Cu/La ₂ O ₃ –CeO ₂	~375	~475	Нет
CuO_x/CeO_x	~240	~425	Нет
CuO/ZrO ₂	~240	~475 (40%)	Нет
Fe–Pt/CeO ₂	~250	~425	> 375
Fe–Pt/CeO₂–ZrO₂	~250	~325	Нет
Mn–Pt/CeO ₂ –ZrO ₂	~225	~325	> 350
Cu–ZnO/Al ₂ O ₃	~180	~325	Нет

Примечание. Условия реакции — состав газа, об. %: CO — 8, CH₄ — 1, CO₂ — 10, H₂ — 32.5, H₂O — 30, N₂ — 18.5; интервал температур 150–600°C; объемная скорость реакционной смеси 67 500 ч^{–1}.

может быть более высокой, чем активность коммерческих катализаторов (табл. 10).

В последнее время исследователи проявляют интерес к катализаторам на основе золота. Активность таких катализаторов в процессе паровой конверсии CO при низких температурах достаточно высока.¹²⁵ В работе¹²⁶ отмечено, что обязательными условиями высокой активности катализатора являются малый размер частиц золота (~4 нм) и использование в качестве носителей оксидов переходных металлов, таких как Fe₂O₃, NiO, MnO₂. О высокой активности катализаторов на основе полусферических ультратонких частиц золота диаметром < 5 нм в различных реакциях сообщается в статье¹²⁷.

Исследованию катализаторов паровой конверсии CO, содержащих золото на оксидах различных металлов, посвящено много работ.

Катализатор	Au/ZrO ₂	Au/Co ₃ O ₄	Au/TiO ₂	Au/Te ₂ O ₃	Au/CeO ₂
Ссылки	128	129	130, 131	132–136	137–146

В работах^{134–136} изучено поведение Au/Fe₂O₃-катализатора. Измерения проводили в проточном реакторе при атмосферном давлении на фракции катализатора 0.6–0.8 мм при объемной скорости сухого газа (4.5 об. % CO в аргоне), равной 4000 ч^{–1}, отношении пар: газ = 0.7. Активность катализатора, содержащего 3 мас. % золота на оксиде железа, в

Таблица 10. Каталитическая активность Cu–Zn–Al, Fe–Cr–Cu-катализаторов и UFR-C в паровой конверсии CO.¹²⁰

Катализатор	T, °C	Объемная скорость газа, ч ^{–1}	Конверсия CO, %
Cu–Zn–Al (HTK)	200	2320	63
Fe–Cr–Cu (CTK)	480	3500	64
UFR-C	300	3500–9600	5
	400		62
	500		66
	700		72

Примечание. Условия реакции — состав реакционной смеси, об. %: CO — 12.5, CH₄ — 1, CO₂ — 0.8, H₂ — 1.3, H₂O — 48, остальное — N₂.

конверсии CO не уступала активности коммерческого Cu–Zn–Al-катализатора.¹³⁶ Авторы работ^{134, 135} указывают, что решающее влияние на активность катализатора оказывает метод его приготовления. Для получения высокодисперсного катализатора с наноразмерными частицами золота использовался метод гомогенного нанесения – осаждения. Исследованию влияния текстуры носителя на активность катализаторов Au/ZnO, Au/ZrO₂, Au/Fe₂O₃, Au/Fe₂O₃–ZnO, Au/Fe₂O₃–ZrO₂ посвящена работа¹²⁸. Среди использованных носителей хорошо окристаллизованными были только оксид железа и диоксид циркония, остальные были или аморфными, или плохо окристаллизованными. По данным авторов, высокую активность проявили только образцы на хорошо окристаллизованных носителях. Это объяснено существенным уменьшением объема пор в катализаторах на плохо окристаллизованных носителях в процессе работы.

Авторы публикаций^{113, 133, 137–146} в качестве носителя для катализаторов на основе золота, как и для катализаторов на основе других благородных металлов, применили оксид церия. Такой катализатор проявляет высокую активность в паровой конверсии CO при высоких температурах. Сообщено¹³⁷ о высокой активности в низкотемпературной паровой конверсии CO нанокристаллических Au/CeO₂-катализаторов, содержащих 5–8 мас. % золота. В работе¹³⁹ приведены данные о высоких активности и стабильности Au/CeO₂-катализатора, содержащего 3 мас. % золота, который работал в течение трех недель с постоянной активностью в следующих условиях: газовая смесь — 4.5 об. % CO в аргоне, парциальное давление водяного пара — 31.1 кПа, интервал температур — 150–350°C. Однако в соответствии с анализом стабильности катализаторов на основе благородных металлов на церийоксидном носителе, проведенным в работе¹¹⁶, этих данных недостаточно для характеристики устойчивости катализатора в реальных условиях процесса получения водорода для топливных элементов.

В работах^{147–149} отмечено значительное влияние нового модифицированного метода осаждения – нанесения и условий подготовки Au/CeO₂-катализаторов на их активность и стабильность работы. Исследования кинетики и механизма паровой конверсии CO на Au/CeO₂-катализаторе представлены в работе¹⁴⁶: содержание золота варьировали в интервале 0.8–12 мас. %, эксперименты проводили в идеализированной газовой смеси (1 кПа CO, 2 кПа H₂O) при температуре 180°C. Авторы сделали вывод, что катализатор Au/CeO₂, приготовленный новым модифицированным методом осаждения – нанесения и восстановленный при 200°C, обладает высокой активностью в реакции окисления CO при указанных в работе условиях. Оптимальное содержание золота в катализаторе составляло 5 мас. %. В работе отмечено, что катализатор высокостабилен, имеет 20% экспоненциальной дезактивации от уровня начальной активности после 1000 мин работы. Данные по выходу активности на стационарный уровень в работе не приведены.

Таким образом, оценив возможности применения катализаторов на основе благородных металлов, можно заключить, что наибольший интерес представляют катализаторы, в состав которых входят легко восстанавливающиеся оксиды, в частности CeO₂. Преимуществами этих катализаторов являются непирофорность и устойчивость при высоких температурах (до 400°C). Активность таких катализаторов становится сопоставимой с активностью Cu/ZnO-катализаторов только в области температур > 250°C. При длительной работе катализаторы дезактивируются, независимо от причин дезактивации регенерация катализаторов возможна

только при прокаливании на воздухе при высоких температурах, что осложняет их использование.

Ниже рассмотрены оксидные катализаторы, содержащие переходные элементы. Влияние метода приготовления и модифицирующих добавок на активность оксидных Cu–Mn-катализаторов со структурой шпинели в паровой конверсии CO рассмотрено в работе¹⁵⁰. Авторы применяли такие методы приготовления, как гомогенное соосаждение в присутствии мочевины, комплексный метод с использованием лимонной кислоты, соосаждение с водным раствором NH_3 и др. В качестве промоторов Cu–Mn-катализатора использовали Fe, Al, Zr, Ce, Zn и Cr. Хорошую активность в интервале низких температур (175–300°C) показал Cu–Mn–Fe-катализатор с соотношением компонентов 1:1:1 — конверсия CO при температуре 200°C составила 87% (рис. 16).

В работе¹⁵¹ определена активность в процессе паровой конверсии CO двух групп катализаторов, представляющих собой соединения одного из 12 разных переходных металлов, нанесенных на шпинель MgAl_2O_4 или смешанный оксид $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$.

Установлены следующие ряды активности:

для образцов с носителем MgAl_2O_4

$\text{Cu} > \text{Pt} > \text{Rh} > \text{Pd} > \text{Re} > \text{Ni} > \text{Au} > \text{Ru} \sim \text{Co} \approx$
 $\approx \text{Ag} > \text{Ir} (\sim \text{Fe});$

для образцов с носителем $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$

$\text{Pt} > \text{Re} > \text{Rh} \sim \text{Pd} > \text{Ru} > \text{Ni} > \text{Ir} \approx \text{Co} > \text{Cu} >$
 $> \text{Ag} (> \text{Fe}) > \text{Au}.$

Тестирование проведено в газовой смеси состава 16 об.% CO, 16 об.% H_2O в аргоне, расход газа 60 нмл·мин^{–1} при температуре 270°C. Авторы сделали вывод, что на катали-

тические свойства в паровой конверсии влияют несколько параметров. Выбор каталитически активного металла определяется носителем. Для шпинели MgAl_2O_4 лучше использовать металлы и сплавы, более реакционноспособные по отношению к кислороду, чем медь. Для смешанного оксида $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ необходимы металлы и сплавы с более прочной связью с CO, чем связь Pt–CO.

В исследовании¹⁵² получена серия катализаторов паровой конверсии CO на основе Co–V-оксидов. В сообщении¹⁵³ предложен катализатор, представляющий собой кобальт, нанесенный на оксиды или смешанные оксиды переходных металлов со структурой перовскита. Первые результаты, полученные на этих катализаторах, указывают на их высокую стабильность при высоких температурах в процессах восстановления и реокисления. Авторы рекомендуют эти катализаторы для использования в топливных процессорах для транспорта.

В патенте¹⁵⁴ предложены катализаторы паровой конверсии CO, представляющие собой карбид, борид или нитрид молибдена либо вольфрама в сочетании с такими металлами, как Fe, Ni, Co, Cu, устойчивые к отравлению соединениями серы. В работе¹⁵⁵ показано, что при испытании катализатора Mo_2C в интервале температур 220–295°C при атмосферном давлении скорость реакции несколько выше, чем у коммерческого Cu–Zn–Al-катализатора. О высокой активности $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализатора в процессе паровой конверсии CO в интервале температур 350–400°C сообщается в работе¹⁵⁶. Авторы статьи¹⁵⁷ отметили, что активность и стабильность молибденсодержащего карбидного катализатора несколько выше, чем у коммерческого низкотемпературного Cu–Zn-катализатора. В статье¹⁵⁸ представлены нанесенные на активированный уголь при различных температурах Co–Mo-оксиды с разным соотношением кобальта и молибдена. Полученные катализаторы протестированы в паровой конверсии CO при 180°C в газовом потоке, содержащем 10.5 об.% CO и 21 об.% H_2O в гелии. Показано, что после пяти минут работы образец $\text{Co}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}/\text{C-873}$ более активен, чем коммерческий Cu–Zn-катализатор, но после пяти часов работы становится менее активным.

Таким образом, найден ряд катализаторов на основе благородных металлов и оксидных катализаторов, содержащих переходные элементы, которые можно рассматривать как альтернативу используемым в промышленности железохромсодержащим катализаторам. Такие катализаторы активны в интервале температур 150–500°C, однако они содержат благородные металлы (или оксиды благородных металлов), что не позволяет их широко использовать в промышленности. Вместе с тем активность катализаторов, альтернативных традиционным катализаторам НТК, превышает активность известных Cu–Zn-катализаторов только в области температур $> 250^\circ\text{C}$. Кроме того, высказаны сомнения относительно срока службы этих катализаторов.

Продолжаются поиски катализаторов на основе меди, более эффективных, чем используемые в настоящее время в промышленности, и в этой области получены хорошие результаты. С целью повышения устойчивости при высоких температурах изучены катализаторы, содержащие кроме оксидов меди, цинка и алюминия, например, оксиды хрома, циркония и других металлов.

Следует отметить, что медьсодержащие катализаторы могут иметь перспективы применения для организации процесса паровой конверсии CO по более компактной одностадийной схеме.

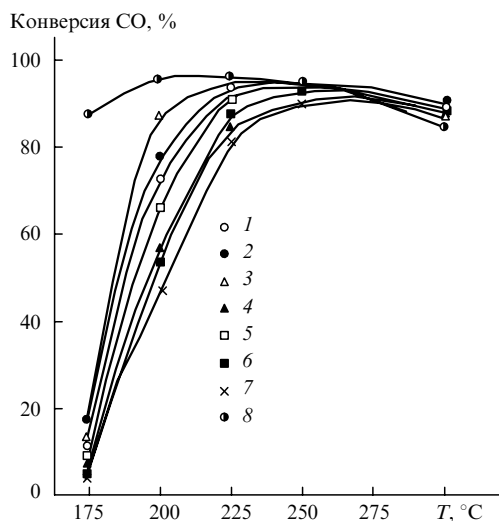


Рис. 16. Температурные зависимости конверсии CO на Cu–Mn–B-катализаторах (B = Al, Fe, Zr, Ce, Zn, Cr).¹⁵⁰ Условия реакции — состав газа, об.%: H_2 — 37.5, CO — 5.0, H_2O — 25.0, CO_2 — 12.5%; объемная скорость реакционной смеси 6400 ч^{–1}. Катализатор: 1 — Cu–Mn, 2 — Cu–Mn–Al, 3 — Cu–Mn–Fe, 4 — Cu–Mn–Zr, 5 — Cu–Mn–Ce, 6 — Cu–Mn–Zn, 7 — Cu–Mn–Cr, 8 — Cu/ZnO– Al_2O_3 .

III. Варианты организации одностадийного процесса паровой конверсии СО

Аппаратурное оформление традиционного процесса паровой конверсии СО довольно громоздкое, так как используются большие объемы катализаторов. Реакция проводится в две стадии: первая (СТК) — при температуре 350–500°С и объемной скорости реакционной смеси 1000–3000 ч⁻¹, вторая (НТК) — при температуре 180–250°С и объемной скорости 2000–5000 ч⁻¹ (см.³). Температурная зависимость конверсии СО для такой схемы процесса представлена на рис. 17.⁴

С целью улучшения массогабаритных характеристик ведутся разработки вариантов проведения процесса паровой конверсии СО в одну стадию. Компактные аппараты особенно нужны при получении водорода для топливных элементов. По данным работы¹⁵⁹, при традиционной двухстадийной схеме паровой конверсии СО в топливном процессоре энергоустановки мощностью 50 кВт суммарно требуется ~60 л катализаторов СТК и НТК для переработки СО от 30–34 до ~1.2 об.% и порядка 40 л для переработки СО от 10–13 до ~0.4 об.%.

Очевидно, что реакцию целесообразно проводить при высоких температурах. Вместе с тем низкие концентрации СО (<1–1.5 об.%) на выходе могут быть достигнуты при температурах <270–300°С.³ Следовательно, реакция должна протекать в слое катализатора с заданным и оптимизированным применительно к условиям процесса распределением температуры вдоль этого слоя.

В качестве одного из вариантов предложено осуществлять паровую конверсию СО в одну стадию, обеспечивая непрерывный съем тепла, т.е. задавая определенный температурный профиль вдоль слоя катализатора, например в трубчатом аппарате с противоточным движением теплоносителя.⁴ При этом кривая температурной зависимости выходной концентрации СО будет располагаться ниже термодинамически равновесной кривой (см. рис. 1).

В монографии¹⁶⁰ представлена технология LCA (Leading Concept Ammonia), разработанная компанией «Imperial Chemical Industries» (Великобритания), включающая одностадийную паровую конверсию СО. Первая установка, в схему которой входит одностадийный реактор конверсии СО, начала работать в 1988 г. Этот конвертор представляет

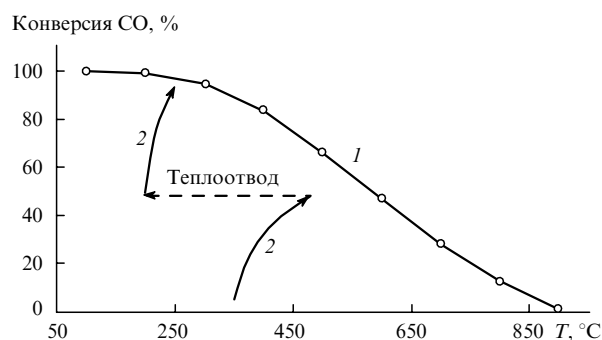


Рис. 17. Температурная зависимость степени превращения СО при традиционной схеме промышленного процесса паровой конверсии СО.⁴

1 — кривая равновесной степени превращения для газа состава, об.%: СО — 6.3, СО₂ — 4.7, Н₂ — 4, Н₂О — 45; 2 — типичный температурный профиль традиционного двухстадийного процесса.

Таблица 11. Характеристики двухстадийного адиабатического реактора при переработке СО до концентрации 1 об.% (на сухой газ).^{162, 163}

Катализа- тор	T, °C		Концентрация СО, %		Объем катали- затора, л
	вход	выход	вход	выход	
Fe–Cr (СТК)	400	455	11.4	4.3	19.2
Cu–Zn (НТК)	200	227	4.3	1.0	
ANL-1					
СТК	400	455	11.4	4.3	13.5
НТК	300	327	4.3	1.0	
ANL-2					
СТК	400	457	11.4	4.3	21.2
НТК	300	327	4.3	1.0	

Примечание. Состав конвертируемого газа: 10 об.% СО, 10 об.% СО₂, 13 об.% Н₂О в азоте. Объем реактора рассчитан с использованием экспериментально измеренных скорости реакции и энергии активации для катализаторов ANL-1 и ANL-2 и опубликованных кинетических данных для коммерческих катализаторов.

собой трубчатый реактор НТК, работающий в изотермическом режиме, охлаждение осуществляется водой.¹⁶¹

Авторы работы¹⁶² предложили оптимизировать массогабаритные характеристики топливного процессора для энергетической установки на основе топливного элемента с протонообменной мембраной. Результаты сравнительных расчетов объемов известных коммерческих и разработанных авторами катализаторов, содержащих и не содержащих благородных металлов, которые используют в адиабатических реакторах с традиционной двухстадийной схемой, приведены в табл. 11.

Авторы отметили, что уменьшить габариты реактора паровой конверсии можно, используя одностадийную схему с падающим температурным профилем вдоль слоя катализатора. При аппроксимации экспериментальных данных, полученных при проведении реакций паровой конверсии СО в трех последовательных изотермических реакторах (трехстадийный процесс), рассчитан температурный профиль одностадийного реактора (рис. 18).

Для одностадийного реактора предложено использовать катализаторы ANL, разработанные в Арагонской национальной лаборатории (США), способные работать в широкой области температур, не пиррофорные и не содержащие благородных металлов, однако уступающие по активности промышленным медно-цинковым катализаторам.

В статье⁴ представлены расчетные варианты организации слоя катализатора с управляемым температурным профилем в трубчатом аппарате одностадийного процесса паровой конверсии СО. Численная оценка температурных режимов, обеспечивающих максимальную конверсию при переработке газа с содержанием монооксида углерода 34–30 и 15–10 об.% показала, что используя окисные Fe–Cr–Cu- (см.⁶) и Cu–Zn–Zr-катализаторы⁸⁵ в аппаратах с управляемым температурным профилем, можно значительно повысить эффективность переработки природного газа на стадии конверсии СО в схемах получения топливного газа для топливных элементов и в схемах получения водорода, в том числе для синтеза аммиака. Авторы привели результаты практической реализации загрузки оксидного Cu–Zn–Zr-катализатора⁸⁵ в трубчатый реактор паровой конверсии СО как компактной стадии в схеме топливного процессора для энергоустановки мощностью 5 кВт. На осно-

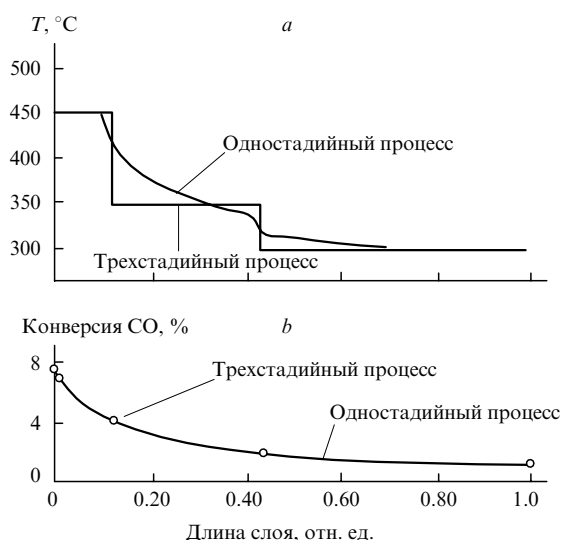


Рис. 18. Изменение температуры (a) и концентрации CO (b) по длине слоя катализатора для одностадийного процесса с падающим профилем температуры и для трехстадийного изотермического реактора конверсии CO водяным паром (по данным работы¹⁶²).

вании полученных результатов в работе⁴ приведена сравнительная таблица объемов катализаторов паровой конверсии CO в схеме топливного процессора для энергоустановки мощностью 50 кВт (табл. 12). Также приведены объемы катализаторов в форме теплопроводящих композитных пластин (ТКП), характеристики которых рассчитаны в работе¹⁶⁴.

Видно, что использование одного из предложенных в работе катализаторов в аппаратах с управляемым температурным профилем может существенно повысить эффективность переработки природного газа на стадии конверсии CO.

1. Варианты организации процесса для топливного процессора

Теплопередача по слою катализатора и от поверхности катализатора к стенке реактора осуществляется посредством реакционного газа. Низкий коэффициент теплопередачи от

Таблица 12. Сравнительные данные по объему катализаторов для паровой конверсии CO в схеме топливного процессора энергоустановки мощностью 50 кВт.⁴

Катализатор	CO, % (выход)	Объем катализатора, л	Ссылки
<i>Двухстадийная схема процесса</i>			
СТК и НТК	~ 1	19.2	163
<i>Одностадийная схема процесса</i>			
Pt-Содержащий Оксидный Cu – Zn – Zr- катализатор	~ 1	13.5	162
в форме таблеток 5 × 5 мм	~ 1	12.0	85
в виде набора ТКП	0.75 (расчет) ~ 0.73 (до- стигнуто)	9.0 10.5	164 164

твердого тела к газу определяет низкую теплопроводность слоя. В промышленных реакторах теплопроводность неподвижного зернистого слоя в радиальном направлении невысока, что приводит к большим перепадам температур в этом направлении. Для улучшения теплоотвода применяют трубчатые реакторы, но даже при диаметре трубки ~ 30 мм перепад температур по ее сечению в процессе паровой конверсии CO может достигать 20–30°C.^{165, 166} Для реализации паровой конверсии CO в топливных процессорах для энергоустановок на топливных элементах обычно используют два реактора — среднетемпературной и низкотемпературной конверсии CO с промежуточным теплообменным аппаратом.

В обзоре¹⁶⁷ обсужден многостадийный топливный процессор для энергоустановки мощностью 50 кВт на топливных элементах. Паровую конверсию CO предположено проводить в двух последовательно расположенных реакторах, загруженных соответственно промышленными катализаторами СТК и НТК. Известно, что для промышленных катализаторов в виде таблеток степень использования катализатора не превышает 50%. Авторы показали, что только для реактора НТК потребуется ~ 50 л катализатора.

Далее представлены варианты компактной организации процесса паровой конверсии CO за счет использования металлических пластин, плат, различных монолитов, выполненных из керамики и металла.

Стадия паровой конверсии CO в топливном процессоре, предложенном в работе¹⁶⁸, реализуется в двух зонах: в высокотемпературной на Fe – Cr-катализаторе и низкотемпературной на Cu – Zn-катализаторе. Обе зоны скомпанованы с помощью теплопроводящего материала в виде многоканального одностадийного устройства.

Компактный реактор паровой конверсии CO предложен в патенте¹⁶⁹. Показано, что для обычной энергетической установки на 200 кВт потребовалось бы 199 л катализаторов СТК и НТК, а для компактного реактора объем катализаторов удалось снизить в 2.4 раза, т.е. до 84 л. Такой компактный реактор представляет собой набор теплообменных плат, на которых методом влажного нанесения катализаторы СТК и НТК закреплены на разных сторонах перпендикулярно расположенных друг к другу каналов. Авторы отметили, что с повышением давления уменьшаются габариты компактного реактора.

В последующих работах предложены катализаторы, используемые в процессе получения водорода для топливных элементов, в виде гранул или нанесенные на керамические монолиты либо на различные металлические формы. Активную массу тем или иным способом наносят на керамический монолит либо металлическую форму. Например, в работах^{95, 96} в качестве носителей заявлены керамические монолиты, металлические соты, металлические пены, пластины, теплообменные платы для катализаторов на основе благородных металлов (Pt, Pd, Rh, Ru, Ir) в сочетании с легко восстанавливающимися и реокисляющимися оксидами таких металлов, как Ce, Zr, Ti, V, Mn, Fe, а также Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, оксидами РЗЭ или цеолитами.

Предложено¹⁰⁹ катализатор Pt/CeO₂ наносить на керамический монолит в виде пчелиных сот, достигнута высокая степень покрытия носителя (400 г·л⁻¹), и при температуре ~ 290°C получена равновесная степень превращения (при исходном содержании CO 10 об.% и объемной скорости реакционной смеси 20 000 ч⁻¹). В результате применения катализатора в виде монолита удалось значительно уменьшить объем реактора.

Хорошие результаты при использовании известных коммерческих катализаторов на керамических монолитах

(93 канала на 1 см^2) в процессах СТК и НТК получены в работе ¹⁷⁰.

Компания «Nissan Motor Corporation» (Япония) рекомендует ⁹¹ для проведения низкотемпературной паровой конверсии СО катализатор, содержащий платину и цирконий на монокристаллическом носителе ZrO_2 .

Оптимизации работы реактора паровой конверсии СО на $\text{Pt/CeO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ -монокристаллах посвящена работа ¹⁷¹. Найдены составы и условия синтеза катализаторов в виде керамических монокристаллов и металлических крупных форм, например на основе пенометаллов. Авторы статьи ⁹³ провели тестирование высокотемпературного Ru/ZrO_2 -катализатора в виде порошка размером 65–100 мкм и этого же катализатора, нанесенного на пенообразный никелевый монокристалл (длиной 5–25 мм, имеющий три поры на 1 мм). Использовался реактор, в котором реализовывались миллисекундные времена контакта реакционной смеси и катализатора. На основании полученных результатов авторы предположили, что блочные катализаторы и реакторы, обеспечивающие миллисекундные времена контакта, могут быть перспективны для проведения паровой конверсии СО в процессорах для топливных элементов.

Таким образом, используя катализаторы, нанесенные на керамические монокристаллы или различные металлические формы, можно значительно уменьшить массогабаритные характеристики традиционного конвертора СО. Однако такие катализаторы имеют существенные недостатки: активный компонент может осыпаться и уноситься реакционным потоком; активность предложенных катализаторов не превосходит активности известных катализаторов.

2. Использование теплопроводящих катализаторов на основе композитных материалов

Для эффективного отвода тепла обычно используют трубчатые реакторы с диаметром трубок до 20–30 мм. Но даже в таких трубках при протекании экзотермической реакции с типичной для процесса паровой конверсии СО плотностью энерговыделения $0.2\text{--}0.4 \text{ Вт}\cdot\text{см}^{-3}$ наблюдается перепад температуры до 20–30°C в радиальном направлении в слое катализатора; с увеличением диаметра трубок температурный перепад возрастает. ^{165, 166}

Традиционные катализаторы, используемые в упомянутых выше реакторах, представляют собой оксиды или металлы на оксидных носителях и обладают низкой способностью проводить тепло. Теплопередача от таблетки катализатора к стенке реактора осуществляется через реакционный газ. Теплопроводность системы твердое тело–газ существенно ниже теплопроводности металла, что определяет разогрев слоя катализатора. Отсюда следует, что проблему интенсивного отвода тепла в рассматриваемых случаях можно решить, создав катализатор с высокой теплопроводностью. При этом поперечный размер, например диаметр, теплопроводящего тела катализатора должен быть сравним с диаметром реактора, желательно также обеспечить его прямой контакт со стенкой реактора, через которую осуществляется отвод тепла.

Известные композитные материалы с хорошими тепло-техническими и механическими свойствами ^{172, 173} не проявляют высоких каталитических свойств в большинстве реакций, поскольку их получают спеканием оксидных и металлических компонентов при высоких температурах. Использование в качестве катализаторов металлических пластин или пенометаллов, на поверхность которых наносят оксидный катализатор ^{174, 175} и для которых легко организо-

вать прямой контакт со стенками реактора, также затруднено в связи с проблемой закрепления активного компонента на металле.

Экспериментальные данные и результаты моделирования показали, что даже при высоких тепловых нагрузках близкий к изотермическому режим работы реактора может быть достигнут при использовании специфических материалов в виде носителей с сотовой структурой и высокой теплопроводностью в радиальном направлении. ¹⁷⁶ Лимитирующим тепловым сопротивлением в таком случае является высокое «пристеночное» тепловое сопротивление в промежуток между поверхностью монокристалла и внутренней поверхностью стенки реактора, которое зависит и от габаритов монокристалла, и от теплопроводности газа, участвующего в процессе.

Для реакций, протекающих при температурах 250–400°C, как правило, используют катализаторы, полученные также при низких температурах. Их каталитические свойства (активность и селективность) при высоких температурах существенно ухудшаются. Температура термообработки этих катализаторов не может быть высокой, например выше 400–450°C.

Разработан эффективный теплопроводящий композитный катализатор для процесса получения углеводородов и кислородсодержащих органических соединений из синтез-газа. ¹⁷⁷ Такой катализатор наряду с новыми качествами, необходимыми для эффективного проведения синтеза Фишера–Тропша, обладает высокой теплопроводностью (не менее $1 \text{ Вт}\cdot(\text{м}\cdot\text{К})^{-1}$) и высокой механической прочностью. Разработан способ приготовления композитного пористого теплопроводящего тела катализатора, состоящего из трех компонентов: оксидного катализатора, частиц металла, которые являются теплопроводящим веществом, и разрыхляющего вещества.

В работе ¹⁷⁸ показано, что применяя катализатор в такой форме, можно повысить эффективность синтеза Фишера–Тропша в 2–3 раза по сравнению с использованием традиционных катализаторов и технологий этого процесса.

Созданные авторами работы ¹⁷⁸ теплопроводящие катализаторы для трехфазного процесса получения углеводородов позволяют существенно улучшить массогабаритные характеристики реактора и теплораспределение в радиальном направлении по слою катализатора. Однако эти катализаторы сложны в изготовлении, и использовать их для двухфазной реакции конверсии СО нецелесообразно. В патенте ¹⁷⁹ описан композитный катализатор паровой конверсии СО с высокой теплопроводностью, не обладающий хорошей газопроницаемостью. Приготовление таких катализаторов значительно проще, а результаты, полученные на экспериментальном стенде энергоустановки мощностью 5 кВт и опубликованные в работе ¹⁶⁴, демонстрируют высокую эффективность композитных катализаторов в процессе паровой конверсии СО.

IV. Заключение

На основании рассмотренных в обзоре исследований по поиску катализаторов паровой конверсии СО, можно выделить три группы катализаторов, способных проявлять высокую активность и термическую устойчивость в широком интервале температур:

— оксидные соединения железа и Fe--Cr , промотированные церием и демонстрирующие достаточную активность; высокие показатели активности у образцов с добавками Au и Ag ; удачными промотирующими компонентами выступают

также оксиды лантанидов; перспективными катализаторами являются оксидные соединения Fe—Cr—Cu со структурой ферригидрита;

— оксидные соединения Cu—Zn, промотированные переходными металлами; наиболее подходящими промотирующими компонентами являются Al, Cr или Zr;

— композиции, альтернативные традиционным катализаторам СТК и НТК и содержащие благородные металлы.

Отдельное место занимает группа катализаторов в виде оксидов переходных металлов с добавками золота. Широко представлены катализаторы, содержащие оксид церия, промотированный либо благородными металлами, либо переходными металлами и лантанидами. Надо отметить, что использование соединений церия в качестве промоторов часто приводит к противоречивым результатам.

Несмотря на обилие материала по поиску высокоактивных и устойчивых катализаторов паровой конверсии СО, довольно трудно сопоставлять данные разных работ по исследованиям каталитической активности в связи с использованием авторами разных условий реакции, приготовления образцов и выбранных показателей активности катализаторов. Исключение составляют всего несколько работ, которые позволяют провести такое сопоставление для некоторых конкретных составов катализаторов.

В целом задача разработки катализаторов, активных и устойчивых в широкой области температур, которые можно использовать в одностадийном процессе паровой конверсии СО, представляется выполнимой.

Кроме разработки состава катализатора для организации процесса паровой конверсии СО в одностадийном варианте необходимо оптимизировать температурный профиль в слое катализатора путем применения форм катализатора, улучшающих теплопроводность. С использованием высокоактивных в широком температурном интервале катализаторов, обладающих достаточной теплопроводностью, появляется возможность создавать компактные аппараты паровой конверсии СО в схеме топливного процессора, что особенно актуально в последнее время в связи с разработкой экологически чистого метода получения энергии.

Литература

1. М.К.Письмен. *Производство водорода в нефтеперерабатывающей промышленности*. Химия, Москва, 1976
2. *Производство технологического газа для синтеза аммиака и метанола из углеводородных газов*. (Под ред. А.Г.Лейбуш). Химия, Москва, 1971
3. *Справочник азотчика*. (2-е Изд. перераб.). Химия, Москва, 1986
4. Н.А.Баронская, А.А.Хасин, Е.И.Смирнов, Т.М.Юрьева. *Теорет. основы хим. технологии*, **43** (4), 385 (2009)
5. Z.Zhao, J.Li, B.Chen. *Xiandai Huagong*, **26**, 143 (2006); *Chem. Abstr.*, **147**, 471702 (2007)
6. Пат. 2314870 РФ; *Бюл. изобрет.*, (2), 625 (2008)
7. А.А.Хасин, Т.П.Минюкова, М.П.Демешкина, Н.А.Баронская, Л.М.Плясова, Г.Н.Кустова, В.И.Зайковский, Т.М.Юрьева. *Кинетика и катализ*, **50**, 871 (2009)
8. A.Boudjema, A.Auroux, R.Bouarab. *J. Soc. Alger. Chim.*, **16** (2), 139 (2006)
9. A.Andreev, V.Idakiev, D.Mihajlova, D.Shopov. *Appl. Catal.*, **22**, 385 (1986)
10. V.Idakiev, D.Mihajlova, B.Kanev, A.Andreev. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **33**, 119 (1987)
11. C.Rhodes, B.P.Williams, F.King, G.J.Hutchings. *Catal. Commun.*, **3**, 381 (2002)
12. Y.Hu, H.Jin, J.Liu, D.Hao. *Chem. Eng. J.*, **78** (2–3), 147 (2000)
13. X.Ou, J.Chen, N.Wang. *Gongye Cuihua*, **7** (6), 57 (1999); *Chem. Abstr.*, **132**, 253135 (2000)
14. Пат. 2170615 РФ; *Бюл. изобрет.*, (20), 234 (2001)
15. Y.Lei, N.W.Cant, D.L.Trimm. *Catal. Lett.*, **103** (1–2), 133 (2005)
16. Y.Lei, N.W.Cant, D.L.Trimm. *Chem. Eng. J.*, **114**, 81 (2005)
17. P.Kappen, J.-D.Grunwaldt, B.S.Hammershoi, L.Troger, B.S.Clausen. *J. Catal.*, **198**, 56 (2001)
18. M.A.Edwards, D.M.Whittle, C.Rhodes, A.M.Ward, D.Rohan, M.D.Shannon, G.J.Hutchings, C.J.Kiely. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 3902 (2002)
19. M.Scariot, M.S.P.Francisco, M.H.Jordao, D.Zanchet, M.A.Logli, V.P.Vicentini. *Catal. Today*, **133–135**, 174 (2008)
20. C.Rhodes, G.J.Hutchings. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**, 2719 (2003)
21. X.Lin, D.Li, J.Xu, Q.Zheng, K.Wei. *Gongye Cuihua*, **13** (8), 24 (2005); *Chem. Abstr.*, **143**, 374079 (2005)
22. WO 2005019099; *Chem. Abstr.*, **142**, 243465 (2005)
23. Пат. 1986060 Китай; *Chem. Abstr.*, **147**, 126906 (2007)
24. T.Tabakova, D.Andreeva, V.Idakiev, A.Andreev, R.Giovanoli. *J. Mater. Sci.*, **31**, 1101 (1996)
25. G.C.Araujo, M.C.Rangel. *Stud. Surf. Sci. Catal. B*, **130**, 1601 (2000)
26. G.C.Araujo, A.O.Souza, M.C.Rangel. *Quim. Nova*, **25** (2), 181 (2002)
27. J.M.Tavares de Souza, M.C.Rangel. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **77** (1), 29 (2002)
28. S.Natesakhawat, L.Z.Zhang, X.Q.Wang, U.S.Ozkan. In *Papers of the American Chemical Society. Meeting Abstract: 112-Fuel*. Vol. 229. Palm Springs, CA, 2005. P. 868
29. S.Natesakhawat, X.Q.Wang, L.Z.Zhang, U.S.Ozkan. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **260** (1–2), 82 (2006)
30. Q.Liu, W.Ma, Z.Mou, Q.Zhang. In *Preprints of Symposia — American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry*. Vol. 50 (1). Palm Springs, CA, 2005. P. 424
31. Q.Liu, W.Ma, R.He, Z.Mu. *Catal. Today*, **106**, 52 (2005)
32. WO 2006138485; *Chem. Abstr.*, **146**, 84583 (2007)
33. W.Li, J.Zhu, Z.Mou. *Petrol. Sci.*, **4** (1), 75 (2007)
34. J.L.Rangel Costa, G.S.Marchetti, M.C.Rangel. *Catal. Today*, **77**, 205 (2002)
35. H.Song, P.Yang, N.Hua, Y.Du. *Gongye Cuihua*, **10** (6), 10 (2002); *Chem. Abstr.*, **138**, 340363 (2003)
36. H.Song, P.Yang, N.Hua, Y.Du. *Cuihua Xuebao*, **24** (5), 374 (2003); *Chem. Abstr.*, **139**, 151996 (2003)
37. H.Song, N.Hua, Y.Du, H.Wang, W.Zhang, P.Yang. *Gongye Cuihua*, **13** (4), 36 (2005); *Chem. Abstr.*, **143**, 328788 (2005)
38. N.Hua, H.Wang, Y.Du, M.Shen, P.Yang. *Catal. Commun.*, **6** (7), 491 (2005)
39. N.Hua, P.Yang, Y.Du. *Huafei Sheji*, **44** (3), 25 (2006); *Chem. Abstr.*, **148**, 388307 (2008)
40. Пат. 1362285 Китай; *Chem. Abstr.*, **139**, 58677 (2003)
41. Пат. 1363424 Китай; *Chem. Abstr.*, **139**, 58680 (2003)
42. WO 2004058631; *Chem. Abstr.*, **141**, 74040 (2004)
43. A.Khan, P.G.Smirniotis. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **280** (1–2), 43 (2008)
44. Пат. 2291744 РФ; *Бюл. изобрет.*, (2) 402 (2007)
45. Пат. 2254922 РФ; *Бюл. изобрет.*, (18) 615 (2005)
46. Y.Su, J.Hu, Z.Ma, B.Du, Y.Guo. *Zhongguo Xitu Xuebao*, **19** (3), 272 (2001); *Chem. Abstr.*, **135**, 259299 (2001)
47. Z.Mou, Y.Jia, X.Zhang, Q.Zhang, H.Jin. *Tianranqi Huagong*, **26** (6), 12 (2001); *Chem. Abstr.*, **137**, 48823 (2002)
48. Z.Mou, L.Diao, Q.Liu, Q.Zhang, H.Jin, F.Chen, F.He. *Huafei Gongye*, **28** (3), 40 (2001); *Chem. Abstr.*, **136**, 231838 (2002)
49. X.Zhang, H.Jin, Q.Zhang, Z.Mou, Y.Luo, H.Tan. *Gongye Cuihua*, **9** (5), 36 (2001); *Chem. Abstr.*, **136**, 265283 (2001)
50. Пат. 1265340 Китай; *Chem. Abstr.*, **134**, 243249 (2001)

51. H.Ma, X.Tan, H.Zhu, L.Zhang, X.Zhang. *Gongye Cuihua*, **10** (6), 15 (2002); *Chem. Abstr.*, **138**, 340364 (2003)
52. H.Ma, X.Tan, H.Zhu, J.Zhang, L.Zhang. *Transact. Tianjin Univ.*, **9** (2), 83 (2003)
53. A.Jedynak, J.Sentek, Z.Kowalczyk, J.Pielaszek, K.Stolecki. *Pol. J. Chem.*, **74** (12), 1803 (2000)
54. A.Jedynak, Z.Kowalczyk, J.Sentek, K.Stolecki, J.Pielaszek. *Przem. Chem.*, **80** (9), 398 (2001)
55. J.Yu, F.-J.Tian, L.J.McKenzie, C.-Z.Li. *Proc. Safety Environ. Prot.*, **84** (B2), 125 (2006)
56. J.Yu, F.-J.Tian, C.-Z.Li. *Energy Fuels*, **21** (2), 395 (2007)
57. J.Hua, Q.Zheng, Y.Zheng, K.Wei, X.Lin. *Catal. Lett.*, **102** (1–2), 99 (2005)
58. Пат. 1748863 Китай; *Chem. Abstr.*, **144**, 420550 (2006)
59. J.Hua, Q.Zheng, K.Wei, X.Lin. *Fenzi Cuihua*, **20** (5), 399 (2006); *Chem. Abstr.*, **146**, 108727 (2007)
60. W.Deng, C.Carpenter, N.Yi, M.Flytzani-Stephanopoulos. *Top. Catal.*, **44** (1–2), 199 (2007)
61. W.K.Jozwiak, E.Kaczmarek, W.Ignaczak. *Pol. J. Chem.*, **82** (1–2), 213 (2008)
62. B.Silberova, A.Aejijels, M.Makkee, J.A.Moulijn. *Top. Catal.*, **44** (1–2), 209 (2007)
63. S.Bali, G.C.Turpin, R.D.Ernst, R.J.Pugmire, V.Singh, M.S.Seehra, E.M.Eyring. *Energy Fuels*, **22** (3), 1439 (2008)
64. S.Zhao, R.J.Gorte. *Catal. Lett.*, **92** (1–2), 75 (2004)
65. A.Basinska, T.P.Maniecki, W.K.Jozwiak. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **89** (2), 319 (2006)
66. A.Basinska, W.K.Jozwiak, J.Goralski, F.Domka. *Appl. Catal. A: General*, **190**, 107 (2000)
67. W.K.Jozwiak, A.Basinska, J.Goralski, T.P.Maniecki, D.Kinzel, F.Domka. *Stud. Surf. Sci. Catal. D*, **130**, 3819 (2000)
68. A.Basinska, F.Domka. *Appl. Catal. A: General*, **183**, 143 (1999)
69. W.K.Jozwiak, T.P.Maniecki, A.Basinska, J.Goralski, R.Fiedorow. *Kinet. Catal.*, **45** (6), 879 (2004)
70. WO 2004058633; *Chem. Abstr.*, **147**, 74042 (2004)
71. J.R.Mellor, N.J.Coville, A.C.Sofianos, R.G.Copperthwaite. *Appl. Catal.: General*, **164**, 171 (1997)
72. J.R.Mellor, N.J.Coville, A.C.Sofianos, R.G.Copperthwaite. *Appl. Catal. A: General*, **164**, 185 (1997)
73. M.S.Wainwright, D.L.Trimm. *Catal. Today*, **23**, 29 (1995)
74. C.T.Campbell, K.A.Daube. *J. Catal.*, **104**, 109 (1987)
75. Y.Tanaka, T.Utaka, R.Kikuchi, K.Sasaki, K.Eguchi. *Appl. Catal. A: General*, **242**, 287 (2003)
76. K.Sekizawa, S.Yano, K.Eguchi, H.Arai. *Appl. Catal. A: General*, **169**, 291 (1998)
77. P.N.Hawker. *Hydrocarbon Proc.*, **61**, 183 (1982)
78. H.Kusar, S.Hocevar, J.Levic. *Appl. Catal. B: Environmental*, **63**, 194 (2006)
79. Т.М.Юрьева, Г.К.Боресков, В.Ш.Грувер. *Кинетика и катализ*, **10** (2), 294 (1969)
80. Т.М.Юрьева, Г.К.Боресков, В.В.Поповский, В.А.Чигрина, Л.С.Егорова. *Кинетика и катализ*, **12** (1), 140 (1971)
81. А.с. 196727 СССР; *Бюл. изобрет.*, (12), 15 (1967)
82. А.с. 223069 СССР; *Бюл. изобрет.*, (24), 19 (1968)
83. А.с. 596278 СССР; *Бюл. изобрет.*, (9), 28 (1978)
84. Пат. 2118910 РФ; *Бюл. изобрет.*, (26), 187 (1998)
85. Пат. 2281805; *Бюл. изобрет.*, (23), 199 (2006)
86. Ch.Ratnasamy, J.P.Wagner. *Catal. Rev.*, **51**, 325 (2009)
87. WO 2001003828; *Chem. Abstr.*, **134**, 118347 (2001)
88. G.Kim. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **21**, 267 (1982)
89. Пат. 2002173370 Япония; *Chem. Abstr.*, **137**, 24766 (2002)
90. H.Iida, A.Nakamura, A.Igarashi, M.Mizobuchi, N.Hashimoto. In *Extended Abstracts. Fuel Cell Seminar*. Palm Springs, CA, 2002. P. 162
91. Пат. 2001303942 Япония; *Chem. Abstr.*, **135**, 348212 (2001)
92. WO 2000066486; *Chem. Abstr.*, **133**, 337260 (2000)
93. A.Y.Tonkovich, J.L.Zilka, M.J.LaMont, Y.Wang, R.S.Wegeng. *Chem. Eng. Sci.*, **54**, 2947 (1999)
94. Пат. 2002114762 США; *Chem. Abstr.*, **137**, 171912 (2002)
95. Пат. 1136441 Европа; *Chem. Abstr.*, **135**, 259309 (2001)
96. Пат. 1136442 Европа; *Chem. Abstr.*, **135**, 259310 (2001)
97. Y.Sato, K.Terada, S.Hasegawa, T.Miyao, S.Naito. *Appl. Catal. A: General*, **296**, 80 (2005)
98. Y.Sato, K.Terada, Y.Soma, T.Miyao, S.Naito. *Catal. Commun.*, **7** (2), 91 (2006)
99. P.Panagiotopoulou, D.I.Kondarides. *Catal. Today*, **127** (1–4), 319 (2007)
100. T.Utaka, T.Takeguchi, R.Kikuchi, K.Eguchi. *Appl. Catal. A: General*, **246** (1), 117 (2003)
101. EP 1445235; *Chem. Abstr.*, **141**, 142693 (2004)
102. A.Trovarelli. *Catal. Rev.*, **38**, 439 (1996)
103. J.R.Gonzalez-Velasco, J.Entera, J.A.Gonzalez-Marcos, J.I.Gurtierres-Ortiz, M.A.Gurtierres-Ortiz. *Appl. Catal. A: Gen.*, **3**, 191 (1994)
104. J.R.Gonzalez-Velasco, J.A.Botas, J.A.Gonzalez-Marcos, M.A.Gurtierres-Ortiz. *Appl. Catal. B: Environmental*, **12**, 61 (1997)
105. L.Mendelovich, M.Steinberg. *J. Catal.*, **96**, 285 (1985)
106. L.Mendelovich, M.Steinberg. *J. Catal.*, **93**, 353 (1985)
107. S.L.Swartz, M.M.Seaburg, B.E.McCormick, W.J.Dawson. In *Preprints of Symposia — American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry. Vol. 46 (2)*. Palm Springs, CA, 2001. P. 674
108. S.L.Swartz, M.M.Seaburg, C.T.Holt, W.J.Dawson. *Fuel Cell Bull.*, **4** (30), 7 (2001)
109. S.L.Swartz, M.M.Seaburg, B.E.McCormick, W.J.Dawson. In *Extended Abstracts of Fuel Cell Seminar*. Palm Springs, CA, 2002. P. 23
110. S.L.Swartz, A-M.Azard, M.M.Seaburg. *Extended Abstracts. Fuel Cell Seminar*. Miami Beach, FL, 2003. P. 561
111. W.Ruettinger, O.Ilinich, R.J.Farrauto. *J. Power Sources*, **118**, 61 (2003)
112. J.K.Lampert, Y.Liu, W.Ruettinger, S.Hwang, R.F.Farrauto, X.Liu, X.Xu. In *Extended Abstracts of Fuel Cell Seminar*. Miami Beach, FL, 2003. P. 914
113. T.Bunluesin, R.J.Gorte, G.W.Graham. *Appl. Catal. B: Environmental*, **15**, 107 (1998)
114. G.S.Zafiris, R.J.Gorte. *J. Catal.*, **139**, 561 (1993)
115. H.Cordatos, R.J.Gorte. *J. Catal.*, **159**, 112 (1996)
116. J.M.Zalc, V.Sokolovskii, D.G.Löffler. *J. Catal.*, **206**, 169 (2002)
117. S.Hilaire, X.Wang, T.Luo, R.J.Gorte, J.Wagner. *Appl. Catal. A: General*, **215** (1–2), 271 (2001)
118. X.Qi, M.Flytzani-Stephanopoulos. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43** (12), 3055 (2004)
119. Пат. 2005207958 США; *Chem. Abstr.*, **143**, 288875 (2005)
120. P.Kumar, R.Idem. *Energy Fuels*, **21** (2), 522 (2007)
121. Q.Fu, S.Fiore, H.Saltsburg, X.Qi, M.Flytzani-Stephanopoulos. In *Preprints of Symposia — American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry. Vol. 47 (2)*. Palm Springs, CA, 2002. P. 605
122. Y.Li, Q.Fu, M.Flytzani-Stephanopoulos. *Appl. Catal. B: Environmental*, **27**, 179 (2000)
123. G.Jacobs, E.Chenu, P.M.Patterson, L.Williams, D.Sparks, G.Thomas, B.H.Davis. *Appl. Catal. A: General*, **258**, 203 (2004)
124. D.Moon, J.Ryu, B.Lee, B.Ahn, S.Hong. In *Extended Abstracts of Fuel Cell Seminar*. Miami Beach, FL, 2003. P. 642
125. G.C.Bond. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **41**, 319 (1999)
126. G.C.Bond. *Catal. Today*, **72**, 5 (2002)
127. M.Haruta. *Catal. Today*, **36**, 153 (1997)
128. T.Tabakova, V.Idakiev, D.Andreeva, I.Mitov. *Appl. Catal. A: General*, **202**, 91 (2000)
129. L.I.Ilieva, G.Munteanu, D.C.Andreeva. *Bulg. Chem. Commun.*, **30**, 378 (1998)
130. H.Sakurai, A.Ueda, T.Kobayashi, M.Haruta. *Chem. Commun.*, **3**, 271 (1997)
131. D.Andreeva. *Gold Bull.*, **35**, 82 (2002)
132. D.Andreeva, V.Idakiev, T.Tabakova, A.Andreev. *J. Catal.*, **158**, 354 (1996)
133. A.Luengnarumitchai, S.Osuwan, E.Gulari. *Catal. Commun.*, **4**, 215 (2003)
134. D.Andreeva, T.Tabakova, V.Idakiev, P.Christov, R.Giovanoli. *Appl. Catal. A: General*, **169**, 9 (1998)

135. D.Andreeva, V.Idakiev, T.Tabakova, P.Christov, A.Andreev, R.Giovanoli. *Appl. Catal. A: General*, **134**, 275 (1996)
136. F.Boccuzzi, A.Chiorino, M.Manzoli, D.Andreeva, T.Tabakova. *J. Catal.*, **188**, 176 (1999)
137. Q.Fu, A.Weber, M.Flytzani-Stephanopoulos. *Catal. Lett.*, **77**, 87 (2001)
138. W.L.Deng, C.Carpenter, N.Yi, M.Flytzani-Stephanopoulos. *Top. Catal.*, **44** (1), 199 (2007)
139. D.Andreeva, V.Idakiev, T.Tabakova, L.Ilieva, P.Falaras, A.Bourlinos, A.Travlos. *Catal. Today*, **72**, 51 (2002)
140. Q.Fu, H.Saltsburg, M.Flytzani-Stephanopoulos. *Science*, **301**, 935 (2003)
141. Q.Fu, S.Kudriavtseva, H.Saltsburg, M.Flytzani-Stephanopoulos. *Chem. Eng. J.*, **93**, 41 (2003)
142. T.Tabakova, F.Boccuzzi, M.Manzoli, D.Andreeva. *Appl. Catal. A: General*, **252**, 385 (2003)
143. G.Jacobs, P.M.Patterson, L.Williams, E.Chenu, D.Sparks, G.Thomas, B.H.Davis. *Appl. Catal. A: General*, **262**, 177 (2004)
144. Q.Fu, W.Deng, H.Saltsburg, M.Flytzani-Stephanopoulos. *Appl. Catal. B: Environmental*, **56**, 57 (2005)
145. C.H.Kim, L.T.Thompson. *J. Catal.*, **230**, 66 (2005)
146. R.Leppelt, B.Schumacher, V.Plzak, M.Kinne, R.J.Behm. *J. Catal.*, **244**, 137 (2006)
147. B.Schumacher, V.Plzak, M.Kinne, R.J.Behm. *Catal. Lett.*, **89**, 109 (2003)
148. V.Plzak, J.Garche, R.J.Behm. *Eur. Fuel Cell News*, **10**, 16 (2003)
149. A.M.Venezia, G.Pantaleo, A.Longo, G.DiCarlo, M.P.Casaletto, F.L.Liotta, G.Deganello. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 2821 (2005)
150. Y.Tanaka, T.Takeguchi, R.Kikuchi, K.Eguchi. *Appl. Catal. A: General*, **279** (1–2), 59 (2005)
151. A.Boisena, T.V.W.Janssens, N.Schumacher, I.Chorkendorff, S.Dahla. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **315**, 163 (2010)
152. M.Krumpelt, T.R.Krause, J.D.Carter, J.P.Kopasz, S.Ahmed. *Catal. Today*, **77**, 3 (2002)
153. D.J.Myers, J.F.Krebs, T.R.Krause, D.J.Carter. In *Preprints of Symposia — American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry. Vol. 46 (2)*. Palm Springs, CA, 2001. P. 676
154. WO 2001074484; *Chem. Abstr.*, **135**, 291413 (2001)3
155. J.Patt, D.J.Moon, C.Phillips, L.Thompson. *Catal. Lett.*, **65**, 193 (2000)
156. R.N.Nickolov, R.M.Edreva-Kardjieva, V.J.Kafedjiysky, D.A.Nikolova, N.B.Stankova, D.R.Mehandjiev. *Appl. Catal. A: General*, **190**, 191 (2000)
157. D.J.Moon, J.W.Ryu. *Catal. Lett.*, **92**, 17 (2004)
158. M.Nagai, K.Matsuda. *J. Catal.*, **238**, 189 (2006)
159. L.F.Brown. *Int. J. Hydrogen Energy*, **26**, 381 (2001)
160. G.R.Maxwell. *Synthetic Nitrogen Products: A Practical Guide to the Products and Processes*. Springer Science; Business Media, Inc., 2005
161. In *Hydrocarbon Processing. Petrochemical Handbook. Vol. 70 (3)*. Gulf Publ., Houston, 1991. P. 134
162. D.Myers, T.Krause, J.-M.Bae, C.Pereira. In *Extending Abstracts of Fuel Cell Seminar*. Portland, 2000. P. 280
163. R.L.Keiski, O.Desponds, Y.-F.Chang, G.A.Somorjai. *Appl. Catal. A: General*, **101**, 317 (1993)
164. N.A.Baronskaya, T.P.Min'yukova, A.G.Sipatrov, M.P.Demeshkina, A.A.Khassin, S.V.Dimov, S.P.Kozlov, V.V.Kuznetsov, V.Ya.Terentiev, A.P.Khristolyubov, O.F.Brizitskiy, T.M.Yurieva. *Chem. Eng. J.*, **134**, 195 (2007)
165. С.Д.Бесков. *Технохимические расчеты*. Высшая школа, Москва, 1968
166. Г.К.Боресков. *Гетерогенный катализ*. Наука, Москва, 1988
167. L.J.Pettersson, R.Westerholm. *Int. J. Hydrogen Energy*, **26**, 243 (2001)
168. Пат. 6969505 США; *Chem. Abstr.*, **134**, 357927 (2001)
169. WO 2003035544; *Chem. Abstr.*, **138**, 340037 (2003)
170. J.Pasel, P.Cremer, J.Stalling, B.Wegner, R.Peters, D.Stolten. In *Extended Abstracts of Fuel Cell Seminar*. Palm Springs, CA, 2002. P. 32
171. A.S.Quiney, G.Germani, Y.Schuurman. *J. Power Sources*, **160**, 1163 (2006)
172. Пат. 906890 Европа; *Chem. Abstr.*, **130**, 239815 (1999)
173. Пат. 994068 Европа; *Chem. Abstr.*, **132**, 267129 (2002)
174. Пат. 1232790 Европа; *Chem. Abstr.*, **134**, 357927 (2002)
175. Yanlong Shi. In *Extended Abstracts of Fuel Cell Seminar*. San Antonio, 2007. P. 382
176. G.Groppi, E.Tronconi. *Catal. Today*, **105**, 297 (2005)
177. Пат. 2227067 РФ; *Бюл. изобрет.*, (11), 482 (2004)
178. A.A.Khassin, A.G.Sipatrov, T.M.Yurieva, G.K.Chermashentseva, N.A.Rudina, V.N.Parmon. *Catal. Today*, **105**, 362 (2005)
179. Пат. 2295385 РФ; *Бюл. изобрет.*, (8), 223 (2007)

ENHANCEMENT OF WATER GAS SHIFT REACTION EFFICIENCY: CATALYSTS AND VERSIONS OF THE CATALYST BED ARRANGEMENT

N.A.Baronskaya, T.P.Min'yukova, A.A.Khassin, T.M.Yurieva, V.N.Parmon

*G.K.Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
5, Prosp. Akad. Lavrentieva, 630090 Novosibirsk, Russian Federation, Fax +7(383)330–8056*

The results of studies devoted to the search for catalysts for the steam conversion of CO that are highly active over a broad temperature range are generalized. New compositions based on traditional and alternative, as regards composition, catalysts of medium- and low-temperature conversion of CO are considered in detail. The one-stage variants of steam conversion process of carbon monoxide ensuring low temperature gradients in the radial direction of the catalyst bed are discussed.

Bibliography — 179 references.

Received 19th July 2010