

УДК 544.47:544.473:66.081.4

CuO/ZnO/Al₂O₃-КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ЭФФЕКТИВНОЙ КОНВЕРСИИ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА В УСЛОВИЯХ ВЫСОКИХ НАГРУЗОК ПО ГАЗУ

© 2025 г. Н. А. Овчинников, А. А. Смирнова, Г. О. Долотов, Т. Е. Строганова,
Р. Н. Румянцев*, Н. Е. Гордина

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, 153000, Россия

* E-mail: rnr86@ya.ru

Поступила в редакцию 31.03.2025

После доработки 15.04.2025

Принята в печать 17.04.2025

Проведен синтез CuO/ZnO/Al₂O₃-катализатора с повышенным содержанием меди по оксалатной технологии. Установлено, что данный способ позволяет получить катализатор с достаточно узким распределением мезопор от 3.5 до 8.5 нм, с развитой удельной (140 м²/г) и активной поверхностью (95 м²/г). Каталитическая активность и селективность изучена на проточной установке при параметрах процесса, приближенных к промышленным. Для определения состава и физико-химических свойств катализатора использованы такие методы исследования, как рентгенофазовый анализ (РФА), рентгеноструктурный анализ (РСА), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), низкотемпературная адсорбция азота и хемосорбционный анализ. Результаты исследований демонстрируют способность катализатора эффективно функционировать при повышенных концентрациях монооксида углерода в реакционной смеси. Анализ селективности процесса при 210°C выявил образование метанола как основного побочного продукта, причем его концентрация зависит от содержания СО в исходной газовой смеси. Полученный катализатор не уступает по своим свойствам имеющимся промышленным аналогам.

Ключевые слова: осаждение, CuO/ZnO/Al₂O₃-катализатор; конверсия монооксида углерода; каталитическая активность; селективность

DOI: 10.56304/S2414215825010034; EDN: LRBNDR

Каталитическая паровая конверсия монооксида углерода (СО) — широко используемая промышленная реакция, играющая ключевую роль в производстве водорода, аммиака, метанола и других химических соединений [1–3].

В промышленности процесс конверсии СО реализуется в две стадии: среднетемпературная (СТК), которая протекает на железохромовых катализаторах при температурах 310–390°C, и низкотемпературная (НТК), которая проводится на CuO/ZnO/Al₂O₃-катализаторах (контактах) при температурах 190–240°C [4, 5]. Данная реакция представляет собой экзотермический процесс, ограниченный равновесием, где низкие температуры способствуют более высокой степени конверсии СО [6]. После стадии СТК остаточное содержание монооксида углерода в газе варьируется от 2 до 4.5%. На стадии НТК обеспечивается более эффективная переработка монооксида углерода до остаточной концентрации

в пределах от 0.2 до 0.5%, что позволяет достичь наибольшего выхода целевого продукта — водорода [7]. Согласно данным авторов [8], снижение концентрации монооксида углерода на 0.1% после двухступенчатой конверсии приводит к снижению объема продувочных и танковых газов в среднем на 10%, что, в свою очередь, способствует увеличению производительности агрегата синтеза аммиака примерно на 1%.

В научной и патентной литературе встречаются работы [9–13], посвященные разработкам катализаторов для проведения процесса конверсии СО в одну стадию. В работах отмечается, что двухступенчатая конверсия является габаритной и может быть проведена в одну стадию с использованием катализаторов, функционирующих в широком диапазоне температур. Можно выделить три группы таких катализаторов: промотированные Fe/Cr; промотированные CuO/ZnO; альтернативные катализаторы

на основе благородных металлов. Для реализации данного процесса авторы патента [9] предлагают использовать железохромовый катализатор, промотированный соединениями меди. Катализатор синтезируют методом осаждения из азотнокислых солей железа, хрома и меди с использованием карбоната натрия в качестве осадителя. В работах [10, 11] рассматривается медьцинковый катализатор, промотированный соединениями циркония. Его синтез осуществляют методом осаждения из азотнокислых солей меди, цинка и циркония с применением карбоната натрия в качестве осадителя. В исследованиях [12–14] авторами предложены Pt/CeO_2 , Pt/ZrO_2 и $\text{Pt/Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ — каталитические системы, синтезированные методом пропитки.

На первом этапе происходит подготовка носителей на основе $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ с использованием метода осаждения из азотнокислых солей соответствующих металлов, а в качестве подложки применяется платина. На основе данных по каталитической активности авторы приходят к выводу, что нанесенные катализаторы могут рассматриваться в качестве перспективных для данного процесса.

Важный аспект при разработке и внедрении новых катализаторов — проведение моделирования процессов и исследований активности и селективности в условиях, приближенных к промышленным. В периодической литературе встречается большое количество работ, посвященных исследованиям $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов и испытаниям их каталитической активности в реакции конверсии СО на проточных каталитических установках. Так, например, авторы работы [15] предлагают оценивать каталитическую активность при следующих параметрах процесса: состав газа — 10.9% СО, 89.1% N_2 ; соотношение пар/газ — от 0.2 до 0.25; объемная скорость — 15000 ч^{-1} ; температура — 160, 180 и 200°C . В качестве объекта исследований авторами были выбраны катализаторы марок НТК-10 и НТК-4. В результате работы установлено, что высокая активность катализаторов проявляется при температуре 200°C , тогда как при достижении 250°C происходит резкое снижение активности. В другой работе [16] авторы предлагают оценивать каталитическую активность при следующих параметрах процесса: состав газа — 10% СО, 90% N_2 ; соотношение СО/пар — 1/4; объемный расход газов — 1583 мл/мин ; длина слоя катализатора — 8 см. В качестве объекта исследований авторами был выбран катализатор марки Sud-Chemie MDC-7. Они установили, что высокая активность катализаторов проявляется до 200°C , после чего характер конверсии СО меняется и происходит снижение степени превращения. Также другие авторы исследования [17] предлагают

оценивать каталитическую активность при следующих параметрах процесса: состав газа — 4.70% СО, 34.78% H_2O , 28.70% H_2 , 10.16% CO_2 , 21.66% N_2 ; температура — от 180 до 300°C . Объектом исследования стал катализатор от компании REB Research & Consulting. Авторы исследовали различные модели реакции низкотемпературной конверсии СО и пришли к выводу, что катализатор демонстрирует наибольшую активность до 230°C . Исходя из приведенного литературного анализа, можно сказать, что на данный момент не существует определенной методики оценки каталитической активности, так как исследователи используют разные условия процесса, такие как состав газов, объемная скорость и др. Различие в исходных данных затрудняет сопоставление каталитических свойств, а их отдаленность от реальных условий работы в промышленности затрудняет оценку возможности внедрения.

В работе предложено синтезировать $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ -катализатор с повышенным содержанием оксида меди и развитыми физико-химическими характеристиками (удельной и активной поверхностью, пористой структурой) и исследовать влияние ключевых технологических параметров (температура, содержание СО в реакционном газе) на каталитическую активность и селективность в реакции конверсии монооксида углерода водяным паром.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и методы. В качестве исходного сырья для получения $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ -катализатора были использованы следующие реактивы:

- нитрат цинка $\text{Zn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, содержание основного вещества — не менее 98.5%;
- нитрат меди $\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, содержание основного вещества — не менее 99.5%;
- γ -оксид алюминия ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), содержание основного вещества — не менее 98.5%;
- оксалат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, содержание основного вещества — не менее 99.5%;

Подготовка образцов. Синтез катализатора был осуществлен с помощью метода pH-контролируемого осаждения с применением лабораторного жидкостного термостата Termex T40. Процесс включал сливание растворов солей с постепенным добавлением γ -оксида алюминия при постоянном pH в диапазоне от 6 до 8 и температуре от 75 до 80°C . Полученный осадок промывали теплой дистиллированной водой и фильтровали до нейтрального pH. Затем данный осадок сушили при 120°C в течение 6 ч и прокаливали при 350°C в течение 8 ч. Полученный порошок обрабатывали в роторной мельнице в течение 60 с для разрушения агрегатов, образо-

вавшихся во время прокаливания и выравнивания дисперсного состава. После этого порошок формовали в гранулы путем таблетирования в матрице. Полученные таблетки разбивали на мелкие гранулы, выделив фракцию с размером 300–600 мкм, которые направляли на дальнейшие исследования. Для некоторых методов использовали катализатор в порошкообразной форме.

Процедуры тестирования. Химические и физические свойства исходных и полученных компонентов были исследованы следующими методами.

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполнен на приборе POWDIX 600 (республика Беларусь) с вертикальной θ – θ оптической схемой Брэгга–Брентано с неподвижным горизонтальным положением образца с использованием CuK_α -излучения ($\lambda = 0.15406$ нм, Ni-фильтр). Параметры источника питания: 30 кВ и 10 мА. Использовали быстродействующий кремниевый линейный детектор. Съемку проводили в непрерывном режиме, т.е. не было задержек на конкретную точку. Расшифровку данных рентгеновского анализа осуществляли с помощью базы данных Минкрисст.

Величина площади поверхности, изотермы адсорбции–десорбции и данные по распределению пор по размерам получены на приборе Sorbi-MS (Россия). Удельную поверхность определяли методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции–десорбции азота. Изотермы адсорбции–десорбции получены динамическим методом низкотемпературной адсорбции–десорбции азота. Перед исследованием образцы были просушены в токе азота при температуре 150°C в течение 60 мин.

Сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) проводили с помощью микроскопа Vega 3 TESCAN (Чехия), совмещенного с приставкой энергодисперсионного анализа OXFORD.

Данные по термопрограммируемому восстановлению (ТПВ), активной поверхности, дисперсности и размеру частиц меди получены на приборе «Хемосорб» (Россия):

а) процесс ТПВ проводили следующим образом: навеску образца 0.1 г помещали в кварцевый реактор, через который пропускали поток водорода, разбавленный инертным газом в соотношении 10 об.% H₂, остальное — Ar. Реактор при этом нагревали с постоянной скоростью 5°C/мин до температуры 260°C. Скорость потока газа составляла 30 мл/мин. Газ после реактора проходил ловушку, в которой улавливали выделяющуюся в процессе восстановления воду. Для конденсации паров воды необходимо охлаждение до температуры –60°C. В качестве охлаждающей смеси для этого может быть использована равновесная смесь жидкого и замороженного

изопропанола (температура плавления –89.5°C). Поглощение водорода фиксировали с помощью детектора по теплопроводности;

б) данные по величине активной поверхности, дисперсности и размеру частиц меди определяли следующим образом: навеску образца 0.1 г помещали в кварцевый реактор, через который пропускали поток водорода, разбавленный инертным газом в соотношении 10 об.% H₂, остальное — Ar. Реактор при этом нагревали с постоянной скоростью 5°C/мин до температуры 220°C и выдерживали в течение 60 мин. Скорость потока газа составляла 30 мл/мин. Газ после реактора проходил ловушку, в которой улавливали выделяющуюся в процессе восстановления воду. Для конденсации паров воды ловушку охлаждали замороженным изопропанолом. После проведения процесса восстановления в реактор подавали поток гелия, в котором восстановленный катализатор выдерживали в течение 60 мин. Затем образец охлаждали до температуры 30°C, после чего проводили импульсное титрование кислородом.

Каталитическую активность и селективность исследовали на проточной установке при давлении 0.15 МПа (Россия). Установка состояла из трубчатого реактора с аксиальной подачей парогазовой смеси, размещенного в программируемой печи с точным регулированием температуры ($\pm 1^\circ\text{C}$). Навеску катализатора массой 3.0 г, фракции 300–600 мкм, загружали на полку реактора, оснащенную центрально расположенной термопарой, предназначенной для контроля температуры в каталитическом слое. Перед проведением испытаний катализатор подвергали активации (восстановлению) в потоке азотно-водородной смеси (10 об.% H₂, 90 об.% N₂) при температуре от 30 до 180°C со скоростью нагрева 3°C/мин с последующей выдержкой в течение 60 мин. Затем температуру поднимали до 220°C со скоростью нагрева 1°C/мин; при достижении заданной температуры катализатор выдерживали в течение 120 мин. Объемная скорость газа при восстановлении составляла 2000 ч^{–1}. После восстановления катализатора были установлены рабочие параметры процесса: температура, варьировавшаяся в интервале от 200 до 230°C, и состав реакционных газовых смесей № 1–4 (табл. 1). Объемная скорость газа составляла 3600 ч^{–1}, а соотношение пар/газ — 0.8. Параметры проведения процесса выбирали на основе литературных и практических данных и были максимально приближены к моделированию реальных производственных процессов, реализуемых в технологиях получения аммиака и водорода. Состав реакционной смеси определялся на хроматографе Кристаллюкс-4000 М (Россия), совмещенном с каталитическим комплексом. Режим

Таблица 1. Составы конвертированного газа на входе в реактор

Компоненты	Состав реакционной газовой смеси, об. %			
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
H ₂	61.05	58.33	55.67	53.16
N ₂	20.35	19.44	18.56	17.72
CO ₂	14.53	13.90	13.26	12.66
CO	4.07	8.33	12.51	16.46

работы хроматографа: тип колонок — предколонка HayeSep R (длина колонки — 3 м, внутренний диаметр колонки — 3 мм), колонка NaX (длина колонки — 3 м, внутренний диаметр колонки — 3 мм); тип детекторов — ДТП (2 шт); время анализа — 12 мин; начальная температура колонки — 50°C; время выдержки — 3 мин; программируемый нагрев до 140°C со скоростью нагрева 10°C/мин; температура испарителя — 80°C; температура детектора — 200°C; скорость потока газа-носителя (гелий) — 20 мл/мин; объем вводимой пробы — 1 мкл.

Определение состава конденсата осуществляли с помощью газового хроматографа Кристаллюкс-4000 М при следующих режимных параметрах: тип колонки — капиллярная колонка Zebtron Phase: ZB-WAX (длина колонки — 30 м, внутренний диаметр колонки — 0.32 мм, толщина слоя неподвижной фазы — 0.50 мкм); тип детектора — ПИД; время анализа — 20 мин; начальная температура колонки — 50°C; время выдержки — 4.5 мин; программируемый нагрев до 70°C со скоростью нагрева 4°C/мин; время выдержки — 5 мин; температура испарителя (инжектора) — 150°C; температура детектора — 200°C; скорость потока воздуха — 250 мл/мин; скорость потока водорода — 30 мл/мин; скорость потока газа-носителя (гелий) — 25 мл/мин; объем пробы — 1 мкл.

Степень превращения монооксида углерода (X_{CO}) рассчитана по формуле:

$$X_{CO} = \frac{[CO_{in}] - [CO_{out}]}{[CO_{in}]} \cdot 100\%,$$

где $[CO_{in}]$, $[CO_{out}]$ — концентрация CO на входе и на выходе из реактора.

Идентификацию кристаллических фаз на дифрактограммах проводили путем сравнения вычисленных межплоскостных расстояний с межплоскостными расстояниями, приведенными в базе данных Минкрисст.

Расчет размеров тонкой кристаллической структуры, а именно размер областей когерентного рассе-

яния (SCR), выполнен с использованием уравнения Шеррера [18]:

$$D_{SCR} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta'}$$

где D_{SCR} — размер области когерентного рассеяния; K — фактор формы, λ — длина волны используемого рентгеновского излучения (1.5406 Å), θ — угол дифракции, β — полная ширина на полувывоте.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Определение состава и текстурных характеристик катализатора. Традиционный состав CuO/ZnO/Al₂O₃-катализаторов варьируется в пределах 30–35/30–35/30–40 мас.% в пересчете на соответствующие оксиды металлов. Предполагается, что увеличение содержания оксида меди в катализаторе до 60% позволит повысить каталитическую активность при низких температурах за счет увеличения активной поверхности меди, что обеспечит эффективную конверсию монооксида углерода при его повышенном содержании в реакционном газе. По данным энергодисперсионного анализа, полученный катализатор имеет следующий состав: 57/25/18 мас.% в пересчете на соответствующие оксиды металлов. Исследования образца методом рентгенофазового анализа (рис. 1) показывают, что они состоят из фаз оксидов меди и цинка, а также оксида алюминия — γ -Al₂O₃. Известно, что ионный радиус Cu²⁺ составляет около 0.73 Å, а Zn²⁺ — 0.74 Å, что подтверждает возможное взаимодействие этих компонентов на уровне кристаллической структуры [19]. В этом случае атомы меди и цинка занимают смешанные позиции в решетке, создавая неоднородную структуру, что, в свою очередь, приводит к уширению и смещению дифракционных пиков [20, 21]. Таким образом, уширенные рефлексы в области углов $2\theta = 30^\circ$ – 40° свидетельствуют об образовании фазы твердых растворов оксидов меди и цинка [19–21]. При этом оксид цинка удерживает кристаллиты меди в метастабильном состоянии, что позволяет сохранить большую площадь активной поверхности [22]. Расчет параметров тонкой кристаллической структуры по данным рентгеновского анализа показывает, что размер кристаллитов оксида цинка составляет 70 Å, а оксида меди — 50 Å (табл. 2).

На рис. 2 представлены микрофотографии поверхности катализатора, из которых отчетливо видны множественные отдельные частицы различной формы и размера. Морфология частиц сложная: они неоднородны и образуют кластеры, состоящие

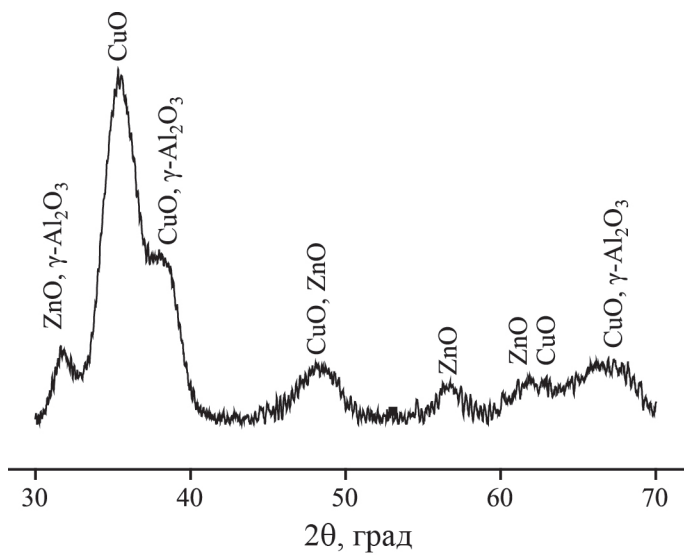


Рис. 1. Рентгенограмма образца CuO/ZnO/Al₂O₃-катализатора, прокаленного при 350°С.

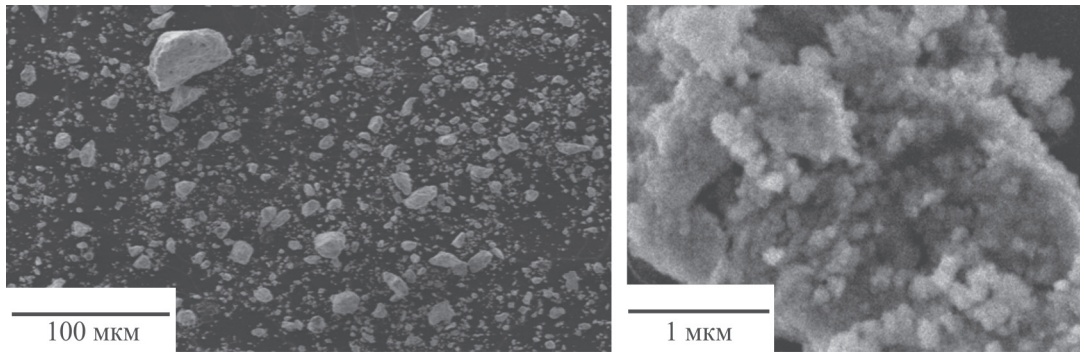


Рис. 2. СЭМ-изображения образца CuO/ZnO/Al₂O₃-катализатора.

из более мелких частиц неправильной и округлой формы. Размер частиц варьируется в широком диапазоне, но большинство из них находятся в пределах от 5 до 50 мкм. При этом наблюдается хорошая дисперсность.

Одни из ключевых характеристик CuO/ZnO/Al₂O₃-катализатора — его удельная и активная поверхности меди [23]. Исследования, проведенные методом низкотемпературной адсорбции–десорбции азота, показали, что полученный катализатор обладает мезопористой структурой, характерной

для данного типа катализаторов. Удельная поверхность составляет 140 м²/г, а суммарный объем пор — 0.142 см³ (табл. 2), который формируется главным образом мезопорами 3.5–8.5 нм. Следует отметить, полученный образец отличается более высокой удельной поверхностью и более узким распределением пор по сравнению с промышленными аналогами, описанными в литературе, удельная поверхность которых варьируется от 60 до 125 м²/г, а распределение мезопор составляет от 3.5 до 40 нм [1, 2, 24, 34].

Таблица 2. Физико-химические характеристики исследуемого и промышленного катализатора

Образец	$S_{уд}$, м ² /г	Суммарный объем пор, см ³ /г	S_{Cu} , м ² /г	Фаза, принадлежащая пику ($2\theta = 30-40^\circ$)	D_{SCR} , Å	Дисперсность меди, %	Размер частиц меди, нм
Полученный по оксалат- ной технологии	140	0.142	95	ZnO CuO	70 50	15	5
НТК-10 [24]	74	0.160	—	CuO	105	—	—

Как отмечалось ранее, активный медьсодержащий катализатор представляет собой анионно-модифицированный раствор ионов меди, выступающих в роли активного компонента, в матрице оксида цинка [25]. Перед началом эксплуатации катализатора медная составляющая восстанавливается и образует на поверхности кластеры металлической меди, эпитоксiallyно связанные с фазой твердого раствора [26]. При этом, как показывает анализ литературных данных, оксидно-медный компонент за счет взаимодействия с носителем не восстанавливается полностью до металла и участвует в окислительно-восстановительном цикле, где реакционная среда препятствует кристаллизации фазы металлической меди [25, 27]. Вклад в каталитическую активность вносят металлическая высокодисперсная медь (Cu^0) и ее ионные формы, находящиеся в решетках шпинелей. Стоит отметить, что в твердом растворе на основе оксида цинка реализуется такое состояние ионов меди, которое обеспечивает необходимую активацию реагентов. Кроме того, оксид алюминия в составе катализатора способствует улучшению дисперсности и стабильности активных компонентов на поверхности, предотвращает их слипание и агрегацию, а также оказывает положительное влияние на прочностные свойства катализатора [28, 29]. Исходя из этого, можно сделать вывод, что наряду с удельной поверхностью, активность катализаторов зависит от сформированной активной поверхности меди, ее дисперсности и размера частиц.

Поведение катализатора в процессе восстановления изучено с помощью метода ТПВ. На кривой ТПВ можно выделить несколько участков (рис. 3). Начало процесса восстановления фиксируется в области температур 165–197°C. В данном температурном интервале наблюдается несколько характерных максимумов, свидетельствующих о восстановлении частиц меди разной дисперсности. Очевидно, на этом этапе восстанавливаются наиболее мелкие частицы. Выше температуры 197°C наблюдается резкий подъем кривой поглощения водорода с максимумом при 215°C, указывающий на восстановление основной части медной составляющей. Завершение процесса восстановления происходит при температуре 245°C. В процессе восстановления формируется структура катализатора и активные центры. Определение активной поверхности меди, проводившееся с помощью газового титрования восстановленного катализатора кислородом, показывает ее высокую площадь — 95 м²/г. При этом медь находится в высокодисперсном состоянии, размер ее частиц составляет 5 нм. Дисперсность меди составляет 15% (табл. 2). По полученным характеристикам, синтезированный катализатор превосходит

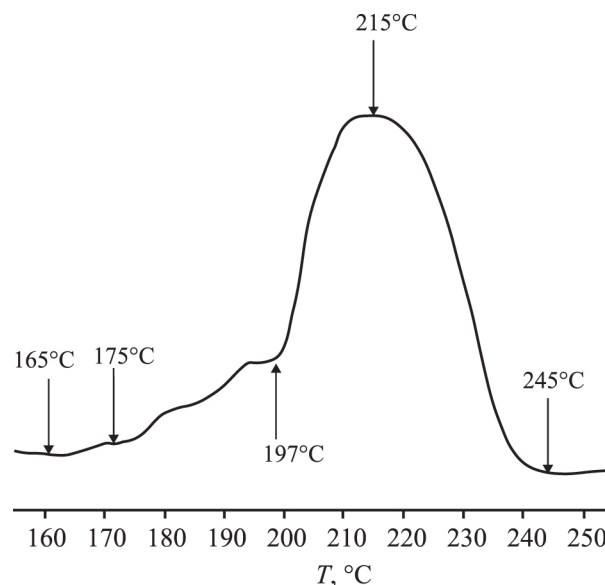


Рис. 3. Спектр ТПВ образца $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализатора.

близкие по составу промышленные и лабораторные аналоги, активная поверхность которых варьируется от 15 до 60 м²/г, дисперсность — 6–12%, размер частиц меди — 15–17 нм [2, 30].

Исследование каталитической активности. Конверсия монооксида углерода водяным паром — обратимая и экзотермическая реакция, и, согласно принципу Ле-Шателье, она протекает тем полнее, чем ниже температура (изменение давления влияния практически не оказывает). Исходя из этого, в соответствии с условиями термодинамического равновесия, повысить степень конверсии СО можно удалением диоксида углерода из газовой смеси, увеличением содержания водяного пара или проведением процесса при возможно низкой температуре [31, 32]. Нижний температурный предел ограничен точкой росы водяного пара 180–190°C, так как конденсация влаги на низкотемпературном катализаторе приводит к его разрушению. Кроме того, температура зажигания катализатора также оказывает сильное влияние на нижний температурный предел работы.

Основная реакция:



Побочная реакция:



Для сопоставления экспериментальных зависимостей степени превращения от температуры, полученных на каталитической установке проточного типа при давлении 0.15 МПа, вычислены равнове-

ные степени превращения для состава реакционных газов смесей, которые приведены в табл. 1.

Стандартное изменение энергии Гиббса ($\Delta_r G_T^0$) рассчитывали по уравнению Темкина–Шварцмана для температурного ряда от 200 до 230°C с шагом 10°C:

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T \Delta_r S_{298}^0 + T(\Delta_r a M_0 + \Delta_r b M_1 + \Delta_r c M_2 + \Delta_r c' M_{-2}),$$

где $\Delta_r H_{298}^0$ — стандартный тепловой эффект, Дж/моль; $\Delta_r S_{298}^0$ — изменение стандартной энтропии; $\Delta_r a$, $\Delta_r b$, $\Delta_r c$, $\Delta_r c'$ — алгебраические суммы коэффициентов в температурном ряду теплоемкости реакции; M_0 , M_1 , M_2 , M_{-1} — коэффициенты для вычисления стандартного изменения энергии Гиббса.

Константу равновесия (K_p^0) определяли по уравнению нормального сродства:

$$\Delta_r G_T^0 = -RT \ln K_p^0, \\ K_p^0 = e^{\frac{-\Delta_r G_T^0}{RT}},$$

где $\Delta_r G_T^0$ — стандартное изменение энергии Гиббса; R — универсальная газовая постоянная.

Количество прореагировавшего СО принимали за x , после чего константу равновесия реакции (K_p) записывали в следующем виде:

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}}{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{(n_{\text{CO}_2} + x)(n_{\text{H}_2} + x)}{(n_{\text{CO}} - x)(n_{\text{H}_2\text{O}} - x)} \left(\frac{p}{\sum n} \right)^{\Delta n},$$

где p_{CO_2} , p_{H_2} , p_{CO} , $p_{\text{H}_2\text{O}}$ — парциальные давления компонентов; n_{CO_2} , n_{H_2} , n_{CO} , $n_{\text{H}_2\text{O}}$ — количество ком-

понентов; $\Delta n = 0$ — изменение количества вещества в реакции.

Решением полученного уравнения для K_p относительно x для каждого состава парогазовых смесей и температурного ряда от 200 до 230°C являются кривые зависимостей равновесных степеней превращения от температуры, приведенные на рис. 4.

Экспериментально установлено, что максимальная степень превращения СО (95.38%) достигается при температуре 210°C и концентрации СО 4.07 об.%. При увеличении концентрации СО в исходной газовой смеси до 16.46 об.%, степень превращения снижается до 69.61% (рис. 4). Анализ остаточного содержания СО в реакционных смесях (табл. 3) показал, что при концентрации СО 4.07 об.% его содержание на выходе составляет 0.19 об.%, что сопоставимо с показателями промышленных катализаторов НТК-10 и К-СО (0.2–0.22%) [33, 34]. При концентрации СО 8.33 об.% остаточное его содержание составило 0.55 об.%, что также соответствует производственным требованиям (не более 0.6%), и свидетельствует о стабильной работе катализатора при повышенных нагрузках. Исследование селективности процесса при 210°C выявило образование метанола как основного побочного продукта, причем его концентрация в паровом конденсате линейно возрастает с увеличением содержания СО в исходной газовой смеси (табл. 4). Важно отметить, что количество образующегося метанола при использовании синтезированного катализатора в 5 раз ниже по сравнению с промышленным аналогом — катализатором конверсии СО марки К-СО [34]. В составе конденсатов промышлен-

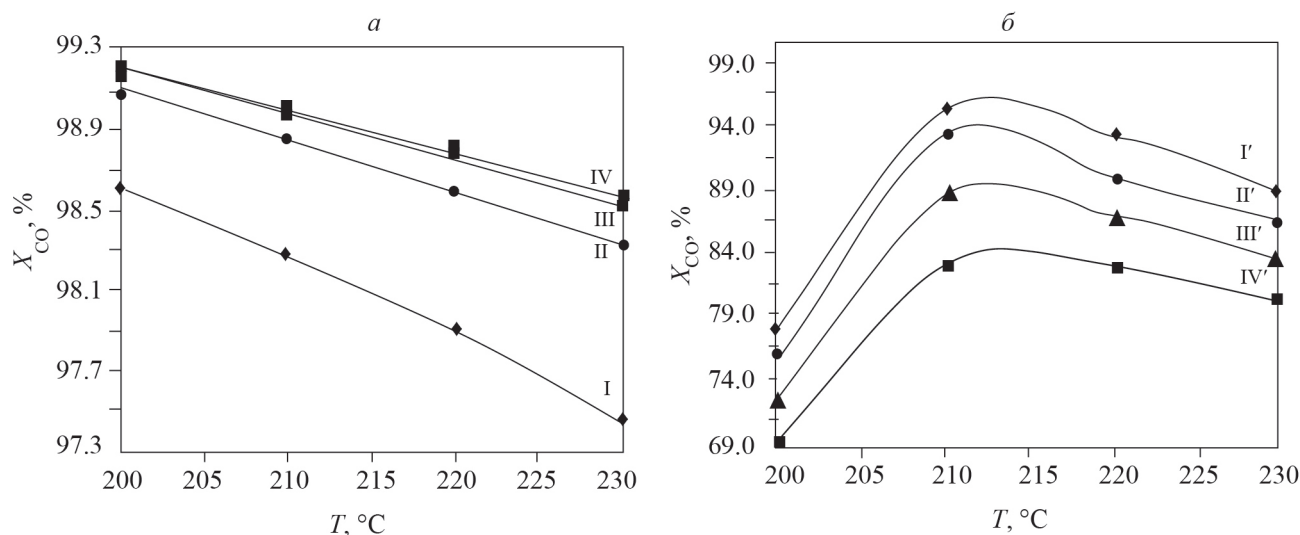


Рис. 4. Зависимости равновесных (а) и экспериментальных степеней превращения (б) от температуры: I, II, III, IV — равновесные степени превращения и соответствующие им I', II', III', IV' — экспериментальные степени превращения реакционных газовых смесей № 1–4 (табл. 1).

Таблица 3. Данные по остаточному содержанию СО в реакционных газовых смесях

Остаточное содержание СО (об.%) при концентрации монооксида углерода в исходной реакционной газовой смеси				
<i>T</i> , °С	4.07 об.% СО	8.33 об.% СО	12.51 об.% СО	16.46 об.% СО
200	0.89	1.98	3.41	5.00
210	0.19	0.55	1.43	2.73
220	0.28	0.83	1.62	2.76
230	0.47	1.13	2.05	3.21

Таблица 4. Объемная доля метанола при температуре 210°С

Содержание СО в исходной газовой смеси, об.%	Объемная доля метанола, %·10 ⁻⁴
4.07	3.63
8.33	4.10
12.51	4.81
16.46	5.26

ленных и лабораторных аналогов присутствуют и другие примеси, включая ацетальдегид, метилацетат, 2-пропанол, бутанол и др. [34, 35]. Кроме того, в промышленных условиях возможно образование аминов, которые также обнаруживаются в конденсатах некоторых промышленных образцов [25].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в данной работе был синтезирован CuO/ZnO/Al₂O₃-катализатор по оксалатной технологии с повышенным содержанием меди. Установлено, что данный способ позволяет получить катализатор с узким распределением мезопор от 3.5 до 8.5 нм, развитой удельной (140 м²/г) и активной поверхностью (95 м²/г). По полученным характеристикам синтезированный катализатор превосходит ряд описанных в литературе лабораторных и промышленных аналогов. Каталитическая активность в условиях, приближенных к промышленным, достигает максимума при 210°С; при этом катализатор демонстрирует высокую эффективность в переработке газовых смесей с повышенным содержанием монооксида углерода. Хроматографический анализ парового конденсата, образовавшегося в ходе процесса паровой конверсии монооксида углерода показывает, что содержание метанола увеличивается с ростом концентрации СО в реакционной газовой смеси. Применение данного катализатора в двухступенчатой реализации процесса конверсии СО способно обеспечить стабильную работу установок даже в условиях частичной дезактивации катализа-

тора первой ступени, что позволит увеличить безостановочный период работы. Кроме того, данный катализатор может быть рекомендован для одноступенчатой паровой конверсии монооксида углерода в изотермических реакторах трубчатого или полочного типа с промежуточным охлаждением газового потока в производствах аммиака и водорода.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2024-0004).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Овчинников Николай Алексеевич
ORCID: <https://orcid.org/0009-0000-1255-9563>
Смирнова Анастасия Александровна, м.н.с.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9127-870X>
Долотов Георгий Олегович
ORCID: <https://orcid.org/0009-0007-9407-3727>
Строганова Татьяна Евгеньевна, м.н.с.
ORCID: <https://orcid.org/0009-0004-5080-3714>
Румянцев Руслан Николаевич, зав. лабораторией
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7763-2028>
Гордина Наталья Евгеньевна, профессор
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1067-4688>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ильин А.А. Исследование зарубежных катализаторов низкотемпературной конверсии монооксида углерода и перспективы модернизации отечественных катализаторов // Рос. хим. журн. 2019. Т. 63. № 2. С. 37–44. <https://doi.org/10.6060/rcj.2019632.7>
- Румянцев Р.Н., Батанов А.А., Цымбалист И.Н., Ильин А.А., Гордина Н.Е., Гришин И.С. Исследование свойств CuO-ZnO-Al₂O₃-катализаторов для синтеза

- метанола // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2021. Т. 64. № 10. С. 56–64.
<https://doi.org/10.6060/ivkkt.20216410.6441>
3. Смирнов Д.В., Румянцев Р.Н., Прозоров Д.А., Борисова Т.Н., Романенко Ю.Е., Афинеевский А.В., Гордина Н.Е. Содержание и формы адсорбированного водорода на катализаторах синтеза метанола на основе CuO/ZnO/Al₂O₃ // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2022. Т. 65. № 8. С. 102–110.
<https://doi.org/10.6060/ivkkt.20226508.6648>
 4. Minghui Z., Israel E.W. Iron-Based catalysts for the high-temperature water–gas shift (HT-WGS) Reaction: A Review // ACS Catal. 2015. V. 6. N 2. P. 722–732.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.5b02594>
 5. Chianese S., Loipersböck J., Malits M., Rauch R., Hofbauer H., Molino A., Musmarra D. Hydrogen from the high temperature water gas shift reaction with an industrial Fe/Cr catalyst using biomass gasification tar rich synthesis gas // Fuel Process. Technol. 2015. V. 132. P. 39–48.
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.12.034>
 6. Pala L.P.R., Wang Q., Kolb G., Hessel V. Steam gasification of biomass with subsequent syngas adjustment using shift reaction for syngas production: An Aspen Plus model // Renew. Energy. V. 101. P. 484–492.
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.08.069>
 7. Agnesty S.Y., Niam H.H., Wahyudi M.A., Yulyana M., Sriana T. Real time optimization of low temperature shift converter of carbon monoxide in an industrial ammonia plant // J. Phys.: Conf. Ser. 2020. V. 1517. N 1. ID 12097.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1517/1/012097>
 8. Цалко Е.В., Михеев А.А. Каталитические процессы в производстве аммиака. Стадия конверсии оксида углерода(II) // Вестник КузГТУ. 2010. Т. 81. № 5. С. 126–128.
 9. Юрьева Т.М., Демешкина М.П., Хасин А.А., Минюкова Т.П., Плясова Л.М., Баронская Н.А., Лебедева М.В., Резниченко И.Д., Волчатов Л.Г., Бочаров А.П., Целютина М.И., Посохова О.М., Андреева Т.И. Катализатор паровой конверсии монооксида углерода, способ его приготовления и способ его использования // Патент РФ № 2314870. 2008. № 2. 13 с.
 10. Баронская Н.А., Бученко Н.А., Демешкина М.П., Итенберг И.И., Корж Е.В., Минюкова Т.П., Хасин А.А., Юрьева Т.М. Катализатор и способ паровой конверсии монооксида углерода // Патент РФ № 2281805. 2006. № 23. 9 с.
 11. Баронская Н.А., Минюкова Т.П., Хасин А.А., Юрьева Т.М., Пармон В.Н. Повышение эффективности процесса паровой конверсии монооксида углерода: катализаторы и варианты организации катализаторного слоя // Успехи химии. 2010. Т. 79. № 11. С. 1112–1133.
<https://doi.org/10.1070/RC2010v079n11ABEH004160>
 12. Roh H.-S., Jeong D.-W., Kim K.-S., Eum I.-H., Koo K.Y., Yoon W.L. Single stage water–gas shift reaction over supported Pt catalysts // Catal. Lett. 2010. V. 141. N 1. P. 95–99. <https://doi.org/10.1007/s10562-010-0480-3>
 13. Jeong D.-W., Potdar H.S., Shim J.-O., Jang W.-J., Roh H.-S. H₂ production from a single stage water–gas shift reaction over Pt/CeO₂, Pt/ZrO₂, and Pt/Ce_(1-x)Zr_(x)O₂ catalysts // Int. J. Hydrog. Energy. 2013. V. 38. N 11. P. 4502–4507.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.01.200>
 14. Jang W.-J., Roh H.-S., Jeong D.-W. An important factor for the water gas shift reaction activity of Cu-loaded cubic Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ catalysts // Environ. Eng. Res. 2018. V. 23. N 3. P. 339–344.
<https://doi.org/10.4491/eer.2018.041>
 15. Androsov P.D., Mamaeva I.A., Golosman E.Z. Influence of activation (reduction) conditions on the catalytic activity of copper-zinc catalysts of NTK-10 series // Russ. J. Appl. Chem. 2004. V. 77. N 7. P. 1136–1141.
<https://doi.org/10.1023/B:RJAC.0000044162.64932.8c>
 16. Chen W.-H., Hsieh T.-C., Jiang T.L. An experimental study on carbon monoxide conversion and hydrogen generation from water gas shift reaction // Energy Convers. Manage. 2008. V. 49. N 10. P. 2801–2808.
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2008.03.020>
 17. Mendes D., Chibante V., Mendes A., Madeira L.M. Determination of the low-temperature water-gas shift reaction kinetics using a Cu-based catalyst // Ind. Eng. Chem. Res. 2010. V. 49. N 22. P. 11269–11279.
<https://doi.org/10.1021/ie101137b>
 18. Aydın C., El-Nasser H.M., Yakuphanoglu F., Yahia I.S., Aksoy M. Nanopowder synthesis of aluminum doped cadmium oxide via sol-gel calcination processing // J. Alloys Compd. 2011. V. 509. N 3. P. 854–858.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.09.111>
 19. Zwiener L., Girgsdies F., Schlögl R., Frei E. Investigations of Cu/Zn oxalates from aqueous solution: single-phase precursors and beyond // Chem. Eur. J. 2018. V. 24. N 56. P. 15080–15088.
<https://doi.org/10.1002/chem.201803124>
 20. Kasim M.F., Kamarulzaman N., Kamil S.A. Investigation of Phase, Purity, Morphology and Particle Size of Zn_(1-x)Cu_xO Materials via X-Ray Diffraction (XRD) and Microscopic Techniques // Adv. Mater. Res. 2014. V. 895. P. 343–346. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.895.343>
 21. Mukta A.S., Khatun H., Shahjahan M. Structural characterization of Cu-doped ZnO (Zn_{1-x}Cu_xO) using solid state reaction method // IOSR J. Appl. Polym. Sci. (IOSR JAP). 2018. V. 10. N 4. P. 38–43.
<https://doi.org/10.9790/4861-1004033843>
 22. Kurr P., Kasatkin I., Girgsdies F., Trunschke A., Schlögl R., Ressler T. Microstructural characterization of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts for methanol steam reforming — a comparative study // Appl. Catal. A: Gen. 2008. V. 348. N 2. P. 153–164.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.06.020>
 23. Sing K.S.W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity // Pure Appl. Chem. 1982. V. 54. N 11. P. 2201–2218.
<https://doi.org/10.1351/pac198254112201>

24. Круглова М.А., Ярошенко М.П., Антонюк С.Н., Голосман Е.З. Катализаторы для процесса получения водородного топлива // Вестник МИТХТ. 2008. Т. 3. № 6. С. 22–25.
25. Ильин А.А., Бабайкин Д.В., Смирнов Н.Н., Ильин А.П. Проблемы низкотемпературной конверсии монооксида углерода водяным паром в водород в производстве аммиака // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. № 12. С. 3–14.
26. Минюкова Т.П., Хасин А.А., Юрьева Т.М. Регулирование каталитических свойств медьсодержащих оксидных катализаторов // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. № 1. С. 136–146.
<https://doi.org/10.7868/S0453881118010148>
27. Ruvinskiy P.S., Kukushkin R.G., Dubinin Y.V., Yazykov N.A., Yakovlev V.A. Development of novel approaches in material attrition studies for hard ceramic applications // Chem. Eng. Res. Des. 2022. V. 188. P. 541–544.
<https://doi.org/10.1016/j.cherd.2022.10.016>
28. Sokolovskii V.D., Yurieva T.M., Matros Yu.Sh., Ione K.G., Likholobov V.A., Parmon V.N., Zamaraev K.I., Catalytic chemistry and technology of C1 compounds // Russ. Chem. Rev. 1989. V. 58. N 1. pp. 2–21.
<https://doi.org/10.1070/RC1989v058n01ABEH003422>
29. Tikhov S., Minyukova T., Valeev K., Cherepanova S., Salanov A., Kaichev V., Saraev A., Andreev A., Lapina O., Sadykov V. Design of micro-shell Cu–Al porous ceramometals as catalysts for the water-gas shift reaction // RSC Adv. 2017. V. 7. P. 42443–42454.
<https://doi.org/10.1039/C7RA06672D>
30. Xu L., Peng D., Liu W., Feng Y., Hou Y., Li X., Huang C. A Modified Co-precipitation method to prepare Cu, ZnO, Al₂O₃-catalyst and its application in low temperature water-gas shift (LT-WGS) reaction // J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Edit. 2018. V. 33. N 4. P. 876–883.
<https://doi.org/10.1007/s11595-018-1907-8>
31. Callaghan C.A. Kinetics and catalysis of the water-gas-shift reaction: A Microkinetic and graph theoretic approach // Worcester Polytechnic Institute. 2006. 401 p.
32. Ratnasamy C., Wagner J.P. Water Gas Shift Catalysis // Catal. Rev. 2008, V. 51 N 3. P. 325–440.
<https://doi.org/10.1080/01614940903048661>
33. Голосман Е.З., Нечуговский А.И., Андросов П.Д. Активация и эксплуатация промышленных катализаторов серии НТК-10 // Хим. пром-сть сегодня. 2006. № 5. С. 28–33.
34. Тесакова М.В., Парфенюк В.И., Ильин А.А. Каталитическая активность электроосажденных медьсодержащих соединений в реакции конверсии монооксида углерода водяным паром // Журн. прикл. химии. 2011. Т. 84. № 11. С. 1774–1779.
35. Комаров Ю.М., Ильин А.А., Смирнов Н.Н., Ильин А.П., Бабайкин Д.В. Влияние оксидов щелочных металлов на селективность процесса конверсии монооксида углерода в водород на медьсодержащих катализаторах // Журн. прикл. химии. 2013. Т. 86. № 1. С. 31–35.