

**АНАЛИЗ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КОНВЕРСИИ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА ВОДЯНЫМ ПАРОМ
В ЛАБОРАТОРНЫХ УСЛОВИЯХ**

Смирнова А.А., Овчинников Н.А., Смирнов Д.В., Долотов Г.О., Румянцев Р.Н.

Смирнова Анастасия Александровна (ORCID 0000-0001-9127-870X), Овчинников Николай Алексеевич (ORCID 0009-0000-1255-9563), Смирнов Дмитрий Владимирович (ORCID 0000-0002-5550-3866), Долотов Георгий Олегович (ORCID 0009-0007-9407-3727), Румянцев Руслан Николаевич (ORCID 0000-0002-7763-2028)

Ивановский государственный химико-технологический университет,
г. Иваново, Россия. 153000, Ивановская область, г. Иваново, пр. Шереметевский, д. 7.
E-mail: 326813@bk.ru, moi.ovchinnicov@mail.ru, morgandvs37@gmail.com,
zhora.dolotov.03@mail.ru, rnr86@ya.ru

В работе представлен обзор методов и условий испытаний медь-цинк-алюминиевых (CuO/ZnO/Al₂O₃) катализаторов, применяемых в процессах конверсии монооксида углерода. Проанализированы литературные источники, касающиеся условий проведения данных процессов и способов оценки каталитической активности. Анализ показал, что наблюдаются значительные различия в подходах к проведению экспериментов. Различные научные группы проводят исследования при существенно отличающихся параметрах: условия восстановления катализатора, состав реакционных газовых смесей, температура проведения процесса и т.д. В работе представлены некоторые варианты определения активности и соответствующие им условия испытаний. Показано, что в настоящее время отсутствует единая методика, позволяющая оценивать активность и селективность катализаторов. На основании анализа промышленных условий ведения процесса и данных литературы предложены параметры лабораторных испытаний каталитической активности низкотемпературного катализатора в процессе конверсии оксида углерода водяным паром, которые могут способствовать стандартизации методик испытаний.

Ключевые слова: каталитическая активность, дисперсность, конверсия монооксида углерода, медь-цинк-алюминиевый катализатор

**ANALYSIS OF METHODS FOR DETERMINING THE ACTIVITY OF CATALYSTS FOR
LOW-TEMPERATURE CONVERSION OF CARBON MONOXIDE BY WATER VAPOUR
IN LABORATORY CONDITIONS**

Smirnova A.A., Ovchinnikov N.A., Smirnov D.V., Dolotov G.O., Rumyantsev R.N.

Smirnova Anastasia Aleksandrovna (ORCID 0000-0001-9127-870X), Ovchinnikov Nikolay Alekseevich (ORCID 0009-0000-1255-9563), Smirnov Dmitry Vladimirovich (ORCID 0000-0002-5550-3866), Dolotov Georgiy Olegovich (ORCID 0009-0007-9407-3727), Rumyantsev Ruslan Nikolaevich (ORCID 0000-0002-7763-2028)

Ivanovo State University of Chemistry and Technology,
Ivanovo, Russia. 153000, Ivanovo region, Ivanovo, Sheremetevsky Ave., 7.
E-mail: 326813@bk.ru, moi.ovchinnicov@mail.ru, morgandvs37@gmail.com,
zhora.dolotov.03@mail.ru, rnr86@ya.ru

This paper presents an overview of the methods and conditions for testing copper-zinc-aluminum (CuO/ZnO/Al₂O₃) catalysts used in carbon monoxide conversion processes. Literature sources concerning the conditions for conducting these processes and methods for evaluating catalytic activity are analyzed. The analysis showed that there are significant differences in the approaches to conducting experiments. Different research groups conduct studies with significantly different param-

eters: catalyst reduction conditions, composition of reaction gas mixtures, process temperature, etc. The paper presents some options for determining activity and the corresponding test conditions. It is shown that there is currently no single methodology for evaluating the activity and selectivity of catalysts. Based on an analysis of industrial process conditions and literature data, parameters for laboratory testing of the catalytic activity of a low-temperature catalyst in the conversion of carbon monoxide with water vapour are proposed, which may contribute to the standardization of testing methods.

Keywords: catalytic activity, dispersion, carbon monoxide conversion, copper-zinc-aluminum catalyst

ВВЕДЕНИЕ

Каталитическая конверсия монооксида углерода водяным паром является составной частью



В настоящее время предприятиями, осуществляющими выпуск аммиака и производящими водород, используются зарубежные катализаторы, так как российские аналоги, способные конкурировать по свойствам с зарубежными, на рынке практически отсутствуют. Проводимая в настоящее время политика импортозамещения делает исследования в этой области весьма актуальными. Любая разработка катализаторов начинается с исследований основных физико-химических и каталитических свойств уже существующих аналогов, опираясь на которые появляется возможность определить слабые стороны и сформулировать основные требования к новым, более эффективным каталитическим системам.

Различными научными группами проведено много исследований, посвященных получению катализаторов с высокой активностью и устойчивостью при повышенных температурах. Разработка технологий получения катализаторов до настоящего времени остается одной из наиболее наукоемких и важных подотраслей химической промышленности.

Целью данной работы является обзор различных способов определения активности катализатора в лабораторных условиях, сопоставление их с промышленными условиями протекания реакции и выработка рекомендаций по оптимальной методике их испытания.

Конверсия монооксида углерода является обратимой и экзотермической реакцией и, согласно правилу Ле-Шателье, протекает тем полнее, чем ниже температура. Степень конверсии СО можно повысить также за счёт увеличения содержания водяного пара в реакционной смеси или удалением диоксида углерода из конвертированного газа. В аммиачных агрегатах конверсию монооксида углерода проводят в две ступени при давлении 2,0-3,0 МПа [3-5]. На первой ступени на железохромовом (среднетемпературном) катали-

за процессе получения водорода в производстве аммиака [1]. Реакция данного процесса протекает согласно уравнению [2]:

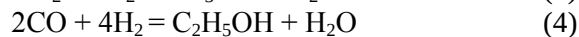
(1)

заторе конвертируется основная часть монооксида углерода. В ходе процесса температура повышается от 320-380°C на входе в каталитический слой до 400-450°C на выходе из него, а содержание СО в газе снижается с 12-13% до 3,0-4,5%.

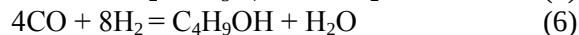
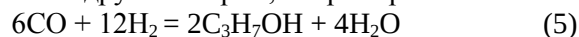
Поскольку реакция экзотермична, температура в слое катализатора повышается; для увеличения степени конверсии процесс необходимо начинать при максимально низкой температуре, определяемой активностью катализатора. Увеличение количества водяного пара в парогазовой смеси является экономически нецелесообразным. Процесс, как правило, ведут с количеством пара, остающимся после конверсии метана, при соотношении пар:газ = 0,5-1,0.

На второй ступени конверсию осуществляют на низкотемпературном медьсодержащем катализаторе при температуре 200-230°C, снижая содержание монооксида углерода с 3,0-4,5% до 0,2-0,6%. Нижний температурный предел процесса ограничен точкой росы газовой смеси (180-190°C), поскольку конденсация паров воды на катализаторе приводит к его разрушению [3].

В условиях промышленного процесса конверсии оксида углерода наряду с основной реакцией (1) протекает ряд побочных реакций, основными продуктами которых являются метанол и этанол:



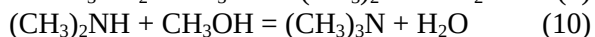
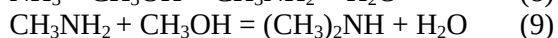
Помимо метанола и этанола, могут синтезироваться и другие спирты, например:



В условиях высокого давления и при определенном составе газа на стадии конверсии может протекать побочная реакция синтеза аммиака [6]:



Образующиеся аммиак и метанол способны к химическому взаимодействию с образованием аминов [7]:



ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ПРОЦЕССА КОНВЕРСИИ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА ВОДЯНЫМ ПАРОМ

В отечественных модернизированных агрегатах синтеза аммиака (рис. 1) газ со стадии конверсии метана при температуре 480°C поступает в охладитель газа II ступени (поз. 1), где охлаждается до 375°C, проходит увлажнитель (поз. 2) и поступает в среднетемпературный конвертер (поз. 3) с отношением пар: газ = 0,5-1,0 и объемной скоростью 2500-4000 ч⁻¹. Далее конвертированная парогазовая смесь при температуре 380-420°C поступает в охладитель газа III ступени (поз. 4) и охлаждается до 310 °C. Охладители газа II и III ступени, являющиеся котлами-утилизаторами с естественной циркуляцией, вырабатывают пар давлением 3,3 МПа, имеющий общий сепаратор пара. Из охладителя III ступени парогазовая смесь поступает в увлажнитель перед низкотемпературной конверсией (поз. 5), где дополнительно на-

сыщается водяными парами до отношения пар:газ = 0,5-0,7 и охлаждается до 200-230 °C в результате впрыска газового конденсата.

После увлажнителя газ поступает в низкотемпературный конвертер (поз. 6) оксида углерода, где на низкотемпературном катализаторе происходит более глубокая конверсия оксида углерода с водяным паром до остаточного содержания СО в конвертированном газе не более 0,5-0,6%. Температура газа на входе в низкотемпературный конвертер устанавливается в зависимости от активности катализатора.

При работе на свежем катализаторе температура на входе в конвертер поддерживается на уровне 200°C, а по мере старения катализатора постепенно поднимается не более чем до 230°C. Температуру конвертированной парогазовой смеси перед конверторами регулируют перепуском части газа по байпасу мимо охладителей газа II и III ступеней и впрыском газового конденсата в увлажнители.

Газ после низкотемпературного конвертера подвергается охлаждению до температуры не более 180°C в охладителе (поз. 7) (температура насыщения влажного газа). Охлажденный газ освобождается от конденсата в сепараторе (поз. 8).

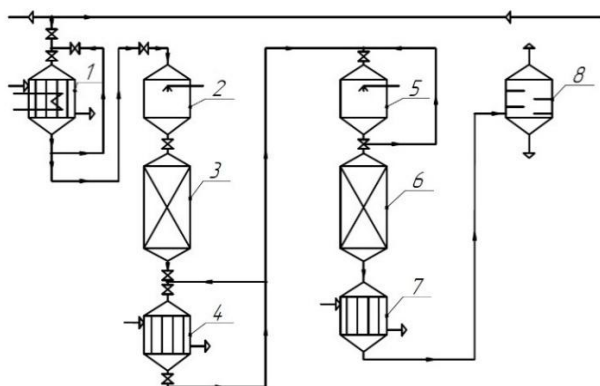


Рис.1. Технологическая схема конверсии монооксида углерода водяным паром.

1 – Охладитель газа I ступени, 2, 5 – увлажнитель, 3 – среднетемпературный конвертер, 4 – охладитель газа II ступени, 6 – низкотемпературный конвертер, 7 – охладитель газа III ступени, 8 – сепаратор

Fig. 1. Technological scheme of carbon monoxide conversion by steam.

1 – Stage I gas cooler, 2, 5 – humidifier, 3 – medium temperature converter, 4 – stage II gas cooler, 6 – low temperature converter, 7 – Stage III gas cooler, 8 – separator

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО КАТАЛИЗАТОРА

Низкотемпературные катализаторы (НТК) конверсии монооксида углерода содержат в своем составе оксидные соединения металлов (медь, цинк, алюминий, хром) [8]. Концентрация оксидов меди колеблется в широких пределах от 20 до

55%. Также в катализаторе возможно присутствие незначительного количества (от 2 до 5%) модифицирующих добавок, таких как оксиды марганца, магния, церия и др. [9].

При восстановлении катализаторов значительная часть меди восстанавливается до металлической, которая находится в рентгеноаморфном, или в мелкодисперсном состоянии (от 8 до 20 нм).

Ядами для НТК являются соединения серы, хлора, фосфора, кремния, а также присутствие пыли и влаги может отрицательно сказываться на работе катализаторов [10]. Соединения каталитических ядов прочно связываются с катализатором, главным образом с оксидами меди и цинка, что в дальнейшем сказывается на его работе, а именно на активности. Например, при содержании в катализаторе 0,1% серы активность катализатора понижается, а при содержании 0,02% хлора – активность снижается на 30-50%. Помимо наличия пыли, влаги и каталитических ядов, на работу катализатора оказывает воздействие реакционная среда и температура, под действием которых происходит рекристаллизация активного компонента, что также снижает каталитическую активность. Однако подобную дезактивацию можно избежать, если частично восстановить активность путем окисления и восстановления катализатора в мягких условиях при температуре 200-230 °С.

Максимальный срок службы катализатора достигается при практическом отсутствии в парогазовой смеси соединений фосфора и кремния, содержании сернистых соединений не более 0,1 мг/м³, соединений хлора – не более 0,01 мг/м³ и солей в конденсате – не более 1 мг/л. В промышленности перед эксплуатацией низкотемпературный катализатор подвергают восстановлению. Газ-восстановитель разбавляют инертным газом, так как во время процесса восстановления катализатора выделяется огромное количество тепла, порядка 1050 кДж/кг катализатора. В качестве разбавителя чаще применяют азот-водородную смесь. Как правило, используется азот с минимальным содержанием примесей. Для уменьшения расхода азота осуществляется его циркуляция. После восстановления катализатор становится пирофорен и перед выгрузкой он должен быть окислен. Окисление проводят воздухом, который дозируется в циркулирующий азот, при этом процесс окисления может быть проведен по той же схеме, что и восстановление катализатора.

После проведения процесса, в результате воздействия реакционной среды, температуры и каталитических ядов, катализатор теряет свою активность, но при этом его можно частично регенерировать. Процесс регенерации осуществляется непосредственно в конвекторе и состоит из следующих стадий:

- 1) окисление отработанного катализатора паровоздушной смесью при 200-230°С;
- 2) промывка катализатора водным раствором специального состава;
- 3) восстановление катализатора.

АНАЛИЗ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КОНВЕРСИИ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

Основными свойствами низкотемпературных катализаторов, от которых зависят показатели работы промышленного оборудования, являются активность, селективность, термостойкость, устойчивость к действию контактных ядов, регенерируемость, механическая прочность и т.д. Эти свойства предопределяются технологией приготовления катализатора, используемыми реагентами и т.д. Одним из самых приоритетных свойств является активность и селективность катализатора. Селективность медь-цинк-алюминиевых катализаторов по большей части определяют по остаточному содержанию СО в ходе многократных испытаний, но на данный момент не существует определенных методик определения активности катализаторов. В процессе работы активность используемых катализаторов постоянно снижается. Среднетемпературные катализаторы конверсии СО работают более стабильно в отличие от низкотемпературных, активность которых с увеличением срока эксплуатации заметно уменьшается. В результате этого, остаточная концентрация монооксида углерода увеличивается от 0,2-0,3% до 0,5-0,6% и более. Каждая десятая доля процента непрореагировавшего целевым образом монооксида углерода эквивалентна потере мощности агрегата на 1,0-1,5%. Снижение активности катализатора говорит о его дезактивации за счет воздействия каталитических ядов, в основном соединениями серы и хлора. И таким образом, основная проблема низкотемпературной стадии конверсии СО это поиск активного, стабильного и селективного катализатора с продолжительным сроком эксплуатации. Анализ литературных источников [11-20] показывает, что огромное количество исследователей заинтересованы в изучении проблематики, связанной с определением оптимальных условий тестирования катализаторов для низкотемпературной конверсии монооксида углерода (НТК). Особое внимание уделяется разработке методик, которые позволяют максимально точно и воспроизводимо оценивать каталитическую активность и стабильность при различных температурных режимах и других условиях реализации процесса (давление, состав газа).

Авторы работ в основном используют различные условия для определения активности катализаторов, например, варьируют соотношение пар/газ, состав газа, температуры, состав катализатора, толщина слоя катализатора [11-16].

Публикации, посвященные определению каталитической активности медь-цинк-алюминиевых катализаторов низкотемпературной конверсии монооксида углерода, встречаются довольно часто. Так, например, авторы работы [11] исследуют катализаторы марок НТК-10 и НТК-4 (табл. 1), а их активность определяли при паровой конверсии СО.

Испытания проводились в проточной каталитической установке при следующих параметрах:

Состав газа, об. %: 10,9 СО, 89,1 Не;

Соотношение пар:газ = 0,2-0,25;

Объемная скорость, ч⁻¹: 15000;

Температура, °С: 160, 180 и 200.

Таблица 1

Химический состав катализаторов
Table 1. Chemical composition of the catalysts

Катализатор	Химический состав, %					
	CuO	ZnO	Al ₂ O ₃	CaO	MnO	Cr ₂ O ₃
НТК-10-2ФМ	49,5	20,3	18,2	12	–	–
НТК-10-7Ф	48,5	19,8	18,9	12	0,8	–
НТК-10-2ФА	44,6	20,3	21,6	13,5	–	–
НТК-4	54,5	10,5	20,5	–	–	14,5

Об активности катализатора авторы судили по константе скорости реакции, рассчитанной с использованием уравнения первого порядка относительно монооксида углерода:

$$kv = \ln[1/(1-x)]W(1+S/G), \quad (11)$$

где kv – константа скорости реакции, с⁻¹; x – средняя конверсия СО; W – объемная скорость сухого газа, с⁻¹; S/G – соотношение пара и газа.

Авторы пишут, что активность образцов, восстановленных при температуре 160°С – низкая, поскольку значительная часть меди остается невосстановленной, а дальнейшее повышение температуры активации до 170°С приводит к некоторому повышению активности образцов, однако, поскольку содержание медьсодержащих соединений снижается в незначительной степени, константа скорости реакции увеличивается незначительно. При повышении температуры восстановления до 180°С медь восстанавливается практически полностью, что приводит к высокой активности образцов. Дальнейшее повышение температуры активации до 250°С приводит к снижению активности, что может быть объяснено агломерацией меди в процессе восстановления.

В случае катализатора НТК-4 влияние температуры активации на образование активной поверхности и на активность несколько иное.

Кроме того, авторы отметили тот факт, что одной из заметных особенностей катализатора НТК-4 является его низкая термическая стабильность по сравнению с катализатором НТК-10, особенно повышение температуры активации до 250°С приводит к существенной потере активности. Так же они провели дополнительное исследо-

вание активности катализаторов марки НТК-10: именно как влияет концентрация Н₂ в газе-восстановителе на активность катализатора (табл. 2).

Наибольшая активность наблюдалась для образцов, восстановленных газом, содержащим 30 % об. водорода. Таким образом, содержание водорода в пределах от 20 до 25 об. % недостаточно для полного восстановления соединений меди.

Дальнейшее увеличение концентрации Н₂ в газе приводит к образованию более крупных кристаллитов меди, что негативно сказывается на активности катализаторов.

Авторы работы [12] исследуют каталитическую активность медь-цинк-алюминиевого катализатора реакции конверсии монооксида углерода водяным паром. Испытания проводились на установке высокого давления ПКУ-2ВД при следующих параметрах:

Давление, МПа: 2;

Состав реакционной смеси, об. %: СО – 12; СО₂ – 9; Н₂ – 55; N₂ – остальное.

Соотношение пар:газ = 1,0;

Объемная скорость: 5000 ч⁻¹;

Состав катализатора, %: CuO – 48, ZnO – 35, Al₂O₃ – 17.

После испытаний катализатора, авторы установили, что при температуре 220°С степень превращения СО составляет 92%.

Авторы работы [13] испытывают синтезированные и промышленные медь-цинк-алюминиевые катализаторы в процессе конверсии монооксида углерода водяным паром в интервале температур 150-400°С. Испытания проводили в двух режимах.

Влияние концентрации H_2 на активность катализатора
Table 2. Effect of H_2 concentration on catalyst activity

C_{H_2} , об.%	$T_{восст-ия}$, °C	Активность, c^{-1}		
		НТК-10-2ФМ	НТК-10-7Ф	НТК-10-2ФА
20	160	1,2	1,5	1,2
	180	4,3	4,7	4,2
	200	6,9	7,1	6,9
30	160	4,2	4,3	4,2
	180	7,1	7,2	7,2
	200	11,8	11,9	11,8
50	160	4,0	4,1	4,0
	180	7,0	7,0	7,0
	200	11,5	11,4	11,6
75	160	3,9	3,9	3,7
	180	6,9	6,8	6,8
	200	11,3	11,0	11,4

Авторы работы [12] исследуют каталитическую активность медь-цинк-алюминиевого катализатора реакции конверсии монооксида углерода водяным паром. Испытания проводились на установке высокого давления ПКУ-2ВД при следующих параметрах:

- Давление, МПа: 2;
- Состав реакционной смеси, об. %:
CO – 12; CO₂ – 9; H₂ – 55; N₂ – остальное.
- Соотношение пар: газ = 1,0;
- Объемная скорость: 5000 ч⁻¹;
- Состав катализатора, %: CuO – 48, ZnO – 35, Al₂O₃ – 17.

После испытаний катализатора, авторы установили, что при температуре 220°C степень преобразования CO составляет 92%.

Авторы работы [13] испытывают синтезированные и промышленные медь-цинк-алюминиевые катализаторы в процессе конверсии монооксида углерода водяным паром в интервале температур 150-400°C. Испытания проводили в двух режимах. Первый режим проходит в безградиентном (проточно-циркуляционном) реакторе при атмосферном давлении. Второй режим протекает под давлением 20 атм и температуре реакции 380°C. Испытания проводились при следующих параметрах:

- Состав реакционной смеси, об. %:
CO – 18, CO₂ – 10, H₂ – 72;
Соотношение пар: газ = 0,4.

Они установили, что при давлении 20 атм и температуре 380°C, катализатор Cu/Zn/Al быстро дезактивируется в течение первых 90 часов. Катализатор Cu/Zn/Al/Cr, при тех же условиях дезактивируется с постоянной скоростью.

Катализаторы, приготовленные с добавлением оксида циркония, также дезактивируются, из-за образования отдельной фазы оксида циркония. Однако, катализаторы в состав которых присутствуют фазы аурихальцита и графита, после 100 ч работы и вплоть до 150 ч имеют достаточно высокую постоянную активность.

В работе [14] авторами был приготовлен катализатор конверсии оксида углерода водяным паром. Испытания катализатора проходили в проточно-циркуляционной установке при атмосферном давлении. Состав реакционной смеси, %: CO – 15, H₂O – 23, N₂ – 62. Скорость реакции измеряли при 240°C. Катализатор, имеющий в своем составе оксиды меди, цинка, марганца, алюминия и хрома, обладает высокой каталитической активностью и устойчивостью.

Коллектив авторов работы [15] используют катализатор схожего состава в паровой конверсии метанола. Сам процесс по определению активности ведут в проточном реакторе при следующих параметрах:

- Давление, МПа: 0,1-4,0;
- Температура, °C: 550-750;
- Время контакта, ч⁻¹: 10500±500;
- Соотношение H₂O:CH₃OH = 1,5.

Авторы пришли к выводу, что металлосетчатые катализаторы, приготовленные на основе оксидов Co, Fe, Mn, содержащие небольшие количества меди активны при $t > 600$ °C, обеспечивая конверсию метанола порядка 60-75%. Металлосетчатые катализаторы показывают высокую термостабильность, поскольку при прогреве их до 700-750°C с последующим возвратом на более низкие температуры состав отходящих газов и

степень конверсии воспроизводятся для соответствующих температур. Наиболее активны катализаторы CuO–Co₂O₃–MnO₂–MgO/сетка с увеличенной за счет MgO удельной поверхностью катализатора. На катализаторах, содержащих в качестве активных компонентов платиноиды, при температурах процесса риформинга ниже 300°C наблюдается низкая конверсия метанола. При попытке повысить степень превращения за счет повышения температуры резко растет содержание метана в синтез-газе на фоне снижения концентрации водорода, что указывает на реакцию метанирования.

Авторы работы [16-21] испытывали активность серии катализаторов, синтезированных с использованием различных модифицирующих добавок, в реакциях синтеза метанола и паровой конверсии СО. Активность катализатора в реакции синтеза метанола испытывали на проточной

установке. Испытание активности катализаторов в реакции конверсии монооксида углерода проводили на лабораторной установке проточного типа при следующих параметрах:

- Давление: атмосферное;
- Объемная скорость, ч⁻¹: 15000;
- Температура, °C: 200-260;
- Состав газа, об. %: СО – 12,5; CO₂ – 9,4; H₂ – остальное;
- Соотношение пар:газ = 1.

По результатам испытаний (табл. 3) авторы установили, что с увеличением температуры с 280 до 320°C активность катализаторов по реакции синтеза метанола уменьшается. Такой же характер проявили себя катализатора в реакции конверсии монооксида углерода с 200 до 260°C.

Таблица 3

Характеристика активности катализаторов
Table 3. Characteristics of the activity of the catalysts

Катализатор	Активность катализатора в реакции конверсии СО ($\frac{\text{см}^3}{\text{г}_{\text{кат}} \cdot \text{с}}$) при температуре, °C		
	200	240	260
CuO/ZnO/Al ₂ O ₃ /MoO ₃ + ПВС	5,0	32,0	36,5
CuO/ZnO/Al ₂ O ₃ + ПВС	3,6	31,0	36,5
CuO/ZnO/Al ₂ O ₃ /MoO ₃	4,4	30,6	–
Прототип	3,0	26,0	25,0

Помимо того, авторы предлагают свой способ получения данного катализатора, который проявляет более высокую активность по сравнению с прототипом и в широком диапазоне температур. Также авторы пришли к выводу, что дополнительный эффект на повышение активности оказывает использование поливинилового спирта.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведённый анализ литературных данных показал, что, несмотря на значительное количество исследований, посвящённых изучению каталитической активности медь-цинк-алюминиевых катализаторов низкотемпературной конверсии монооксида углерода водяным паром, прямое сопоставление результатов различных работ крайне затруднено.

Это связано с отсутствием единого стандартизированного подхода к проведению испытаний: в различных исследованиях используются сильно различающиеся условия активации (восстановления) катализатора, состав реакционной газовой смеси, соотношение пар/газ, объемная скорость и температурный режим.

Кроме того, установлено, что давление в диапазоне, характерном для промышленного процесса (2,0-3,0 МПа), не оказывает существенного влияния на каталитическую активность в реакции конверсии СО. Однако давление может значительно влиять на селективность процесса, способствуя протеканию побочных реакций синтеза метанола, высших спиртов и метанирования. На основании анализа промышленных условий ведения процесса и данных литературы предлагаем проводить лабораторные испытания каталитической активности низкотемпературного катализатора в процессе конверсии оксида углерода водяным паром при следующих условиях:

- Состав реакционной газовой смеси, об. %: СО – 12-13; CO₂ – 8-9; H₂ – 55-60; N₂ – остальное;
- Соотношение пар:газ = 0,5-0,7;
- Температура проведения процесса: 200-240°C;
- Объемная скорость: 4000-6000 ч⁻¹;
- Давление: атмосферное (для оценки активности) или 2,0-3,0 МПа (для комплексной оценки активности и селективности).

Разработка и соблюдение единой методики испытаний является критически важным этапом как для разработки новых каталитических систем с улучшенными характеристиками, так и для объективной оценки и сопоставления существующих аналогов.

Стандартизация условий тестирования позволит получать воспроизводимые и сопоставимые данные, что ускорит процесс создания конкурентоспособных отечественных катализаторов для

процесса низкотемпературной конверсии СО.

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

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

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Баркер С., Дэвисон Т., Пэч Д.Д.** Патент № 2758773 Способ производства мочевины, стабилизированной формальдегидом: № 2019135096: заявл. 22.03.2018: опубл. 01.11.2021, заявитель: Джонсон мэтти паблик лимитед компании.
2. **Воробьев Н.И.** Технология связанного азота и азотных удобрений. Минск: БГТУ, 2011. 214 с.
3. Справочник азотчика: Физико-химические свойства газов и жидкостей. Производство технологических газов. Очистка технологических газов. Синтез аммиака. Москва: Химия, 1986. 512 с.
4. **Овсиенко О.Л., Овсиенко П.В., Черепнова А.В., Родин Л.М.** Каталитическая конверсия оксида углерода в реакторе с твердым мелкодисперсным теплоносителем. *Катализ в промышленности*. 2002. № 6. С. 41-45.
5. **Семенова Т.А., Семенов В.П., Алексеев А.М.** Катализаторы аммиачного производства. Москва: НИИТЭ-ХИМ, 1979. 88 с.
6. **Семенова В.П.** Справочное руководство по катализаторам для производства аммиака и водорода. Ленинград: Химия, 1973. 245 с.
7. **Бабайкин Д.В., Ильин А.А., Ильин А.П., Румянцев Р.Н., Денисова К.О.** Исследование образования примесей в процессе конверсии оксида углерода при получении аммиака на агрегатах большой единичной мощности. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2015. Т. 58. № 9. С. 29-33.
8. **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. *Журнал прикладной химии*. 2013. Т. 86. № 1. С. 31-35.
9. **Овсиенко О.Л.** Механизмы действия добавок щелочных металлов на свойства медь-цинк-алюминиевых катализаторов конверсии оксида углерода. *Кинетика и катализ*. 2016. Т. 57. № 4. С. 455-465.
10. **Семенова Т.А., Лейтес И.Л.** Очистка технологических газов. Москва: Химия, 1977. 488 с.
11. **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. *Russian Journal of Applied Chemistry*. V. 77. N 7. P. 1136–1141. DOI: 10.1023/B:RJAC.0000044162.64932.8c.
12. **Ильин А.А., Верес К.А., Иванова Т.В., Сейоум М.Б., Ильин А.П.** Синтез катализатора низкотемпературной конверсии монооксида углерода в производстве аммиака. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021. Т. 64. № 10. С. 91-97.

REFERENCES

1. **Barker S., Davison T., Patch D.D.** Patent N 2758773 Method of production of urea stabilized with formaldehyde: N 2019135096: application 22.03.2018: published 01.11.2021, applicant: Johnson Matty Public Limited company.
2. **Vorobyov N.I.** Technology of bound nitrogen and nitrogen fertilizers. Minsk: BSTU, 2011. 214 p.
3. Handbook of nitrogen meter: Physico-chemical properties of gases and liquids. Production of process gases. Purification of process gases. Synthesis of ammonia. Moscow: Khimiya Publ., 1986. 512 p.
4. **Ovsienko O.L., Ovsienko P.V., Cherepnova A.V., Rodin L.M.** Catalytic conversion of carbon monoxide in a reactor with a solid finely dispersed coolant. *Catalysis in industry*. 2002. N 6. P. 41-45.
5. **Semenova T.A., Semenov V.P., Alekseev A.M.** Catalysts of ammonia production. Moscow: NIITEHIM, 1979. 88 p.
6. **Semenova V.P.** A reference guide to catalysts for the production of ammonia and hydrogen. Leningrad: Khimiya Publ., 1973. 245 p.
7. **Babaykin D.V., Ilyin A.A., Ilyin A.P., Rumyantsev R.N., Denisova K.O.** Investigation of the formation of impurities during the conversion of carbon monoxide during the production of ammonia in units with high unit capacity. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2015. V. 58. N 9. P. 29-33.
8. **Komarov Yu.M., Ilyin A.A., Smirnov N.N., Ilyin A.P., Babaykin D.V.** The effect of alkali metal oxides on the selectivity of the conversion of carbon monoxide to hydrogen on copper-containing catalysts. *Journal of Applied Chemistry*. 2013. Vol. 86. N 1. P. 31-35.
9. **Ovsienko O.L.** Mechanisms of action of alkali metal additives on the properties of copper-zinc-aluminum carbon monoxide conversion catalysts. *Kinetics and catalysis*. 2016. V. 57. N 4. P. 455-465.
10. **Semenova T.A., Leites I.L.** Purification of process gases. Moscow: Khimiya Publ., 1977. 488 p.
11. **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. *Russian Journal of Applied Chemistry*. V. 77. N 7. P. 1136–1141. DOI: 10.1023/B:RJAC.0000044162.64932.8c.
12. **Ilyin A.A., Veres K.A., Ivanova T.V., Seyoum M.B., Ilyin A.P.** Synthesis of a catalyst for low-temperature conversion of carbon monoxide in ammonia production. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 10. P. 91-97.
13. **Baronskaya N.A., Buchenko N.A., Demeshkina M.P., Intenberg I.Sh., Korzh E.V., Minyukova T.P., Khasin A.A., Yuryeva T.M.** Patent N 2281805 Catalyst and method of steam conversion of carbon monoxide: N

13. Баронская Н.А., Бученко Н.А., Демешкина М.П., Интенберг И.Ш., Корж Е.В., Минюкова Т.П., Хасин А.А., Юрьева Т.М. Патент № 2281805 Катализатор и способ паровой конверсии монооксида углерода: № 2005120906/04: заявл. 04.07.2005: опубл. 20.08.2006 Бюл. №23; заявитель, патентообладатель Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской Академии наук.
14. Юрьева Т.П., Минюкова Т.П., Давыдова Л.П., Демешкина М.П., Волкова Г.Г., Итенберг И.Ш., Плясова Л.М. Патент № 2118910 Способ получения катализатора конверсии оксида углерода водяным паром: № 971004272/04: заявл. 26.03.1997: опубл. 20.09.1998; заявитель, патентообладатель Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской Академии наук, Акционерное общество закрытого типа «ОКАТ».
15. Кириллов В.А., Кузин Н.А., Амосов Ю.И., Киреев В.В., Собянин В.А. Катализаторы конверсии углеводородных и синтетических топлив для бортовых генераторов синтез-газа. *Катализ в промышленности*. 2011. № 1. С. 60-67.
16. Ильин А.П., Смирнов Н.Н., Широков Ю.Г., Низов Г.А., Хоменкова О.А. Патент № 596278 Способ приготовления катализатора для синтеза метанола и конверсии оксида углерода: № 4276890/31-04: заявл. 06.07.1987: опубл. 30.11.1989. Бюл. №44; заявитель, патентообладатель Ивановский химико-технологический институт.
17. 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.
18. Тесакова М.В., Парфенюк В.И., Ильин А.А. Каталитическая активность электроосажденных медьсодержащих соединений в реакции конверсии монооксида углерода водяным паром. *Журнал прикладной химии*. 2011. Т. 84. № 11. С. 1774-1779.
19. 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. *Журнал прикладной химии*. 2013. Т. 86. № 1. С. 31-35.
20. Ratnasamy C., Wagner J.P. Water Gas Shift Catalysis. *Catalysis Reviews*. V. 51 N 3. P. 325-440. DOI: 10.1080/01614940903048661.
21. Кунин А.В., Ильин А.А., Морозов Л.Н., Смирнов Н.Н., Никифорова Т.Е., Прохоров Д.А., Румянцев Р.Н., Афинеевский А.В., Борисова О.А., Гришин И.С., Верес К.А., Курникова А.А., Габрин В.А., Гордина Н.Е. Катализаторы и адсорбенты для переработки природного газа, производства минеральных удобрений, очистки технологических жидкостей. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 7. С. 132-150. DOI: 10.6060/ivkkt.20236607.6849j.
- 2005120906/04: application 04.07.2005: published 20.08.2006. Bul. N 23; applicant, patent holder, Boreskov Institute of Catalysis of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.
14. Yuryeva T.P., Minyukova T.P., Davydova L.P., Demeshkina M.P., Volkova G.G., Itenberg I.Sh., Plyasova L.M. Patent No. 2118910 Method for obtaining a carbon monoxide conversion catalyst by steam: N 971004272/04: application. 03/26/1997: published. 09/20/1998; applicant, patent holder Boreskov Institute of Catalysis Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Closed Joint-Stock Company OKAT.
15. Kirillov V.A., Kuzin N.A., Amosov Yu.I., Kireenkov V.V., Sobyenin V.A. Catalysts for conversion of hydrocarbon and synthetic fuels for on-board synthesis gas generators. *Catalysis in industry*. 2011. N 1. P. 60-67.
16. Ilyin A.P., Smirnov N.N., Shirokov Yu.G., Nizov G.A., Khomenkova O.A. Patent N 596278 Method of preparing a catalyst for the synthesis of methanol and conversion of carbon monoxide: N 4276890/31-04: application 07/06/1987: published 11/30/1989. Bul. N 44; applicant, patent holder Ivanovo Institute of Chemical Technology.
17. Baronskaya N.A., Minyukova T.P., Khasin A.A., Yuryeva T.M., Parmon V.N. Improving the efficiency of the carbon monoxide steam conversion process: catalysts and organization options for the catalyst layer. *The successes of chemistry*. 2010. V. 79. N 11. P. 1112-1133.
18. Tesakova M.V., Parfenyuk V.I., Ilyin A.A. Catalytic activity of electrodeposited copper-containing compounds in the carbon monoxide conversion reaction by water vapor. *Journal of Applied Chemistry*. 2011. V. 84. N 11. P. 1774-1779.
19. Komarov Yu.M., Ilyin A.A., Smirnov N.N., Ilyin A.P., Babaykin D.V. The effect of alkali metal oxides on the selectivity of the conversion of carbon monoxide to hydrogen on copper-containing catalysts. *Journal of Applied Chemistry*. 2013. V. 86. N 1. P. 31-35.
20. Ratnasamy C., Wagner J.P. Water Gas Shift Catalysis. *Catalysis Reviews*. V. 51 N 3. P. 325-440. DOI: 10.1080/01614940903048661.
21. Kunin A.V., Ilyin A.A., Morozov L.N., Smirnov N.N., Nikiforova T.E., Prozorov D.A., Rumyantsev R.N., Afineevskiy A.V., Borisova O.A., Grishin I.S., Veres K.A., Kurnikova A.A., Gabrin V.A., Gordina N.E. Catalysts and adsorbents for conversion of natural gas, fertilizers production, purification of technological liquids. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 7. P. 132-150. DOI: 10.6060/ivkkt.20236607.6849j.

Поступила в редакцию(Received) 16.06.2025
Принята к опубликованию (Accepted) 12.07.2025